Ludwig-Maximilians-Universität München

Department Chemie

Skript zum AC-1 Praktikum

„Qualitative Anorganische Analyse“

Vorname, Nachname

_____

Saal _____ Platz _____

Sommersemester 2023

Vorwort

Das qualitative anorganische Praktikum, früher auch umgangssprachlich als „Ionenlotto“ bezeichnet, ist ein Praktikum mit viel Tradition, welches seit Generationen Chemiestudierende in zwei Lager aus Sympathie und Antipathie spaltet. Ich persönlich finde den Namen Ionenlotto nicht mehr zeitgemäß, da er zu sehr mit Glücksspiel assoziiert ist. Ob sich der Name „Ionman Challenge“ durchsetzen wird, ist fragwürdig, jedoch gibt er den Charakter des AC1 Praktikums passend wieder: Ein herausfordernder Dreikampf aus Wissen, Geschicklichkeit und Übung.

Das qualitative Praktikum der anorganischen Chemie soll den Studierenden, durch einfache Versuche und Analysen, Einblick und Verständnis in die chemischen Eigenschaften von Salzen und Elementen bringen. Durch weitgehend freies Arbeiten sollen jedoch auch die Lust und Freude zum experimentellen Arbeiten geweckt werden. Es werden grundlegende chemische Arbeitstechniken erlernt und verinnerlicht.

In der analytischen Praxis erfolgt heute die qualitative Analyse vornehmlich mit physikalischen Methoden (z.B. der Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) oder Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS)). Die Vorteile der physikalischen Methoden liegen in der Automatisierbarkeit und in der hohen Nachweisempfindlichkeit. Die klassische qualitative Analyse beruht auf Reaktionen in Lösung, mit deren Hilfe Kationen nasschemisch zunächst voneinander getrennt und dann sowohl Kationen als auch Anionen durch Umsetzung mit bestimmten Reagenzien spezifisch nachgewiesen werden.

Das AC-1 Praktikum verlangt ein hohes Maß an Selbstständigkeit und gutes Zeitmanagement. Viele chemische Substanzen und Verbindungen sind potentiell giftig oder gesundheitsschädlich. Durch ein striktes Befolgen der Arbeitsvorschriften und Betriebsanweisungen können jedoch mögliche Gefahren gebannt werden. Die angehenden Chemiker*innen sollen rasch eine Arbeitsweise erlernen, die es erlaubt, auch mit unbekannten Substanzen sicher umzugehen.

Das praktikumsbegleitende Seminar von Herrn Professor Kornath erklärt die wichtigsten Arbeitstechniken, Nachweisreaktionen und deren Hintergründe. Eine Teilnahme wird dringend empfohlen.

Als begleitendes Lehrbuch empfiehlt sich besonders:
Jander/Blasius Anorganische Chemie I+II: Einführung & Qualitative Analyse/Quantitative Analyse & Präparate, E. Schweda, S. Hirzel Verlag.

Ein frohes, unfallfreies und erfolgreiches Arbeiten im Praktikum wünscht Jörg Stierstorfer.

Dr. Jörg Stierstorfer

Arbeitskreis Professor Dr. Thomas M. Klapötke

Raum D3.076, Tel. 089 2180 77488, jstch@cup.uni-muenchen.de

Informationen zum AC-1 Praktikum

I. Allgemeines und Dauer des Praktikums

Das AC-1 Praktikum findet jeweils im Sommersemester statt und ist Hauptbestandteil des Moduls „AC-1 Praktikum“ (8 SWS, 6 ECTS) des Bachelorstudienganges Chemie“. Dieses besteht aus dem praktischen Teil und dem begleitenden Seminar von Professor Andreas Kornath.

Das AC-1 Praktikum wird als Saalpraktikum in je zwei Kursen durchgeführt. Pro Sommersemester werden zwei Kurse angeboten. Das Praktikum selbst ist mit 7 SWS bewertet. Die Gesamtarbeitsdauer von ca. 80 Stunden wird auf 6 Wochen verteilt. Das Praktikum findet dienstags bis freitags Nachmittag (meist zwischen 12:45 und 17:00 Uhr) statt. Die genauen Öffnungszeiten werden im Internet veröffentlicht. Auf der folgenden Seite finden Sie weitere wichtige Informationen zum Praktikumsbetrieb: https://www.cup.lmu.de/ac/stierstorfer/ac1-praktikum/

II. Inhalt

Das AC-1 Praktikum gliedert sich in einen Übungs- (ca. 20 Stunden) und einen Prüfungsteil (ca. 60 Stunden). Nach vollständiger Bearbeitung aller Versuche des Übungsteils und deren Protokollierung darf mit den Prüfungsanalysen begonnen werden. Analysen können nicht vor Beendigung des vierten kompletten Praktikumstages beantragt werden. Praktikumswiederholer (nicht Praktikumsabbrecher), welche auf Grund von Nichterreichen der 80 Punkte oder fehlender theoretischer Leistungsnachweise den Kurs im Vorjahr nicht bestanden haben, bekommen am ersten Praktikumstag eine Übungsanalyse. Nach erfolgreicher Bearbeitung dieser (eine Abgabe beim Assistenten pro Tag) dürfen die normalen Prüfungsanalysen bearbeitet werden.

II.a Übungsteil

Im Übungsteil sollen unterschiedlichste Analysen und Versuche erlernt, geübt und verstanden werden, welche für den Prüfungsteil benötigt werden. Die Versuche sind des Übungsteils stellen nur eine kleine Auswahl an meist Vorversuchen zur Identifizierung bestimmter Ionen dar. Einige der Versuche sind nicht selektiv und können daher von Fremd-Ionen gestört werden. Für den Prüfungsteil wird eine viel größere Anzahl an Nachweisen (siehe Seminar zum Praktikum oder Lehrbuch Jander Blasius) benötigt.

Die Versuchsanleitungen für den Übungsteil finden Sie in diesem Skript, welches auch zum Download bereitsteht. Zusätzlich benötigen Sie ein **gebundenes Laborjournal** für Ihre Versuchsbeobachtungen, Reaktionsgleichungen und die Beantwortung der begleitenden Fragen. Die Laborjournale sind bei den beiden Praktikumskolloquien mitzuführen. Sie können in die theoretische Praktikumsnote mit einfließen.

Die hier im Skript beschriebenen Versuche sind jeweils in drei Teile gegliedert und mit den folgenden drei Schlagwörtern gekennzeichnet:

Versuchsdurchführung

Hier wird der, in Zweiergruppen durchzuführende Versuch beschrieben. Oft kann es hilfreich sein, zusätzlich die entsprechende Vorschrift im Lehrbuch „Jander Blasius“ nachzuschlagen.

Gefahren

Hier werden die im Versuch auftretenden Gefahrstoffe mit ihren jeweiligen Kennbuchstaben aufgeführt. Diese Angaben ersetzen nicht die eigenständige Recherche der Sicherheitsdatenblätter und Betriebsanweisungen (siehe Kapitel Sicherheit).

Aufgaben

Die Beantwortung der Fragen ist Teil des Praktikums und dient der besseren Auffassung der Lehrinhalte. Neben den Reaktionsgleichungen und Lewis Strukturen wird oft der Bezug zu potentiellen Anwendungen gesucht. Die meisten Fragen sind mit Absicht relativ einfach gehalten, gehören damit jedoch zum Grundwissen eines jeden Chemiestudenten. Die Beantwortung der Fragen soll in ein gebundenes Laborjournal erfolgen.

II.b Prüfungsteil

Der Prüfungsteil besteht aus der Analyse von **jeweils 3 Einzelsubstanzen** aus den **Gruppen: 1) Alkali, 2) Erdalkali, 3) $(NH_4)_2S$, 4) H_2S, 5) Gesamt** und **jeweils einer Mischanalyse** aus jeder der Gruppen. Bei erfolgreicher Analyse der drei Einzelanalysen, kann die zugehörige Mischanalyse testiert werden.

Anfordern der Analysen

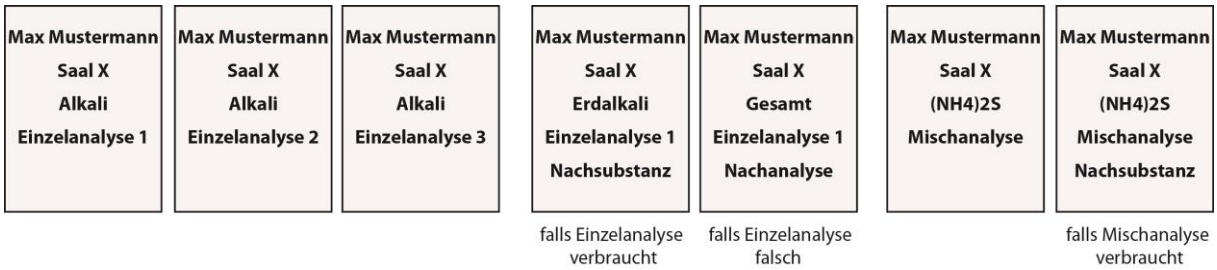
Die Einzelanalysen werden durch das Bereitstellen von drei Plastikprobebehältern in einem Becherglas mit der Beschriftung: Saal, Name, Einzelsubstanzgruppe angefordert. Die Probenbehälter werden zusätzlich mit Namen und Einzelsubstanz-Nr. (z.B. Erdalkali Einzelanalyse 2) beschriftet.

Die Mischanalysen werden durch das Aufstellen eines beschrifteten sauberen Mörsers mit Pistill auf dem Analysenwagen (nach Sälen getrennt) vor Raum D1.051 angefordert. Die Beschriftung muss Analysennamen (z.B. H_2S-Mischanalyse), Saal, sowie den Namen des Praktikanten enthalten.

Beschriftungen können handschriftlich (lesbar und mit wasserfestem Stift) direkt auf die Probengläser, als auch über das Anbringen von Etiketten mit z.B. Tesafilm erfolgen. Personalisierte Etiketten können auf der folgenden Seite erstellt und ausgedruckt werden:

http://www.cup.lmu.de/ac/stierstorfer/uploads/files/AC1/Analysen_beschriftungen.pdf

Die folgenden Abbildungen erklären die Beschriftung und das Anfordern der Analysen:



Die Analysen können nach dem vierten Praktikumstag (unabhängig von den abgelegten Kolloquien) angefordert und nach Beendigung des Übungsteils bearbeitet werden.

III. Notengebung, Analysen und Korrekturen

Die Gesamtnote N des Moduls AC-1 Praktikum (Praktikum + Seminar) errechnet sich wie folgt:

Gesamtnote (N) =

(Note Praktischer Teil (NP) + Note Theoretischer Teil (NT) + Note Abschluss-Kolloquium (AQ)) / 3

III.a Note Praktischer Teil

Der praktische Teil des Praktikums gilt als bestanden, wenn mind. 80 Punkte erreicht wurden. Das Praktikum gilt als nicht bestanden, wenn weniger als 80 Punkte erreicht wurden. In diesem Fall muss das gesamte Praktikum im nächsten Jahr wiederholt werden. Die Note des praktischen Teiles ergibt sich aus Tabelle 1. Insgesamt können maximal 160 Punkte erreicht werden.

Tabelle 1: Notenschlüssel des praktischen Teils für die erworbenen Punkte aus den Analysen

Punkte	>142	136 - 142	129 - 135	122 - 128	115 - 121	108 - 114	101 - 107	94 - 100	87 - 93	80 - 86	<80
Note	1,0	1,3	1,7	2,0	2,3	2,7	3,0	3,3	3,7	4,0	n.b.

Die Benotung der einzelnen Analysen erfolgt nach einem Punktesystem. Die Einzelanalysen, welche immer alle innerhalb einer Gruppe abgegeben werden müssen, müssen bis zur richtigen Identifikation mit wechselnder Substanz wiederholt werden. Erst dann werden die nachgeordneten Mischanalysen benotet (ihre Anforderung und Bearbeitung ist natürlich schon zuvor möglich).

Zum Bestehen des Praktikums müssen nicht alle Einzelanalysen angeschlossen sein, es zählt lediglich die 80 Punkte Grenze.

Die Ergebnisse der Einzelsubstanzen werden wie folgt verrechnet: Alle drei Analysen auf Anhieb richtig: 12 Punkte; zwei Analysen richtig: 8 Punkte; eine Analyse richtig: 4 Punkte. Bei Mischanalysen zieht die erste Abgabe (wenn nicht korrekt) eine Korrektur und damit Feststellung einer Fehleranzahl nach sich. Diese wird zu der Fehleranzahl nach der Korrektur der zweiten Abgabe addiert. Ist nach der zweiten Abgabe die Analyse nicht vollständig gelöst, hat dies keine weiteren Folgen. Tabelle 2 gibt Aufschluss über die entsprechende Fehler-Punkte Korrelation.

Tabelle 2: Punktetabelle

Fehler	**Alkali, Erdalkali, $(NH_4)_2S$, H_2S, Gesamt**	**Einzelanalysen**
0	20	12
1	17	8
2	14	4
3	11	
4	8	
5	5	
6	2	
≥7	0	

Die fünf Mischanalysen enthalten jeweils zwischen vier und acht Ionen bzw. Elemente oder Metalle. Sie werden nach Typ in 1. Alkali-, 2. Erdalkali-, 3. $(NH_4)_2S$-, 4. H_2S- und 5. Gesamt-Mischanalysen unterteilt (siehe Tabelle 3). Für die Abgabe jeder Mischanalyse ist der Abschluss von drei Einzelanalysen verpflichtend. Beachten Sie, dass es innerhalb der Einzelanalysen auch Doppelsalze geben kann, z.B. $Na(NH_4)H(PO_4)$.

Tabelle 3: Zusammensetzung der Analysen

Analysentyp	**Mögliche Kationen**	**Mögliche Anionen**	**Zusätzlich in den Einzelanalysen**
Alkali	NH_4^+, Li^+, Na^+, K^+	F^-, Cl^-, Br^-, I^-, PO_4^{3-} , NO_3^-, SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, S^{2-}, SiO_x^{y-}	OH^-, O^{2-}, SiF_6^{2-}
Alkali-Erdalkali	NH_4^+, Li^+, Na^+, K^+, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}	F^-, Cl^-, Br^-, I^-, PO_4^{3-} , NO_3^-, SO_4^{2-}, CO_3^2, S^{2-}, SiO_x^{y-}	OH^-, O^{2-}, SiF_6^{2-}
$(NH_4)_2S$	Fe, Co, Ni, Mn, Cr, Al, Zn	Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, CO_3^{2-}	Mo, W, NH_4^+, Na^+, K^+, F^-, Br^-, I^-, PO_4^{3-}, S^{2-}, OH^-, O^{2-}, SiO_3^{2-}
H_2S	Ag, Hg, Pb, Bi, Cu, Sb, Sn, Cd	Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, CO_3^{2-}	Na^+, K^+, NH_4^+, F, Br^-, I^-, PO_4^{3-}, S^{2-}, OH^-, O^{2-}, SiO_3^{2-}
Gesamt	alle o.g. Kationen	Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, CO_3^{2-}	alle o.g. Ionen

Die Bearbeitung der Analysen ist an keine Reihenfolge gebunden, jedoch benötigt etwa eine Gesamtanalyse die Erfahrungen aus den vorangegangenen Mischanalysen.

Dazu jetzt folgendes Beispiel: Die erste Abgabe der Alkalianalysen ergebe 4 Fehler (+2/-2), die zweite Abgabe nur noch 1 Fehler, somit zusammen 5 Fehler. Es ergeben sich mit gesamt 5 Fehlern für einen zweiten Analysentyp 5 Punkte (siehe Tabelle 2). Die erreichten Punkte aus allen abgeschlossenen Analysen werden am Ende addiert.

Abgabe der Analysenergebnisse

Das elektronische Auswertungssystem des AC-1 Praktikums ist auf der folgenden Internetseite zu finden.

http://acprak.cup.uni-muenchen.de/

Für den Login benötigen Sie Ihre CIP Kennung und Ihr persönliches Passwort. Informationen zum **CIP-Service** und den Kennungen erhalten Sie auf der Seite:

https://www.cup.uni-muenchen.de/de/fakultaet/zentrale-bereiche/edv-service/

Das elektronische Auswertungssystem ermöglicht eine Korrektur in Echtzeit. Die Eingabe der Analysen sollte auf den im Praktikum bereitgestellten Rechner im Beisein eines Assistenten erfolgen. Dieser kann eventuelle Fragen beantworten und Formfehler ausschließen. Nach dem Login können Sie unter Analysen ihre Ergebnisse eintragen.

Die Abgabe der nummerierten Einzelanalysen erfolgt streng durch Selektion bzw. Eingabe der entsprechenden Summenformel aus dem Auswahlmenü. Kristallwasser wird dabei nicht berücksichtigt und darf damit auch nicht mit abgegeben werden. Es können keine weiteren Salze oder Metalle als im Auswahlmenü angegeben in Ihrer Analyse enthalten sein. Die Abgabe der Mischanalysen ist erst nach erfolgreicher Abgabe aller Einzelanalysen einer Gruppe möglich und erfolgt getrennt nach Kationen und Anionen (ohne Angabe der Ladungen). Enthaltene Oxid- und Hydroxidionen als auch Kristallwasser werden bei den Mischanalysen nicht berücksichtigt. Metallionen werden in den Mischanalysen ohne Berücksichtigung ihrer Oxidationszahl (z.B. Fe^{2+}/Fe^{3+}) nur mit dem Elementsymbol (z.B. Fe) ohne Ladungen eingetragen. Bitte beachten Sie, dass Silikate bzw. SiO_2 in den Mischanalysen nur mit dem Element **Si** bei den Anionen eingetragen werden müssen!

Bitte vergewissern Sie sich vor der endgültigen Bestätigung Ihrer Abgabe, ob Ihre Eingaben, vor allem auch die Reihenfolge der Einzelanalysen (!) innerhalb einer Gruppe, korrekt sind. Eine nachträgliche Korrektur Ihrer Eingaben ist nicht möglich.

III.b Note Theoretischer Teil

Die Note des theoretischen Praktikumsteiles NT ergibt sich aus zwei Kolloquien (je 30-45 min) bei den Assistenten während der Praktikumszeiten.

Das erste Kolloquium findet bei einem der Assistenten des eigenen Saales statt, das zweite Kolloquium bei einem Assistenten im alphabetisch folgenden Saal. Die Anmeldung und Terminplanung übernimmt dabei jeder Praktikant selbst. Das erste Kolloquium erstreckt sich über erworbenes Wissen des ersten Semesters und den Stoff bis einschließlich Erdalkali-Analyse, das zweite über den gesamten Stoff des begleitenden Seminars einschließlich aller Trennungsgänge (Gesamtanalyse). Das Kolloquium darf bei ungenügender Leistung einmal bei einem Assistenten des gleichen Saales wiederholt werden; bei erneutem Nichtbestehen ist eine Wiederholung bei Dr. Jörg Stierstorfer notwendig. Wird auch dieses Kolloquium nicht bestanden, erfolgt der Ausschluss aus dem Praktikumsbetrieb.

III.c Note Abschluss-Kolloquium

Das Praktikum wird durch ein Abschluss-Kolloquium (Inhalte: Vorlesungen, Seminare, Praktika des 1. und 2. Semesters) nach erfolgreicher Beendigung praktischen Teil bei einem zugelosten Dozenten der Anorganischen Chemie abgeschlossen. Die Einteilung hierzu wird durch Aushang (Nähe Raum D1.065) am letzten Praktikumstages des zweiten Kurses bekannt gegeben. Die Termine setzen die Praktikanten in Absprache mit den Dozenten selbst fest **(Prüfung bis spät. 30. September des Semesters).** Ein schriftlicher Ausdruck der Praktikumsleistungen ist beim Abschluss-Kolloquium mitzuführen und dem Prüfer vorzuzeigen. Die Note des Abschluss-Kolloquiums (AQ) zählt zu 1/3 in die Modulnote und gilt gleichzeitig als Leistungskontrolle des praktikumbegleitenden Seminars. Bei Nicht-Anmeldung trotz bestandenen praktischen Teils gilt das Praktikum als nicht bestanden und muss komplett wiederholt werden. Das Abschlusskolloquium darf, im Fall des Nichtbestehens, maximal einmal bei einem anderen Dozenten wiederholt werden. Diese Einteilung erfolgt durch den Praktikumsleiter. Die Wiederholung muss ebenfalls bis Ende September abgeschlossen sein.

IV. Diverses

Die Anwesenheit während der **Öffnungszeiten** des Saales ist Pflicht. Nur in begründeten Fällen kann nach Absprache mit einem Assistenten ferngeblieben werden. Auf keinen Fall wird dadurch die Praktikumszeit verlängert. Im Krankheitsfall informieren Sie bitte Ihren Assistenten. Die Saalöffnungszeiten finden Sie unter

https://www.cup.lmu.de/ac/stierstorfer/site/assets/files/1014/ac1_kalender_2022.pdf

Nach Beendigung aller Analysen oder bestandenem praktischen Teil kann dem Praktikum nach Rücksprache mit den Assistenten ferngeblieben werden. Eine Teilnahme am Saalputz und der Platzabgabe ist obligatorisch.

Erfolgreiches analytisches Arbeiten im Labor erfordert **Sauberkeit, Ordnung und Konzentration.** Eine gute Vorbereitung, sowie das Führen Ihres Laborjournals, auch während des Prüfungsteils, wird dringend empfohlen.

Für eine sichere Interpretation der Experimente, ist die Durchführung von Blind- und Vergleichsproben für alle erstmals verwendeten Fällungs- oder Farbreaktionen unumgänglich. Die Kontamination der aufstehenden Vorratsgefäße und deren Dosierpipetten ist unbedingt zu vermeiden! Die Mitnahme von Chemikalien und Analysensubstanzen aus den Laboren ist ausdrücklich verboten.

Der Abschluss einer Laborversicherung ist nicht zwingend erforderlich, kann aber sinnvoll sein.

Alle Studierenden, Assistenten als auch Dozenten der Fakultät für Chemie und Pharmazie sollen den „Code of Conduct“ verinnerlichen und befolgen.

Grobe Verstöße gegen die o. g. Prinzipien können eine Strafanalyse, Punktabzug oder ggf. den Ausschluss vom Praktikum nach sich ziehen!

Sicherheitsvorkehrungen

Die folgenden Sicherheitshinweise sind verpflichtend einzuhalten!

- Im Labor ist stets eine Schutzbrille und ein Laborkittel zu tragen.
- Bevor ein Versuch begonnen wird, hat sich jede/r Student/in sorgfältig über die physikalischen Eigenschaften, die Giftigkeit und die gefährlichen Reaktionseigenschaften der entsprechenden Chemikalien zu informieren! Dies kann am Einfachsten durch den Aufruf der Betriebsanweisungen mit Hilfe der DAMARIS Datenbank erfolgen.

  http://www.gefahrstoffkataster.verwaltung.uni-muenchen.de

  Benutzername: ag-AC Passwort: cheiz1

- Die GHS-Piktogramme (GHS = *Globally Harmonized System of Classification) als auch noch die alten* EU-Gefahrensymbole (orangene Kästen) und deren Kennbuchstaben (E, F+, F, O, T+, T, C, Xn, Xi, N) sollen verinnerlicht werden. Zusätzlich soll das System der H- und P-Sätze (GHS) verstanden und angewendet werden. Die Art der Gefahr bestimmter Stoffe wird mit so genannten H-Sätzen (**H**azard-Sätze) genauer bezeichnet. Wie sich Gefahren vermeiden lassen und wie im Unglücksfall vorzugehen ist, zeigen die Sicherheitshinweise (P-Sätze, ***p****recautionary*). Diese Ratschläge sind unbedingt zu befolgen. Die im Skript angegebenen Piktogramme dienen lediglich der ersten Warnung und ersetzen keine Sicherheitsdatenblätter bzw. Betriebsanweisungen.

Gefahrenbezeichnung	**GHS-Piktogramm**	**EU Gefahrensymbol**	**Kennbuchstabe**
Explosionsgefährlich			E
Hochentzündlich			F+
Leichtentzündlich			F
Brandfördernd			O
Ätzend			C
Sehr Giftig			T+
Giftig			T
Reizend			Xi
Gesundheitsschädlich			Xn
Umweltgefährlich			N

- Beim Arbeiten mit hautreizenden Stoffen (starke Säuren, Basen, kanzerogene Stoffe, über die Haut aufnehmbare Chemikalien) sind Schutzhandschuhe zu tragen.
- Chemikalienlösungen dürfen nicht mit dem Mund, sondern ausschließlich mit einer Pipettierhilfe (z.B. Peleusball) pipettiert werden. Auch der früher übliche Geschmackstest ist untersagt.
- Im qualitativen Praktikum ist es unbedingt zu vermeiden die Labor-Chemikalien zu verunreinigen. Auf sauberes Werkzeug (Spatel, Pipetten etc.) ist ständig zu achten.
- Hähne, Schalter oder Türklinken dürfen nicht mit Handschuhen angefasst werden.
- Bei jeder Handhabung von Glas und Glasapparaturen, besonders beim Einführen von Glasröhren in Gummischläuche o.ä., ist vor allem für den Schutz der Hände zu sorgen (Lederhandschuhe verwenden).
- Alle Versuche sind jeweils mit der kleinstmöglichen Menge durchzuführen.
- Versuche mit giftigen und/oder flüchtigen Stoffen bzw. organischen Lösemitteln dürfen nur in den Abzügen durchgeführt werden. Das Erhitzen von sämtlichen Gefahrstoffen darf ausschließlich im Abzug erfolgen. Abzugsstörungen sind unverzüglich dem Assistenten mitzuteilen. Die Öffnung von Reagenzgläsern sollte grundsätzlich nicht auf sich selbst bzw. andere Personen gerichtet sein.
- Es nicht gestattet, im Labor Essen und Trinken aufzubewahren bzw. zu konsumieren.
- Die Benutzung von Mobiltelefonen im Labor ist untersagt.
- Die Notausstiege müssen freigehalten werden.
- Versuche, die nicht in den Rahmen des Praktikums fallen, dürfen nur mit spezieller Bewilligung des/der verantwortlichen Assistenten/in ausgeführt werden.
- Nichtpraktikumsteilnehmern ist der Aufenthalt in den Praktikumsräumen nicht gestattet.
- Generell dürfen keine Gefahrstoffe in den Ausguss gegossen werden. Sie müssen im bereitgestellten Kanister gesammelt werden. Die Aufkleber auf den Kanistern geben Aufschluss über die Sortierung. Die Ausgüsse der Labors sind an die zentrale Neutralisationsanlage angeschlossen. Sie können deshalb neutralisierte Lösungen mit umweltverträglichen Metallen, verdünnte Säuren und Laugen (bis ca. 1M) aufnehmen, wobei mit genügend Wasser nachgespült werden muss.
- Alle Quecksilber und Arsenabfälle sind separat zu trennen und zu entsorgen.
- Bei Benutzung des Saalvakuums muss eine Woulff'sche Flasche zwischengeschalten werden.
- Glasabfälle dürfen nur in die im Labor stehende Feststofftonne und niemals in die Abfallkörbe am Laborplatz geworfen werden (Verletzungsgefahr für das Putzpersonal).
- Unfälle sind unverzüglich dem Praktikumsassistenten, im Anschluss dem Praktikumsleiter zu melden. Auch kleinere Unfälle (z.B. Pflaster aus dem Erste Hilfe Kasten) müssen im elektronischen Verbandsbuch dokumentiert werden:

https://cicum200.cup.uni-muenchen.de/intranet/verbandbuch/

Inhaltsverzeichnis Übungsversuche und Nachweise

1. Übungsversuche zu Anionen-Nachweise ... 13

1.1 Chlorid, Bromid, Iodid ... 13

1.2 Fluorid/Silikat ... 14

1.3 Carbonat ... 14

1.4 Nitrat ... 15

1.4.1 Nachweis durch Lunge Reagenz ... 15

1.4.2 Nachweis durch Ringprobe ... 15

1.4.3 Nachweis durch Erhitzen mit konz. H_2SO_4 ... 16

1.5 Phosphat ... 16

1.6 Sulfat ... 17

1.7 Sulfid ... 17

1.8 Thiosulfat ... 17

1.9. Chlorat und Perchlorat ... 18

1.10 Borate ... 18

1.11 Sodaauszug ... 19

2. Vorproben ... 19

2.1. Phosphorsalz- und Boraxperle ... 19

2.2. Flammenfärbungen ... 20

2.3. Aufschlüsse ... 21

2.3.1. Oxidationsschmelze ... 21

2.3.2. Alkalischer Aufschluss ("Soda-Pottasche-Aufschluss") ... 21

2.3.3. Saurer Aufschluss ... 22

2.4 Leuchtprobe ... 22

3. Kationen-Nachweise ... 23

3.1 Ammonium (NH_4^+) ... 23

3.2 Erdalkalimetalle ... 23

3.2.1. Magnesium ... 23

3.2.2. $(NH_4)_2CO_3$ Gruppe (Calcium, Strontium, Barium) ... 24

3.3 $(NH_4)_2S$/Urotropin-Gruppe (Eisen, Aluminium, Chrom, Cobalt, Nickel, Zink & Mangan) ... 25

3.4 Kupfer-Gruppe (Silber, Quecksilber, Blei, Bismut, Kupfer und Cadmium) ... 26

3.5 Marsh'sche Probe (Arsen/Antimon) ... 28

3.6 Sonstige Nachweise (Molybdän, Wolfram, Titan, Vanadium) ... 29

3.6.1. Molybdän ... 29

3.6.2 Wolfram ... 29

1. Übungsversuche zu Anionen-Nachweise

1.1 Chlorid, Bromid, Iodid

Versuchsdurchführung

a) Je eine gehäufte Spatelspitze NaCl, KBr, KI und eine Mischung dieser drei Salze werden in je einem Reagenzglas mit einigen Tropfen konz. H_2SO_4 versetzt und vorsichtig im Abzug erwärmt. Beobachten Sie die Gasentwicklung und halten Sie ein angefeuchtetes p*H*-Papier an die Öffnung des Reagenzglases. Entstehendes HCl kann mit einer offenen Flasche konz. Ammoniaks als NH_4Cl Nebel nachgewiesen werden. Falls keine, oder nur eine unvollständige Reaktion stattfindet, können wenige Tropfen 30% H_2O_2 zugegeben werden. Demonstrieren Sie im Reagenzglas mit KI nach vollständiger Reaktion die Sublimierbarkeit von festem Iod mit Hilfe eines Bunsenbrenners.

b) Fünf verdünnte Lösungen (ca. 2 mL) von KCl, KBr, KI, $(NH_4)_2HPO_4$ und eine Mischung der Halogenidsalze werden mit einigen Tropfen Silbernitratlösung versetzt. Anschließend wird mit wenig verdünnter HNO_3 angesäuert. Von den verbleibenden Niederschlägen wird abdekantiert. Es wird versucht die Feststoffe mit verdünntem Ammoniak, anschließend ggf. mit konzentriertem Ammoniak zu lösen. Die erhaltenen Lösungen werden erneut mit HNO_3 angesäuert und letztlich eine Zinkgranalie hinzugefügt.

c) Drei verdünnte Lösungen von KBr, KI und eine Mischung dieser werden mit verd. H_2SO_4 angesäuert und mit Amylalkohol überschichtet. Beide Lösungen werden tropfenweise bis zu einem starken Überschuss mit **frischem** Chlorwasser versetzt, zwischendurch wird das Gemisch mit Hilfe eines Stopfens verschlossen und gründlich vermischt.

d) KI wird mit verd. HCl versetzt und etwas MnO_2 hinzugegeben. Beobachten Sie die Gasentwicklung und die Farbe der Lösung.

Gefahren

HNO_3: $AgNO_3$: NH_3: Cl_2:

NaI: $CHCl_3$: MnO_2: H_2O_2: H_2SO_4:

Aufgaben

a) Formulieren Sie die Reaktionen der Natriumsalze mit konz. H_2SO_4.

b) Welche Konzentration hat konzentrierte Schwefelsäure und welchen Siedepunkt besitzt diese?

c) Wie ist das Vorgehen bei einem Unfall mit konzentrierter Schwefelsäure?

d) Warum wird der Test auf Halogenide mit Silbernitrat stets in salpetersaurer Lösung durchgeführt?

e) Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen (i) der Fällungsreaktionen mit Silbernitrat, (ii) der Zugabe von Ammoniak zu AgCl, (iii) der erneuten Zugabe von HNO_3 zu dieser Lösung, (iv) der Zugabe von Zink zu einer sauren wässrigen Suspension von AgCl.

f) Berechnen Sie die Konzentration von 2N und 6N Ammoniaklösung und die Molarität von 25% Ammoniaklösung. Außerdem ist die Konzentration von 1M und 6M Salpetersäure zu berechnen.

g) Formulieren Sie die Gleichungen für die Reaktionen von Br^- und I^- mit Chlorwasser (stöchiometrisch und im Überschuss) und geben Sie die Farben der Produkte an.

h) Formulieren Sie die Reaktion von HCl mit Braunstein.

i) Zeichnen Sie eine Formel für Amylalkohol.

j) Warum lösen sich Halogene besser in Chloroform als in Wasser?

k) Wie hoch sind die Dichten von Wasser, Ethanol, Amylalkohol, Ether und Dichlormethan und Chloroform?

l) Zeichnen Sie eine Elementarzelle der NaCl-Struktur.

1.2 Fluorid/Silikat

Versuchsdurchführung

a) *Nachweis für Fluorid (F^-) durch die sog. Wanzen-, Kriech- oder Ätzprobe*: Eine Spatelspitze NaF wird vorsichtig in einem neuen, trockenen Reagenzglas mit ca. 10 Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt. Nach Beendigung einer eventuell auftretenden Gasentwicklung wird im Abzug sehr vorsichtig über der Bunsenbrennerflamme erwärmt und die Mischung einige Zeit im Abzug belassen. Die Oberfläche des Glases wird infolge der Ätzung durch die Flusssäure so verändert, dass sie von der Schwefelsäure nicht mehr benetzt wird.

b) *Fluoridnachweis bzw. Silikatnachweis durch die Bleitiegelprobe:* Ein Spatel CaF_2 wird in einen trockenen Bleitiegel gegeben. Man setzt etwa 2 Spatel Siliziumdioxid (Quarz) zu und tropft vorsichtig so viel konz. Schwefelsäure zu, dass das Gemisch gerade angedickt ist (ca. 5 Tropfen), da sich HF in H_2SO_4 löst. Nun wird der Bleitiegel mit dem Deckel verschlossen und das Loch im Deckel mit einem feuchten, schwarzen Filterpapier bedeckt. Der Tiegel wird auf dem Wasserbad ca. 10–20 min erhitzt. Das Papier muss immer mit deionisiertem Wasser feucht gehalten werden. Es scheidet sich am Filterpapier ein weißer Kieselsäure-Niederschlag ab. Dieser Nachweis für Fluorid ist gleichzeitig auch der wohl nützlichste Silikat-Nachweis.

c) Wiederholen Sie den Versuch ohne Zugabe von Siliziumdioxid. HF kann mit Hilfe eines aufgelegten Objektträgers als angeätzte Trübung des Glases nachgewiesen werden.

d) Fluoridnachweis durch Maskieren von Eisenthiocyanat. Man versetzt ca. 0,5 mL $FeCl_3$ Lösung mit ca. 0,5 mL KSCN Lösung und 1 mL 6N HCl und verdünnt, bis die Lösung gut durchsichtig ist. Einige Tropfen dieser Lösung werden auf die Ursubstanz (hier: CaF_2) gegeben. Eine Entfärbung zeigt F^- an.

Gefahren NaF: H_2SO_4: HF: CaF_2: Pb: $FeCl_3 \cdot 6H_2O$:

KSCN: HCl (aq.):

Aufgaben

a) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung der Reaktionen von NaF mit Schwefelsäure sowie Fluorwasserstoff mit Glas.

b) Wie hoch ist die letale Dosis von NaF und warum ist Flusssäure so toxisch?

c) Warum verwendet man zur elektrolytischen Herstellung von elementarem Fluor eine Mischung aus HF·KF?

d) Was wird als Flusssäure bezeichnet und was würde bei Ihrer Elektrolyse entstehen?

e) Vergleichen und begründen Sie die Säurestärke der wässrigen Lösungen von HF, HCl, HBr und HI.

f) Formulieren Sie die in der Bleitiegelprobe ablaufenden Reaktionsgleichungen.

g) Warum wird der Bleitiegel auf dem Wasserbad und nicht über dem Bunsenbrenner erhitzt?

h) Wie lautet der Trivialname von CaF_2? Zeichnen Sie die Elementarzelle.

1.3 Carbonat

Versuchsdurchführung

a) Ein Spatel Natriumcarbonat wird im Reagenzglas mit ca. 1 mL verdünnter Salzsäure versetzt. Das entstehende CO_2 wird sofort mit einem aufgesetzten Gärröhrchen, in welches man frische, klare Bariumhydroxid-Lösung füllt, nachgewiesen. Für einen positiven Nachweis muss unter Umständen über dem Bunsenbrenner erwärmt werden (vergl. Dichte CO_2 und Stickstoff).

b) Zur qualitativen Analyse wird für kleinere Mengen mitunter das CO_2 Nachweisgerät verwendet. Machen Sie sich mit der Verwendung vertraut und wiederholen Sie den Versuch a).

Gefahren Na_2CO_3: HCl (aq.): $Ba(OH)_2$:

Aufgaben:

a) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung der Reaktionen von Natriumcarbonat mit Salzsäure, als auch der Reaktion von Kohlenstoffdioxid mit Barytwasser.
b) Skizzieren Sie den Kalkkreislauf. Wofür wird dieser technisch hauptsächlich verwendet?
c) Wie unterscheiden sich Calcit und Dolomit?
d) Zeichnen Sie eine Strukturformel von Diethylcarbonat und Ethylencarbonat. In welcher modernen Technologie werden diese teilweise als Mischung verwendet?

1.4 Nitrat

1.4.1 Nachweis durch Lunge Reagenz

Versuchsdurchführung

Auf einer Tüpfelplatte vereinigt man zweimal je 1–2 Tropfen der frisch hergestellten Reagenzien Lunge 1 und Lunge 2. Zu einer Mischung wird ein Tropfen Natriumnitrit-Lösung gegeben, zur anderen ein Tropfen Natriumnitratlösung. Anschließend fügt man Zweiterer eine sehr kleine Spatelspitze Zn-Pulver hinzu.

Gefahren: 1-Naphthylamin: Sulfanilsäure: CH_3COOH: Zn:

$NaNO_3$: $NaNO_2$:

Aufgaben

a) Aus was bestehen die Lösungen Lunge 1 und Lunge 2?
b) Formulieren Sie alle Reaktionsgleichungen des Lunge-Nachweises.
c) Zeichnen Sie sinnvolle Valenzstrichformeln für das Nitrit und das Nitrat Anion.
d) Wie wird Salpetersäure großtechnisch hergestellt?
e) Was ist Pökelsalz und wofür wird es verwendet?

1.4.2 Nachweis durch Ringprobe

Versuchsdurchführung

Etwa 5 mL einer frisch zubereiteten gesättigten Lösung von $FeSO_4$ werden in einem Reagenzglas mit einigen Tropfen $NaNO_3$-Lösung vermischt. Die erhaltene Lösung wird mit ca. 2–3 mL konzentrierter Schwefelsäure vorsichtig unterschichtet, indem man diese langsam an der Reagenzglasinnenwand herunter laufen lässt. Es bildet sich an der Phasengrenze ein brauner Ring.

Gefahren $FeSO_4$: H_2SO_4: $NaNO_3$:

Aufgaben

a) Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen der Ringprobe.
b) Wie nennt sich der gebildete Komplex?

1.4.3 Nachweis durch Erhitzen mit konz. H_2SO_4

Versuchsdurchführung:

Die Ursubstanz (hier: $NaNO_3$) wird mit 1 mL konzentrierter H_2SO_4 erhitzt. Braune Dämpfe zeigen Nitrat an. (Achtung: Bromide bilden mit konzentrierter Schwefelsäure ebenfalls braune Dämpfe)

Gefahren $NaNO_3$: H_2SO_4:

Aufgaben

a) Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen der Reaktion mit konz. H_2SO_4.

b) Wie und auf welche Weise sind nitrose Gase giftig?

c) Was sind SCR-Katalysatoren und wofür werden diese verwendet?

1.5 Phosphat

Versuchsdurchführung

a) Nachweis als Ammoniumdodekamolybdatophosphat: Eine Spatelspitze $(NH_4)_2HPO_4$ wird mit ca. 2 mL halbkonz. Salpetersäure stark angesäuert. Die klare Lösung wird mit 1 mL Ammoniummolybdatlösung. (0,5 g festes Ammoniummolybdat auf 10 mL Wasser) versetzt und einige Minuten auf ca. 80°C erwärmt. Die Ammoniummolybdatlösung. darf weder einen Niederschlag noch eine milchige Trübung aufweisen. Bei Anwesenheit von Phosphat entsteht langsam ein gelber, kristalliner Niederschlag.

b) Nachweis als Zirconiumphosphat: Ca. 2 mL NaH_2PO_4-Lösung werden mit 5 Tropfen konz. Salzsäure stark angesäuert und tropfenweise mit Zirconylchloridlösung versetzt. Falls sich kein Niederschlag bildet, sollte das Gemisch langsam erhitzt werden.

c) Nachweis durch Maskieren von Eisenthiocyanat. Man versetzt 0,5 mL $FeCl_3$ Lösung mit 0,5 mL KSCN Lösung und 1 mL 6N HCl und verdünnt, bis die Lösung gut durchsichtig ist. Einige Tropfen dieser Lösung werden von der Ursubstanz (hier: NaH_2PO_4) entfärbt. (Achtung: F^- und CO_3^{2-} stören die Reaktion.)

Gefahren HNO_3: Ammoniummolybdat-Lsg.: Zirconylchlorid:

$FeCl_3 \cdot 6H_2O$: KSCN:

Aufgaben

a) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung der Reaktionen von Phosphat mit Ammoniummolybdat und Zirconylchlorid.

b) Was ist Hydroxylapatit und wo kommt dieser vor? Vergleichen Sie die physikalischen Eigenschaften mit Fluorapatit.

c) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung der Herstellung von weißem Phosphor. Wie wird dieser gelagert?

d) Zeichnen sie eine sinnvolle Lewisstruktur von weißem Phosphor und erklären Sie daran dessen Reaktivität.

1.6 Sulfat

Versuchsdurchführung

Sulfat lässt sich am besten durch Fällung als Bariumsulfat im leicht salzsauren Milieu nachweisen. Auch eine Unterscheidung der Erdalkali-Kationen ist durch die unterschiedliche Löslichkeit der MSO_4 Salze möglich.

a) Je ein Tropfen $KAl(SO_4)_2$- und $CaCl_2$-Lösung werden auf einem Objektträger vereinigt und die gebildeten Kristalle nach ca. 10 min unter dem Mikroskop betrachtet.
b) Eine mit HCl angesäuerte gesättigte Lösung von Calciumsulfat wird mit einigen Tropfen konzentrierter $SrCl_2$ Lösung versetzt.
c) Eine mit HCl angesäuerte Lösung von $CrK(SO_4)_2 \cdot 12\ H_2O$ wird mit einigen Tropfen $Ba(NO_3)_2$ versetzt.

Gefahren $SrCl_2$: $CaCl_2$: $BaCl_2$: $Ba(NO_3)_2$:

Aufgaben

a) Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen der Bildung der Erdalkalisulfate.
b) Welchen Trivialnamen hat $CaSO_4$ und wie wird es abhängig vom Kristallwassergehalt verwendet. Diskutieren Sie in diesem Zusammenhang die Kristallform aus Versuch a).

1.7 Sulfid

Versuchsdurchführung

a) In einem Reagenzglas werden eine gehäufte Spatelspitze Eisenpulver mit 2 Spatelspitzen Schwefel innig vermischt. Das Gemisch wird durch Anwärmen des Reagenzglasess mit dem Bunsenbrenner im Abzug vorsichtig zur Reaktion gebracht. Nach dem Abkühlen werden wenige Tropfen verdünnte Salzsäure hinzugegeben. Das entstehende Gas (Giftig!) wird im Abzug (!) an der Öffnung des Reagenzglases mit feuchtem Bleiacetat-Papier nachgewiesen.
b) Im Abzug wird auf einem Urglas die Ursubstanz (hier 1 Tropfen $(NH4)_2S_x$ gelb) mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Das entstehende H_2S Gas wird mit feuchtem, sich schwarz färbenden Bleiacetatpapier und durch seinen charakteristischen Geruch nach faulen Eiern nachgewiesen. Achtung für manche Metallsulfide z.B. Sb_2S_3 wird konzentrierte HCl benötigt.

Gefahren H_2S: Zn-Pulver: $Pb(CH_3COO)_2$:

Aufgaben

a) Formulieren Sie die ablaufenden Reaktionsgleichungen.
b) Versuch a) würde mit Zinkpulver deutlich heftiger verlaufen während Kupfer nur sehr träge reagieren würde. Erklären Sie diesen Trend anhand von Standartreduktionspotentialen.
c) Erklären Sie den deutlich niedrigeren Siedepunkt von H_2S im Gegensatz zu Wasser.
d) Vergleichen Sie und begründen Sie die H–X–H Winkel von Wasser und Hydrogensulfid.
e) Zeichnen Sie die Elementarzelle der Zinkblendestruktur.

1.8 Thiosulfat

Versuchsdurchführung

Thiosulfat kann mit Hilfe der „Sonnenuntergangsreaktion“ nachgewiesen werden. In einem Reagenzglas werden dazu ca. 5 mL einer gekühlten Natriumthiosulfat-Lösung mit 2 mL

Silbernitratlösung versetzt. Die letztendliche Schwarzfärbung, welche mehrere Farben durchläuft wird beobachtet.

Gefahren $AgNO_3$:

Aufgaben

a) Formulieren Sie die ablaufenden Reaktionsgleichungen.
b) Wie kann man Natriumthiosulfat im Labor herstellen?
c) Zeichnen Sie eine sinnvolle Lewistruktur des Thiosulfat Anions.
d) Formulieren Sie die Redoxgleichungen bei der Iodometrie-Rücktitration mit Natriumthiosulfat.
e) Wie und warum wurde $Na_2S_2O_3$ früher in der Fotographie verwendet?

1.9. Chlorat und Perchlorat

Versuchsdurchführung

Chlorat und Perchlorat werden in den Mischanalysen auf Grund Ihrer starken Oxidationskraft und der damit verbundenen teilweise explosionsartigen Reaktion mit Reduktionsmitteln nicht mehr ausgegeben. a) *Der folgende Versuch darf nur im Beisein eines Assistenten durchgeführt werden:* Wenige (!) Körnchen Kaliumchlorat werden in einem Mörser mit einer kleinen Spatelspitze Schwefel verrieben. Der Versuch wird mit Kaliumperchlorat anstatt $KClO_3$ wiederholt.

b) *Der folgende Versuch darf nur im Beisein eines Assistenten durchgeführt werden:* Eine Spatelspitze Kaliumchlorat wird in einem Reagenzglas mit wenig konz. H_2SO_4 übergossen. Es bildet sich ein gelbes Gas. Eventuell muss leicht erwärmt werden. Falls bei der Erwärmung keine hörbare Zersetzung eintritt, kann das Gas mit einem Glimmspann gezündet werden.

c) Ca. 2 mL verdünnte Perchlorsäure wird mit ca. 2 mL konzentrierter Kaliumchloridlösung versetzt. Die Löslichkeit von $KClO_4$ in Wasser ist stark temperaturabhängig, daher muss eventuell gekühlt werden um den farblosen Niederschlag zu erhalten.

Gefahren $KClO_3$: $KClO_4$: H_2SO_4: Schwefel:

Cl_2: $HClO_4$:

$KClO_3$ bildet explosionsfähige Mischungen mit fast allen Reduktionsmitteln!

Aufgaben

a) Diskutieren Sie die unterschiedliche Reaktivität von Chlorat und Perchlorat mit Reduktionsmitteln.
b) Schreiben Sie die Disproportionierungsgleichung von $KClO_3$ in konz. H_2SO_4 und zeichnen Sie eine Lewis Struktur des entstehenden Gases.
c) Fast alle Perchlorate sind gut wasserlöslich. Nennen Sie zwei Beispiele für schlecht lösliche Metallperchlorate.
d) Wofür werden Perchlorate technisch hauptsächlich benötigt? Wofür wurde Chlorat früher hauptsächlich verwendet?

1.10 Borate

Versuchsdurchführung

Borate werden qualitativ durch die grüne Flammenfarbe des Abbrandes des Borsäuremethylesters nachgewiesen. Dazu wird ein gehäufter Spatel Borax (Natriumtetraborat Decahydrat) im Abzug in einer

Porzellanschale mit 2 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure und anschließend mit 10 mL Methanol versetzt. Der Abzug wird verdunkelt und das Methanol wird entzündet.

Gefahren MeOH: Borax: H_2SO_4:

Aufgaben

a) Formulieren Sie die Bildung von Borsäure durch Hydrolyse von Natriumborat.

b) Wozu wird im Versuch konzentrierte H_2SO_4 benötigt?

1.11 Sodaauszug

Versuchsdurchführung

Lesen Sie dazu auch die Versuchsbeschreibung im Lehrbuch Jander-Blasius – Anorganische Chemie 1 (S. 513 in 17. Auflage). Etwa 0.5 g der bereit gestellten unbekannten Probe, welche vier verschiedene Anionen enthält werden mit ca. 1.5–2.0 g sauberem Na_2CO_3 in ca. 50 mL Wasser aufgeschlämmt und für 10 min gekocht. Anschließend wird vom Rückstand abfiltriert und nach vorsichtigem Ansäuern auf mögliche Anionen getestet.

Gefahren Na_2CO_3:

Aufgaben

a) Welche vier Anionen enthält die ausgegebene Probe? Dokumentieren Sie Ihr Vorgehen.

b) Mit welcher modernen instrumentellen Analytik lassen sich Anionen nebeneinander trennen und nachweisen?

c) Wie funktioniert dabei die Trennung?

2. Vorproben

Jede qualitative Analyse beginnt gewöhnlich mit den Vorproben, die schon erste Hinweise auf die Zusammensetzung der Ursubstanz geben. Die wichtigsten Vorproben sind:

- Die Flammenfärbung
- Die Phosphorsalz- oder Boraxperle
- Das Verhalten der Ursubstanz gegenüber konzentrierten und verdünnten Säuren oder Laugen ("Löseversuche")
- Leuchtprobe

Die genannten Proben werden mit der homogenisierten Ursubstanz durchgeführt. Obwohl ein geschickter Analytiker aus den Vorproben schon sehr viele Schlüsse auf die Zusammensetzung einer Probe ziehen kann, sind Vorproben kein Ersatz für den spezifischen Nachweis der einzelnen Komponenten.

2.1. Phosphorsalz- und Boraxperle

Versuchsdurchführung

Ein ausgeglühtes Magnesiastäbchen wird heiß in wenig a) $NaNH_4HPO_4$ und b) Borax getaucht und daraus im Bunsenbrenner eine transparente Glaskugel geformt. Diese wird in einzelnen Versuchen etwas angefeuchtet und mit sehr wenig i) $Co(NO_3)_2 \cdot 6\ H_2O$, ii) $CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$, iii) $MnSO_4$ und

iv) $CrCl_3 \cdot 6\ H_2O$ in Berührung gebracht. Anschließend werden die Salze je in der Oxidationsflamme bzw. Reduktionsflamme **eingeschmolzen.**

Gefahren $Co(NO_3)_2$: $MnSO_4$: Borax: $CuSO_4$: $CrCl_3 \cdot 6\ H_2O$:

Aufgaben

a) Skizzieren Sie eine nichtleuchtende Bunsenbrennerflamme mit den ungefähren Temperaturbereichen.

b) Dokumentieren Sie die beobachteten Farben und eventuelle Schwierigkeiten.

	Oxidationsperle		**Reduktionsperle**	
Element	**Heiß**	**Kalt**	**Heiß**	**Kalt**
Co	Blau	Blau	Blau	Blau
Cu	Grüngelb	Blaugrün	Schwach grünl.	Lackrot
Cr	Smaragdgrün	Smaragdgrün	Smaragdgrün	Smaragdgrün
Fe	Gelb-gelbrot	Schwach gelbrot	Orange	Grün
Mn	Violett	Violett	Farblos	Farblos
Mo	Gelbbraun	Farblos-gelblich	Braun	Grün
Ni	Gelb	Rotbraun	Farblos	Farblos
W	Farblos-gelblich	Farblos	Grün	Blau

2.2. Flammenfärbungen

Versuchsdurchführung

a) Einige Körnchen der Chloride und Sulfate der Elemente Li, Na, K, Mg, Ca, Sr und Ba werden nacheinander mit einem ausgeglühten und (mit verd. HCl) angefeuchteten Magnesiastäbchen in die nichtleuchtende Flamme eines Bunsenbrenners eingeführt. Die Flammenfarbe wird sowohl mit dem bloßen Auge als auch mit Hilfe des Handspektrometers beobachtet.

b) Eine Mischung aus Kalium- und Natriumchlorid wird in die Flamme eingebracht und mit bloßem Auge als auch mit Hilfe des blauen Kobaltglases beobachtet.

c) Alle Salze, welche keine charakteristische Farbe gezeigt haben, werden nun 1:1 mit Mg-Pulver verrieben und die Flammenfarbe (nicht mit bloßem Auge in den Lichtblitz schauen) durch das Handspektrometer beobachtet.

Gefahren $SrCl_2$: $CaCl_2$: $BaCl_2$:

Aufgaben

a) Die von Natrium-Ionen verursachte Spektrallinie, welche im Spektroskop als intensive gelb-orange Bande zu sehen ist, ist in Wirklichkeit eine Doppellinie. Erklären Sie das Auftreten der Doppellinie an Hand geeigneter Quantenzahlen.

b) Skizzieren Sie schematisch den Aufbau eines Atomabsorptionsspektrometers? Dieses Gerät wird Ihnen in Kleingruppen demonstriert werden.

2.3. Aufschlüsse

Die Löslichkeit von Salzen gibt einen wichtigen Anhaltspunkt auf Ihre Zusammensetzung. Ein Teil der in der Analyse vorkommenden oder sich bildenden Verbindungen kann selbst in konz. Schwefelsäure oder Königswasser (konz. Salzsäure und konz. Salpetersäure im Verhältnis 3:1) schwerlöslich sein. Diese Substanzen müssen meistens gesondert aufgeschlossen werden. Im Speziellen wird die Oxidationsschmelze oft den Vorproben zugerechnet.

2.3.1. Oxidationsschmelze

Versuchsdurchführung

a) Eine gehäufte Spatelspitze Cr_2O_3 wird in einem Porzellantiegel mit der dreifachen Menge eines Gemisches aus Natriumhydrogencarbonat und Kaliumnitrat (etwa 1:1) vorsichtig verschmolzen, bis sich die gesamte Schmelze dunkelgelb färbt. Nach dem Abkühlen wird die Probe in wenig Wasser gelöst und filtriert bzw. zentrifugiert. Zum Nachweis der Chromverbindung säuert man die Lösung mit etwas 1M Salpetersäure an, überschichtet sie mit ca. 2–3 mL Amylalkohol und versetzt mit wenigen Tropfen 3% Wasserstoffperoxidlösung. Nach dem Schütteln zeigt eine Blaufärbung der Amylalkoholphase die Anwesenheit von Chromperoxid an.

b) Die Oxidationsschmelze kann auch für Manganverbindungen (löslich und unlöslich) als Nachweis verwendet werden. Die Schmelzreaktion wird mit $MnSO_4$ wiederholt. Eine Grünfärbung der Schmelze bzw. Rinne zeigt Manganat an. Die Schmelze wird auf einem Uhrglas in wenig Wasser gelöst und man lässt vom Rand her einen Tropfen Eisessig einfließen. Die Farbe springt nach violett.

Gefahren $NaNO_3$: H_2O_2: HNO_3: Amylalkohol:

Aufgaben

a) Schreiben Sie eine sinnvolle Reaktionsgleichung des oxidativen Aufschlusses von Cr_2O_3.

b) Zeichnen Sie eine Lewis Struktur von Chromperoxid. In welcher Oxidationsstufe liegt das Chrom vor?

c) Schreiben Sie die Reaktionsgleichung der Oxidation von Mn^{2+} zu Manganat.

d) Manganat disproportioniert in leicht saurer Lösung. Formulieren Sie die Gleichung.

2.3.2. Alkalischer Aufschluss ("Soda-Pottasche-Aufschluss")

Versuchsdurchführung

Ein Spatel der Ursubstanz (hier Bariumsulfat) wird mit der sechsfachen Menge eines 1:1 Gemisches aus wasserfreiem Kalium- und Natriumcarbonat (dazu K_2CO_3 und Na_2CO_3 gut vermösern!) in einem Porzellantiegel gut vermischt und vorsichtig auf der Bunsenbrennerflamme erhitzt bis ein klarer Schmelzfluß entsteht (ca. 5–10 min). Die erkaltete (!) Schmelze wird mit deionisiertem Wasser aufgeschlämmt und ausgelaugt (extrahiert), filtriert und die Lösung mit $BaCl_2$-Lösung auf Sulfat-Anionen geprüft. Dabei ansäuern, sonst fällt $BaCO_3$ aus! Der verbliebene Rückstand wird in verdünnter Salzsäure gelöst und das Barium mit Kaliumchromat-Lösung als Bariumchromat nachgewiesen.

Gefahren $BaCl_2$: K_2CrO_4:

Aufgaben

a) Warum kann man beim qualitativen Nachweis von SiO_2 und Al_2O_3 durch alkalischen Aufschluss keinen Porzellantiegel verwenden?
b) Warum wird eine Mischung aus K_2CO_3 und Na_2CO_3 verwendet? Skizzieren Sie dazu ein qualitatives Phasendiagramm einer K_2CO_3 / Na_2CO_3 Mischung.

2.3.3. Saurer Aufschluss

Versuchsdurchführung

Eine gehäufte Spatelspitze Fe_2O_3 wird mit der sechsfachen Menge an $KHSO_4$ verrieben und in einem Nickeltiegel geschmolzen. Nach ca. 5 min lässt man erkalten und löst in verdünnter H_2SO_4. Das Eisen(III) wird mit wenigen Tropfen Kaliumthiocyanatlösung nachgewiesen und anschließend mit Amylalkohol in die organische Phase extrahiert. Anschließend soll die Lösung durch Zugabe von wenig NaF (Giftschrank, Handschuhe) durch Maskierung der Eisenionen entfärbt werden.

Gefahren $KHSO_4$: NaF: H_2SO_4: KSCN: Amylalkohol:

Aufgaben

a) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung des sauren Aufschlusses von Fe_2O_3.
b) Wie lautet der Trivialname von Eisenthiocyanat und wofür wird es immer noch verwendet?
c) Zeichnen Sie sinnvolle Lewisstrukturen der Anionen: i) Thiocyanat, ii) Cyanid, iii) Cyanat, iv) Isocyanat, v) Fulminat.
d) Welche Komplexverbindung entsteht bei der Maskierung von Fe^{3+} mit Fluorid?

2.4 Leuchtprobe

Versuchsdurchführung:

Die Leuchtprobe ist ein für $Sn(II)Cl_2$ spezifischer Nachweis. Ein Spatel Zinnstein (SnO_2) wird in einem Porzellantiegel mit 10 mL halbkonzentrierter Salzsäure versetzt. Hierzu werden ca. 2 Zinkgranalien gegeben. In die salzsaure Sn-Lösung taucht man ein zur Hälfte mit kaltem Wasser gefülltes Reagenzglas und hält dieses anschließend in eine Bunsenbrennerflamme. Man beobachte die gut sichtbare blaue Fluoreszenz.

Gefahren HCl (aq.): $SnCl_2$:

Aufgaben

a) Formulieren Sie Reaktionsgleichung der Reaktion von SnO_2 und Zn in Salzsäure.
b) Welche Verbindung ist der Grund für die blaue Lumineszenz?
c) Was ist der Unterschied zwischen den Legierungen Bronze und Messing?

3. Kationen-Nachweise

3.1 Ammonium (NH_4^+)

Versuchsdurchführung

a) *Nachweis als Ammoniak:* Auf ein Uhrgläschen wird eine gehäufte Spatelspitze Ammoniumchlorid gebracht und im Abzug mit einigen Tropfen 1M Natronlauge befeuchtet. Es entsteht bei Anwesenheit von Ammoniumsalzen gasförmiger Ammoniak. Dieses wird i) vorsichtig an Hand des Geruchs nachgewiesen, ii) mit einem angefeuchteten p*H*-Papier.

b) *Nachweis mit „Neßlers Reagenz":* Eine Spatelspitze Ammoniumchlorid wird in sehr wenig Wasser gelöst und mit wenigen Tropfen Neßler Reagenz versetzt. Das Reagenz kann im Praktikum in Gruppen hergestellt werden. Dazu werden 300 mg $HgCl_2$ in 5 mL Wasser gelöst und mit einer Lösung aus 370 mg KI in 3 mL Wasser versetzt. Das rote HgI_2 wird abzentrifugiert, dreimal mit Wasser gewaschen um restliche Chloridionen zu lösen. Anschließend werden 250 mg KI in 2 mL Wasser hinzugefügt. Die erhaltene Lösung wird mit 1 g NaOH in 10 mL Wasser versetzt. Das erhaltene Reagenz wird von eventuellen Trübungen in eine saubere Flasche abdekantiert.

Gefahren NaOH: NH_3: $HgCl_2$:

Aufgaben

a) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung der Bildung des Neßler Reagenzes und des Niederschlags bei der Reaktion mit Ammoniak. Welche Farbe hat der Niederschlag?

b) Wie nennt man umgangssprachlich die folgende Verbindung $[Hg_2N]OH \cdot 2H_2O$?

c) Erklären Sie die Geometrie und Pseudogeometrie von Ammoniak an Hand des VSEPR Modells?

3.2 Erdalkalimetalle

3.2.1. Magnesium

Versuchsdurchführung

a) *Nachweis als Magnesiumammoniumphosphat:* Zu knapp 1 mL $MgCl_2$-Lösung gibt man eine kleine Spatelspitze festes NH_4Cl, welches sich völlig auflösen sollte und anschließend einige Tropfen einer konzentrierten Hydrogenphosphatlösung (Na_2HPO_4 benutzen). Sie wird einige Minuten im Wasserbad erwärmt, wobei das Magnesiumammoniumphosphat ausfällt. Ein Tropfen der Mischung wird auf einem Objektträger unter dem Mikroskop untersucht und mit der Aufnahme im Lehrbuch „Jander-Blasius" verglichen. Die p*H*-Einstellung ist für diesen Nachweis kritisch. In saurer Lösung liegen praktisch keine PO_4^{3-}-Ionen vor und in zu alkalischer Lösung geht die Konzentration an NH_4^+-Ionen stark zurück. Ist kein Niederschlag ausgefallen, so fügt man wenige Tropfen verd. Ammoniak hinzu und wartet ca. eine Minute, bevor man noch einmal NH_3 zugibt. Ist eine geringe Fällung aufgetreten, so wird sie unter dem Mikroskop betrachtet.

b) *Nachweis mit Chinalizarin-Lösung:* Man gibt zwei Tropfen $MgCl_2$-Lösung auf eine Tüpfelplatte und setzt ca. 8 Tropfen 1N Natronlauge zu. Es bildet sich eine meistens kaum sichtbare weißliche Trübung von Magnesiumhydroxid. Nun fügt man ca. 3 Tropfen Chinalizarinlösung zu. Bei Anwesenheit von Mg^{2+} bildet sich in der sonst violetten Lösung ein kornblumenblauer Niederschlag.

c) *Nachweis als Titangelb-Farblack:* Ein Tropfen Magnesiumchloridlösung wird auf einer Tüpfelplatte mit einem Tropfen verdünnter HCl und einem Tropfen Titangelblösung versetzt. Anschließend fügt man tropfenweise verdünnte NaOH-Lösung hinzu. Ein hellroter Lack zeigt Magnesium an.

Gefahren: Chinalizarin (1,2,5,8-Tetrahydroxyanthrachinon):

Aufgaben

a) Schreiben Sie eine Reaktionsgleichung zur Bildung von Magnesiumammoniumphoshat Hexahydrat.
b) Zeichnen Sie die Strukturformel des kornblumenblauen Farblackes. Lesen Sie zum Stichwort Farblacke die Erklärung im Lehrbuch „Jander Blasius“ (S. 128, 17. Auflage).

3.2.2. $(NH_4)_2CO_3$ Gruppe (Calcium, Strontium, Barium)

Versuchsdurchführung

a) Nachweis von Ca^{2+}, Sr^{2+} und Ba^{2+} nebeneinander. Die säurelösliche Ursubstanz, oder der Rückstand des Soda-Pottasche-Aufschlusses (hier je ca. 200 mg $CaCl_2$, $SrCl_2$ und $BaCl_2$) werden in halbkonzentrierter Essigsäure aufgelöst. Der p*H*-Wert wird kontrolliert und ggf. mit verdünnter NH_3-Lösung angepasst. Die Lösung sollte neutral, oder schwach sauer sein, aber keinesfalls basisch. Ein Teil der Lösung wird mit einem Überschuss K_2CrO_4 versetzt. Die Bildung eines gelben Niederschlages zeigt Ba^{2+} an. Der Niederschlag wird abzentrifugiert. Das Zentrifugat wird zur Kontrolle mit noch etwas K_2CrO_4 versetzt, wobei kein Niederschlag entstehen sollte, und dann mit 6N NaOH vereinigt. Weiterer gelber Niederschlag zeigt Sr^{2+} an, welcher wieder abzentrifugiert wird. Nach Zugabe von etwas K_2CrO_4 wird wenig verdünnte Schwefelsäure und Ammoniumoxalat-Lösung zugegeben. Ein weißer Niederschlag zeigt Ca^{2+} an.
b) Ba^{2+}, Sr^{2+} Nachweis mit Rhodizonat. Ein Teil der neutralen, oder schwach essigsauren Lösung aus Versuch a) wird mit Rhodizonat-Lösung versetzt, welche nur ca. drei Tage haltbar ist. Eine orangebraune Emulsion zeigt Sr^{2+} und/oder Ba^{2+} an. Nach Zugabe von 1N HCl entfärbt sich Sr^{2+}. Ba^{2+} erzeugt einen intensiv roten Niederschlag. Um Sr^{2+} neben Ba^{2+} nachzuweisen, kann dieses vorher mit K_2CrO_4 im neutralen gefällt werden.
c) Nachweis von Ca^{2+} neben Sr^{2+} und Ba^{2+}. Eine Lösung der Erdalkaliionen wird im ammoniakalischen oder schwach essigsauren mit einem Überschuss $(NH_4)_2SO_4$ gefällt. Im Anschluss wird Natriumoxalatlösung zugegeben. Ein weißer Niederschlag zeigt Ca^{2+} an.
d) Ein Tropfen einer Lösung, welche durch Auflösen von $CaCO_3$ in 2N Salzsäure hergestellt wurde, wird auf einem Objektträger mit einem Tropfen 1N H_2SO_4 behandelt. Man lässt langsam bei Raumtemperatur verdampfen (ca. 15 min) und betrachtet die Kristalle unter dem Mikroskop. Vergleichen Sie die Kristalle mit der im Lehrbuch „Jander Blasius“ abgebildeten Kristallaufnahme.
e) Auf einem weiteren Objektträger wird ein Tropfen ammoniakalische $SrCl_2$-Lösung mit einem Tropfen Kaliumchromat (nicht Dichromat!) vereinigt. Die sich bildenden Kristalle werden unter dem Mikroskop betrachtet. Anschließend wird ein weiterer Tropfen Kaliumchromat hinzugegeben und die Kristalle werden nach ca. 10 min erneut betrachtet.

Gefahren $SrCl_2$: $CaCl_2$: $BaCl_2$: $K_2Cr_2O_7$:

$HCl(aq.)/H_2SO_4(aq)$: NaOH: HCl: H_2SO_4:

Aufgaben

a) Erklären Sie an Hand einer Reaktionsgleichung warum Bariumchromat trotz Zugabe von Kaliumdichromatlösung ausfällt. Bestimmen Sie die Oxidationszahl in beiden Chromverbindungen.
b) Die Löslichkeit von Bariumsulfat ist $8{,}6 \cdot 10^{-6}$ mol/L und damit 70x kleiner als die von Strontiumsulfat. Wie groß sind die Löslichkeitsprodukte von $BaSO_4$ und $SrSO_4$?

c) Wofür wurde Bariumchlorid früher verwendet?
d) Nennen Sie zwei Anwendungen für Bariumsulfat.

3.3 $(NH_4)_2S$/Urotropin-Gruppe (Eisen, Aluminium, Chrom, Cobalt, Nickel, Zink & Mangan)

Versuchsdurchführung

Die Ihnen für diesen Versuch zur Verfügung gestellte Analyse enthält $FeCl_3$, $Al_2(SO_4)_3$, $CrCl_3$, $CoCl_2$, $NiCl_2$, $ZnCl_2$ und $MnCl_2$.

Entnehmen Sie diesem Gemisch ca. 2 g und lösen Sie es in 40 mL 1M Salzsäure. Unter Rühren fügt man $(NH_4)_2CO_3$ Lösung zu, bis der sich an der Eintropfstelle bildende Niederschlag gerade nicht mehr verschwindet (Farbumschlag!). Anschließend kocht man auf und tropft leicht HCl saure (p*H* 5-6) Urotropinlösung hinzu, und kocht für weitere 3–5 Minuten. Der Niederschlag*, welcher aus $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$ und $Cr(OH)_3$ besteht wird abzentrifugiert (Zentrifugat# nicht verwerfen) und mehrmals mit heißem Wasser gewaschen.

Der Niederschlag* wird dem alkalischen Sturz unterworfen (Zugabe einer 1:1 Mischung aus 30%iger KOH [Natrium stört nachfolgenden Al Nachweis durch Morin] und frischer 3% H_2O_2 Lösung). Man filtriert $Fe(OH)_3$ ab (gelbes Filtrat§ nicht verwerfen welches in verdünnter Salzsäure gelöst wird. Die eisenhaltige Lösung wird aufgeteilt. Anschließend weist man Eisen a) durch Zugabe von $K_4[Fe(CN)_6]$ als Berliner Blau und b) durch Zugabe von Kaliumthiocyanat-lösung nach.

Das vorher erhaltene gelbe Filtrat§ wird mit 6M Salzsäure auf ca. p*H* 8–9 (wichtig!) gebracht. Dabei bildet sich nach einiger Zeit erneut $Al(OH)_3$, welches abfiltriert und mit Wasser gewaschen wird. Das feste farblose $Al(OH)_3$ wird mit nur einem Tropfen (**stark** verdünnter) $Co(NO_3)_2$-Lösung auf einer Magnesiarinne geglüht und als „Thenards Blau“ nachgewiesen. Um ein Gefühl für diesen sehr sensitiven Nachweis zu entwickeln ist unbedingt notwendig eine Blindprobe mit z.B. festem Aluminiumchlorid zu machen. Zusätzlich soll Aluminium als fluoreszierender Morin-Komplex nachgewiesen werden. Wenig Aluminiumverbindung wird mit einem Tropfen Eisessig angesäuert und mit einem Morin-Lösung versetzt. Sie erhalten eine gelblich-grüne Verbindung, welche unter langwelligem UV-Licht stark fluoresziert.

Das von Aluminium getrennte gelbe Filtrat§ wird mit Essigsäure angesäuert und durch Zugabe von $BaCl_2$ als $BaCrO_4$ gefällt. Dieses wird abfiltriert mit verdünnter H_2SO_4 und 3% H_2O_2 behandelt und letztlich mit Ether ausgeschüttelt. Die Etherphase färbt sich blau.

Dem Zentrifugat# aus der Urotropin-Fällung wird etwas NH_3 zugegeben und in der Wärme mit frischer (farbloser) $(NH_4)_2S$-Lösung versetzt. Ni^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+} und Mn^{2+} fallen hierbei als Sulfide aus und werden abgetrennt. Die Vollständigkeit der Fällung kann mit Bleiacetat getestet werden.
Der Niederschlag wird mit Essigsäure (Verhältnis 1:1) bis zur sauren Reaktion behandelt, wobei sich das MnS löst. Dieses wird abgetrennt mit wenigen mL konzentrierter HNO_3 angesäuert und mit PbO_2 für einige Minuten gekocht. Nach anschließender Filtration erkennt man eine violette Färbung der Lösung.
Der Niederschlag der $(NH_4)_2S$-Fällung wird (nach Entfernung von MnS) mit 20 mL verd. HCl behandelt. Der Extrakt wird für 2 min aufgekocht, abgekühlt und mit roter Blutlaugensalz-Lösung versetzt. Es

bildet sich ein brauner Niederschlag. Als weiterer Zinknachweis wird unabhängig vom Trennungsgang eine Spatelspitze $ZnCl_2$ mit einem Tropfen stark verdünnter $Co(NO_3)_2$-Lösung auf einer Magnesiarinne geglüht. Es bildet sich ein grüner Belag.
Der restliche Niederschlag der $(NH_4)_2S$-Fällung (nach Entfernung von ZnS und MnS) wird mit konz. Essigsäure und einigen Tropfen 30% H_2O_2 versetzt. Die entstandene Lösung wird aufgeteilt. Ein Teil wird mit festem Ammoniumthiocyanat versetzt und anschließend mit einer Diethylether/Amylalkohol Mischung ausgeschüttelt. Eine Blaufärbung der organischen Phase zeigt Cobalt an.

Der andere Teil wird ammoniakalisch gemacht um eventuell vorhandenes H_2O_2 zu vertreiben. Die Lösung wird dann mit einigen Tropfen Diacetyldioximlösung und konz. NH_3 versetzt. Es entsteht ein himbeerroter Niederschlag.

Gefahren

$FeCl_3 \cdot 6H_2O$:
$Al_2(SO_4)_3$:
$CrCl_3$:
$CoCl_2 \cdot 6H_2O$:
$NiCl_2$:
$ZnCl_2$:
$MnCl_2$:
Urotropin-Lsg.:
H_2O_2-Lsg:
$(NH_4)_2S$-Lsg.:

Aufgaben

a) Was ist Urotropin? Zu welcher Verbindung zerfällt es in wässriger Lösung beim Erhitzen und warum wird dieses verwendet?
b) Schreiben Sie die Gleichung der Bildung von löslichem Berliner Blau aus Fe^{3+} und gelbem Blutlaugensalz. Was ist der Unterschied zu unlöslichem Berliner Blau?
c) Zu welchem Strukturtyp zählt „Thenards Blau“ und wie lautet die Synthesegleichung?
d) Zeichnen Sie eine Strukturformel für Morin (2′,3,4′,5,7-Pentahydroxyflavon) und erklären Sie die starke Bildungstendenz von Chelatkomplexen an Hand von entropischen Effekten.
e) Formulieren Sie die Oxidationsreaktion von Mn^{2+} mit PbO_2.
f) Schreiben Sie die Reaktionsgleichung der Bildung von „Rinmanns Grün“.
g) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung von Co^{2+} mit i) 2 Äquivalenten, ii) einem Überschuss Thiocyanat.
h) Zeichnen Sie eine Strukturformel des himbeerroten Nickel-Niederschlags.
i) Erklären Sie die schwache Farbigkeit von Mn^{2+} Verbindungen an Hand der d-Orbitalbesetzung und Aufspaltung für ein oktaedrisches Ligandenfeld.
j) Welche Übergänge sind für die starke Farbigkeit des Permanganat Anions verantwortlich?

3.4 Kupfer-Gruppe (Silber, Quecksilber, Blei, Bismut, Kupfer und Cadmium)

Versuchsdurchführung

Ihre Analyse enthält $AgNO_3$, $Hg(NO_3)_2$, $Pb(NO_3)_2$, $BiO(NO_3)$, $Cu(NO_3)_2$ und $Cd(NO_3)_2$

a) Ca. 2 g der Analysensubstanz werden in 30 mL warmer verdünnter HNO_3 gelöst. Die Lösung wird mit ca. 5 mL konzentrierter Salzsäure versetzt und gekühlt. Der farblose Niederschlag (AgCl, Hg_2Cl_2, $PbCl_2$, keine vollständige Fällung der beiden Letzteren) wird abgetrennt (salzsaure Lösung* nicht verwerfen) und mit wenig heißem Wasser behandelt. Der verbleibende Feststoff von der Lösung$^{\alpha}$ abgetrennt und in verdünntem Ammoniak gelöst. Die heiße verbleibende Lösung$^{\alpha}$ wird mit wenig verdünnter Schwefelsäure versetzt. Es bildet sich ein farbloser Niederschlag ($PbSO_4$).

Die salzsaure Lösung* wird im Abzug mit Thioacetamid versetzt und langsam bis zum Sieden erwärmt. Man achte auf die Farben der Niederschläge. Die gebildeten Sulfide werden abgetrennt und mit warmer 6M Salpetersäure behandelt. Der verbleibende rot-schwarze Feststoff (HgS) wird von der Lösung$^{\beta}$ abgetrennt und in wenig Königswasser gelöst. Gebildetes H_2S wird vertrieben, die Lösung verdünnt und Quecksilber durch i) Zugabe eines Kupferdrahtes als Amalgam nachgewiesen und ii) durch Zugabe von einigen Körnchen $SnCl_2$ nachgewiesen. Abgeschiedenes elementares Quecksilber kann über dem Bunsenbrenner (unbedingt im Abzug!) wieder verdampft werden.

Die Lösung$^{\beta}$ wird mit 5 mL konz. Schwefelsäure erwärmt, bis weißer Nebel entsteht (Entfernung von HNO_3). Man lässt erkalten und fügt ca. 10 mL 1M H_2SO_4 hinzu. Der weiße Niederschlag wird zentrifugiert, mit etwas verd. H_2SO_4 gewaschen und mit ammoniakalischer Kalium/Natrium-tartratlösung gelöst. Zu der Lösung gibt man einige Tropfen $K_2Cr_2O_7$-Lösung.

Die schwefelsaure Lösung (nach Abtrennung von $PbCrO_4$) wird mit konz. NH_3 auf p*H*>7 gebracht. In der erhaltenen blauen Lösung (Kupfernachweis) entsteht ein farbloser Niederschlag ($Bi(OH)_3$), der abgetrennt und in verdünnter HNO_3 gelöst wird. Bismut wird nachgewiesen durch i) Zugabe von Thioharnstoff auf einer Tüpfelplatte, ii) langsame Zugabe eines Überschusses an KI-Lösung.
Die restliche blaue Lösung wird mit KCN-Lösung (Giftschrank) im Abzug entfärbt. Informieren Sie sich vor dem Versuch über die Gefahren und die Entsorgung von Cyanid! Die erhaltene Lösung wird mit einigen Tropfen Thioacetamid-Lösung versetzt und erwärmt. Es entsteht erneut CdS als gelber Niederschlag.

b) Zum Nachweis von Bismut aus der Ursubstanz kann die Bismutrutsche verwendet werden. Ein in der Mitte geknicktes Filterpapier wird nacheinander mit den folgenden Verbindungen beschichtet: Bismutnitrat (ggf. Ursubstanz), Natriumfluorid, Natriumchlorid, Kaliumnatriumtatrat und Thioharnstoff. Nun hält man das Filterpapier schräg und tropft oberhalb der Ursubstanz verd. Salpetersäure darauf und lässt diese auf dem Filterpapier "rutschen". Alternativ kann der Versuch auch in einer Pasteurpipette durchgeführt werden.

c) Bleiionen können auch mikroskopisch sehr gut nachgewiesen werden. Erwärmen Sie dazu eine Mischung aus einen Tropfen Blei(II)nitrat-Lösung und einem Tropfen 6N HNO_3 auf einem Objektträger und platzieren in dessen Mitte einen kleinen Kaliumdichromat-Kristall. Die einsetzende Kristallisation wird unter dem Mikroskop beobachtet. Ebenfalls sollen die Kristalle von Blei(II)iodid und Blei(II)chlorid (farblose Nadeln) unter dem Mikroskop beobachtet werden und mit den Abbildungen im Jander-Blasius verglichen werden. Dazu wird ein warmer konzentrierter Tropfen Blei(II)nitrat mit einem Tropfen KI bzw. NaCl versetzt.

Gefahren H_2S: Thioacetamid: KCN:

Nahezu **Alle** Schwermetall-Salze: Königswasser:

Aufgaben

a) Formulieren Sie die Reaktion von Thioacetamid mit Wasser.
b) Was ist Königswasser und welche reaktive Verbindung wird dabei gebildet?
c) Schreiben Sie die Reaktionsgleichung der Reaktion von Gold in Königswasser.
d) Was versteht man unter Amalgamen? Welche Mischung wurde lange Zeit als Zahnfüllung verwendet?

e) Formulieren Sie die Gleichungen der Reaktion von Hg^{2+} mit $SnCl_2$.
f) Was entsteht bei der Zugabe von $K_2Cr_2O_7$-Lösung zur bleihaltigen alkalischen Tartratlösung?
g) Zeichnen Sie eine Strukturformel für das Tartrat-Dianion. Was wird im Volksmund als Weinstein bezeichnet?
h) Wie nennt sich das Anion $[BiI_4]^-$? Zeichnen Sie den entstehenden Bi(III)-Thioharnstoffkomplex?
i) Nennen Sie 2 Möglichkeiten zur Vernichtung von Cyanid-Ionen.
j) Zeichnen Sie eine Struktur des Kupfertetramindiaqua-Komplexes unter Berücksichtigung der Jahn-Teller-Verzerrung. Welche Geometrie hat der Kupfertetracyano-Komplex? Was ist in der Reaktion das Reduktionsmittel und zu was wird es oxidiert?
k) Warum entsteht im letzten Schritt bei Zugabe von Thioacetamid nur CdS und kein schwarzes CuS?
l) Skizzieren Sie bildlich den Verlauf der Bismutrutsche und skizzieren Sie die Reaktionen an den einzelnen Komponenten.

3.5 Marsh'sche Probe (Arsen/Antimon)

Die Marsh'sche Probe ist der klassische Nachweis für Arsen und Antimon in der qualitativen Analytik. Sie wurde benannt nach dem englischen Chemiker James Marsh. Mit dieser Probe konnten erstmals im Jahre 1820 Arsenvergiftungen gerichtsmedizinisch sicher nachgewiesen werden.

Versuchsdurchführung

Der Versuch wird im Abzug im Beisein eines Assistenten durchgeführt, welcher Ihnen ein großes Reagenzglas mit einer kleinen Spatelspitze As_2O_3 oder Sb_2O_3 füllt. Die Durchführung sollte zügig, aber keinesfalls hektisch unter Verwendung von Handschuhen erfolgen. Das Reagenzglas wird eingespannt. Zu dem farblosen Feststoff werden ca. 5 Zinkgranalien, ca. 10 Tropfen Kupfersulfat-Lösung und ca. 4 mL 6M Salzsäure zugegeben. Nach Zugabe der Salzsäure wird das Reagenzglas mit einem durchbohrten Stopfen und einer sauber an der Verengung abgebrochenen Pasteurpipette verschlossen. Bei der Reaktion entsteht weiterhin Wasserstoff, der mit verbliebener Luft im Reagenzglas explodieren kann („Marsh-Flugkörper"). Deswegen ist darauf zu achten, dass sich vor dem Entzünden genügend Wasserstoff entwickeln konnte (ca. 20–30 s). Der Wasserstoffstrom wird entzündet und man hält die Porzellanoberfläche in die Flamme hinein. Dabei scheidet sich ein schwarzer metallischer Spiegel ab, der aus Arsen bzw. Antimon besteht.
Der Metallspiegel wird mit ammoniakalischer Wasserstoffperoxidlösung behandelt. Arsen geht dabei in Lösung, Antimon nicht.

Arsenabfälle müssen in einem separaten Abfallkanister entsorgt werden!

Gefahren As_2O_3: Sb_2O_3: AsH_3:
SbH_3: H_2:

Aufgaben

a) Welche Substanz (As_2O_3 oder Sb_2O_3) haben Sie nachgewiesen?
b) Formulieren Sie alle Reaktionsgleichungen der Marsh'schen Probe mit As_2O_3.
c) Vergleichen Sie die LD_{50} Werte von As_2O_3 und KCN?
d) Wie lauten die Trivialnamen von As_2O_3, AsH_3 und SbH_3?
e) Wofür wird der Reaktion Kupfersulfat hinzugegeben?

3.6 Sonstige Nachweise (Molybdän, Wolfram, Titan, Vanadium)

3.6.1. Molybdän

Versuchsdurchführung

a) 5 Tropfen Ammoniumheptamolybdatlösung (0,5 g Ammoniummolybdat in 15 mL H_2O lösen) werden mit 5 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure wahlweise in einer Porzellanschale oder auf einer Magnesiarinne im Abzug bis fast zur Trockne abgeraucht. Man erkennt eine intensive Blaufärbung.

b) 5 Tropfen Ammoniumheptamolybdatlösung werden in einem Reagenzglas mit 10 mL verdünnter HCl versetzt. Anschließend gibt man einige Tropfen KSCN Lösung und einige Körnchen $SnCl_2$ hinzu. Der in Ether lösliche rote Thiocyanato-Komplex kann durch Zugabe von H_2O_2 entfärbt werden.

Gefahren KSCN: H_2O_2: H_2SO_4: $SnCl_2$:

Aufgaben

a) Was ist Molybdänblau und wie kann man es alternativ zur Versuchsbeschreibung herstellen?

b) Schreiben Sie die Reaktionsgleichung der Bildung von Hexathiocyanatomolybdän(III).

3.6.2 Wolfram

Versuchsdurchführung

a) Einige Tropfen Natriumwolframatlösung werden mit 5 mL verdünnter HCl angesäuert und eine Zinkgranalie hinzugegeben. Nach einiger Zeit ist deutlich das gebildete Wolframblau zu erkennen. Eine einheitliche Formel für Wolframblau kann nicht gebildet werden.

b) Zum Nachweis von Wolfram neben Molybdän wird je ein Tropfen Natriumwolframatlösung, Ammoniumheptamolybdatlösung und verdünnter HCl auf die Mitte eines Filterpapiers getüpfelt. Auf diesen Fleck gibt man weiterhin einen Tropfen konzentrierter KSCN-Lösung und konzentrierte $SnCl_2$-Lösung. Der blaue Ring in der Mitte zeigt Wolfram an, der rote Ring Molybdän. Zweiteren lässt man durch Zutropfen von 2–3 Tropfen konzentrierter HCl wieder verschwinden.

Gefahren Na_2WO_3: $SnCl_2$: HCl (aq.):

Aufgaben

a) Wie wird Wolfram im Englischen bezeichnet? Auf welcher physikalischen Größe beruht der Name?

b) Wie hoch ist der Schmelzpunkt von Wolfram und wofür wird/wurde Wolframdraht deswegen verwendet?

Alkali – Einzelanalysen

1..... **2**..... **3**.....

....

....

....

Alkali – Mischanalyse

Kationen: ..... _____ ..... _____

Anionen: ..... _____ ..... _____

Erdalkali – Einzelanalysen

1..... **2**..... **3**.....

....

....

....

Erdalkali - Mischanalyse

Kationen: ..... _____ ..... _____

Anionen: ..... _____ ..... _____

$(NH_4)_2S$ - Einzelanalysen

1..... **2**..... **3**.....

....

....

....

$(NH_4)_2S$ - Mischanalyse

Kationen: ..... _____ ..... _____

Anionen: ..... _____ ..... _____

H_2S - Einzelanalysen

1..... **2**..... **3**.....

....

....

....

H_2S - Mischanalyse

Kationen: ..... _____ ..... _____

Anionen: ..... _____ ..... _____

Gesamt - Einzelanalysen

1..... **2**..... **3**.....

....

....

....

Gesamt - Mischanalyse

Kationen: ..... _____ ..... _____

Anionen: ..... _____ ..... _____

Praktikumsnachweis

Anorganisch-Chemisches-Praktikum 1

Name: _____ Sommersemester _____

1. Saal-Kolloq.	Note	Datum	Assistent	Unterschrift
			JST	
2. Saal-Kolloq.	Note	Datum	Assistent	Unterschrift
			JST	

Abschluss-Kolloquium	Note	Datum	Dozent	Unterschrift

Punkte praktischer Teil	Note praktischer Teil	Note Theoretischer Teil Teil	Note Abschlusskolloquium

Gesamtnote	