

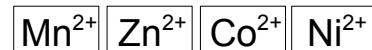
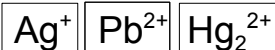
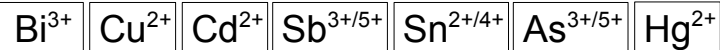
Seminar zum Grundpraktikum Anorganische Chemie

Sommersemester 2013

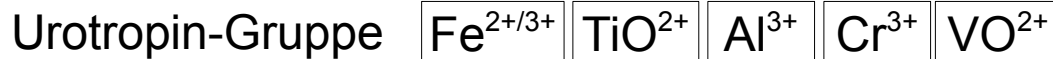
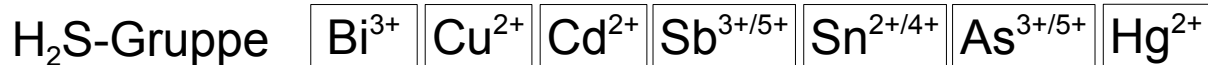
Christoph Wölper

Universität Duisburg-Essen

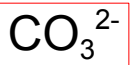
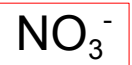
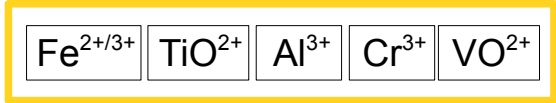
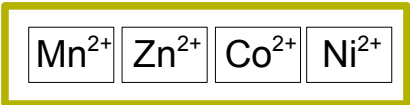
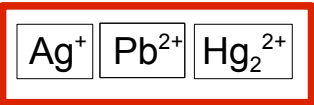
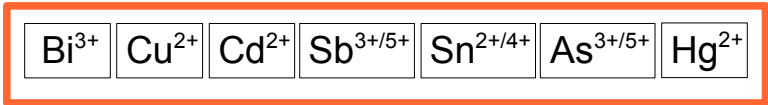
4



Analyse 4



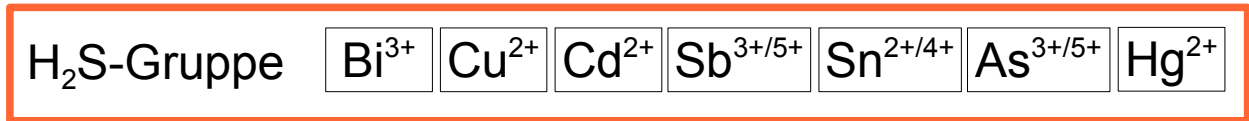
4



Eigenschaften der Gruppen

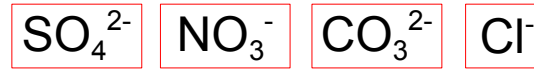
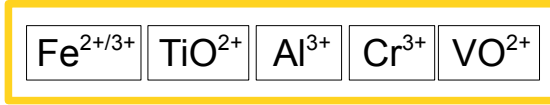
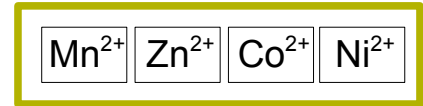
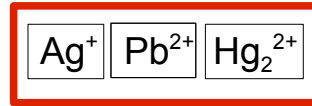
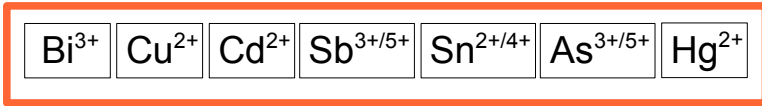


schwerlösliche Chloride



schwerlösliche Sulfide in saurem Medium

4

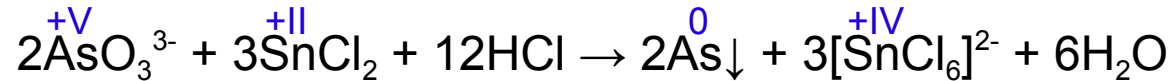


Vorproben

Bettendorf-Probe für Arsen

- Reduktion mit SnCl₂

→ schwarzer Niederschlag ist Hinweis auf (viel) Arsen



→ keine Störung durch Antimon

→ Quecksilber bildet ebenfalls schwarzen Niederschlag

4

Bi³⁺ Cu²⁺ Cd²⁺ Sb^{3+/5+} Sn^{2+/4+} As^{3+/5+} Hg²⁺

Ag⁺ Pb²⁺ Hg₂²⁺

Mn²⁺ Zn²⁺ Co²⁺ Ni²⁺

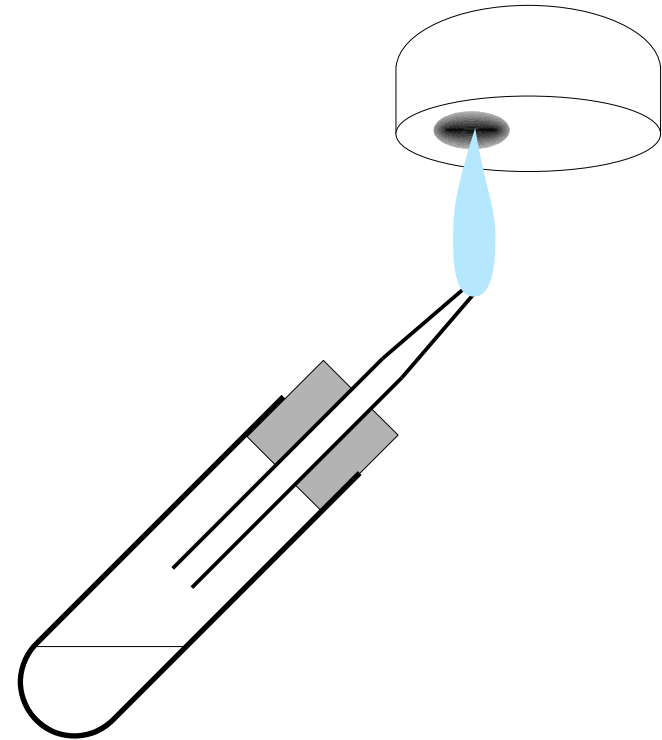
Fe^{2+/3+} TiO²⁺ Al³⁺ Cr³⁺ VO²⁺

SO₄²⁻ NO₃⁻ CO₃²⁻ Cl⁻

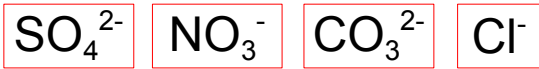
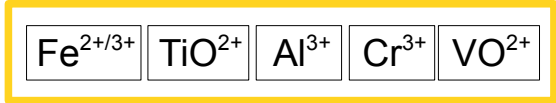
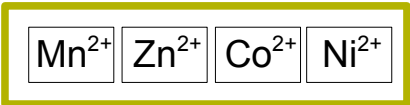
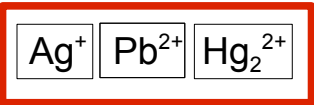
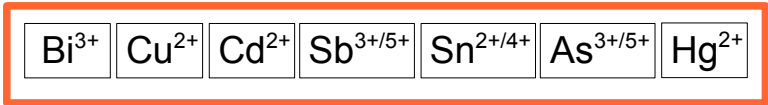
Vorproben

Marsh' sche Probe für Arsen
und Antimon

- mit Zn bildet sich AsH₃
 - verbrennt mit bläulicher Flamme
 - hinterlässt schwarzen Arsenspiegel auf Porzellanschüssel
- Arsenspiegel in ammoniakalischer H₂O₂ Lösung löslich
- Antimon stört
 - aber: Antimonspiegel nicht löslich
- **Achtung:** AsH₃ und SbH₃ sind sehr giftig!

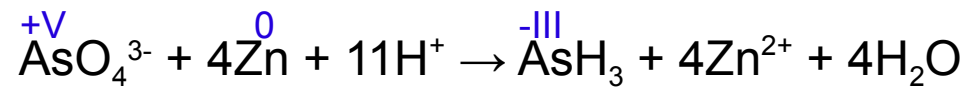


4



Exkurs: Redoxpotentiale und Überspannungen

Marsh' sche Probe im Detail

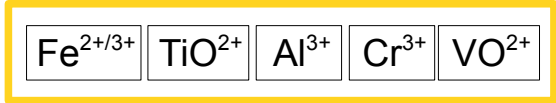
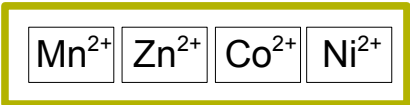
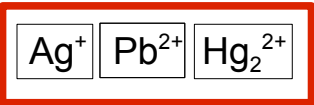
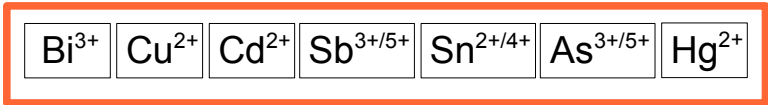


Analysevorschrift:

Zn-Granalien und -Pulver, H₂SO₄, CuSO₄ und Analysenlösung in Reagenzglas

Warum Kupfersulfat?

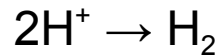
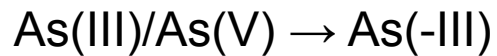
4



Exkurs: Redoxpotentiale und Überspannungen

Marsh' sche Probe im Detail

- Aufgabe des Zn:

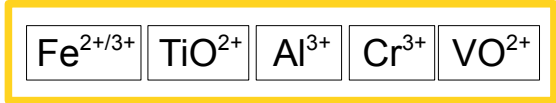
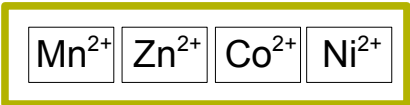
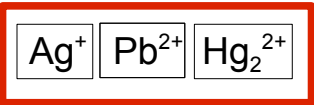
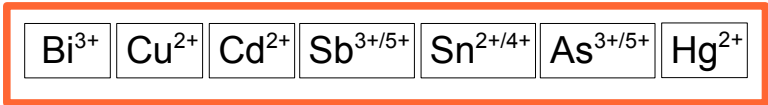


- thermodynamisch begünstigt
 - Zn ist „unedel“
- H₂ Bildung kinetisch gehemmt
 - Metalloberfläche
 - Lösungsvorgang

- höheres Potential nötig als sich aus den Redox-Potentialen ergibt (Überspannung)

	η (V)		η (V)		η (V)
Pt	0	Ag	-0,10	Cd	-0,39
Pd	0	Ni	-0,14	Pb	-0,40
Au	-0,02	Fe	-0,17	Zn	-0,48
Pt	-0,08	Cu	-0,19	Hg	-0,57

4



Exkurs: Redoxpotentiale und Überspannungen

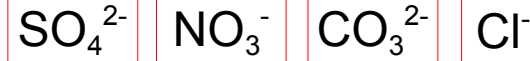
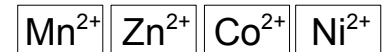
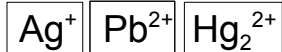
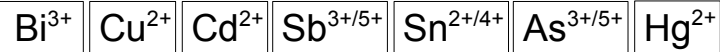
Marsh' sche Probe im Detail

- Aufgabe des Cu:
 - Kupferschicht auf dem Zink
$$\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$$
- geringere Überspannung an der Kupferoberfläche
- H₂ Bildung nicht mehr kinetisch gehemmt

- höheres Potential nötig als sich aus den Redox-Potentialen ergibt (Überspannung)

	η (V)		η (V)		η (V)
Pt	0	Ag	-0,10	Cd	-0,39
Pd	0	Ni	-0,14	Pb	-0,40
Au	-0,02	Fe	-0,17	Zn	-0,48
Pt	-0,08	Cu	-0,19	Hg	-0,57

4

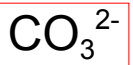
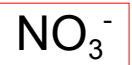
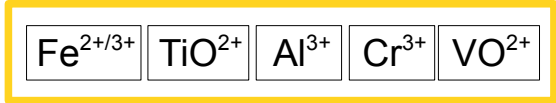
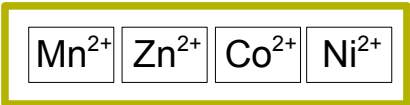
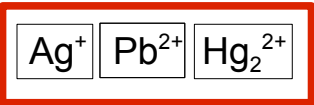
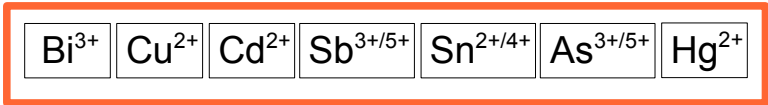


Vorproben

Leuchtprobe für Zinn

- Zn-Perle und Ursubstanz in konz. Salzsäure geben
- durch Reduktion durch Zn gehen schwerlösliche Sn(IV) Verbindungen in Lösung
- Reagenzglas mit Eis und Wasser füllen und in Analysenlösung tauchen
→ evtl. Eiswasser mit Kaliumpermanganat anfärben
- In die Brennerflamme halten
→ blaue Fluoreszenz ist Nachweis für Zinn

4

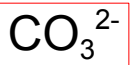
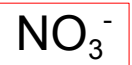
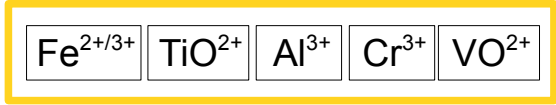
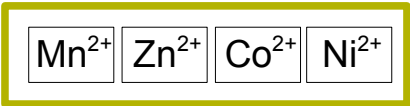
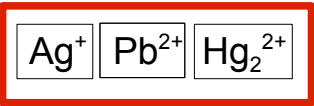
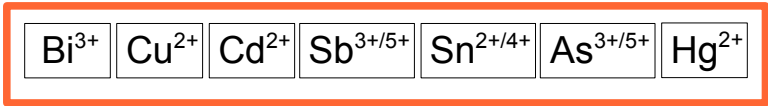


Vorproben

weitere Vorproben

- Phosphorsalzperle
→ Cu und Sn zeigen charakteristische Farben (blau bzw. rot)

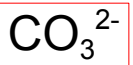
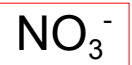
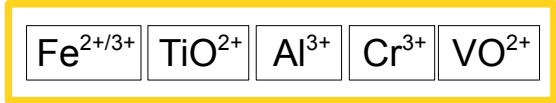
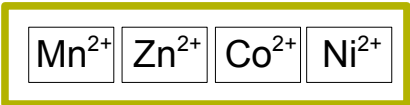
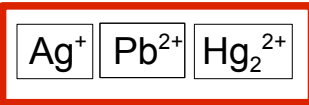
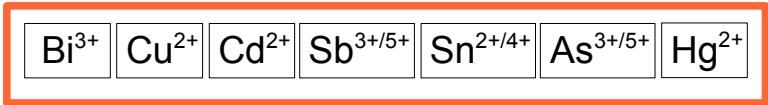
4



Soda-Auszug

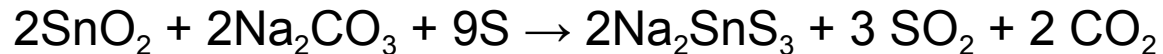
- Wie Schon bei Analyse 2 werden die Anionen aus dem Soda-Auszug nachgewiesen

4

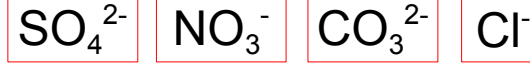
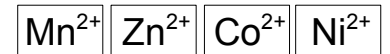
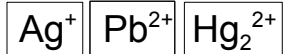
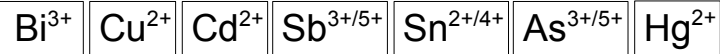


Aufschlüsse

- Soda-Pottasche-Aufschluss
→ siehe Analyse 2
- Saurer Aufschluss
→ siehe Analyse 3
- Oxidationsschmelze
→ siehe Analyse 3
- Freiburger Aufschluss
→ schwerlösliche Oxide von Elementen die Thiosalze bilden



4

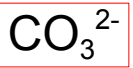
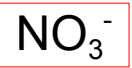
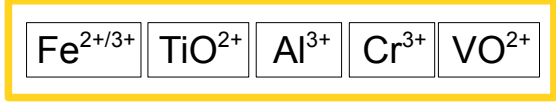
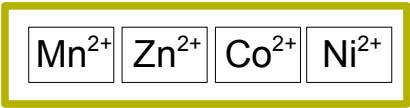
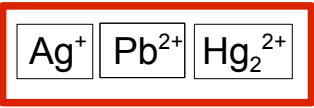
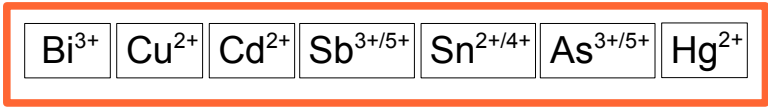


Trennungsgang

Probenvorbereitung

- wie bei Analyse 3 (konz. HCl kochen, H₂O₂ zugeben, Fe³⁺-Test ...)
 - HCl-Gruppe bleibt im Bodensatz
- Rückstände abfiltrieren (HCl-Gruppe und nicht lösliches)
- nicht lösliches Aufschließen
 - alternativ:*
 - in HNO₃ lösen
 - HCl-Gruppe geht in Lösung
- evtl. Rückstände aufschließen

4



Trennungsgang



HCl
↓

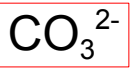
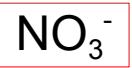
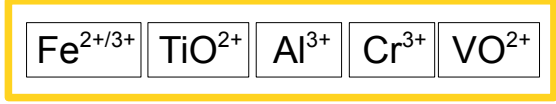
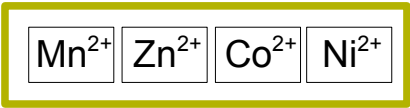
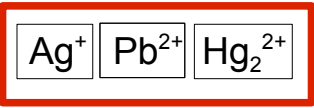
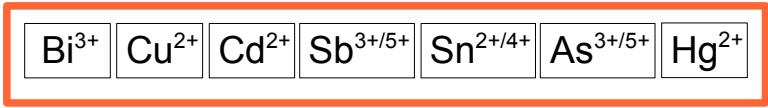


H₂S
↓



siehe Analyse 3
↓

4



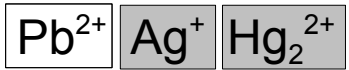
Trennungsgang

Trennung der HCl-Gruppe

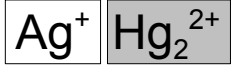
- PbCl₂ ist in heißem Wasser löslich
- AgCl bildet löslichen Amminkomplex



heißes Wasser

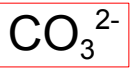
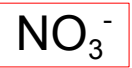
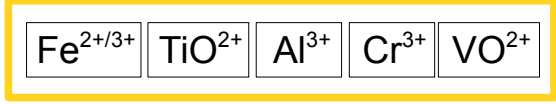
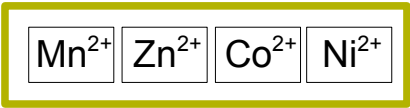
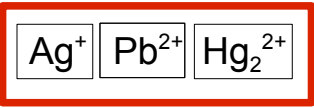
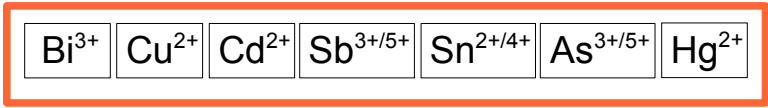


NH₃



Einzelnachweise

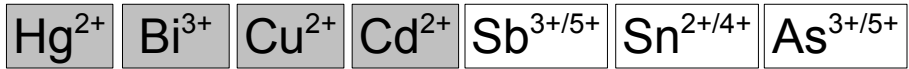
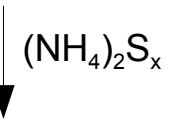
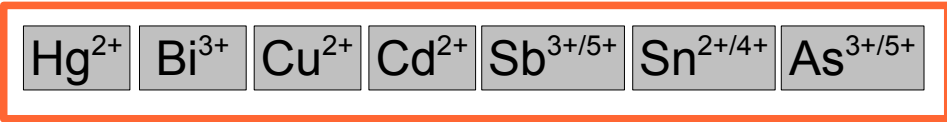
4



Trennungsgang

Trennung der H₂S-Gruppe

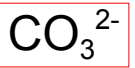
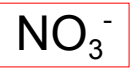
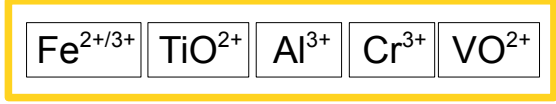
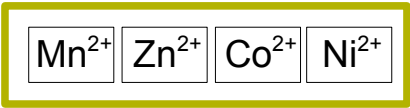
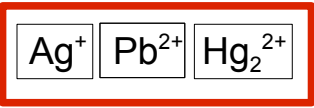
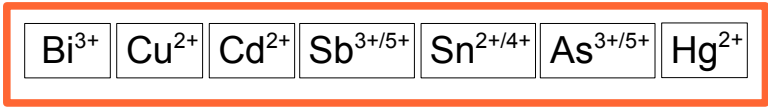
- Arsen-Gruppe
 - bilden in ammoniakalischer Lösung lösliche Thioanionen
- Kupfer-Gruppe
 - bleiben in ammoniakalischem Medium im Bodensatz
- charakteristische Farben einiger Sulfide
 - CdS, As₂S₃ gelb
 - Sb₂S₃ orange
 - die anderen braun oder schwarz



Kupfer-Gruppe

Arsen-Gruppe

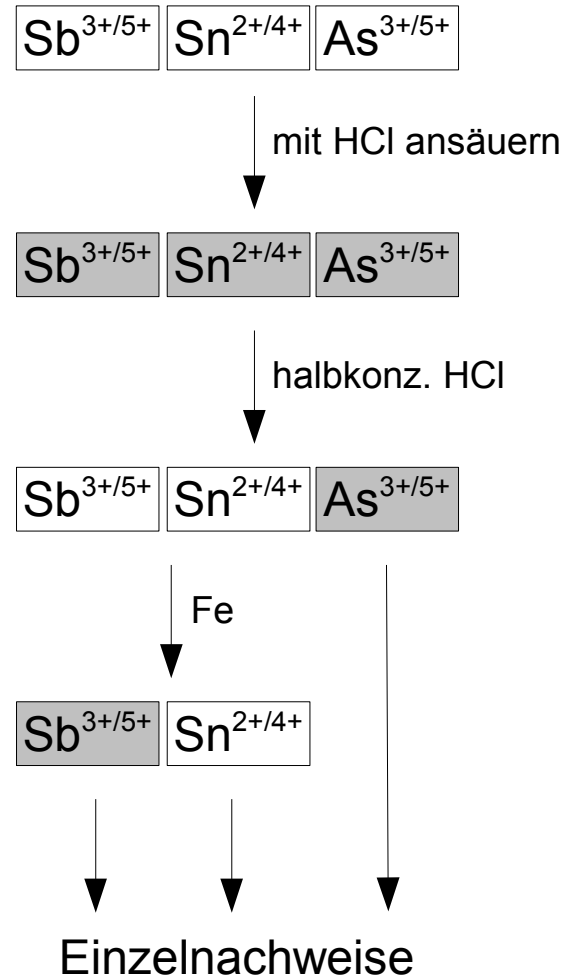
4



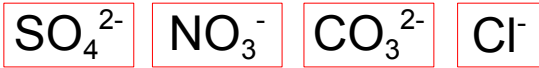
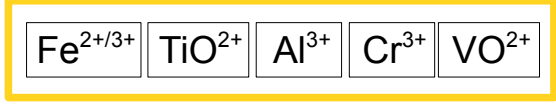
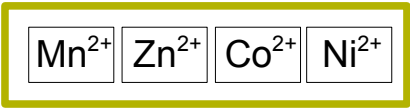
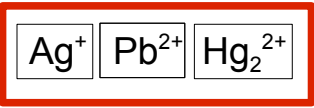
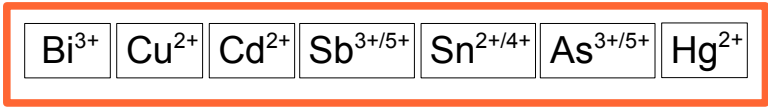
Trennungsgang

Trennung der H₂S-Gruppe:
Arsen-Gruppe

- Sb und Sn bilden mit Chlorid lösliche Komplexanionen
- Sb wird von Eisen reduziert und fällt elementar aus



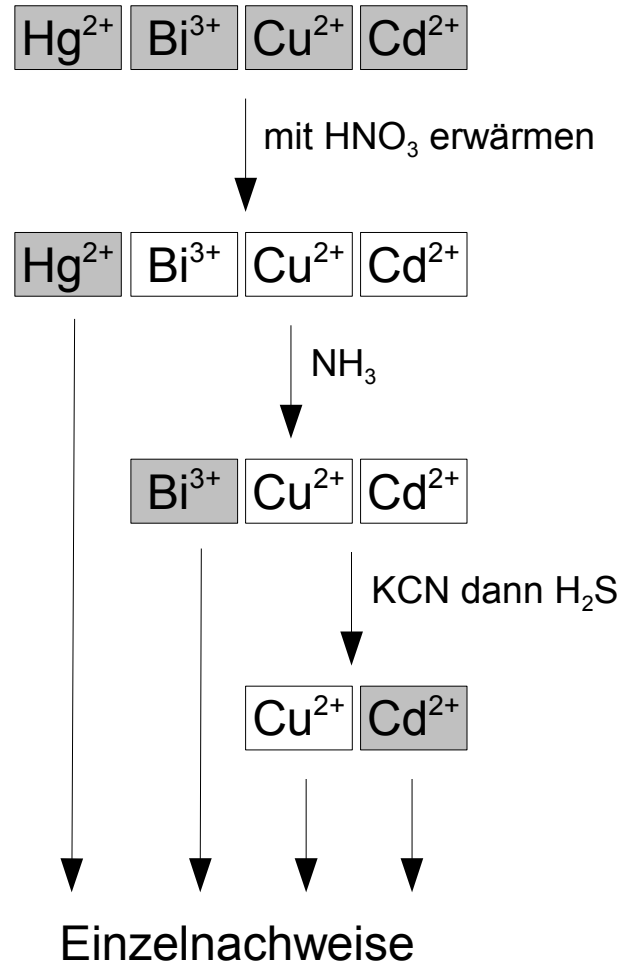
4



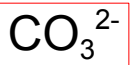
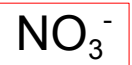
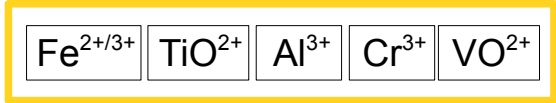
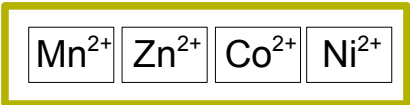
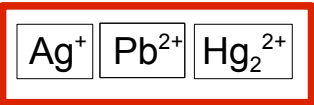
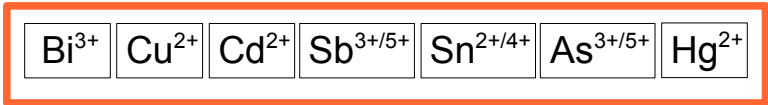
Trennungsgang

Trennung der H₂S-Gruppe:
Kupfer-Gruppe

- evtl. als zweiten Schritt mit H₂SO₄ behandeln um Pb abzutrennen
- Bi fällt als Hydroxid aus
- blauer Cu Ammoniumkomplex
- Cu bildet sehr stabilen Cyanokomplex
- **Achtung:** KCN in saurem Medium bildet sehr giftiges HCN!!



4



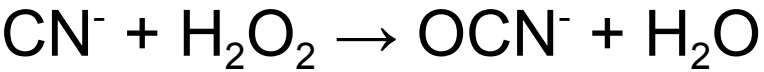
Trennungsgang



Trennung d
Kupf

wärmen

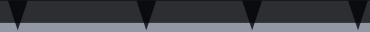
Aufarbeitung von Cyanid-Resten



im Basischen bei >80° C

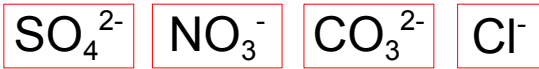
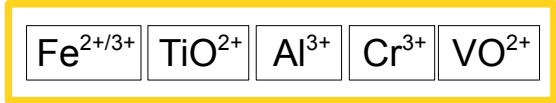
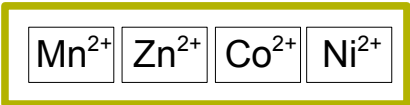
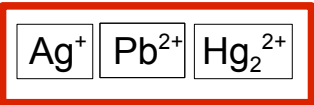
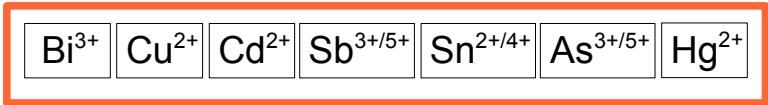
dann H₂S

- evtl. als zw
behandeln
- Bi fällt als
- blauer Cu
- Cu bildet s
- **Achtung:** K
bildet sehr giftiges HCN!!



Einzelnachweise

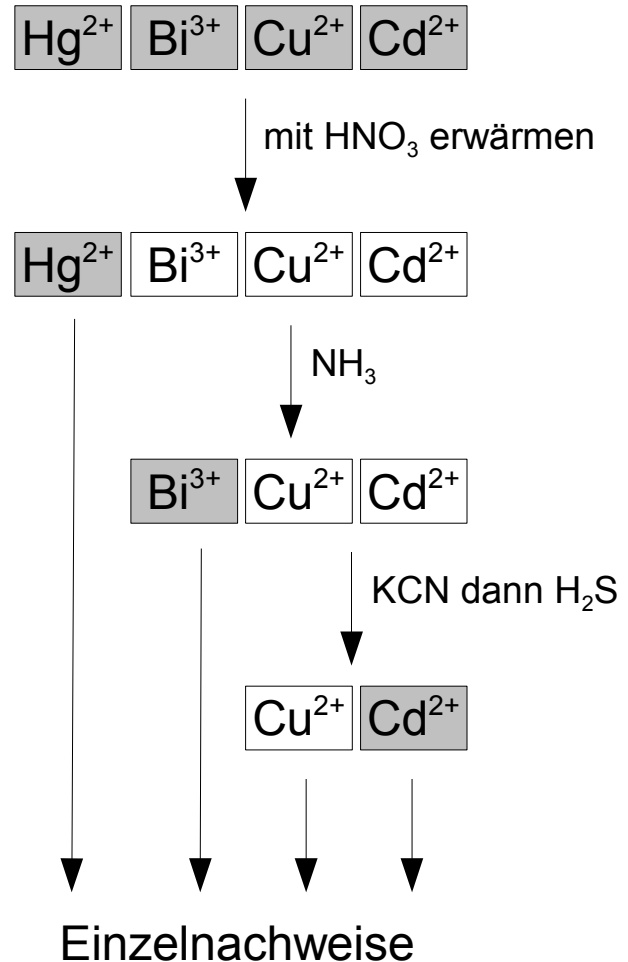
4



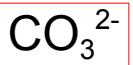
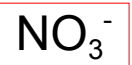
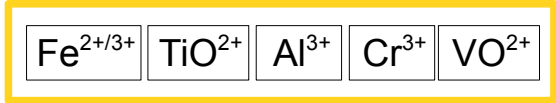
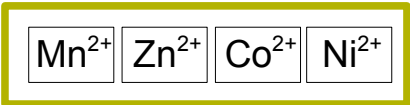
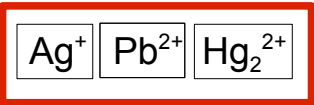
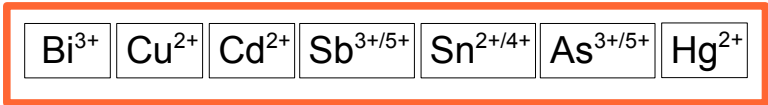
Trennungsgang

Trennung der H₂S-Gruppe:
Kupfer-Gruppe

- evtl. als zweiten Schritt mit H₂SO₄ behandeln um Pb abzutrennen
- Bi fällt als Hydroxid aus
- blauer Cu Ammoniumkomplex
- Cu bildet sehr stabilen Cyanokomplex
- **Achtung:** KCN in saurem Medium bildet sehr giftiges HCN!!



4



Einzelnachweise

Nachweis von Arsen

1. Marsh'sche Probe

2. mit Mg²⁺ und NH₄⁺

- weißer Niederschlag mit charakteristischem Habitus aus MgNH₄AsO₄
- Arsen kann Phosphatnachweis stören

4

Bi³⁺ Cu²⁺ Cd²⁺ Sb^{3+/5+} Sn^{2+/4+} As^{3+/5+} Hg²⁺

Ag⁺ Pb²⁺ Hg₂²⁺

Mn²⁺ Zn²⁺ Co²⁺ Ni²⁺

Fe^{2+/3+} TiO²⁺ Al³⁺ Cr³⁺ VO²⁺

SO₄²⁻ NO₃⁻ CO₃²⁻ Cl⁻

Einzelnachweise

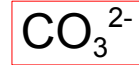
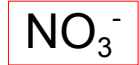
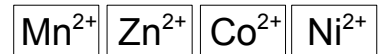
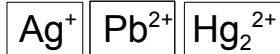
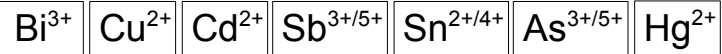
Nachweis von Antimon

1. Marsh'sche Probe

→ Metallspiegel in der Porzellanschale löst sich nicht in NH₃/H₂O₂

2. orange Farbe des Sulfids kann als Nachweis genutzt werden

4



Einzelnachweise

Nachweis von Zinn

1. Leuchtprobe

2. gelbe Farbe des Sulfids kann als Nachweis genutzt werden

4

Bi³⁺ Cu²⁺ Cd²⁺ Sb^{3+/5+} Sn^{2+/4+} As^{3+/5+} Hg²⁺

Ag⁺ Pb²⁺ Hg₂²⁺

Mn²⁺ Zn²⁺ Co²⁺ Ni²⁺

Fe^{2+/3+} TiO²⁺ Al³⁺ Cr³⁺ VO²⁺

SO₄²⁻ NO₃⁻ CO₃²⁻ Cl⁻

Einzelnachweise

Nachweis von Kupfer

1. in ammoniakalischer Lösung

→ blaue Farbe durch $\text{Cu}[(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ als Nachweis

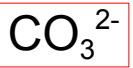
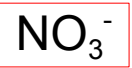
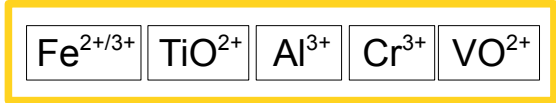
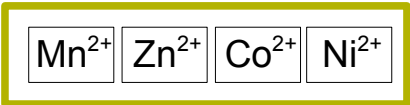
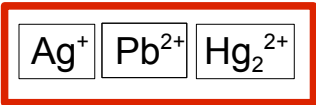
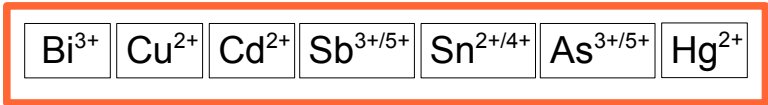
2. Zugabe von Kaliumiodidlösung

→ brauner Niederschlag aus CuI und I₂ als Hinweis auf Cu

• Zugabe von Schwefliger Säure

→ I₂ wird reduziert, weißes CuI bleibt übrig

4

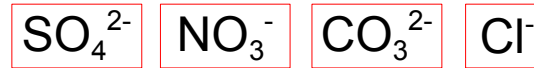
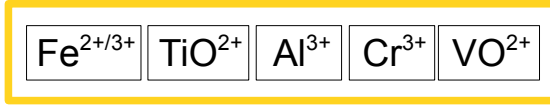
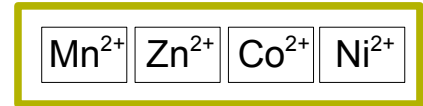
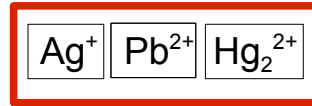
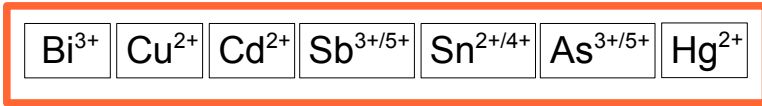


Einzelnachweise

Nachweis von Cadmium

- gelbe Farbe des Sulfids als Nachweis

4



Einzelnachweise

Nachweis von Quecksilber

1. Kalomel-Reaktion

- Hg_2Cl_2 färbt sich beim übergießen mit Ammoniak schwarz
- Mischung aus feinverteiltem Hg, und $[\text{Hg}(\text{NH}_2)\text{Cl}]_n$

2. zur neutralen Probelösung Kaliumchromatlösung geben

- gelber Niederschlag von Quecksilberchromat
- Blei stört

4

Bi³⁺ Cu²⁺ Cd²⁺ Sb^{3+/5+} Sn^{2+/4+} As^{3+/5+} Hg²⁺

Ag⁺ Pb²⁺ Hg₂²⁺

Mn²⁺ Zn²⁺ Co²⁺ Ni²⁺

Fe^{2+/3+} TiO²⁺ Al³⁺ Cr³⁺ VO²⁺

SO₄²⁻ NO₃⁻ CO₃²⁻ Cl⁻

Einzelnachweise

Nachweis von Blei

1. Zugabe von Schwefelsäure

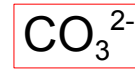
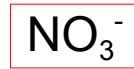
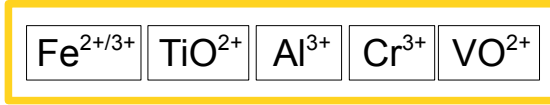
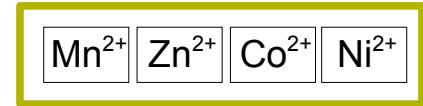
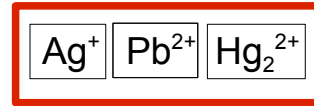
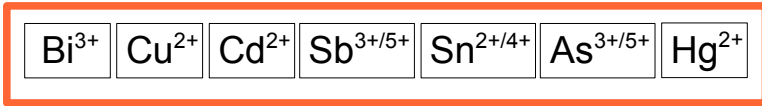
→ weißer Bleisulfat Niederschlag als Nachweis

2. Zugabe von Kaliumchromat

→ in essigsaurer oder ammoniakalischer Lösung gelber Bleichromat Niederschlag als Nachweis

→ löst sich in stärker saurem oder alkalischem Medium

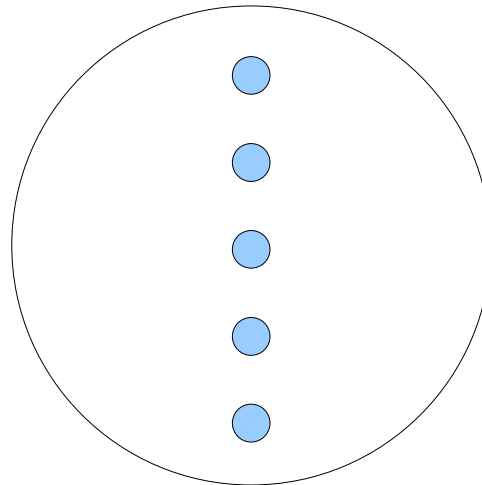
4



Einzelnachweise

Nachweis von Bismut

- Thioharnstoff zu salpetersaurer Lösung geben
 - gelbe Farbe des Bismut-Thioharnstoffkomplexes als Nachweis
 - auch als „Bismutrutsche“



Ursubstanz

NaF: Maskierung von Al, Fe

NaCl: Fällung von Ag, Hg

Na-Tartrat: Entfernung von Sb, Sn

Thioharnstoff

5

alle

Analyse 5

sämtliche Anionen und Kationen von Analyse 1 bis 4

Zum Ende noch mal philosophisch:

*„Man kann niemanden etwas
lehren, man kann ihm nur
helfen, es in sich zu finden“*

Gallileo Gallilei

Kommentare/konstruktive Kritik bitte an:

christoph.woelper@uni-due.de

Weiterhin viel Spaß im Praktikum und
viel Erfolg im weiteren Studium!