

Seminar zum Anorganisch- chemischen Lehramtspraktikum LAAC2

Dr. Magdalena Rusan

26.05.2025

Ionen der 2. Hauptgruppe

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. $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ oder $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg} + \text{Cl-Quelle}$ „pyrotechnische Mischung“



Ca

Sr

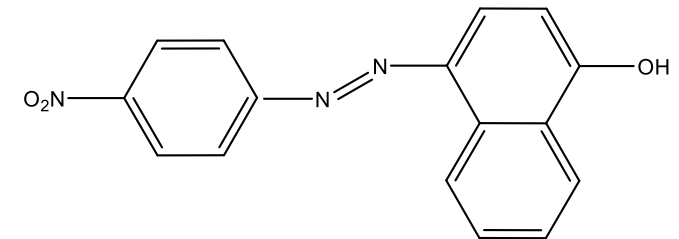
Ba

Magnesium

- Liegt in Abwesenheit koordinierender Anionen und neutraler Donoren in Wasser als $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ mit schwach aciden Eigenschaften vor ($\text{pK}_\text{a} = 11.2$)
- Bei pH-Erhöhung (>10) fällt $\text{Mg}(\text{OH})_2$ aus ($\text{pK}_\text{L} = 11$), an Luft auch MgCO_3 , ($\text{pK}_\text{L} = 5$). Ersteres findet sich in der Natur als „Brucit“, letzteres als Mineral „Magnesit“ und Bestandteil von „Dolomit“ (mit CaCO_3)
- Mehrere verschiedene Nachweise durchführen, da einzelne Nachweise nicht immer eindeutig, wenn nicht komplett sauber getrennt wurde. Immer Blindproben verwenden!

Nachweis mit Magneson:

- Auf Tüpfelplatte einige Tropfen der Probelösung mit 1-2 Tropfen Reagenzlösung (1 mg Magneson in 100 ml 2M NaOH) und etwas konz. NaOH versetzen (wenn Lösung sauer, dann Gelbfärbung).
- Blaufärbung bzw. blauer Niederschlag (Blindprobe durchführen)
- Zahlreiche Schwermetallkationen stören
- Nicht auf Filterpapier durchführen, da es mit Farbstofflösung Blaufärbung ergeben kann



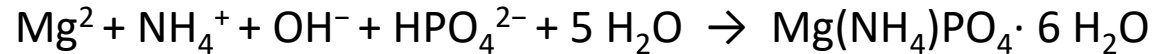
Magneson II 4-(4-Nitrophenylazo)-naphtol-(1)

Magnesium

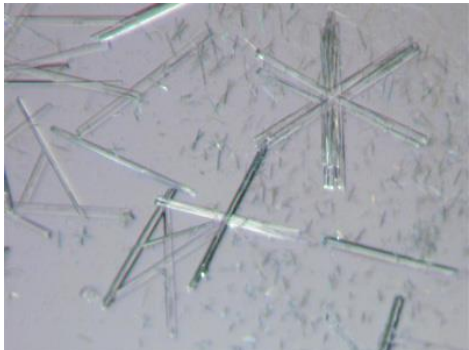


Nachweis als Magnesiumammoniumphosphat $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

Mg^{2+} -Ionen bilden mit Diammoniumhydrogenphosphat $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ in ammoniakalischer Lösung einen weißen, kristallinen Niederschlag von Magnesiumammoniumphosphat $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$:



Die Kristalle haben bei langsamer Kristallisation aus verdünnten Lösungen eine charakteristische, sargdeckelförmige Gestalt und sind häufig X-förmig verwachsen.

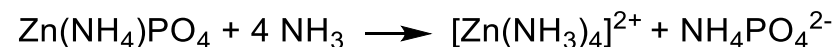


Auch Ca^{2+} , Sr^{2+} und Ba^{2+} und andere Schwermetallkationen bilden mit Phosphat schwerlösliche Verbindungen, kristallisieren aber nicht so schön und sind eher amorph → Reaktion auf Objektträger durchführen und unter Mikroskop untersuchen

Probelösung auf Objektträger mit Reagenzlösung versetzen und auf Wasserbad erwärmen. Lösung darf nicht zu stark eindampfen, sonst kristallisieren NH_4^+ -Salze in allen Formen aus.

Störungen:

- H_2O_2 zu Niederschlag zugeben → braun → $\text{Mn}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$ liegt vor
- Kristalle lösen sich in konz. NH_3 → $\text{Zn}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$ liegt vor



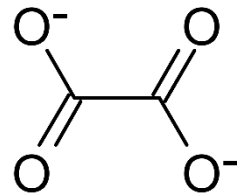
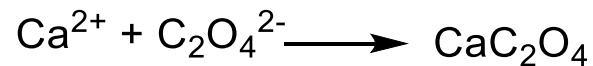
Calcium

Calcium

- In der Natur in Form vieler schwerlöslicher Verbindungen wie CaCO_3 (Calcit), CaSO_4 (Gips), $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}|\text{F})$ (Apatit), CaF_2 (Fluorit), die gute Anhaltspunkte für analytische Nachweise durch Niederschlagsbildung liefern.
- In reinem Wasser liegt Ca^{2+} mit 6-8 Wassermolekülen koordiniert vor; der Aquakomplex ist schwach acide ($\text{pK}_a > 12$)

Nachweis als Calciumoxalat CaC_2O_4

- Ein relativ empfindlicher Nachweis ist die Fällung des Oxalats bei pH 5-9 mit Ammoniumoxalat ($\text{Sr}^{2+}/\text{Ba}^{2+}$ stört, ebenso F^- , SO_3^{2-} und PO_4^{3-}).
- Durch Zusatz von $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ zur ammoniakalischen oder schwach essigsauen calciumhaltigen Lösung fällt farbloser, kristalliner Niederschlag aus.
- Sr^{2+} und Ba^{2+} werden vorher mit Überschuss an $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ als schwerlösliche Sulfate abgetrennt.



Oxalatanion

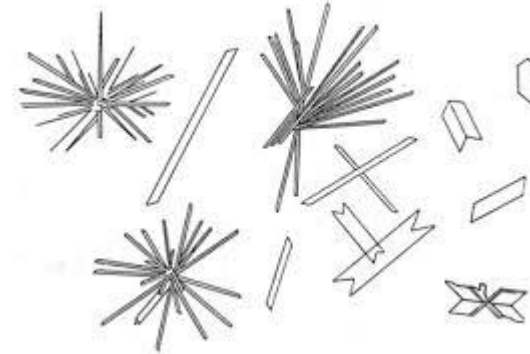
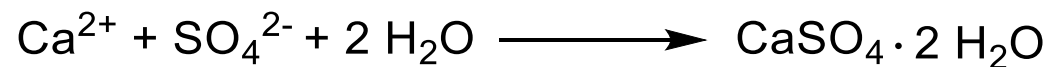


Hydroxylapatit

Calcium

Nachweis als $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

- Die Fällung von Gips im HCl sauren ist insofern charakteristisch, als die entstehende Niederschlagsform als Büschel von weißen Kristallnadeln von keinem anderen Sulfat gebildet wird.
- Auf einem Objektträger versetzt man etwas salzsaure Probelösung mit 1%iger (verdünnter) H_2SO_4 und lässt die Flüssigkeit langsam verdampfen. Mit der Zeit bilden sich monokline Stäbchen.
- Sr^{2+} und Ba^{2+} bilden ebenfalls kristalline Niederschläge, aber Kristalle sind viel feiner
- Borat, F^- und SO_3^{2-} stören



Kristalle



Gips

Strontium

Strontium

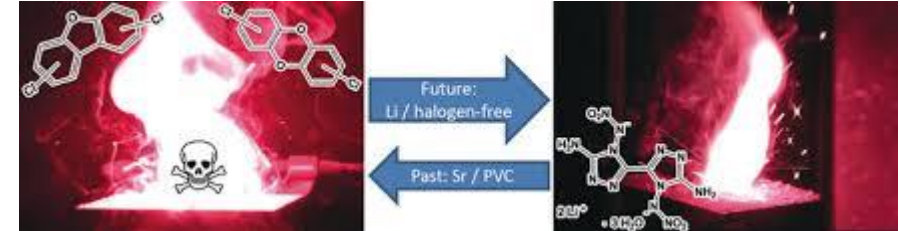
- In der Natur als Strontianit (SrCO_3) oder Cölestin (SrSO_4)
- Nachweis durch rote Flammenfärbung
- Nachweis durch Fällung als Iodat (Störung: Ba^{2+})



Strontianit

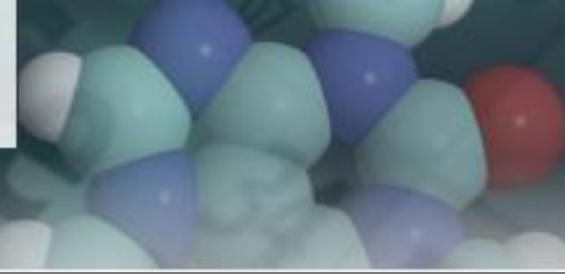


Cölestin



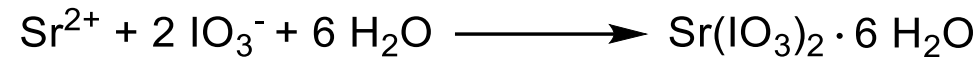
Element	Emitting species	Wavelength [nm]	Color	Compounds
lithium	atomic Li	670.8	red	LiNO_3 , LiClO_3
		497 460 427, 413	blue-green blue violet	
strontium	SrCl SrCl SrCl SrOH SrOH atomic Sr	675.6, 674.5, 662.0, 661.4 648.5, 636.2, 623.9 400.9, 396.1, 393.7 682.0, 667.5, 659.0 646.0, 605.0 460.7	red orange violet red orange blue	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, SrCO_3
sodium	atomic Na	589.6, 589.0	yellow	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, NaCl, NaCO_3
barium	BaCl BaCl BaOH BaOH BaO atomic Ba atomic Ba	649 532.1, 524.1, 516.2, 513.8, 507 512 487 629, 622, 617, 610, 604 660 553.5	red green green blue-green orange red green	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$, BaSO_4 , BaO
copper	CuCl CuOH CuO	428–452, 476–488 525–555	violet, blue green red	Cu, CuO, CuSO_4 , CuS, $(\text{NH}_4)_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$, $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$

Strontium



Nachweis als Strontiumiodat $\text{Sr}(\text{IO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

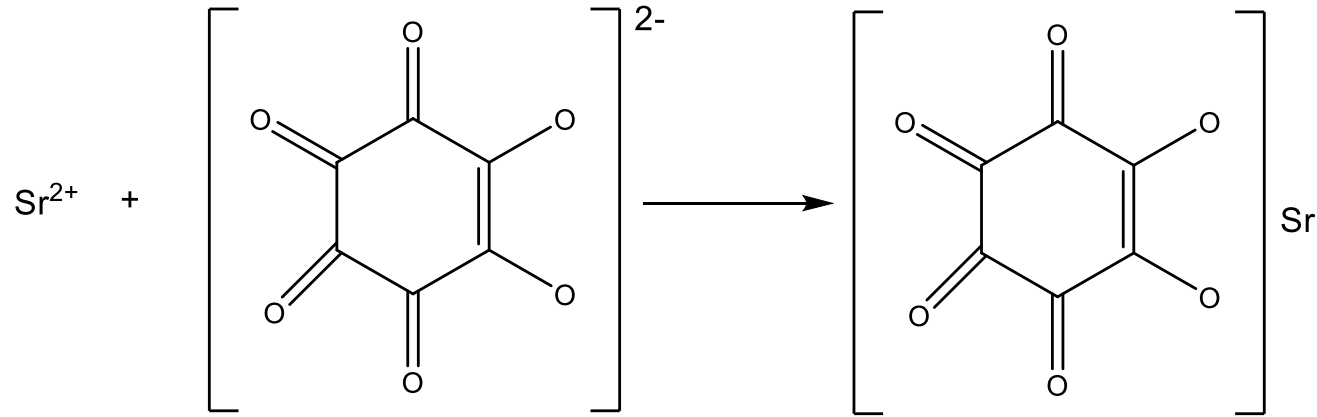
- Auf Objektträger etwas der Lösung mit etwas gesättigter KIO_3 -Iodat-Lösung versetzen
- Kurz erwärmen auf Wasserbad $\rightarrow$ charakteristische Kristallbildung
- Störung Ca^{2+} und Ba^{2+}



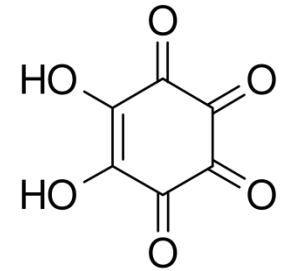
Nachweis als Rhodizonat

- Auf ein mit K_2CrO_4 getränktes Filterpapier wird 1 Tropfen der Probelösung gebracht und dieser Fleck nach ca. 2 min mit 2 Tropfen Wasser benetzt. Darauf tröpfelt man etwas von ca. 0.2%iger Na-Rhodizonatlösung
- Braun-rote Färbung wenn Sr^{2+} anwesend ist $\rightarrow$ Sr-Rhodizonat
- Während Sr-Rhodizonat in verdünnter HCl löslich ist, wird Ba-Rhodizonat unter den gleichen Bedingungen in eine schwerlösliche hellrote Verbindung umgewandelt. Wenn beide Ionen vorhanden sind $\rightarrow$ Unterscheidung nicht möglich
- Deshalb K_2CrO_4 auf Filterpapier: Bildung von BaCrO_4 und SrCrO_4 , aber nur das Strontiumsalz ist löslich genug, um mit dem Na-Rhodizonat zu reagieren
- Mit Ca^{2+} keine Reaktion

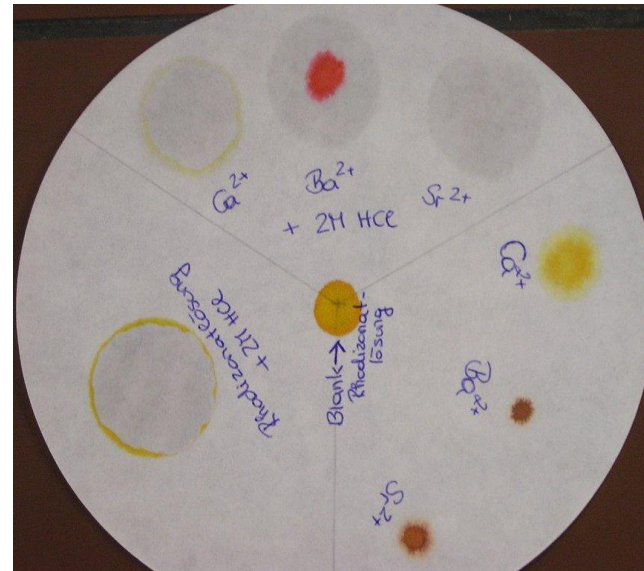
Strontium



Rhodizonat-Anion



Rhodizonsäure



https://docplayer.org/61583772-Lu-aus-analytischer-chemie-che-124_1-und-che-124_2-laboruebung-8-sst-lu-ss-2016.html

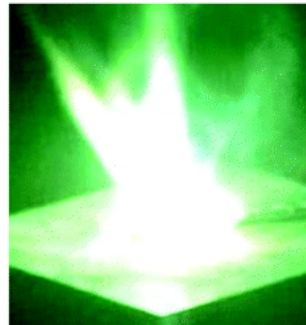
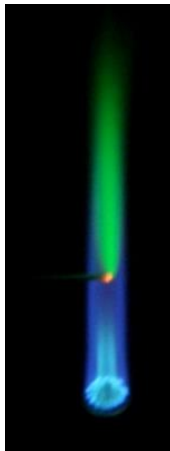
Barium

Barium

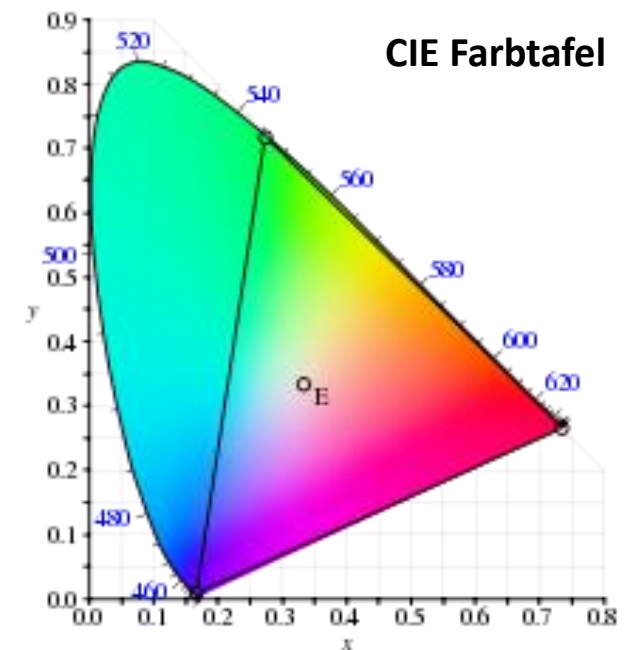
- Auch Barium kommt in der Natur als Carbonat und Sulfat vor, die allerdings beide wesentlich schwerlöslicher als die entsprechenden Ca-Salze sind.
- Daneben ist v.a. die Fällung des gelben Chromats im HOAc/Acetat-Puffer charakteristisch; sowohl mit CrO_4^{2-} als auch $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ durchführbar
- Lösliche Bariumverbindungen (BaCl_2 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, BaCO_3) sind giftig, aber BaSO_4 als Kontrastmittel verwendet, da schwer löslich



Bariumsulfat



Components	Wt %
barium nitrate	46
magnesium 30/50	33
poly(vinyl chloride)	16
Laminac 4116/Lupersol	5

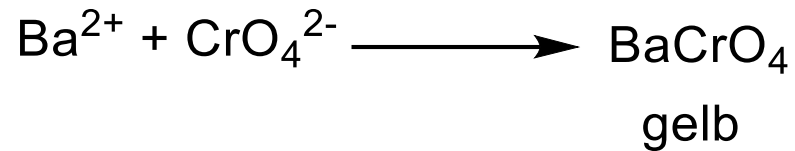


Barium



Nachweis als Bariumchromat BaCrO_4

- Die Fällung von gelbem BaCrO_4 kann wegen des Chromat/Dichromat-Gleichgewichtes sowohl mit K_2CrO_4 als auch mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ erfolgen. Jedoch müssen die bei der Fällung mit Dichromat freiwerdenden H^+ -Ionen durch NaAc abgepuffert werden. Sonst verschiebt sich das Chromat/Dichromat-Gleichgewicht zugunsten des Dichromats und das Löslichkeitsprodukt von BaCrO_4 wird nicht mehr überschritten. Man fällt also in neutralem oder schwach saurem Milieu.
- BaCrO_4 ist im Vergleich zu SrCrO_4 schwerer löslich, außerdem fällt SrCrO_4 erst in alkalischer Lösung aus.



gelbes Bariumchromat

Ionen der 3. Hauptgruppe

Die Ionen der 3. Hauptgruppe

Elemente der 3. Hauptgruppe unterscheiden sich voneinander stärker als die Alkalimetalle oder die Erdalkalimetalle untereinander: B ist Halbmetall → viele typische Eigenschaften eines Nichtmetalls, alle anderen Elemente typische Metalle

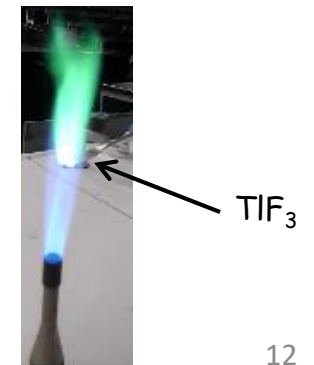
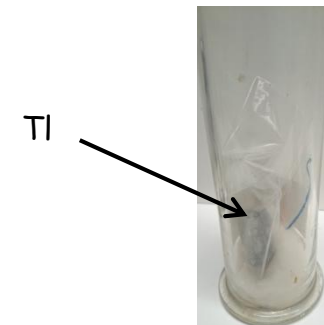
Bor wird als Anion (Borat) nachgewiesen: Bor hat eine sehr vielfältige Chemie

Aluminium kommt im wässrigen System nur in der dreiwertigen Form vor und gehört zur Urotropin- Gruppe

Gallium bzw. Galliumverbindungen: Anwendung in Halbleitertechnik z.B. als Galliumarsenid GaAs

Indium bzw. Indiumverbindungen finden in Dioden Anwendung und brennen violett-blau bzw. blau in Anwesenheit von Chlorid.

Thallium und Thalliumverbindungen sind sehr giftig und brennen mit grüner Flammenfarbe. Früher: Farbgeber im Feuerwerk.

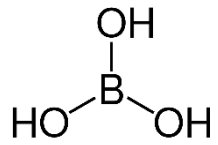


Borate

Borate

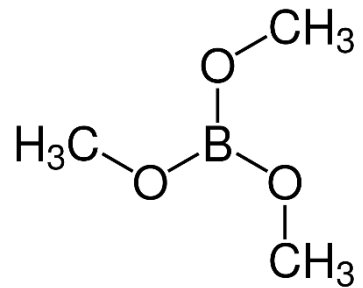
Elektronenmangelverbindungen: 6 Elektronen, kein Oktett

hydrolysierbar bei
Anwesenheit von
 H_2O oder
Feuchtigkeit

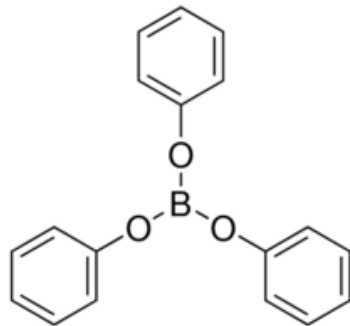


(Ortho)Borsäure

Entwässerung: Methaborsäure HBO_2 ,
dann B_2O_3 entsteht

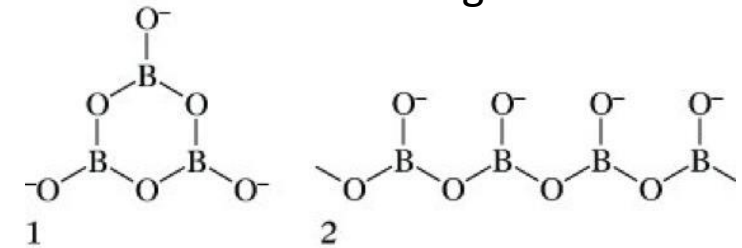


Trimethylborat

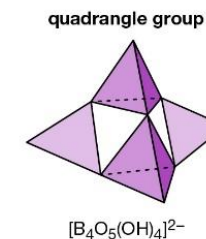
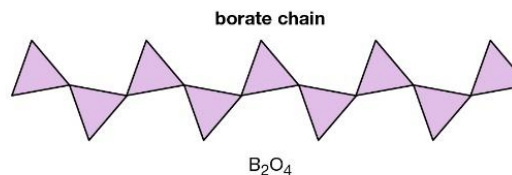
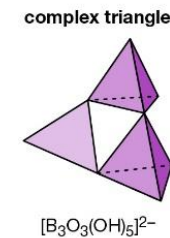
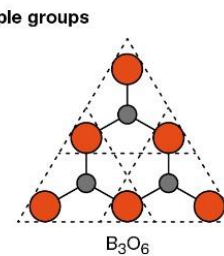
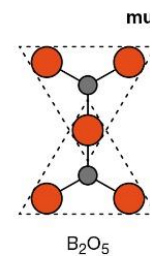
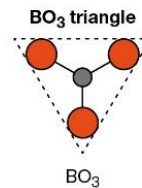


Triphenylborat

Bildung von ring- und
kettenförmigen Verbindungen



Types of borate linkages



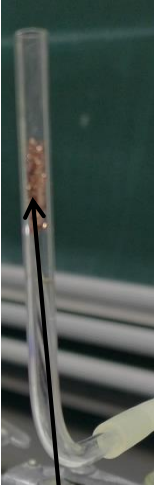
Boratsalze

Borsäuretrimethylester

Borsäuretrimethylester



Borester
(farblose Flüssigkeit)



Cu-Wolle als Rückschlagsicherung

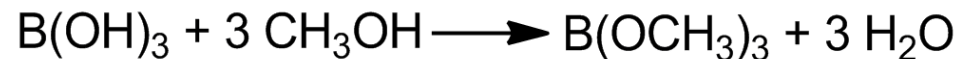


Brenngas



Borat und Methanol

Borsäure B(OH)_3 und Methanol werden in eine Waschflasche gegeben. Dazu wird konzentrierte H_2SO_4 dazugegeben. In der säurekatalysierten Veresterung von Borsäure mit Methanol entsteht Borsäuretrimethylester $\text{B(OCH}_3)_3$. Durch die Waschflasche, an der sich ein gebogenes Glasrohr (mit Kupferwolle als Rückschlagsicherung) befindet, wird Brenngas geleitet. Das Brenngas „nimmt“ den leicht flüchtigen Borester mit. Am oberen Ende des Glasrohres wird das Brenngas angezündet und brennt aufgrund der Anwesenheit des Boresters grün, da Borverbindungen eine grüne Flammenfarbe zeigen.



Aluminium

Aluminium

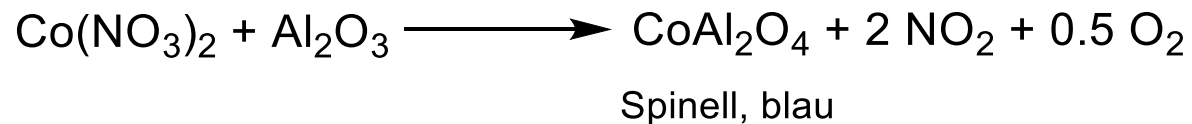
- In der Natur vor allem als „Korund“ Al_2O_3 in verschiedenen Varietäten (Rubin (Cr), Saphir (z.B. Fe), als „Bauxit“ $\text{AlO}(\text{OH}) \cdot \text{aq}$ sowie in zahlreichen Alumosilikaten (Feldspate, Glimmer, Tone)
- In Wasser liegt das acide $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ($\text{pK}_a = 5.0$) vor, das eine hohe Hydrolysetendenz aufgrund der Schwerlöslichkeit des Hydrolyse-Endprodukts $\text{Al}(\text{OH})_3$ ($\text{pK}_L = 33$) besitzt



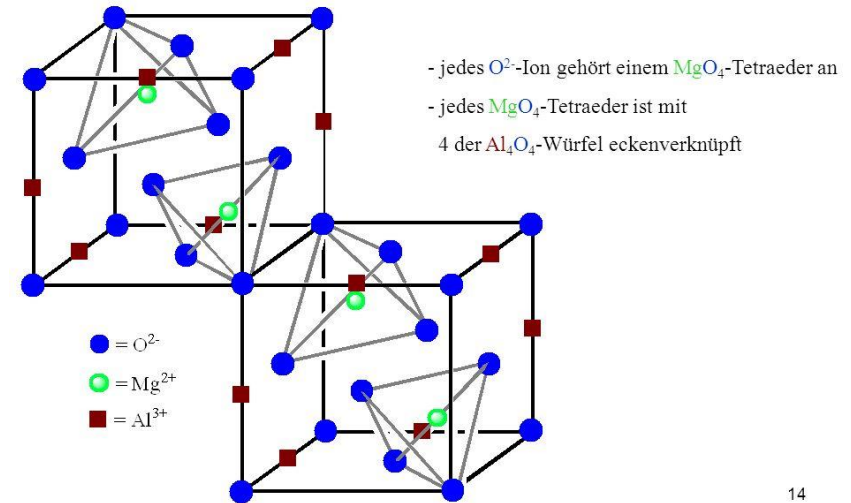
Nachweise von Aluminium

Nachweis als Thénards Blau

- Als Nachweis eignet sich v.a. das durch Zusammenschmelzen mit $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ gebildete „Thénards Blau“ CoAl_2O_4 , am besten aus dem Trennungsgang, da Störung durch Silikat und Phosphat.
- Die beiden Oxide Al_2O_3 und CoO (aus $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ wird CoO) reagieren unter Bildung des blauen Spinells CoAl_2O_4 .
- Sehr empfindliche Reaktion!



Spinell-Struktur MgAl_2O_4



<https://slideplayer.org/slide/211549/>



https://www.uni-bielefeld.de/chemie/ac1c_hair/Kapitel3_Qualitative_Analyse.pdf

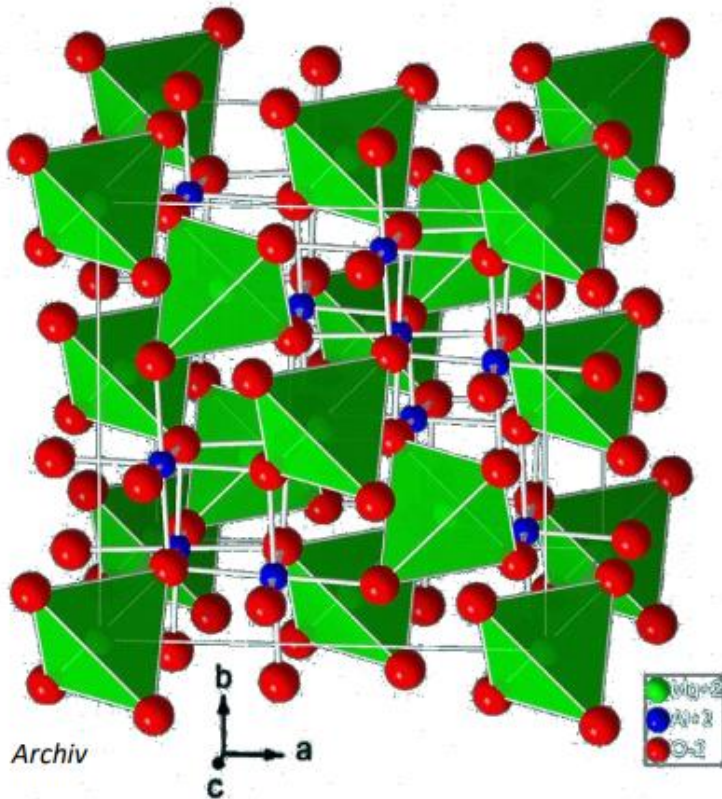
14

- Man taucht ein Magnesiastäbchen (vorher gut ausgeglüht) wiederholt in den gewaschenen Niederschlag und glüht solange in der oxidierenden Flamme, bis genügend Substanz auf dem Stäbchen haftet. Dann taucht man das Stäbchen kurz in sehr verdünnte $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung (höchstens 0,1%ig) und glüht erneut → es entsteht eine blaue Färbung (zuverlässige Probe) (oder Substanz auf Magnesiumrinne mit $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung befeuchten und glühen)
- Wenn $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung zu konzentriert → schwarzes Co_3O_4 entsteht, das das Blaue überdeckt
- Blindprobe mit Magnesiastäbchen → je nach Hersteller: können Alumosilicate enthalten und könnten schon ohne Probensubstanz eine Blaufärbung mit $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung zeigen

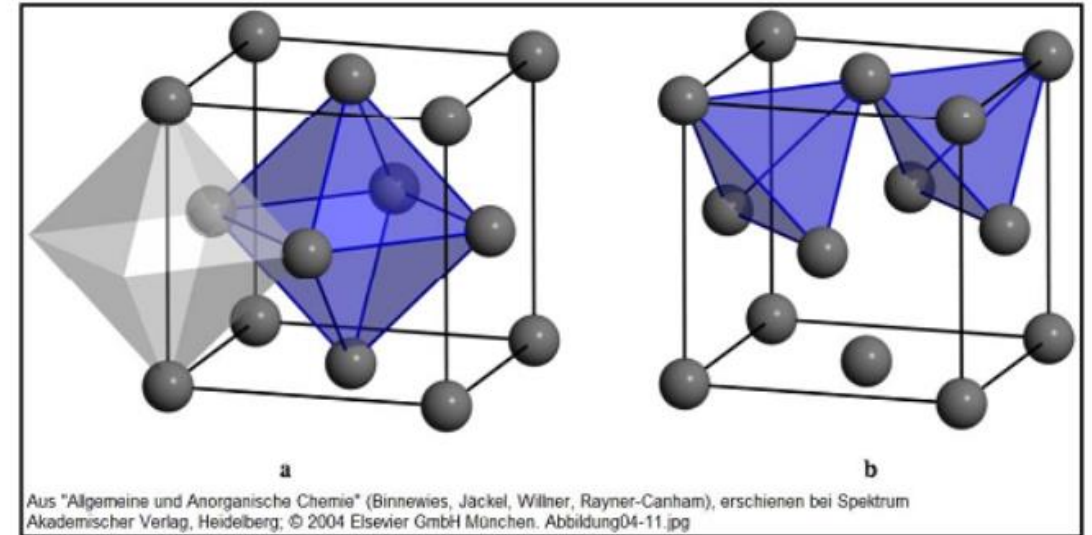
Einschub: Kugelpackungen

Spinell-Struktur: AB_2O_4

Viele Verbindungen des Typs AB_2O_4 kristallisieren im Spinell-Typ (A^{2+} , B^{3+})



Quelle: Prof. Ivanovic-Burmazovic



Normaler Spinell	Inverser Spinell
O^{2-} kdP	O^{2-} kdP
$\frac{1}{8}$ TL: A^{2+}	$\frac{1}{8}$ TL: B^{3+}
$\frac{1}{2}$ OL: B^{3+}	$\frac{1}{4}$ OL: B^{3+}
	$\frac{1}{4}$ OL: A^{2+}
$A^I(B^II B^III)O_4$	$A^O(B^I B^O)O_4$

kdP = kubisch dichteste Packung

TL = Tetraederlücke

OL = Oktaederlücke

Abhängig von KFSE (siehe später)

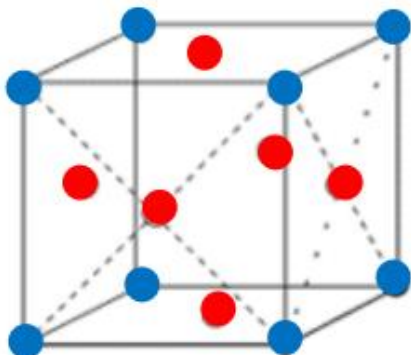
Einschub: Kugelpackungen

Quelle: Prof. Ivanovic-Burmazovic

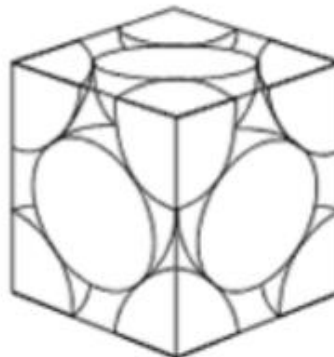
Anzahl der Atome in einer Elementarzelle

Elementarzelle der kdP

- Kubisch-flächenzentrierte Elementarzelle
(alle Ecken und alle sechs Flächen des Würfels sind besetzt)
- Im Kristallgitter schließen sich weitere Elementarzellen an
- Teilchen auf der Fläche gehört zu insgesamt zwei Zellen
- Teilchen auf der Ecke gehört zu insgesamt acht Zellen
- Gesamtzahl der Atome: 4



Archiv

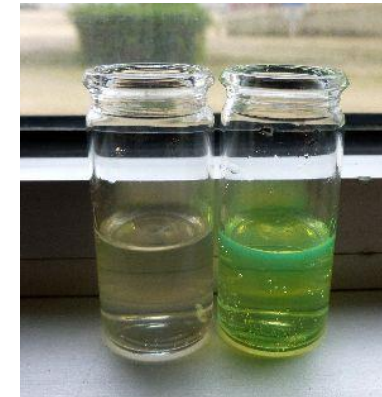
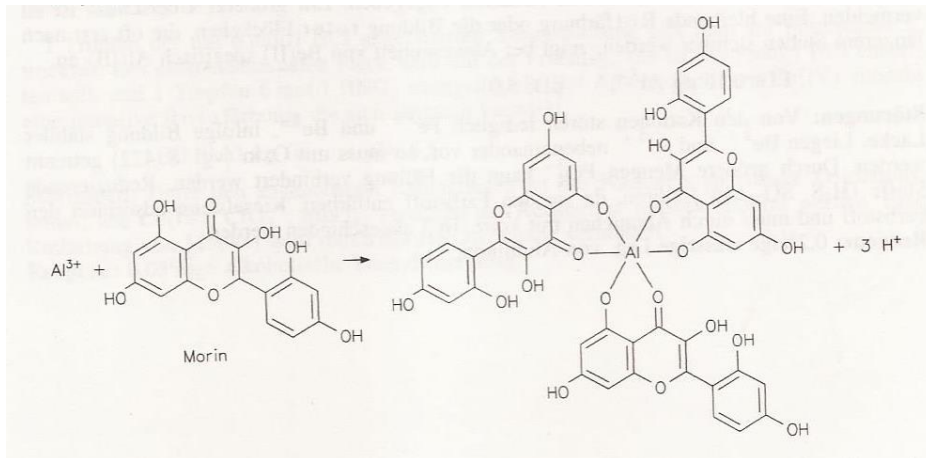


$$\text{Anzahl der Atome} \\ (8 \times 1/8) + (6 \times 1/2) = 4$$

Nachweise von Aluminium

Nachweis mit Morin

- Daneben ist die mit Morin im Essigsäuren entstehende grüne Fluoreszenz ein empfindlicher Nachweis (ppb-Bereich!).
- Al^{3+} bildet mit Morin einen intensiv grünen fluoreszierenden, kolloidalen (sehr fein verteilt) Farblack
- Hauptstörung durch NaOH (fluoresziert ebenfalls), oder Silicate und Zr^{4+}



https://www.chemieunterricht.de/dc2/tip/05_14.htm

- Saure Probenlösung wird mit KOH (nicht NaOH) stark alkalisch gemacht und dann zentrifugiert
- Einige Tropfen des Zentrifugats (im Reagenzglas oder schwarze Tüpfelplatte) mit Eisessig ansäuern und mit einigen Tropfen der Reagenzlösung (gesättigte Lösung von Morin in Methanol) versetzen
- Grüne Fluoreszenz sichtbar, mit UV-Licht am besten sichtbar (verschwindet beim Ansäuern mit HCl)
- Blindprobe wichtig (um Fluoreszenzfarbe und -stärke zu vergleichen)