



# Seminar zum Anorganisch- chemischen Lehramtspraktikum LAAC2

Dr. Magdalena Rusan

02.06.2025

## Ionen der 4. Hauptgruppe

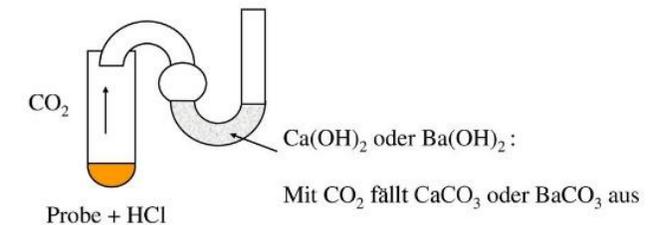
### Die Ionen der 4. Hauptgruppe

- C in Form von *Carbonat* und *Oxalat* und Si als *SiO<sub>2</sub>* oder *Silikat* werden bei den *Anionen*-Gruppen nachgewiesen - in Wasser gibt es keine C- oder Si- haltigen Kationen
- Zinn (und Blei) fallen in der H<sub>2</sub>S-Gruppe aus

### Carbonat

- Bestandteil vieler Minerale
- In Wasser liegt wegen der Basizität des CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> immer auch HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> vor
- Aus festen Carbonaten lässt sich durch Erhitzen oder durch Versetzen mit HCl gasförmiges CO<sub>2</sub> freisetzen; Einleiten des freigesetzten Gases in ein „Gärröhrchen“ mit Barytwasser (= Ba(OH)<sub>2</sub>) führt zu Ausfällung von farblosem BaCO<sub>3</sub>

„Gärröhrchen“



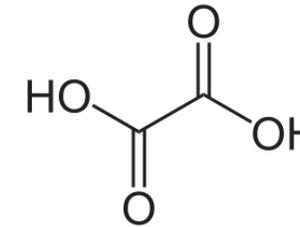
<https://slideplayer.org/slide/14270051/>



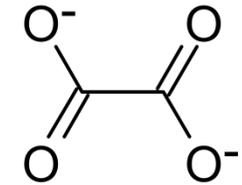


## Oxalat

- Oxalsäure: meist verbreitete Pflanzensäure
- Kaliumhydrogenoxalat in Sauerampfer, Rhabarber und Sellerieknolle
- Mineralien Oxalit  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$



Oxalsäure

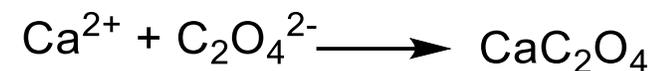


Oxalat

<https://www.oxalsaeure.net/>

### Nachweis als $\text{CaC}_2\text{O}_4$

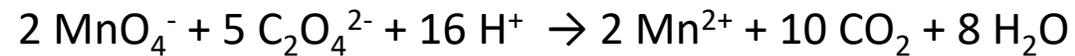
- Fällung von farblosem  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  im schwach Ammoniakalischen; löslich in starken Säuren, schwer löslich in verdünnter Essigsäure
- Zugabe von  $\text{CaCl}_2$  zur Probenlösung
- Alternativ mit  $\text{BaCl}_2$  und  $\text{SrCl}_2$ , aber Oxalate nicht so schwer löslich wie mit Ca





## Nachweis durch Oxidation zu CO<sub>2</sub>

- Nachweis durch Reaktion mit KMnO<sub>4</sub> unter Entfärbung und Gasentwicklung



- Permanganat oxidiert Oxalat in saurer (verdünnte Essigsäure) Lösung zu CO<sub>2</sub>, während es selbst zu Mn<sup>2+</sup> reduziert wird
- Zugabe eines Mn<sup>2+</sup>-Salzes, da dieses die Reaktion katalytisch beschleunigt, sonst verläuft die Reaktion sehr langsam; mit steigender Mn<sup>2+</sup>-Konzentration steigt auch die Reaktionsgeschwindigkeit (autokatalytische Reaktion)
- Entfärbung der violetten KMnO<sub>4</sub>-Lösung und Gasentwicklung (CO<sub>2</sub>) → bester Nachweis für Oxalate
- Es dürfen aber keine anderen organischen Verbindungen oder Reduktionsmittel vorhanden sein

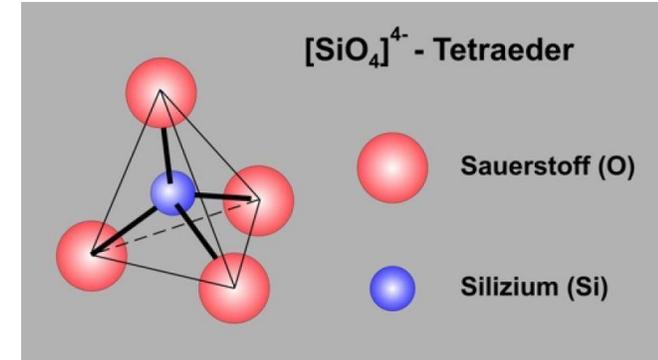




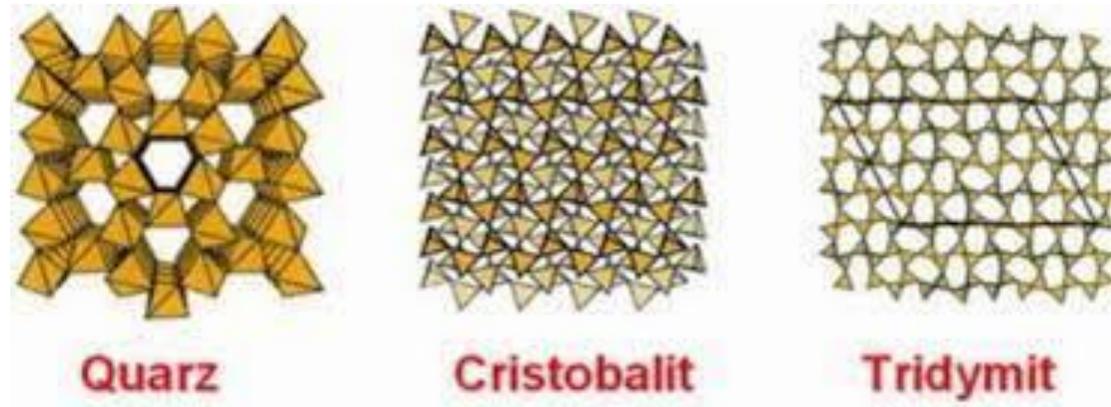
## SiO<sub>2</sub> und Silikate

### Siliziumdioxid SiO<sub>2</sub>

- Polymerer, harter Festkörper mit hohem Schmelzpunkt
- Grundbaustein/Strukturmotiv: SiO<sub>4</sub> - Tetraeder
- Mehrere Modifikationen, die sich in der Anordnung der in der Struktur vorhandenen SiO<sub>4</sub>-Tetraeder unterscheiden
- Am häufigsten Quarz (alle anderen metastabil bei Raumtemperatur)
- Chemisch widerstandsfähig gegenüber fast allen Säuren und Basen:



<https://www.gmg.ruhr-uni-bochum.de/hauptbaueinheit-der-silikate>



[https://www.baua.de/DE/Angebote/Veranstaltungen/Dokumentationen/Gefahrstoffe/pdf/Grenzwert-Symposium-2017-6.pdf?\\_\\_blob=publicationFile&v=2](https://www.baua.de/DE/Angebote/Veranstaltungen/Dokumentationen/Gefahrstoffe/pdf/Grenzwert-Symposium-2017-6.pdf?__blob=publicationFile&v=2)



## Silikate

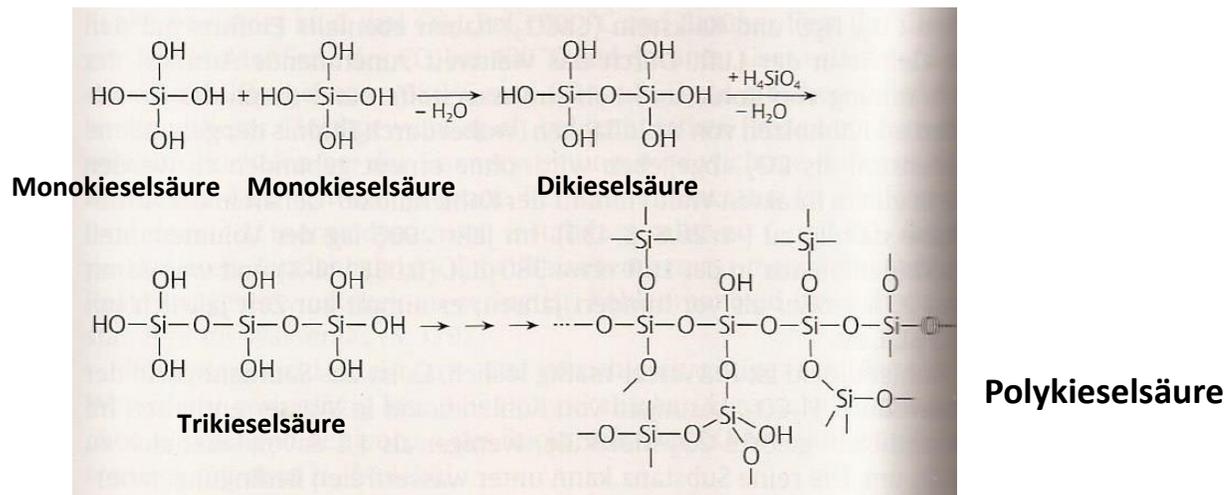
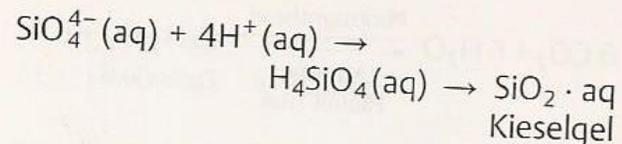
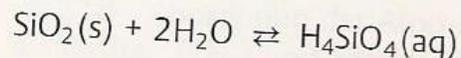
- Silikate sind wohl die größte Gruppe im Bereich der Minerale und haben eine reichhaltige Strukturchemie
- Erdkruste: > 90% besteht aus Silikaten; Erdmantel: besteht fast vollständig aus Silikaten
- Silikate sind die Salze der Kieselsäure ( $\text{Si}(\text{OH})_4$ ) bzw. ihrer Kondensationsprodukte. Je nachdem wie viele Kieselsäuremoleküle kondensiert sind, entstehen unterschiedlich Silikatanionen, die wiederum mit unterschiedlichen Kationen in Verbindung treten können.

**Kieselsäure:** Kieselsäuren sind die Oxosäuren des Siliciums:  $\text{H}_{2n+2}\text{Si}_n\text{O}_{3n+1}$  bzw.  $\text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$  hier kein Kristallwasser!

- Kieselsäuren: Sauerstoffsäuren des Siliziums
- Einfachste Kieselsäure: Monokieselsäure (Orthokieselsäure)  $\text{Si}(\text{OH})_4$  oder auch  $\text{H}_4\text{SiO}_4$
- schwache Säure ( $\text{pK}_{a1} = 9.5$ ,  $\text{pK}_{a2} = 11.7$ ) und neigt zur (Poly-)Kondensation

## Silizium

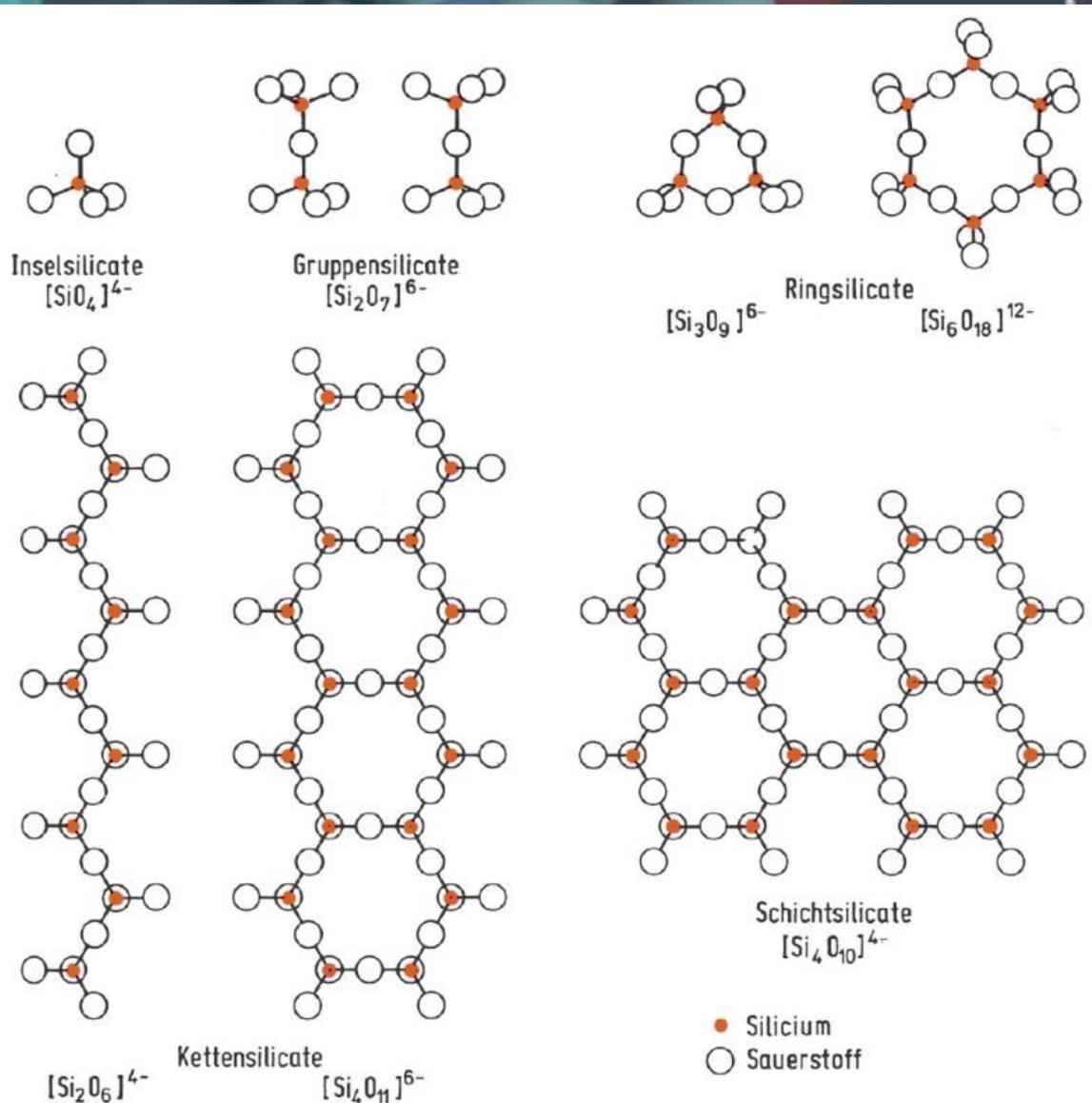
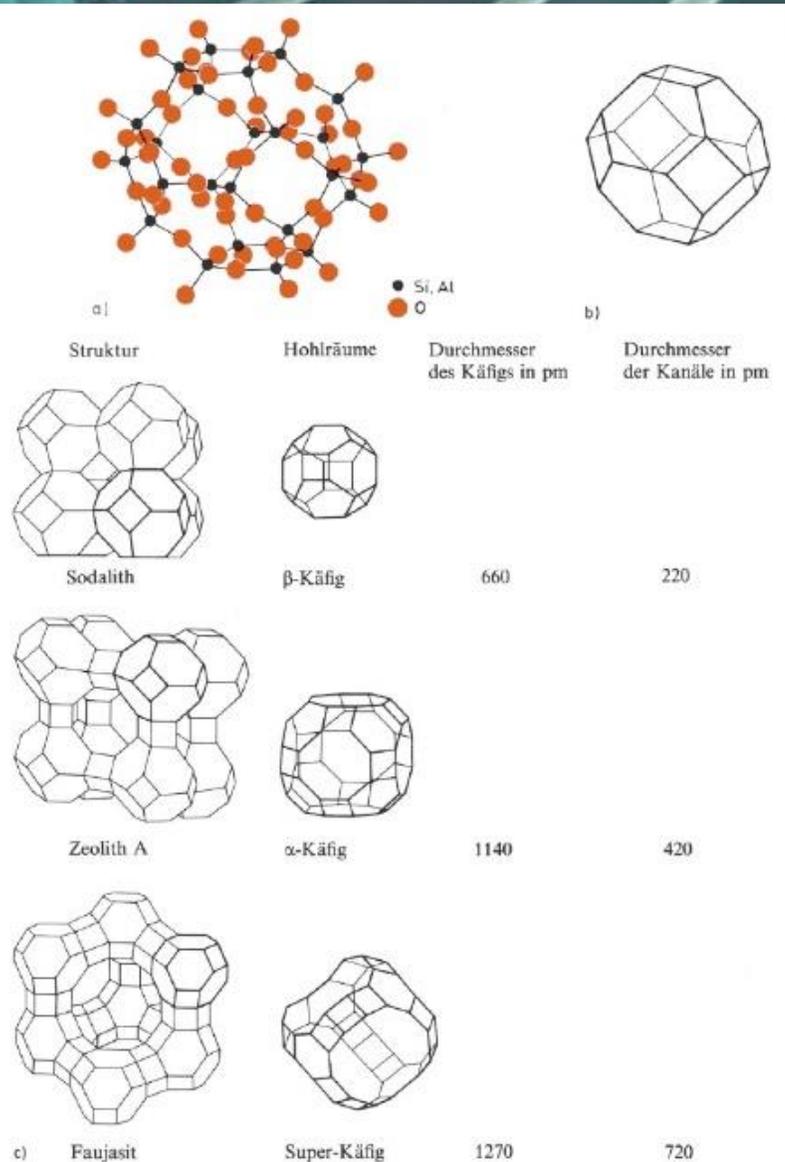
- Wasserabspaltungen  $\rightarrow$  Dikieselsäure (Pyrokieselsäure)  $(\text{HO})_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{OH})_3$  und Trikieselsäure  $(\text{HO})_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{OH})_2-\text{O}-\text{Si}(\text{OH})_3$
- Cyclische Kieselsäuren: z. B. Cyclotrikieselsäure und Cyclotetrakieselsäure mit der allgemeinen Summenformel  $[\text{Si}(\text{OH})_2-\text{O}]_n$ .
- Polymere: Metakieselsäure  $(\text{H}_2\text{SiO}_3, [-\text{Si}(\text{OH})_2-\text{O}]_n)$
- Kondensieren diese niedermolekularen Kieselsäuren weiter, bilden sich amorphe Kolloide (Kieselgel).
- Allgemeine Summenformel aller Kieselsäuren ist  $\text{H}_{2n+2}\text{Si}_n\text{O}_{3n+1}$ .
- Beim Erhitzen im Sodauszug bzw. im Soda- Pottasche-Aufschluss bilden sich Na-Salze der Ortho- und/oder Meta-Kieselsäure





## Silikate

- Silikate sind wohl die größte Gruppe im Bereich der Minerale und haben eine reichhaltige Strukturchemie
- Erdkruste: > 90% besteht aus Silikaten; Erdmantel: besteht fast vollständig aus Silikaten
- Silikate sind die Salze der Kieselsäure ( $\text{Si}(\text{OH})_4$ ) bzw. ihrer Kondensationsprodukte. Je nachdem wie viele Kieselsäuremoleküle kondensiert sind, entstehen unterschiedlich Silikatanionen, die wiederum mit unterschiedlichen Kationen in Verbindung treten können.
- Inselsilikate  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ : isolierte Tetraeder, die mit Kationen in Verbindung treten; z.B. Zirkon, Granat, Topas
- Gruppensilikate  $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ : zwei über eine gemeinsame Ecke verknüpfte Tetraeder; seltenes Vorkommen; z.B. Thortveitit
- Ringsilikate  $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$ ,  $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$ : Dreier- oder Sechsering aus Tetraedern; z.B. Beryll (Beryll mit Chrom- und Vanadiumverunreinigung → Smaragd, mit Titan oder Eisen → Aquamarin)
- Kettensilikate  $[\text{Si}_2\text{O}_6]^{4-}$ ,  $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}$ : Einer- oder Doppelketten aus Tetraedern; z.B. Spodumen
- Schichtsilikate  $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$ : Einzel- oder Doppelschichten aus eckenverknüpften Tetraedern, die durch Van-der-Waals Kräfte (→ weiche Tone), Kationen (→ mittelharte Verbindungen) oder direkt verbunden sind
- Gerüstsilikate: Strukturen aus dreidimensional-verknüpften  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern





- Beim Erhitzen von Silikaten mit starken Säuren wird über die Stufe oligomerer Kieselsäuren letztendlich wasserhaltiges  $\text{SiO}_2$  abgeschieden

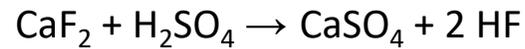


[https://www.oekotest.de/bauen-wohnen/Silica-Gel-nicht-wegwerfen-Wofuer-Sie-die-Kieselgel-Tuetchen-verwenden-koennen\\_11467\\_1.html](https://www.oekotest.de/bauen-wohnen/Silica-Gel-nicht-wegwerfen-Wofuer-Sie-die-Kieselgel-Tuetchen-verwenden-koennen_11467_1.html)

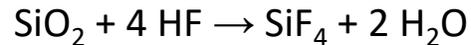


### Nachweis als „Bleitiiegel-Probe“

- Bester Nachweis
- Durch Zugabe von  $\text{CaF}_2$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bildet sich HF:



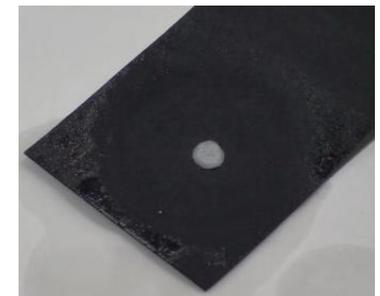
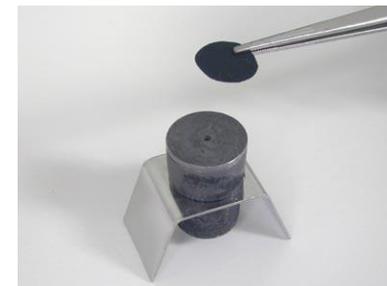
- HF reagiert mit  $\text{SiO}_2$  zu gasförmigem  $\text{SiF}_4$ ; das dabei mitgebildete Wasser wird von der konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gebunden:



- Das  $\text{SiF}_4$  hydrolysiert am feuchten Filterpapier in Umkehrung seiner Bildungsgleichung: Weißer Fleck durch  $\text{SiO}_2 \cdot \text{aq}$



- Probensubstanz (in Tiegel mit Deckel mit Loch) mit gleicher Menge  $\text{CaF}_2$  vermischen und etwas konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zusetzen
- Angefeuchtetes schwarzes Papier auf Deckelloch legen
- Über Wasserbad erwärmen
- Störung: Nebenreaktion: zu viel  $\text{CaF}_2 \rightarrow \text{SiF}_4$  reagiert im Tiegel mit noch vorhandenem HF zu nichtflüchtiger Hexafluorokieselsäure  $\text{H}_2\text{SiF}_6$



<http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/16/ac/trennungsgang/vlu/silikat.vlu/Page/vsc/de/ch/16/ac/trennungsgang/silikat/silikat02.vscml.html>

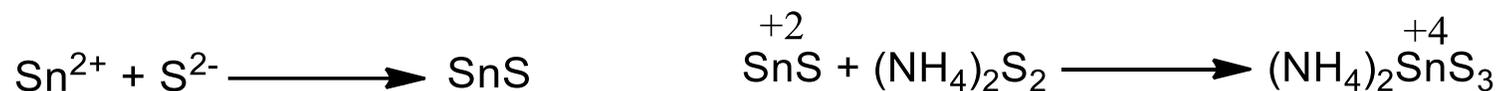
## Zinn

## Zinn

- In der Natur v.a. als Sn(IV) in Zinnstein ( $\text{SnO}_2$ )
- In wässriger Lösung sind sowohl Sn(II) als auch Sn(IV) bekannt
- Bei pH=0 liegen  $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_{3-n}(\text{OH})_n]^{(2-n)+}$  mit n= 0 und 1 vor; pH-Erhöhung führt zu  $[\text{Sn}_3(\text{OH})_4]^{2+}$ ; an Luft leichte Oxidation zu  $\text{SnO}_2$  ( $1 < \text{pH} < 11.6$ ) ( $E^\circ_{\text{Sn(IV)/Sn(II)}} = 0.15\text{V}$ )

## Zinn (II)

- $\text{Sn}^{2+}$ -Ionen: nicht-bindendes  $5s^2$ -Elektronenpaar vorhanden  $\rightarrow$  hybridisiert  $\rightarrow$  großer Einfluss auf Strukturchemie
- In Gegenwart von Halogeniden Bildung von Komplexen  $[\text{SnX}_3]^-$ ; mit verd. HCl (0.01 m) Ausfällung von  $[\text{SnCl}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$
- Bei hohem pH Bildung von  $[\text{Sn}(\text{OH})_3]^-$
- $\text{H}_2\text{S}$  fällt SnS ; auch im Überschuss von Sulfid und pH-Erhöhung keine Bildung von Thiokomplexen
- SnS wird durch Polysulfide (z.B.  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_n$ ) zu  $[\text{SnS}_3]^{2-}$  oxidiert; LiOH-Lösung löst es langsam unter Bildung von  $[\text{Sn}(\text{OH})_3]^-$ , bzw. in Gegenwart von  $\text{KNO}_3$  Bildung von  $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$



## Zinn

## Zinn (IV)

- In „normalen“ pH-Bereichen keine Lösungschemie wg. Schwerlöslichkeit von  $\text{SnO}_2$
- In verdünnten Lösungen liegt bei  $\text{pH}=0$   $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{4+}$ , bei  $\text{pH}=14$   $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$  vor; in Gegenwart von Chlorid  $[\text{SnCl}_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n-m}(\text{OH})_m]^{(4-n-m)+}$
- Bei  $\text{pH}=0$  fällt  $\text{H}_2\text{S}$   $\text{SnS}_2$ ; bei höherem pH und hohen Sulfidkonzentrationen bilden sich  $[\text{SnS}_3]^{2-}$   $\{= [\text{SnS}_2\text{S}_{2/2}]^{2-}\}$  und  $[\text{SnS}_4]^{4-}$ , die etwas besser löslich sind



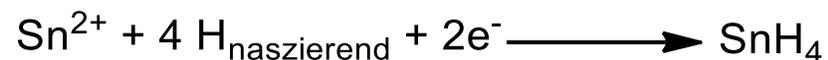
## Zinn-Nachweis „Leuchtprobe“

- Unabhängig von der Ausgangs-Oxidationsstufe ist der beste Nachweis die „Leuchtprobe“, die bei Abwesenheit von Nitrat und Arsen auch aus der Ursubstanz durchgeführt werden kann
- Probensubstanz, einige Zinkkörnchen und etwas 20%ige HCl in Porzellantiegel zusammen geben → schwer lösliche Sn(IV)-Verbindungen sollen durch Zn zu Sn(II) reduziert und in Lösung gebracht werden.
- In diese Lösung taucht man ein halb mit kaltem Wasser gefülltes Reagenzglas, zieht es dann heraus und hält in die Bunsenbrennerflamme
- An Stellen des Reagenzglases, die mit der Lösung benetzt waren, entsteht blaue Fluoreszenz, die von  $\text{SnCl}_2$  herrührt
- Bei der Zugabe von Salzsäure zu Zink entsteht naszierender Wasserstoff, das ein sehr gutes Reduktionsmittel ist



[https://www.chemieunterricht.de/dc2/tip/02\\_11.htm](https://www.chemieunterricht.de/dc2/tip/02_11.htm)

- Zink und Salzsäure reagieren zu naszierendem Wasserstoff und Zinkchlorid
- Zinn(II)-Ionen reagieren mit naszierendem Wasserstoff zu Stannan



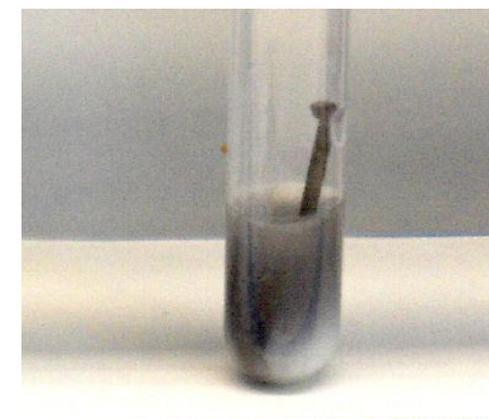
- Das Gas Stannan  $\text{SnH}_4$  sorgt für das Leuchten



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

### Zinn-Nachweis durch Reduktion mit Zink

- Reduktion mittels Zn zu elementarem Sn als schwarzer „schwammiger“ Belag
- Unedle Metalle wie Zn reduzieren Sn(II) und Sn(IV) zu metallischem Zinn



# Blei

## Blei

- In der Natur v.a. als Bleiglanz  $\text{PbS}$ , als Cerussit  $\text{PbCO}_3$ , Anglesit  $\text{PbSO}_4$  sowie Rot- und Gelbbleierz (Chromat und Molybdat) und gediegen
- In Wasser ist die zweiwertige Stufe dominierend, da  $\text{Pb(IV)}$  (zumindest thermodynamisch) Wasser oxidieren kann ( $E^\circ_{\text{Pb(IV/II)}} = 1.46 \text{ V}$ )



Bleiglanz



Rotbleierz



Gelbbleierz

## Blei (II)

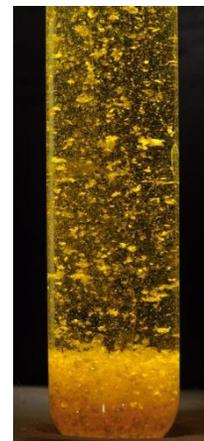
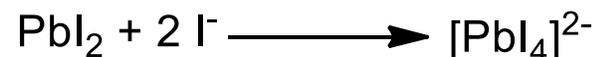
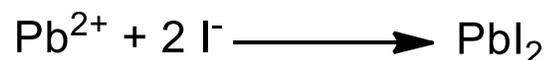
- In verdünnter Lösung als  $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  und  $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , sonst schnelle Hydrolyse und Kondensation zu  $[\text{Pb}_4(\text{OH})_4]^{4+}$  und  $[\text{Pb}_6\text{O}(\text{OH})_6]^{4+}$  bzw.  $[\text{Pb}(\text{OH})_n]^{2-n}$  ( $n=2,3,4$ )
- $\text{HX}$  ( $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) fällen  $\text{PbX}_2$ , im Überschuss löslich zu  $[\text{PbX}_3]^-$  und  $[\text{PbCl}_4]^{2-}$  (Nachweis!)
- $\text{H}_2\text{S}$  fällt auch im stark sauren  $\text{PbS}$  (schwarz)

## Blei

- PbS kann entweder durch oxidative Zerstörung des Sulfids mittels  $\text{HNO}_3$  oder durch Komplexbildung mit großem Sulfidüberschuss als  $[\text{Pb}(\text{SH})_3]^-$  in Lösung gebracht werden.
- In der Kälte fällt verdünnte  $\text{H}_2\text{SO}_4$  weißes  $\text{PbSO}_4$
- Kaliumchromat fällt im schwach Essigsäuren gelbes  $\text{PbCrO}_4$  (Störung durch  $\text{Ba}^{2+}$ )

**Nachweis als  $\text{PbI}_2$** 

- Pb-Salz und KI geben gelben Niederschlag von  $\text{PbI}_2$
- Löslich, wenn Überschuss an KI  $\rightarrow [\text{PbI}_4]^{2-}$  entsteht, welches auch nur bei Überschuss von KI stabil ist
- $\text{PbI}_2$  kristallisiert aus heiß (sonst nicht so gut löslich) gesättigter Lösung beim Abkühlen und ergibt gelbe glänzende Blättchen



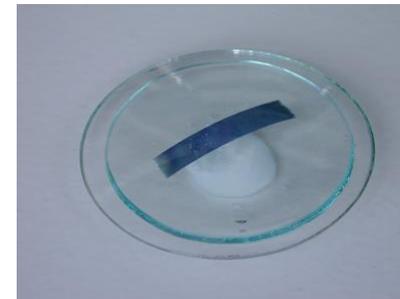
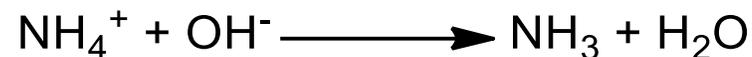
## Ionen der 5. Hauptgruppe

### Die Ionen der 5. Hauptgruppe

- Stickstoff als  $\text{NH}_4^+$  in der löslichen Gruppe, als Nitrit und Nitrat bei den Anionen
- Phosphor als Phosphat bei den Anionen
- (Arsen,) Antimon und Bismut gehören zur  $\text{H}_2\text{S}$ - Gruppe

### Ammonium $\text{NH}_4^+$

- Aufgrund ähnlicher Größe ähnliche Fällungsreaktionen wie  $\text{K}^+$
- Bester Nachweis ist Verreiben der Ursubstanz mit  $\text{NaOH}$ :  
Bei Gegenwart von  $\text{NH}_4^+$  wird Ammoniak freigesetzt: erkennbar am Geruch, oder durch Blaufärbung eines angefeuchteten pH-Indikator-Papiers

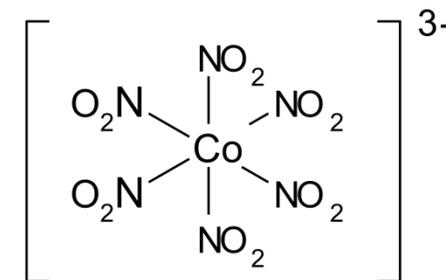
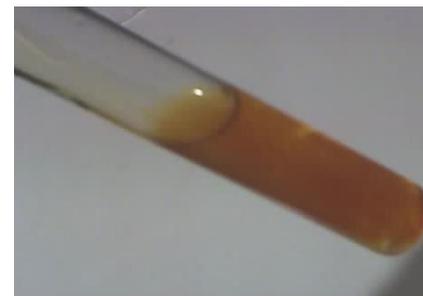
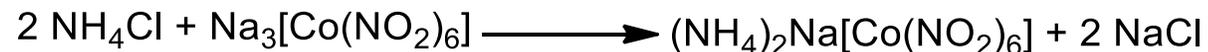


<https://www.bing.com/search?q=Nachweis%20Ammonium&pc=cosp&ptag=G6C15A892CD84FE5&form=CONMHP&conlogo=CT3210127>

Ammonium  $\text{NH}_4^+$ 

## Nachweis als Natriumhexanitrocobaltat(III)

- Probelösung muss neutral oder schwach sauer sein und möglichst konzentriert
- Etwas von der Probelösung werden mit einer überschüssigen Menge einer frisch bereiteten, kaltgesättigten  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ -Lösung (entsteht aus  $\text{NH}_4\text{Ac}$ -Lösung und  $\text{KNO}_2$ -Lösung) versetzt und im Wasserbad erwärmt
- Gelborangener Niederschlag fällt aus

Nachweis: Entwicklung von  $\text{N}_2$  aus Ammoniumsalzen

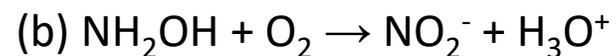
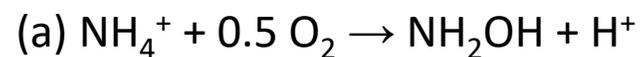
<https://illumina-chemie.de/viewtopic.php?t=864>

- Probelösung mit etwas konzentrierter  $\text{KNO}_2$ -Lösung im Reagenzglas vermischen und erwärmen bis eine Gasentwicklung beobachtbar ist
- Brennenden Span in den Gasraum des Reagenzglases halten  $\rightarrow$  erlischt

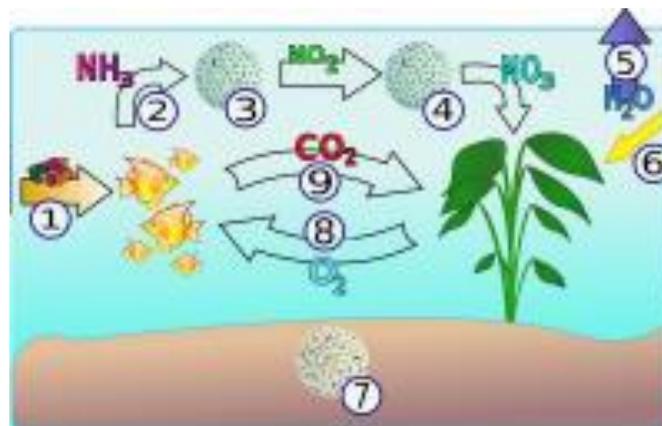


## Nitrit NO<sub>2</sub>

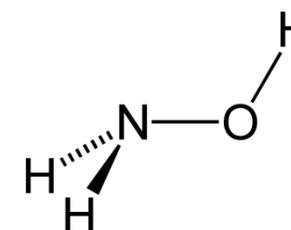
- Entsteht in der Natur durch mikrobielle (Nitrosomonas u.ä.) NH<sub>3</sub>/ NH<sub>4</sub><sup>+</sup>- Oxidation:



<https://alchetron.com/Nitrosomonas>



[http://www.aqua4you.de/community\\_artikel184.html](http://www.aqua4you.de/community_artikel184.html)



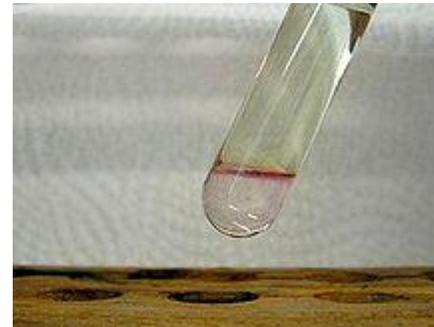
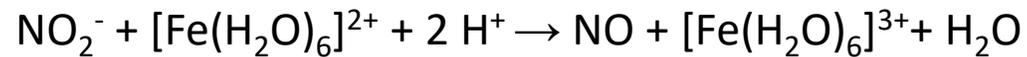
Hydroxylamin

- Nachweis durch die „Ringprobe“ (zahlreiche Störungen!) oder durch „Lunges Reagenz“ (ebenfalls zahlreiche Störungen!)

## Nitrit (Nitrat)

## Nachweis durch die „Ringprobe“

- Störungen durch Halogenide und Sulfid durch vorheriges Versetzen mit  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ - Lösung beseitigen!
- In ein Reagenzglas wird die Probenlösung und Eisen(II)sulfat (geringer Überschuss) und verdünnte Schwefelsäure gegeben. Dann wird vorsichtig konzentrierte  $\text{H}_2\text{SO}_4$  an der Wand des Reagenzglases (schräg halten) nach unten getropft (unterschichtet). An der Schichtgrenze bildet sich dann ein brauner Ring aus, da hier eine Redoxreaktion stattfindet in der  $\text{NO}_2^-$  zu  $\text{NO}$  reduziert wird und  $\text{Fe}^{2+}$  zu  $\text{Fe}^{3+}$  oxidiert wird. Da aber noch  $\text{Fe}^{2+}$  in der Lösung vorhanden ist und von  $\text{H}_2\text{O}$  komplexiert ist, findet eine Reaktion mit  $\text{NO}$  statt und es bildet sich der braune Pentaquanitrosyleisen(II)-Komplex.

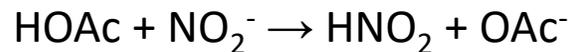
mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unterschichten

<https://de.wikipedia.org/wiki/Ringprobe>

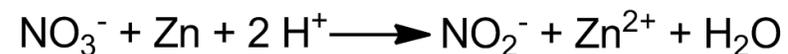
## Nitrit (Nitrat)

### Nachweis mit Lunges Reagenz

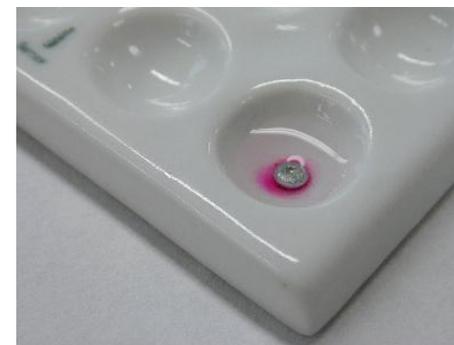
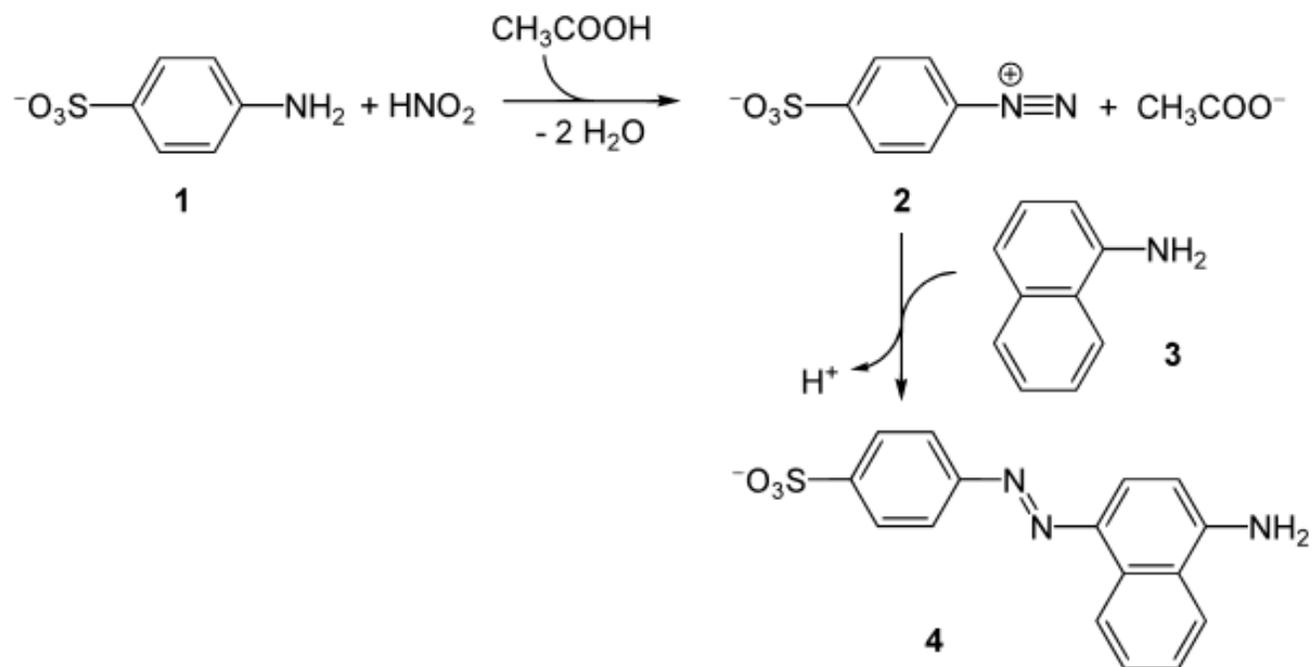
- Der Nachweis beruht auf der Azokupplung eines Diazonium-Salzes und einem aromatischen Amin; das Diazonium-Salz entsteht aus einem anderen aromatischen Amin und salpetriger Säure ( $pK_a = 3.3$ ), :



- Störung durch  $\text{SH}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  (Entfernung durch  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ),  $\text{CrO}_4^{2-}$  (Entfernung durch  $\text{BaCl}_2$ ) und  $\text{Fe}^{3+}$
- Etwas Probelösung mit Eisessig ansäuern und mit je etwas (halber Menge) der Lösung A (1%ige Lösung aus Sulfanilsäure in 30%igem HAc) und Lösung B (konzentrierte Lösung aus  $\alpha$ -Naphthylamin in 30%igem HAc) versetzen; wenn Nitrat-Nachweis, dann wird noch etwas Zn-Staub zugesetzt
- Rotfärbung ist zu beobachten
- Wenn  $\text{NO}_3^-$ : Nitrat wird zuerst zu Nitrit reduziert. Dann reagiert das Nitrit mit der Sulfanilsäure (1) und Essigsäure zu einem Diazoniumsalz (2), das dann mit 1-Naphthylamin (3) zu einem Azofarbstoff (4) reagiert. Dieser Azofarbstoff ist für die rote Farbe der Lösung verantwortlich.



## Nitrit (Nitrat)



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



[https://de.wikipedia.org/wiki/Lunges\\_Reagenz](https://de.wikipedia.org/wiki/Lunges_Reagenz)



## Nitrat

- In Abwesenheit von Nitrit ebenfalls mit „Ringprobe“ bzw. „Lunges Reagenz“ nachweisbar da:



- Reduktion mit Zn und NaOH: Ammoniak entsteht!

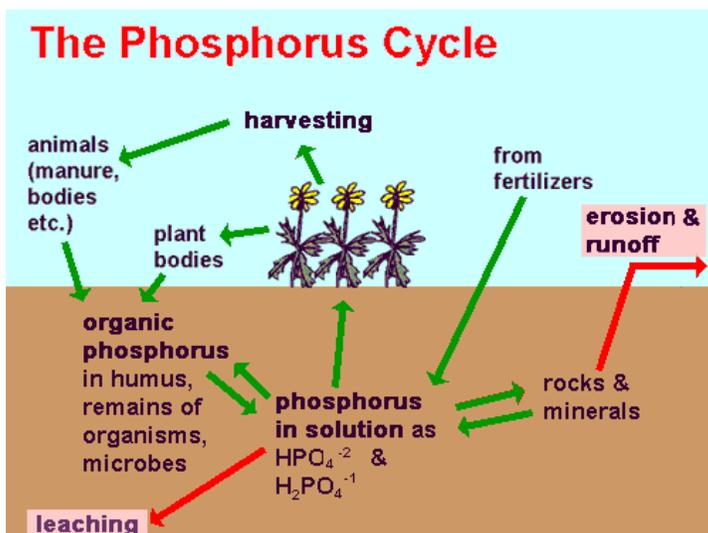


- Spatelspitze Probesubstanz und 1-2 g Zinkstaub zusammen geben und mit etwas Tropfen NaOH versetzen (mit Uhrenglas und pH-Papier) → NH<sub>3</sub> entsteht, Blaufärbung des pH-Papiers

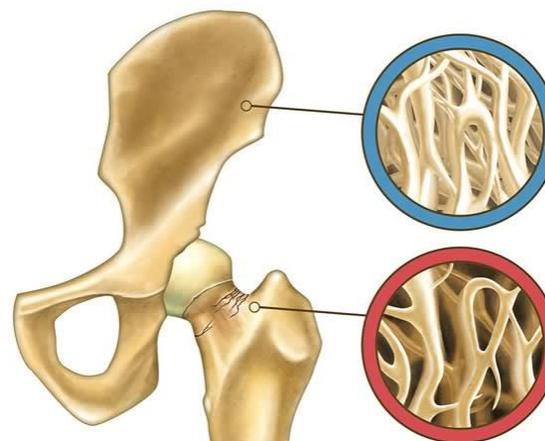
## Phosphate

Phosphate  $H_nPO_4^{3-n}$ 

- Salze der Phosphorsäure  $H_3PO_4$
- Aufgrund der hohen Basizität von  $PO_4^{3-}$  liegen in „normalen“ pH-Bereichen nur  $HPO_4^{2-}$  und  $H_2PO_4^-$  vor
- Bester Nachweis ist Fällung im stark Salzsäuren mit  $ZrOCl_2$  zu weißem gallertartigen  $Zr_3(PO_4)_2$  (Störung nur durch Silikat)
- Fällung der gelben 12-Molybdophosphorsäure muss genau nach Vorschrift durchgeführt werden!



<https://www.eoi.es/blogs/laurenmusiello/2012/01/17/ecology-life-cycles-hokuma-tatiana-and-lauren/>



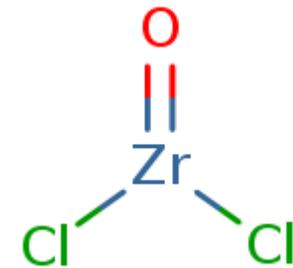
<https://www.apotheken-umschau.de/laborwerte/phosphat>

# Phosphate



## Nachweis als $Zr_3(PO_4)_4$

- Probelösung stark salzsauer (konz. HCl) machen und eine frisch bereitete (Zirconylchlorid)  $ZrOCl_2$ - bzw. (Zirconylnitrat)  $ZrO(NO_3)_2$ -Lösung dazugeben
- Kurz erhitzen
- Bildung eines nahezu durchsichtigen, gallertartigen, flockigen Niederschlages
- Zeigt sich häufig erst nach einiger Zeit

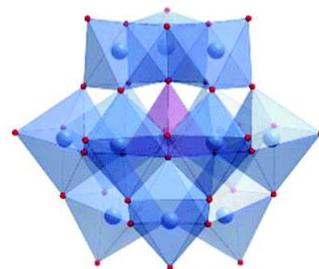
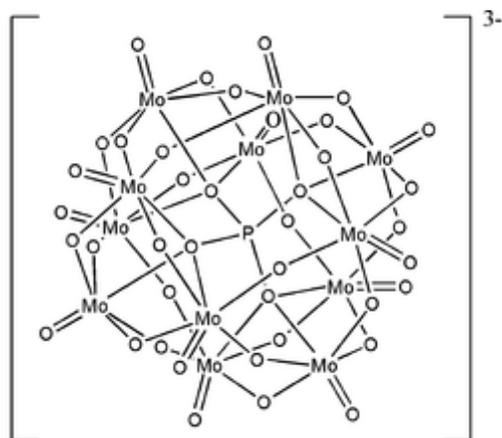


[http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/6/ac/versuche/anionen/\\_vlu/phosphat.vlu/Page/vsc/de/ch/6/ac/versuche/anionen/phosphat/nachweis.vscml.html](http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/6/ac/versuche/anionen/_vlu/phosphat.vlu/Page/vsc/de/ch/6/ac/versuche/anionen/phosphat/nachweis.vscml.html)

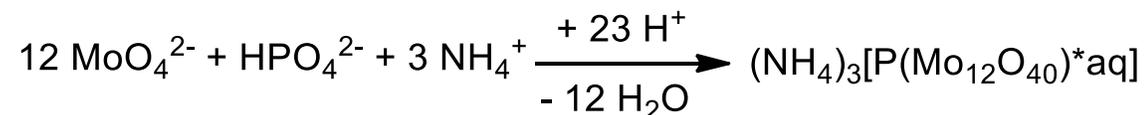


## Nachweis als Ammoniummolybdophosphat

- Zur salpetersauren Probenlösung gibt man Ammoniummolybdatlösung
- Gelber Niederschlag fällt aus → Ammoniummolybdophosphat
- Salz einer Heteropolysäure: anorganische Säuren: entstehen, wenn verschiedenartige Säuremoleküle eines Metalls (z. B. Chrom, Molybdän) und eines Nichtmetalls (z. B. Arsen, Phosphor) unter Austritt von Wasser zusammentreten, z.B. Phosphormolybdänsäure  $H_3[P(Mo_{12}O_{40})]$ .
- Auf 12 Atome Mo nur 1 Atom P



<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2018/dt/c8dt00400e/unauth#!divAbstract>



gelbes Ammoniummolybdophosphat



## Arsen

## Arsen

- In der Natur v.a. sulfidisch als „Auripigment“  $\text{As}_2\text{S}_3$  und „Realgar“  $\text{As}_4\text{S}_4$
- Im wässrigen System sind zwei Oxidationsstufen beständig: III und V
- Bester Nachweis ist die Marsh'sche Probe, die unabhängig vom Ausgangsmaterial zu hochtoxischem  $\text{AsH}_3$  führt



© Thomas Seilnacht



Auripigment



Realgar

## Antimon

## Antimon

- In der Natur als „Grauspießglanz“ ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ) und „Weißspießglanz“ ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ )
- In Wasser sind sowohl Sb(III) als auch Sb(V) stabil
- Nachweise: Marsh'sche Probe und „Eisennagelprobe“ funktionieren unabhängig von der Anfangs-Oxidationsstufe

## Sb(III)

- Im pH-Bereich 2-11 als „ $\text{Sb}(\text{OH})_3$ “ ( $\text{pK}_a \approx 12$ )
- In Salzsäure liegen diverse Chlorido-Komplexe vor, in konz. HCl sogar  $[\text{SbCl}_6]^{3-}$
- $\text{H}_2\text{S}$  fällt im Sauren  $\text{Sb}_2\text{S}_3$
- In schwach saurer Lösung Reduktion durch Fe zum Element unter Abscheidung schwarzer Flocken („Eisennagelprobe“)
  - Probe mit verdünnter HCl ansäuern und Fe-Nagel in Lösung halten
  - Nach wenigen Minuten scheidet sich Sb in schwarzen Flocken ab

Antimonit  
Huaron, Peru

© Thomas Seinacht

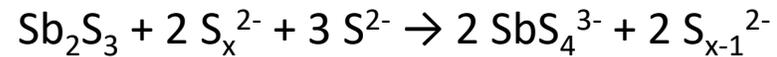


[http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/6/ac/versuche/kationen/\\_vlu/antimon.vlu/Page/vsc/de/ch/6/ac/versuche/kationen/antimon/nachweis.vscml.html](http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/6/ac/versuche/kationen/_vlu/antimon.vlu/Page/vsc/de/ch/6/ac/versuche/kationen/antimon/nachweis.vscml.html)

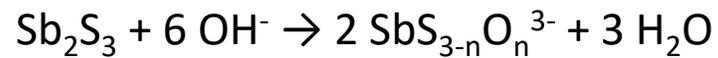
## Antimon

 $\text{Sb}_2\text{S}_3$ 

- Mit Ammoniumpolysulfid bildet sich lösliches Tetrathioantimonat:



- Mit einem Gemisch aus LiOH und  $\text{KNO}_3$  bilden sich gemischte Thio-Oxido-Antimonate(III):

**Sb(V)**

- Bei pH > 4 (verd.) bzw. > 6 (konz.) dominiert  $[\text{Sb}(\text{OH})_6]^-$ , im Sauren  $[\text{H}_3\text{O}]^+[\text{Sb}(\text{OH})_6]^-$ , eine einbasige Säure mit  $\text{p}K \approx 2.5$
- In konz. HCl Bildung von  $[\text{SbCl}_6]^-$ , auch aus festem  $\text{Sb}_2\text{S}_5$ :

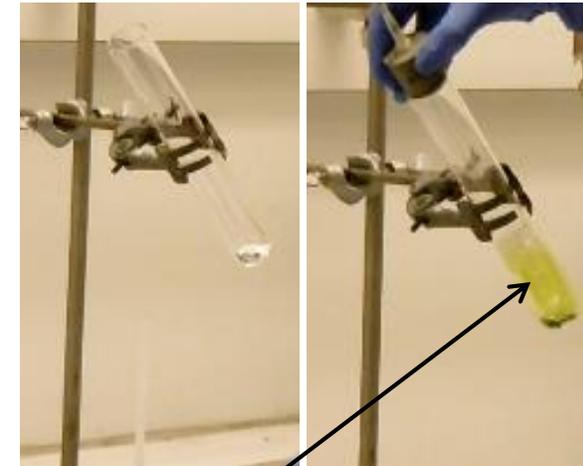


- Reduktion mittels Eisen liefert wieder  $\text{Sb}^0$ :



## Die Marsh'sche Probe

- In einem Reagenzglas werden zu (Arsenoxid bzw.) Antimonoxid etwas Eisensulfat (dient als Katalysator) und einige Zinkgranalien gegeben. Dann wird halbkonzentrierte HCl dazugegeben. Sofort fängt das Gemisch an zu schäumen, da Wasserstoff und Arsenwasserstoff gebildet werden.
- Um eine Knallgasreaktion zu vermeiden, wird etwas gewartet, bis das entstandene Gas die Luft aus dem Reagenzglas vertrieben hat. Außerdem befindet sich im dem verengten Glasröhrchen, das sich im durchbohrten Stopfen befindet etwas Kupferwolle, die als Rückschlagsicherung dient. Dann wird das entstandene Gasmisch aus  $H_2$  und  $SbH_3$  ( $AsH_3$ ) angezündet. Die Reaktion von Zink und Säure bildet Wasserstoff ( $H$  als *statu nascenti*), der das Antimonoxid (Arsenoxid) zum gasförmigen  $SbH_3$  ( $AsH_3$ ) reduziert. In der Flamme zersetzt sich dann  $SbH_3$  ( $AsH_3$ ) und es bildet sich ein  $Sb(As)$ -Spiegel an der kalten Porzellanschale, die in die Flamme gehalten wird. Der Unterschied zwischen  $As$  und  $Sb$  besteht darin, dass sich der  $As$ -Spiegel löst, wenn er mit einer ammoniakalischen  $H_2O_2$ -Lösung behandelt wird und der  $Sb$ -Spiegel nicht.

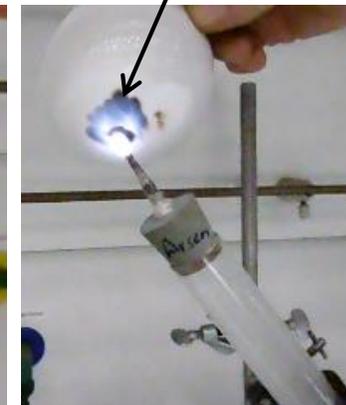


$As_2O_3$ , Zn und HCl

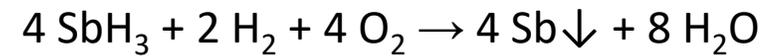
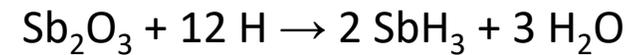
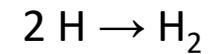
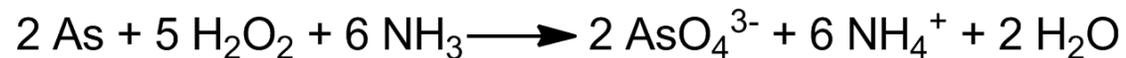
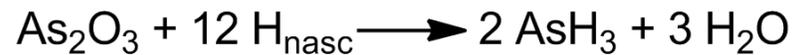
$H_2$  und  $AsH_3$   
werden angezündet



As-Spiegel



## Arsen und Antimon



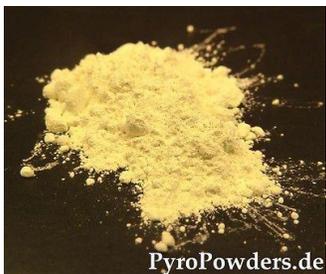
bzw.



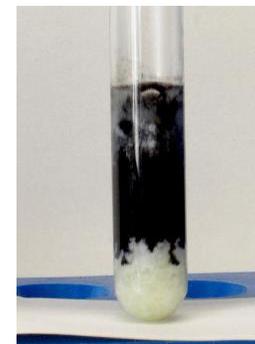
# Bismut

## Bismut

- In der Natur als Oxid („Bismutocker“), Sulfid („Bi-glanz“) und Selenid („Se-Bi-glanz“)
- In Wasser nur Bi(III) von Bedeutung, da Bi(V) als starkes Oxidationsmittel Wasser an Licht zu Sauerstoff oxidiert ( $E^\circ = 2.03 \text{ V}$ )
- Bei  $\text{pH} = 0$  als  $[\text{Bi}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$  mit  $\text{pK}_a = 1.0$ ; schnelle Hydrolyse zu  $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]^{6+}$  („Bismutylsalze“) und höherkernigen Clustern



## Bismut(III)

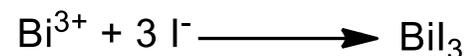


- Im HCl-sauren liegen neben  $\text{BiCl}_3$  diverse Chlorido-Komplexe vor
- $\text{H}_2\text{S}$  fällt  $\text{Bi}_2\text{S}_3$
- Mit Iodid bildet sich schwarzes  $\text{BiI}_3$ , im Überschuss zu orangem  $[\text{BiI}_4]^-$  löslich, das mit Oxin als hellrotes Oxiniumsalz gefällt werden kann (Nachweis!)



## Nachweis als Tetraiodobismutat(III)

- Probelösung schwach ansäuern mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{HNO}_3$
- Zugabe von KI  $\rightarrow$  zunächst fällt schwarzes  $\text{BiI}_3$  aus  $\rightarrow$  bei Überschuss von KI: Bildung des orangegelben  $[\text{BiI}_4]^-$



## Nachweis als Oxiniumtetraiodobismutat(III)

- Organische Base Oxin bildet unter Addition eines Protons am Stickstoff Kationen, die mit  $[\text{BiI}_4]^-$  schwerlösliche orange bis hellrote Verbindungen bildet

