

# Analytische Chemie

## Inhalt

1. Größen und Einheiten
2. Allgemeine Grundlagen
3. Stoffe und Stofftrennung
4. Theoretische Grundlagen
5. Gravimetrie
6. Volumetrie (Maßanalyse)
7. Gang einer qualitativen Analyse
8. Vorproben
9. Anionennachweise
10. Trennungsgang der Kationen
11. Aufschlüsse

# Literatur

## Allgemeine Chemie

- **E. Riedel, Allgemeine und anorganische Chemie deGruyter, 9. Auflage 2008**
- **C.E. Mortimer, U. Müller, Chemie Thieme, 8. Auflage 2003**
- **P. Paetzold, Chemie – Eine Einführung, deGruyter, 1. Auflage, 2009**

## Analytische Chemie

- **G. Jander, E. Blasius, Einführung in das anorganisch-chemische Praktikum, S. Hirzel Verlag, 16. Auflage, 2006**
- **G. Jander, K.F. Jahr, Maßanalyse, deGruyter, 17. Auflage, 2009**
- **F.J. Hahn, H. Haubold, Analytisches Praktikum: Qualitative Analyse, VCH, 2. Auflage, 1993**
- **D.C. Harris, Quantitative Chemical Analysis, W.H. Freeman and Company, 2<sup>nd</sup> Edition, 1987**
- **M. Otto, Analytische Chemie, Wiley-VCH, 3. Auflage, 2006**
- **U.R. Kunze, G. Schwedt, Grundlagen der quantitativen Analyse, Wiley-VCH, 6. Auflage, 2009**

# 1. Größen und Einheiten

## SI-Basiseinheiten

Basisgröße	Formelz.	Basiseinheit	Symbol	Definition
Länge	l, s, r	Meter	m	Der Meter ist die Länge der Strecke, die Licht im Vakuum (c) während der Dauer von 1/299 792 458 Sekunden durchläuft.
Zeit	t	Sekunde	s	Die Sekunde ist die Dauer von 9192631770 Perioden der Strahlung, die dem Übergang zwischen den beiden Hyperfeinstruktur-niveaus des Grundzustands des Atoms <sup>133</sup> Cs entspricht ( $\Delta\nu_{Cs}$ ).
Masse	m	Kilogramm	kg	Ein Kilogramm ist die Masse, die sich ergibt, indem für die Planck-Konstante h der Zahlenwert $6,626\,070\,15 \times 10^{-34}$ festgelegt wird, ausgedrückt in der Einheit J s, die gleich $\text{kg m}^2 \text{s}^{-1}$ ist, wobei der Meter und die Sekunde mittels c und $\Delta\nu_{Cs}$ definiert sind. ( $m = \Delta\nu_{Cs} h/c^2$ )
Elektrische Stromstärke	I	Ampere	A	Ein Ampere ist die Stromstärke, die sich ergibt, indem für die Elementarladung e der Zahlenwert $1,602\,176\,634 \times 10^{-19}$ festgelegt wird, ausgedrückt in der Einheit C, die gleich A s ist, wobei die Sekunde mittels $\Delta\nu_{Cs}$ definiert ist.
Thermodynamische Temperatur	T	Kelvin	K	Ein Kelvin ist die SI-Einheit der thermodynamischen Temperatur, die sich ergibt, indem für die Boltzmann-Konstante k der Zahlenwert $1,380\,649 \times 10^{-23}$ festgelegt wird, ausgedrückt in der Einheit $\text{J K}^{-1}$ , die gleich $\text{kg m}^2 \text{s}^{-2} \text{K}^{-1}$ ist, wobei das Kilogramm, der Meter und die Sekunde mittels h, c und $\Delta\nu_{Cs}$ definiert sind.
Lichtstärke	I <sub>K</sub>	Candela	cd	Ein Candela ist die Lichtstärke, die sich ergibt, indem für das photometrische Strahlungsäquivalent K <sub>cd</sub> der monochromatischen Strahlung der Frequenz $540 \times 10^{12}$ Hz der Zahlenwert 683 festgelegt wird, ausgedrückt in der Einheit $\text{lm W}^{-1}$ , die gleich $\text{cd sr W}^{-1}$ oder $\text{cd sr kg}^{-1} \text{m}^{-2} \text{s}^3$ ist, wobei das Kilogramm, der Meter und die Sekunde mittels h, c und $\Delta\nu_{Cs}$ definiert sind.
Stoffmenge	n	Mol	mol	Ein Mol enthält genau $6,022\,140\,76 \times 10^{23}$ Einzelteilchen. Diese Zahl entspricht dem für die Avogadro-Konstante N <sub>A</sub> geltenden festen Zahlenwert, ausgedrückt in der Einheit mol <sup>-1</sup> , und wird als Avogadro-Zahl bezeichnet.

# 1. Größen und Einheiten

## Abgeleitete SI Einheiten, SI Vorsätze und einige bedeutende Naturkonstanten

Messgröße	Formelzeichen	Einheit	Symbol	Zehnerpot.	Präfix	Abkürzung
Kraft	F	kg m s <sup>-2</sup>	N	10 <sup>-24</sup>	Yocto	y
Energie	E	N m (kg m <sup>2</sup> s <sup>-2</sup> )	J	10 <sup>-21</sup>	Zepto	z
Leistung	P	J s <sup>-1</sup> (kg m <sup>2</sup> s <sup>-3</sup> )	W	10 <sup>-18</sup>	Atto	a
Druck	p	N m <sup>-2</sup>	Pa	10 <sup>-15</sup>	Femto	f
Frequenz	ν	s <sup>-1</sup>	Hz	10 <sup>-12</sup>	Piko	p
Elektrische Ladung	Q	A s	C	10 <sup>-9</sup>	Nano	n
Elektrisches Potential	U	kg m <sup>2</sup> A <sup>-1</sup> s <sup>-3</sup>	V	10 <sup>-6</sup>	Mikro	μ
Elektrischer Widerstand	R	kg m <sup>2</sup> A <sup>-2</sup> s <sup>-3</sup>	Ω	10 <sup>-3</sup>	Milli	m
Molare Masse	M	g mol <sup>-1</sup>	Da	10 <sup>-2</sup>	Zenti	c
Konzentration	c	mol l <sup>-1</sup>	-	10 <sup>-1</sup>	Dezi	d
<b>Naturkonstante</b>	<b>Symbol</b>	<b>Zahlenwert</b>		10 <sup>1</sup>	Deka	da
Avogadro-Konstante	N <sub>A</sub>	6,02214076·10 <sup>23</sup> Teilchen·mol <sup>-1</sup>		10 <sup>2</sup>	Hekto	h
Bohr'scher Radius	a <sub>0</sub>	5,2917706·10 <sup>-11</sup> m		10 <sup>3</sup>	Kilo	k
Bohr'sches Magneton	μ <sub>B</sub>	9,274096·10 <sup>-24</sup> JT <sup>-1</sup>		10 <sup>6</sup>	Mega	M
Boltzmann-Konstante	k	1,380649·10 <sup>-23</sup> J·K <sup>-1</sup>		10 <sup>9</sup>	Giga	G
Elementarladung	e	1,602176634·10 <sup>-19</sup> C		10 <sup>12</sup>	Tera	T
Normfallbeschleunigung	g	9,80665 m·s <sup>-2</sup>		10 <sup>15</sup>	Peta	P
Faraday-Konstante	F	96485 C·mol <sup>-1</sup>		10 <sup>18</sup>	Exa	E
Gravitationskonstante	G	6,6729·10 <sup>11</sup> m <sup>3</sup> kg <sup>-1</sup> s <sup>-2</sup>		10 <sup>21</sup>	Zetta	Z
Lichtgeschwindigkeit im Vakuum	c	299792458·10 <sup>8</sup> m·s <sup>-1</sup>		10 <sup>24</sup>	Yotta	Y
molares Volumen	V <sub>m</sub>	22,414 l·mol <sup>-1</sup>				
Permittivität des Vakuums	ε <sub>0</sub>	8,854·10 <sup>-12</sup> AsV <sup>-1</sup> m <sup>-1</sup>				
Permeabilität des Vakuums	μ <sub>0</sub>	4π·10 <sup>-7</sup> VsA <sup>-1</sup> m <sup>-1</sup>				
Planck'sches Wirkungsquantum	h	6,62607015·10 <sup>-34</sup> J·s				
universelle Gaskonstante	R	8,31441 J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>				

# 1. Größen und Einheiten

## Gehaltsangaben für Mischphasen nach DIN 1310

**G =  
gelöster Stoff**

**L =  
Lösung**

**LM =  
Lösemittel**

**c = Molarität**

**b = Molalität**

<p><b>Massenanteil <math>w</math></b> ***</p> $w = \frac{m(G)}{m(L)}$ <p style="text-align: right;">1 %</p>	<p><b>Massenverhältnis <math>\zeta</math><sup>1)</sup></b> ** (<math>\zeta</math>: zeta)</p> $\zeta = \frac{m(G)}{m(LM)}$ <p>1) häufig als Gehaltsangabe für gesättigte Lösungen</p> <p style="text-align: right;">1 %</p>	<p><b>Massenkonzentration <math>\beta</math></b> ***</p> $\beta = \frac{m(G)}{V(L)}$ <p style="text-align: right;">g · l<sup>-1</sup></p>
<p><b>Volumenanteil <math>\varphi</math><sup>1)</sup></b> ** (<math>\varphi</math>: phi)</p> $\varphi = \frac{V(G)}{V(G) + V(LM)}$ <p>1) praktisch nur für ideale Gasmischungen</p> <p style="text-align: right;">1 %</p>	<p><b>Volumenverhältnis <math>\psi</math></b> * (<math>\psi</math>: psi)</p> $\psi = \frac{V(G)}{V(LM)}$ <p style="text-align: right;">1 %</p>	<p><b>Volumenkonzentration <math>\sigma</math></b> ** (<math>\sigma</math>: sigma)</p> $\sigma = \frac{V(G)}{V(L)}$ <p style="text-align: right;">1 % „%vol“</p>
<p><b>Stoffmengenanteil <math>x</math><sup>1)</sup></b> ***</p> $x = \frac{n(G)}{n(L)} = \frac{n(G)}{n(G) + n(LM)}$ <p>1) früher: Molenbruch</p> <p style="text-align: right;">1 %</p>	<p><b>Stoffmengenverhältnis <math>r</math></b> *</p> $r = \frac{n(G)}{n(LM)}$ <p style="text-align: right;">1 %</p>	<p><b>Stoffmengenkonzentration <math>c</math></b> ****</p> $c = \frac{n(G)}{V(L)}$ <p style="text-align: right;">1 mol · l<sup>-1</sup></p>
<p>Genormt sind auch Gehaltsangaben in Bezug auf Teilchenzahlen <math>N</math>:</p> <p>Teilchenzahlanteil <math>X</math> Teilchenzahlverhältnis <math>R</math> Teilchenzahlkonzentration <math>C</math></p> <p>□ : mögliche bzw. häufigste Einheit</p>		<p><b>Molalität <math>b</math></b> ***</p> $b = \frac{n(G)}{m(LM)}$ <p style="text-align: right;">1 mol · kg<sup>-1</sup></p>

Aus "Allgemeine und Anorganische Chemie" (Binnewies, Jäckel, Willner, Rayner-Canham), erschienen bei Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg; © 2004 Elsevier GmbH München. Abbildung01-03.jpg

# 2. Allgemeine Grundlagen

## Einsatzgebiete der analytischen Chemie

### Umweltanalytik

- **Boden**                      **Schwermetalle, Mikroorganismen, Mikroplastik**
- **Luft**                        **Abgase, luftgetragene Schadstoffe (Mikro- und Nanopartikel)**
- **Wasser**                      **Schwermetalle, Herbizide, Insektizide, Pestizide, Hormone, Kontrastmittel, Antibiotika, Mikroplastik**

### Prozesskontrolle und Prozessregelung

- **Destillations- und Rektifikationsprozesse**
- **Extraktionsprozesse**
- **Qualitätskontrolle**
- **Überwachung der Produktausbeute**

### Lebensmittelanalytik

- **Milch**                        **Polychlorierte Biphenyle**
- **Trinkwasser**                **Herbizide, Schwermetalle**
- **Paranüsse**                 **Blei, Radium, Thorium, Uran**



# 2. Allgemeine Grundlagen

## Einsatzgebiete der analytischen Chemie

### Pharmakologische, toxikologische, forensische Analytik

- **Drogennachweis** Ethanol, Cannabinol, Kokain, Methadon, ....
- **Dopingkontrolle** Anabolika, Erythropoetin (EPO)
- **Klinische Untersuchungen** Früherkennung von Krankheiten
- **Gerichtsmedizin** Giftstoffe, Blutgruppen, DNA-Profilung (Single Nucleotide Polymorphisms SNPs)

### Forschung und Entwicklung

- **Bioanalytik** Humangenomprojekt
- **Präparative Chemie** Struktur- und Eigenschaftsanalytik
- **Materialentwicklung** Elektronische, magnetische und optische Eigenschaften
- **Astronomie** Hochauflösende Spektralanalytik
- **Raumfahrt** Planetare Sonden

# 2. Allgemeine Grundlagen

## Einteilung der analytischen Chemie

### Qualitative Analyse

Welche chemischen Elemente oder Verbindungen sind in einer Probe vorhanden?

- Trennungsgang
- Infrarotspektroskopie (IR)
- Kernresonanzspektroskopie (NMR)
- Massenspektroskopie (MS)
- Röntgenstrukturanalyse (XRD)

### Quantitative Analyse

Wieviel eines chemischen Elements oder einer Verbindung ist in der Probe vorhanden?

- Gravimetrie
- Volumetrie
- Photometrie (UV/VIS Spektroskopie)
- Atomabsorptionsspektroskopie (AAS)
- Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF)
- Elektronen Spektroskopie für die chemische Analyse (ESCA oder XPS)



# 2. Allgemeine Grundlagen

## Schritte der chemischen Analyse

### Probennahme

- **Nehmen von Zufallsproben (z.B. 100 Teeblätter aus einem Gebinde)**
- **Homogenisierung des Probenmaterials (z.B. Mörsern der Teeblätter)**

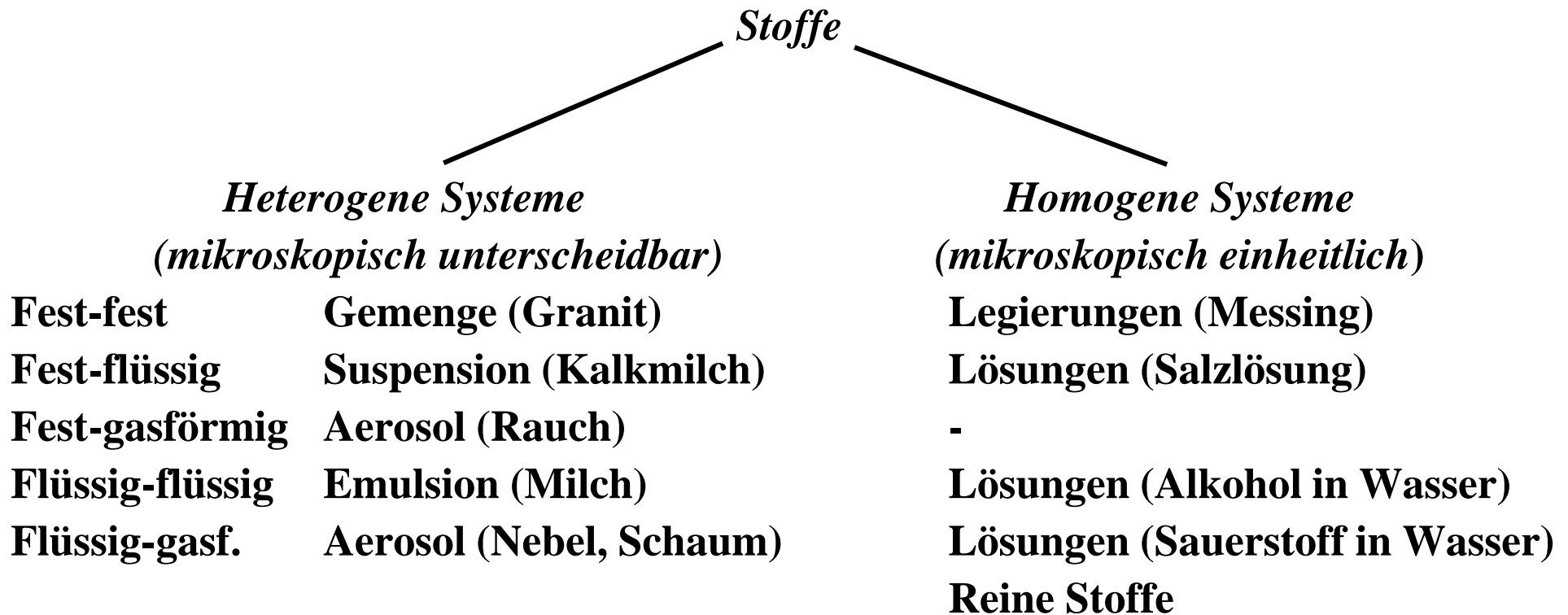
### Analyse der Proben

- **Umwandlung der Probe in eine für die Analyse geeignete Form (z.B. Lösung, Aufschluss, Anreicherung)**
- **Maskierung von Substanzen, welche die chemische Analyse stören würden**
- **Messung der Konzentration des Analyten in Aliquoten (Wiederholungsmessung)**
- **Interpretation der Ergebnisse und Schlussfolgerungen**

# 3. Stoffe und Stofftrennung

**Als Stoffe bezeichnet man Körper, deren chemische und physikalische Eigenschaften von Größe und Gestalt unabhängig sind**

**Beispiel: Edelstahl → Schere, Bohrer, Messer, Schreibfeder....**



# 3. Stoffe und Stofftrennung

**Stoffe lassen sich durch eine Vielzahl physikalischer Eigenschaften charakterisieren**

<b>Stoffeigenschaft</b>	<b>Formelzeichen</b>	<b>Einheit</b>
• <b>Absorptionsstärke (Farbe)</b>	$\epsilon$	$\text{l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$
• <b>Brechungsindex</b>	$n$	-
• <b>Dichte</b>	$\rho$	$\text{g cm}^{-3}$
• <b>Dipolmoment</b>	$\mu$	<b>Cm</b>
• <b>Elektrische Leitfähigkeit</b>	$\sigma$	$\Omega^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$
• <b>Härte</b>	-	-
• <b>Isoelektrischer Punkt</b>	<b>IEP</b>	<b>pH</b>
• <b>Löslichkeit</b>	<b>L</b>	$\text{mol}^{-n}\text{l}^{-n}$
• <b>Magnetisches Moment</b>	$\mu$	$\mu_{\text{B}}$
• <b>Molare Wärmekapazität</b>	$c_{\text{vm}}$	$\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$
• <b>Schmelzpunkt</b>	$T_{\text{m}}$	$^{\circ}\text{K}$
• <b>Siedepunkt</b>	$T_{\text{b}}$	$^{\circ}\text{K}$
• <b>Wärmeleitfähigkeit</b>	$\lambda$	$\text{Jm}^{-1}\text{s}^{-1}\text{K}^{-1}$
• <b>Zersetzungspunkt</b>	$T_{\text{d}}$	$^{\circ}\text{K}$

# 3. Stoffe und Stofftrennung

## Physikalische Trennung heterogener Systeme

### 1. Dichteunterschiede

fest-fest

Aufschlämmen (Goldwäscherei)

fest-flüssig

Sedimentation (1 G)

Zentrifugation (bis  $10^4$  G)

flüssig-flüssig

Scheiden (Scheidetrichter)

### 2. Teilchengrößenunterschiede

fest-fest

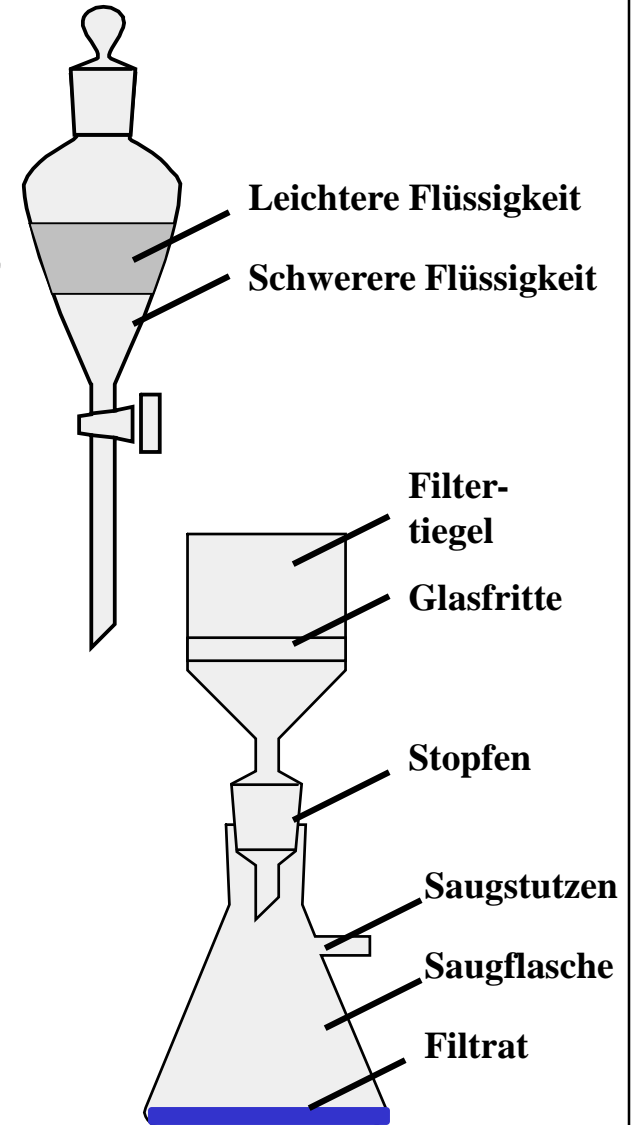
Sieben

fest-flüssig

Filtrieren (Filtertiegel)

fest-gasförmig

Filtrieren (Luftfilter)



# 3. Stoffe und Stofftrennung

## Zerlegung homogener Systeme

### 1. Physikalische Methoden

Verdampfen und Kondensation:

Abkühlen:

Kondensation und Verdampfen:

Adsorption und Desorption

Gaschromatografie

Flüssigkeitschromatografie

Papierchromatografie

Zentrifugation (von Gasen)

Meerwasser → Regenwasser

Salzlösungen → Salzkristalle

Luft → N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Edelgase

Lösung verdampfbarer Substanzen

Lösung fester Substanzen

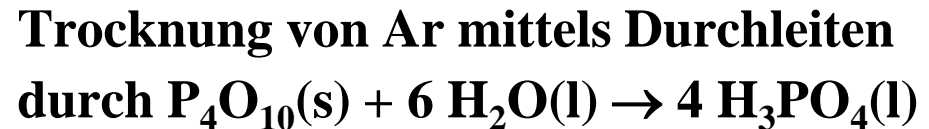
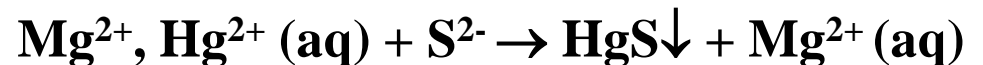
Lösung fester Substanzen, z.B. β-Carotine



### 2. Chemische Methoden

Fällungsreaktionen

Gasreinigung



# 3. Stoffe und Stofftrennung

## Einteilung der Stoffe

**Heterogene Stoffe**

**Stoffaufbau aus verschiedenen Phasen**

**Homogene Stoffe**

**Stoffaufbau aus einer einzigen Phase**

**1. Lösungen**

**Phasenaufbau aus verschiedenen Molekülararten**

**2. Reine Stoffe**

**Phasenaufbau aus einer einzigen Molekülarart**

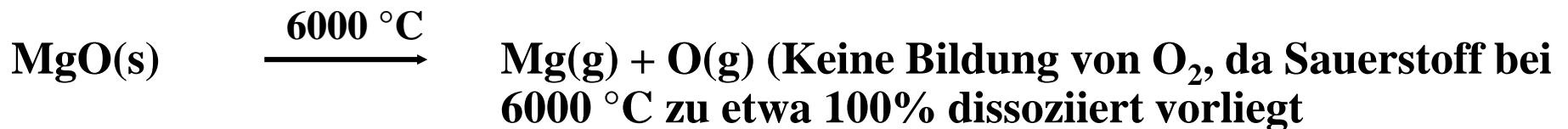
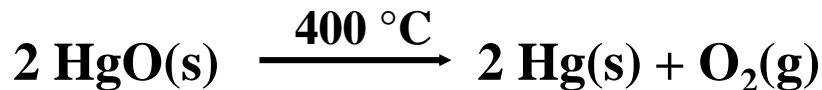
**a. Verbindungen**

**Molekülaufbau aus verschiedenen Atomarten**

**b. Elemente**

**Molekülaufbau aus einer einzigen Atomart**

**Alle Verbindungen lassen sich durch Dissoziationsprozesse bei genügend hohen Temperaturen in die einzelnen Elemente zerlegen:**



# 4. Theoretische Grundlagen

## Das Massenwirkungsgesetz $\Rightarrow$ Quantitative Beschreibung von Gleichgewichtsreaktionen

Allgemeine Formulierung für die Reaktion:  $a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$

Hinreaktion:  $v_1 = k_1 \cdot c^a(A) \cdot c^b(B)$

mit  $v =$  Geschwindigkeit

Rückreaktion:  $v_2 = k_2 \cdot c^c(C) \cdot c^d(D)$

$k =$  Geschwindigkeitskonstante

Das Gleichgewicht ist erreicht, wenn  $v_1 = v_2$  ist  $\Rightarrow k_1 \cdot c^a(A) \cdot c^b(B) = k_2 \cdot c^c(C) \cdot c^d(D)$

Die Gleichgewichtskonstante für Konzentrationsgleichgewichte lautet somit:

$$K_c = \frac{k_1}{k_2} = \frac{c^c(C) \cdot c^d(D)}{c^a(A) \cdot c^b(B)}$$

$K_c$  ist abhängig von Druck und Temperatur!

**Annahme:** Die analytisch bestimmte Konzentration ist gleich der wirksamen Konzentration

# 4. Theoretische Grundlagen

Löslichkeitsgleichgewichte werden durch das Löslichkeitsprodukt beschrieben

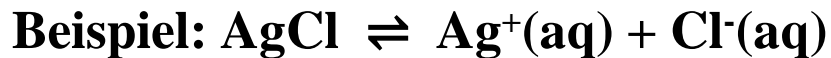


$$K = \frac{c^m(A^{n+}) \cdot c^n(B^{m-})}{c(A_m B_n)}$$

Da die Konzentration von  $A_m B_n$  bei konstanter Temperatur konstant ist, kann man die Gleichung auch mit  $c(A_m B_n)$  multiplizieren  $\Rightarrow$  **Löslichkeitsprodukt**

$$\text{d.h. } K_L = K \cdot c(A_m B_n) \Rightarrow K_L = c^m(A^{n+}) \cdot c^n(B^{m-})$$

$$\text{Einheit: } [\text{mol}^{(m+n)} \cdot \text{l}^{-(m+n)}]$$



$$K_L = c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-) = 2 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{l}^2$$

$$\text{p}K_L = 9,7 \text{ mit } \text{p} = -\log_{10} \Rightarrow \text{„Operator“}$$

Konzentration an  $\text{Ag}^+$ -Ionen:  $c(\text{Ag}^+) = \sqrt{K_L} = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ , da  $c(\text{Ag}^+) = c(\text{Cl}^-)$



# 4. Theoretische Grundlagen

## Löslichkeitsprodukte schwerlöslicher Stoffe in H<sub>2</sub>O bei 25 °C (auf Aktivitäten bezogen)

Salz	pK <sub>L</sub> -Wert	Salz	pK <sub>L</sub> -Wert	Salz	pK <sub>L</sub> -Wert
LiF	2,8	SnS	27,5	MgCO <sub>3</sub>	7,5
MgF <sub>2</sub>	8,2	PbS	52,7	CaCO <sub>3</sub>	8,4
CaF <sub>2</sub>	10,4	MnS	15,0	SrCO <sub>3</sub>	9,0
BaF <sub>2</sub>	5,8	NiS	19,4	BaCO <sub>3</sub>	8,3
PbF <sub>2</sub>	7,4	FeS	18,1	PbCO <sub>3</sub>	13,1
PbCl <sub>2</sub>	4,8	CuS	36,1	ZnCO <sub>3</sub>	10,0
PbI <sub>2</sub>	8,1	Ag <sub>2</sub> S	59,1	CdCO <sub>3</sub>	13,7
CuCl	7,4	ZnS	24,7	Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	11,2
CuBr	8,3	CdS	27,0	SrCrO <sub>4</sub>	4,4
CuI	12,0	HgS	52,7	BaCrO <sub>4</sub>	9,7
AgCl	9,7	Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	71,6	PbCrO <sub>4</sub>	13,8
AgBr	12,3	CaSO <sub>4</sub>	4,6	Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	11,9
AgI	16,1	SrSO <sub>4</sub>	6,5	Al(OH) <sub>3</sub>	32,3
Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	17,9	BaSO <sub>4</sub>	10,0	Sc(OH) <sub>3</sub>	30,7
Hg <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	28,3	PbSO <sub>4</sub>	7,8	Fe(OH) <sub>3</sub>	38,8

# 4. Theoretische Grundlagen

## Regeln zur Löslichkeit von Salzen

- Die Löslichkeit ist temperaturabhängig (und druckabhängig)
- Polare Stoffe lösen sich in polaren Lösungsmitteln
- Unpolare Stoffe lösen sich in unpolaren Lösungsmitteln
- Alle Nitrate und Alkalimetallsalze sind in  $\text{H}_2\text{O}$  leicht löslich
- Schwermetallsalze sind schwer löslich
- Löslichkeit der Hydroxide:  
 $\text{NaOH} > \text{Mg}(\text{OH})_2 > \text{Al}(\text{OH})_3 > \text{Si}(\text{OH})_4 \Rightarrow$  Begründung: Ionenladungsdichte

# 4. Theoretische Grundlagen

## Aktivität und Aktivitätskoeffizient

Experimentelle Untersuchungen zur Löslichkeit von Salzen zeigen, dass die Löslichkeit von der Konzentration des Salzes und von der von Fremdsalzen abhängen

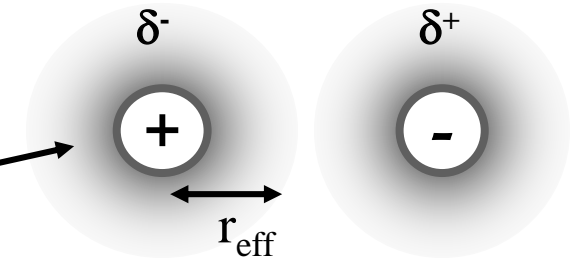
Aktivität:  $a = \gamma \cdot c$  (wirksame oder effektive Konzentration)

### Größe des Aktivitätskoeffizienten $\gamma$

- Stark verdünnte Lösungen  $\gamma \approx 1,0$  d.h.  $a = c$
- Konzentrierte Lösungen  $\gamma = 0,0 \dots 1,0$  d.h.  $a < c$

### Wovon hängt die Größe des Aktivitätskoeffizienten nun ab?

- Ionenstärke  $I = 0,5 \sum c_i \cdot z_i^2$  ( $z_i =$  Ionenladung des Ions  $i$ )
- Effektiver Ionenradius  $r_{\text{eff}}$ : Ion + Hydrathülle (Die Hydrathülle schwächt die attraktive Wechselwirkung)



# 4. Theoretische Grundlagen

## Aktivitätskoeffizienten in H<sub>2</sub>O bei 25 °C

Ion	r <sub>eff</sub> [pm]	Aktivitätskoeffizient für Ionenstärke I [mol/l]		
		I = 0,001	I = 0,01	I = 0,1
H <sup>+</sup>	900	0,967	0,914	0,830
Li <sup>+</sup>	600	0,965	0,907	0,810
Na <sup>+</sup> , HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	400	0,964	0,901	0,770
K <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , CN <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	300	0,964	0,899	0,755
Mg <sup>2+</sup> , Be <sup>2+</sup>	800	0,872	0,690	0,450
Ca <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup>	600	0,870	0,675	0,405
Sr <sup>2+</sup> , Ba <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , S <sup>2-</sup> , WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	500	0,868	0,670	0,380
Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	400	0,867	0,660	0,355
Al <sup>3+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Sc <sup>3+</sup> , Y <sup>3+</sup> , La <sup>3+</sup>	900	0,738	0,445	0,180
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup> , [Cr(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	400	0,725	0,395	0,095

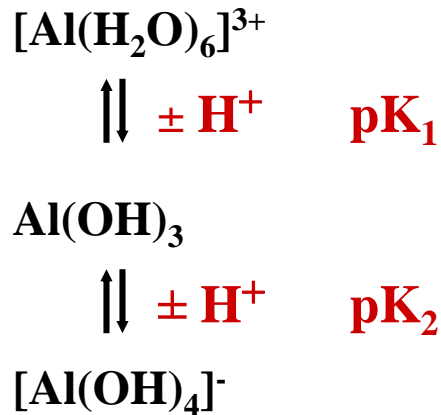
Berechnung der Aktivitätskoeffizienten gemäß Debye-Hückel-Theor.

$$\log \gamma = \frac{-0.51 \cdot z \cdot \sqrt{I}}{1 + (r_{\text{eff}} \sqrt{I}/305)}$$

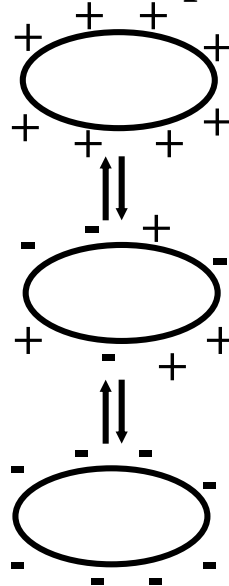
# 4. Theoretische Grundlagen

**Der isoelektrische Punkt IEP ist der pH-Wert, bei dem die durchschnittliche elektrische Ladung einer polyprotischen Säure gleich null ist**

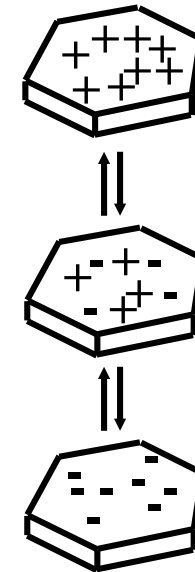
**Al-Salz in Wasser**



**Proteine (Nanopartikel)**



**Pulver (Mikropartikel)**



**IEP bei  $\text{pH} = (\text{pK}_1 + \text{pK}_2)/2$**

**Auch am IEP existiert noch ein Gleichgewicht:  $\text{Al}(\text{OH})_3 \rightleftharpoons [\text{Al}(\text{OH})_2]^+ + [\text{Al}(\text{OH})_4]^-$**

# 5. Gravimetrie

**Unter Gravimetrie versteht man die Gehaltsbestimmung eines Analyten in einer Analysenprobe durch Massenbestimmung eines Reaktionsproduktes des Analyten**

**Beispiel:** Bestimmung von Schwefel S (Analyt) in Pyrit  $\text{FeS}_2$



**Einwaage Pyrit:** e [g]

**Auswaage  $\text{BaSO}_4$ :** a [g]

**Stöchiometrischer Faktor:**  $F = A_S / M_{\text{BaSO}_4}$

**Massenanteil**

$$w = \frac{a \cdot F}{e} \cdot 100 \quad [\%]$$

# 5. Gravimetrie

## Durchführung einer gravimetrischen Analyse

1. Probenahme
2. Einwaage  $e$  [g]
3. Lösen
4. Trennen + ggf. Maskieren
5. Fällern  $\Rightarrow$  Fällungsprodukt
6. Filtrieren + Waschen
7. Wärmebehandlung  $\Rightarrow$  Wägeprodukt
8. Auswaage  $a$  [g]
9. Berechnung, d.h. Umrechnung der Messgröße in die Bestimmungsgröße
10. Bewertung der Analyse, z.B. durch Bestimmung des Mittelwertes und der Standardabweichung

# 5. Gravimetrie

## Zu Punkt 1. Probenahme

- **Produkt** (1000 t)  $\longrightarrow$  **Rohprobe** (100 g – 1 kg)  $\longrightarrow$  **Laborprobe** (z. B. 3 x 10 g)
- **Reduktion der Korngröße und Sieben**

## Zu Punkt 2. Einwaage

- **Differenzwägung: Leeres Gefäß und Gefäß mit Wägegut wiegen**

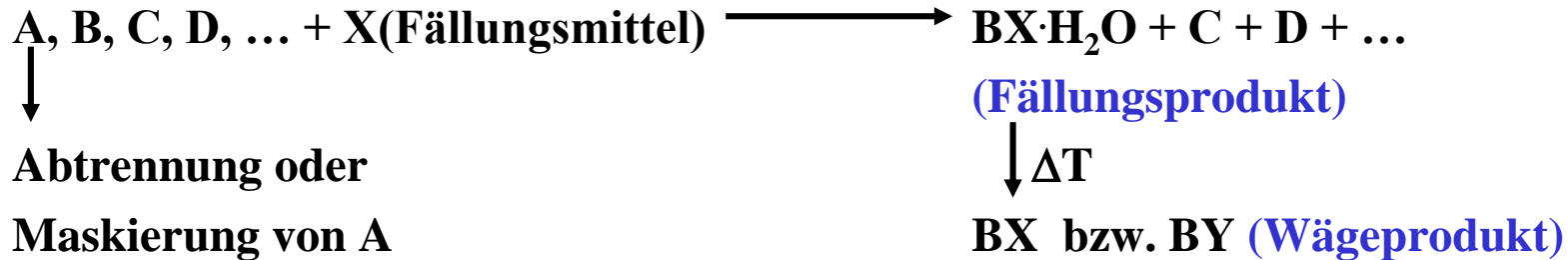
## Zu Punkt 6. Filtrieren

- **Porzellanfiliertiegel (< 1000 °C)**
- **Glasfiliertiegel (< 160 °C)**
- **Papierfilter (muss verascht werden)**
  - **589** aschefrei
  - **595** grob, dick
  - **597** grob, dünn
  - **602** fein



# 5. Gravimetrie

## Fällungs- und Wägeprodukt



### Fällungsprodukt

- Die Fällung muss quantitativ sein
- Es darf nicht verunreinigt sein, d.h. Fremdkörper müssen entfernt werden
- Es muss gut filtrierbar sein

### Wägeprodukt

- Es muss stöchiometrisch gut definiert sein
- Es muss gewichtskonstant sein ( $\Delta m < \pm 0.2 \text{ mg}$ )

# 5. Gravimetrie

## Fällungen

### Schematischer Ablauf


1. **Übersättigung der Lösung durch Zugabe des Fällungsmittels**
2. **Keimbildung =  $f(\text{Übersättigungskonzentration, Verunreinigungen})$**
3. **Kristallwachstum =  $f(T) \Rightarrow$  Langsames Wachstum führt zu reineren Niederschlägen, da dann Fremdkörper besser ausgeschieden werden**
4. **Kristallordnung =  $f(T) \Rightarrow$  Je höher die Temperatur, desto höher ist die Kristallordnung**

### „Optimale Fällungen“

- **Verdünnte Lösungen einsetzen**
- **Fällungsreagenz tropfenweise zugeben bzw. homogene Bildung des Fällungsreagenz**
- **Fällung bei höherer Temperatur durchführen**
- **Suspension tempern**

# 5. Gravimetrie

## Mitreibungseffekte

1. Okklusion                      Mechanischer Einschluss
2. Chemisorption                Anlagerung an der Oberfläche
3. Adsorption                    an geladenen Kolloiden                       $\delta^-$   

4. Gittereinbau                 $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 + \text{NH}_4\text{MgAsO}_4 \Rightarrow$  Mischkristallbildung

## Verhindern von Mitreibungseffekten

- Flüchtige Fällungsmittel, d.h.  $\text{NH}_3$  statt  $\text{NaOH}$  oder  $\text{H}_2\text{S}$  statt  $\text{Na}_2\text{S}$
- Umfällen, d.h. abfiltrieren, lösen und erneut fällen
- Fällung aus homogener Lösung, d.h. das Fällungsreagenz, z.B.  $\text{OH}^-$  oder  $\text{S}^{2-}$ , wird in der Lösung homogen erzeugt

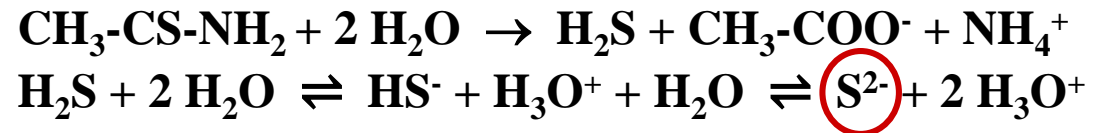
# 5. Gravimetrie

## Fällung aus homogener Lösung → „Homogene Präzipitation“

Das Fällungsmittel wird z.B. durch eine thermische Zersetzungsreaktion aus einer Vorstufe gebildet: Vorstufe → Fällungsmittel

### Fällung von Sulfiden

Hydrolyse von Thioacetamid



### Fällung von Hydroxiden

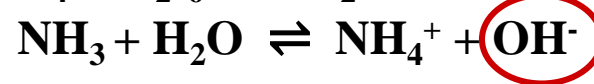
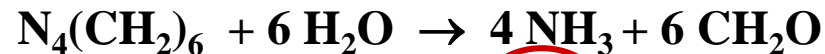
Hydrolyse von Harnstoff



Hydrolyse von Kaliumcyanat

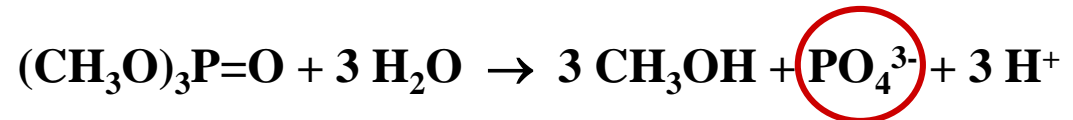


Hydrolyse von Urotropin



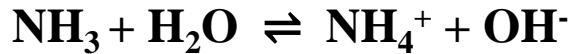
### Fällung von Phosphaten

Hydrolyse von Trimethylphosphat



# 5. Gravimetrie

## Fällung von Hydroxiden

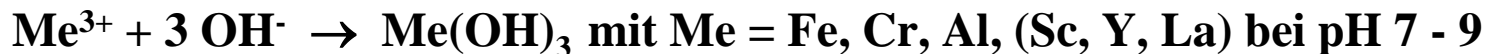


$$\text{Ladungsdichte} = \frac{\text{Ionenladung}}{\text{Ionenvolumen}} = \frac{\text{Formalladung} \cdot 1.602 \cdot 10^{-19} [\text{C}]}{\frac{4}{3} \pi \cdot \text{Ionenradius}^3 [\text{mm}^3]}$$

Der pH-Wert bzw. die  $\text{H}^+$ -Konzentration, bei dem die Fällung eines Kations als Hydroxid stattfindet, hängt von seiner Ionenladungsdichte ab:

Kation	Radius [pm]	Ionenladungsdichte [C/mm <sup>3</sup> ]
$\text{Na}^+$	116	24
$\text{Mg}^{2+}$	86	120
$\text{Al}^{3+}$	68	370
$\text{Cr}^{3+}$	76	270
$\text{Fe}^{3+}$	79	240
$\text{Si}^{4+}$	54	970

⇒ Werte für oktaedrische Koordination

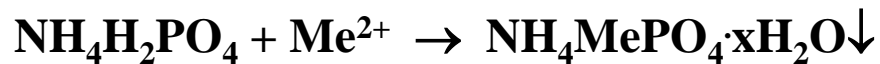


$\text{Na}^+$  lässt sich auch in stark alkalischer Lösung nicht ausfällen!

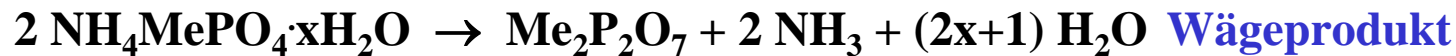
# 5. Gravimetrie

## Fällung von Phosphaten

für die  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ , und  $\text{Mn}^{2+}$ -Bestimmung



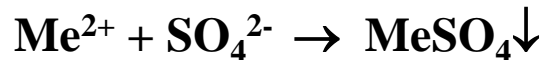
Fällungsprodukt



Wägeprodukt

## Fällung von Sulfaten

für die  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ -Bestimmung



Fällungsprodukt = Wägeprodukt

# 5. Gravimetrie

## Fällung von Komplexen mit organischen Liganden

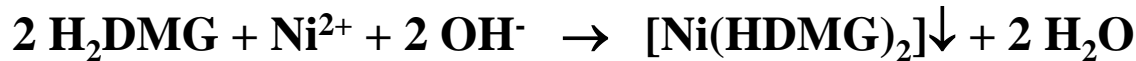
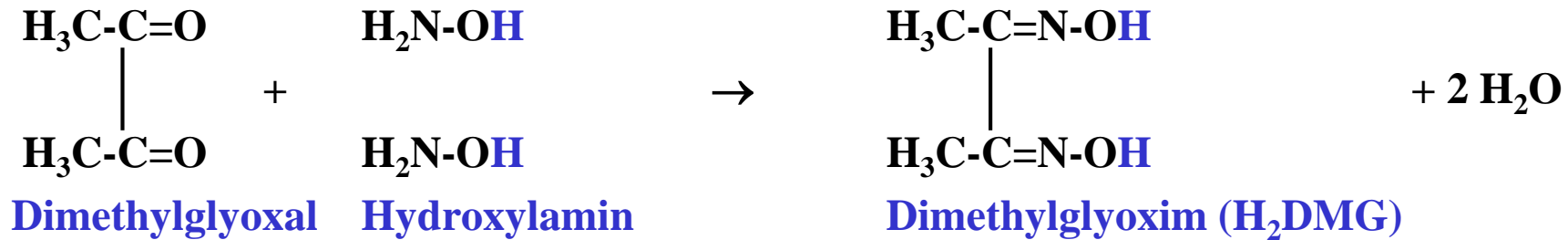
### Vorteile von organischen Reagenzien

- Hohe Selektivität
- Fällungsprodukt = Wägeprodukt
- Niedriger stöchiometrischer Faktor

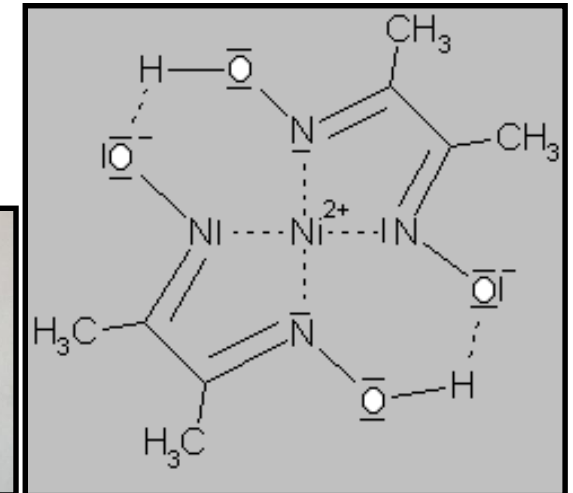
Name	Struktur	Fällung von
Dimethylglyoxim (DMG)		$\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Pd}^{2+}$ , $\text{Pt}^{2+}$
8-Hydroxychinolin		$\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Bi}^{3+}$ , ...
Natriumtetraphenylborat	$\text{Na}^+[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^-$	$\text{K}^+$ , $\text{Rb}^+$ , $\text{Cs}^+$ , $\text{NH}_4^+$ , $\text{Ag}^+$

# 5. Gravimetrie

## Fällung mit Dimethylglyoxim



- Das Metallatom ist quadratisch-planar „koordiniert“, wobei sich ein Chelatkomplex bildet
- $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{HDMG})_2]$  ist rot
- $[\text{Pd}^{\text{II}}(\text{HDMG})_2]$  ist leuchtend gelb
- Fällung mit Diphenylglyoxim  
→ noch niedrigerer stöchiometrischer Faktor



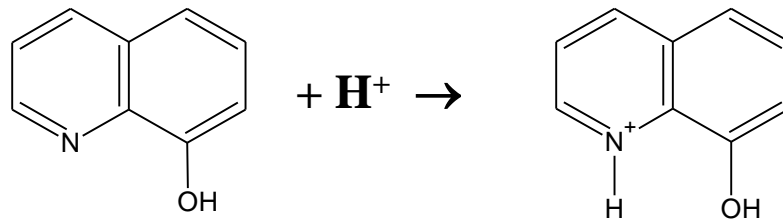


# 5. Gravimetrie

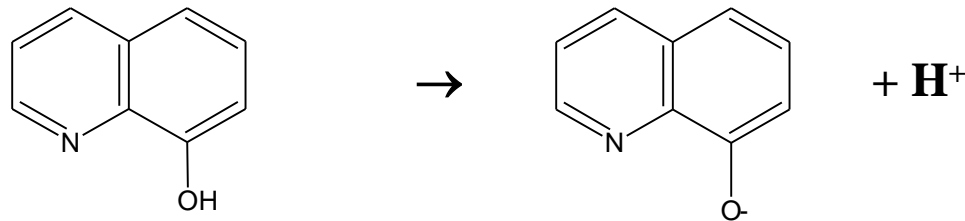
## Fällung mit 8-Hydroxychinolin (HOx) → Gruppenreagenz

Dieser zweizählige Ligand ist amphoter, d.h. kann als Säure und Base reagieren

Reaktion als Base



Reaktion als Säure



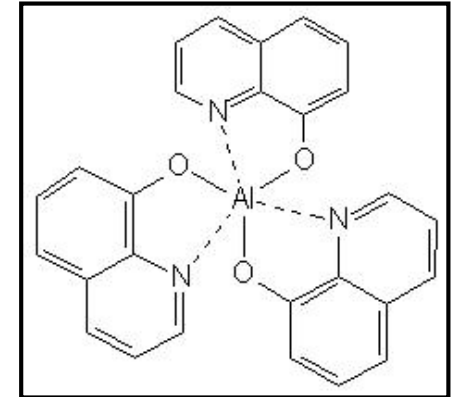
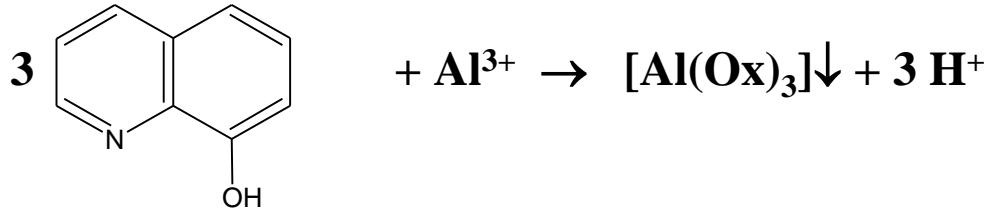
Am IEP gilt:  $[\text{H}_2\text{Ox}^+] = [\text{Ox}^-]$

⇒ Der pH-Wert, der dem IEP entspricht liegt bei 7,43

⇒ Dort liegt der Ligand ungeladen vor, was die Komplexbildung und damit die Fällung der Metallkationen erschwert ⇒ Dieser pH-Wert muss also gemieden werden

# 5. Gravimetrie

## Fällung mit 8-Hydroxychinolin (HOx)



⇒ Bildung von schwerlöslichem  $[\text{Al}(\text{ox})_3]$  (gelb-grün und fluoreszierend) „AlQ<sub>3</sub>“

- Beschwerungeffekt: Einsatz von 5,7-Dibromo-8-Hydroxychinolin (höhere Molmasse)
- Selektivität kann über den pH-Wert gesteuert werden

	pH 2 – 6	pH 8 – 10	pH > 10
$\text{Al}^{3+}, \text{Ga}^{3+}$	+	+	
$\text{Be}^{2+}, \text{La}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$		+	
$\text{Mg}^{2+}$		+	+

# 6. Volumetrie (Maßanalyse)

**Definition: Das Volumen einer Substanz wird bestimmt**

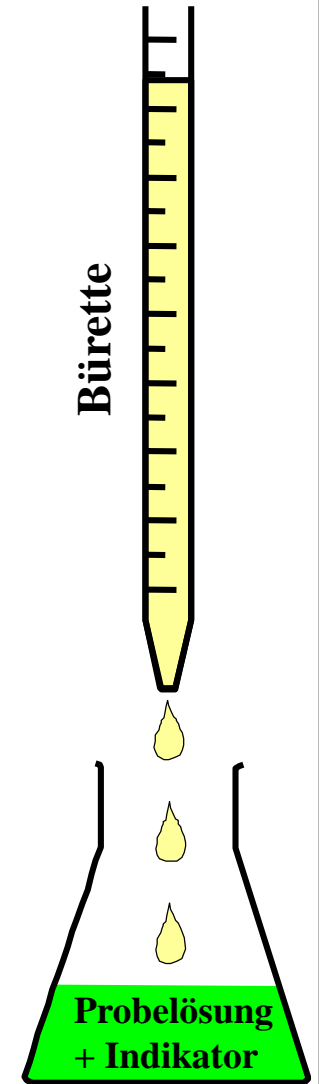
Für die erfolgreiche Durchführung einer volumetrischen Analyse müssen bestimmte Voraussetzungen erfüllt sein:

## Reaktionsablauf

- stöchiometrisch definiert
- quantitativ
- schnell (keine Übersättigung)

## Äquivalenzpunkt

- Titrationsendpunkt visuell gut erkennbar
- indizierbar, z.B. mit einem Farbindikator oder mit einem physikalischen Messverfahren (Leitfähigkeitsmessung)



# 6. Volumetrie (Maßanalyse)

## Vor- und Nachteile gegenüber der Gravimetrie

### Vorteile

- Weniger arbeitsaufwändig
- Schneller
- Automatisierbar

### Nachteile

- Geringere Genauigkeit
- Genau definierte Maßlösung erforderlich

**Maßlösung:** Im Prinzip jede Lösung, von der die effektive Konzentration der reaktiven Spezies genau bekannt ist.  
**Nennkonzentration\*Titerfaktor (T oder F) = effektive Konzentration**

**Titerfaktor:** Die zu bestimmende Maßlösung wird mit einer Urtitersubstanz titriert.

# 6. Volumetrie (Maßanalyse)

## Urtitersubstanzen

Eine Urtitersubstanz ist eine gut wägbare Substanz, d.h. unbegrenzt haltbar und nicht hygroskopisch, die in  $\text{H}_2\text{O}$  leicht löslich ist und sich zur Herstellung von Lösungen mit genau bekanntem Gehalt (Urtiterlösungen) eignet. Diese Lösungen dienen dann dazu, den Gehalt der bei der Maßanalyse verwendeten Maßlösung zu bestimmen.

<u>Urtitersubstanz</u>	<u>Zur Einstellung einer Maßlösung von</u>
$\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{NaHCO}_3$	$\text{HCl}, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{HNO}_3$
$\text{NaCl}$	$\text{AgNO}_3$
$\text{KIO}_3$ (Kaliumiodat)	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
$\text{Zn}$	EDTA (Titriplex III)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ (Benzoesäure)	$\text{NaOH}, \text{KOH}$
$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (Natriumoxalat)	$\text{KMnO}_4$

# 6. Volumetrie (Maßanalyse)

## Säure-Base-Titrationsen

Basis der Säure-Base Titrationsen ist die Neutralisationsreaktion



$$K = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{H}_2\text{O})}$$

Da die Konzentration von  $\text{H}_2\text{O}$  unverändert bleibt, wird sie in die Konstante mit einbezogen

$$K_{\text{W}} = c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-)$$

$$-\log K_{\text{W}} = -\log c(\text{H}^+) - \log c(\text{OH}^-)$$

$$\text{p}K_{\text{W}} = \text{pH} + \text{pOH}$$

$$\text{p} = -\log_{10} c \quad (\text{p ist also ein mathematischer Operator})$$

# 6. Volumetrie (Maßanalyse)

## Säuren und Basen

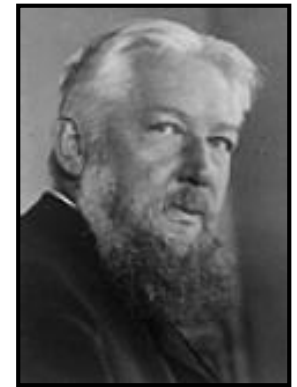
### 1. Definition nach Arrhenius und Ostwald (1884)

**Säuren** bilden durch Dissoziation in wässriger Lösung  $\text{H}^+$ -Ionen

- $\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$
- $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2 \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$



S. Arrhenius



W. Ostwald

**Basen** bilden durch Dissoziation in wässriger Lösung  $\text{OH}^-$ -Ionen

- $\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$
- $\text{Ba}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ba}^{2+} + 2 \text{OH}^-$

Neutralisation:  $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$   
 $\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$

### Nachteile dieser Definition

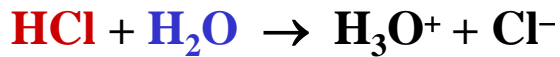
- Beschränkung auf wässrige Systeme
- Ammoniak  $\text{NH}_3$  ist keine Base, obwohl es basisch reagiert:  $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$

# 6. Volumetrie (Maßanalyse)

## Säuren und Basen

### 2. Definition nach Brønsted und Lowry (1923)

**Säuren** sind Stoffe, die Protonen an einen Reaktionspartner abgeben



**Basen** sind Stoffe, die Protonen von einem Reaktionspartner aufnehmen

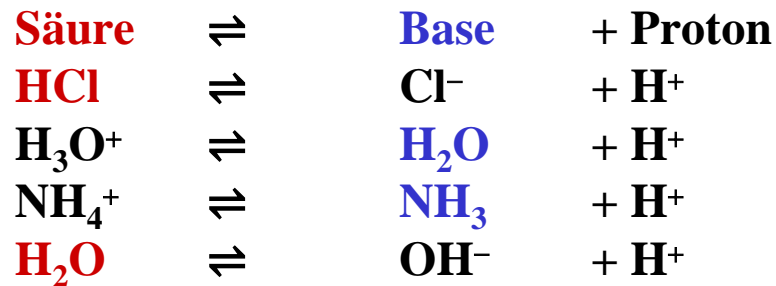


J.N. Brønsted



M. Lowry

Konjugiertes Säure-Base-Paar:



⇒ An Protonenübertragungsreaktionen sind immer zwei Säure-Base-Paare beteiligt

⇒ Die Zuordnung eines Stoffes als Säure oder Base hängt vom Reaktionspartner ab



# 6. Volumetrie (Maßanalyse)

**Wasser kann nach Brønsted + Lowry sowohl als Säure als auch als Base reagieren**

**Protolyte, die je nach Reaktionspartner Protonen sowohl aufnehmen wie abgeben können nennt man Ampholyte (d.h. haben amphotere Eigenschaften)**

**Weitere Ampholyte sind**

- $\text{HSO}_4^-$
- $\text{H}_2\text{PO}_4^-$
- $\text{HPO}_4^{2-}$
- $\text{HCO}_3^-$

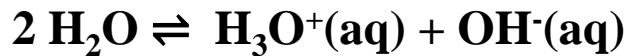
**Wird eine starke Säure (vollständig protolysiert), wie z. B. HCl, mit einer starken Base gemischt, wie z. B. NaOH, so erfolgt die Protonenübertragung von den  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen zu den OH-Ionen (Neutralisation)**

**Die Neutralisationsreaktion zeichnet sich durch hohe Reaktionsgeschwindigkeit (z. B. beide Reaktionspartner 0,1 M  $\Rightarrow$  99,9%-iger Umsatz nach ca. 77 ns) und stark exothermen Verlauf ( $\Delta H^0 = -57,4 \text{ kJ/mol}$ ) aus**

# 6. Volumetrie (Maßanalyse)

## Autoprotolyse von Wasser

Auch reinstes Wasser enthält  $\text{OH}^-$ - und  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen, wodurch eine geringe aber noch messbare elektrische Leitfähigkeit vorliegt



$K_{\text{W}} = c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{OH}^-) = 1,0 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{l}^2$   
(Ionenprodukt von Wasser bei 22 °C)

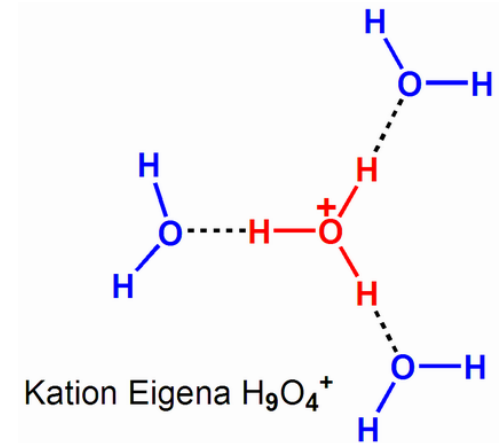
$$\Rightarrow \text{p}K_{\text{W}} = 14,00$$

In wässriger Lösung werden  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen weiter hydratisiert:



Die gesamte Hydratationsenthalpie des Protons, d.h. die Enthalpie der Reaktion  $\text{H}^+(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$  ist  $\Delta H_{\text{hydr}}^0 = -1091 \text{ kJ/mol}$

T [°C]	pK <sub>W</sub>
0	14,89
22	14,00
50	13,25
100	12,13



# 6. Volumetrie (Maßanalyse)

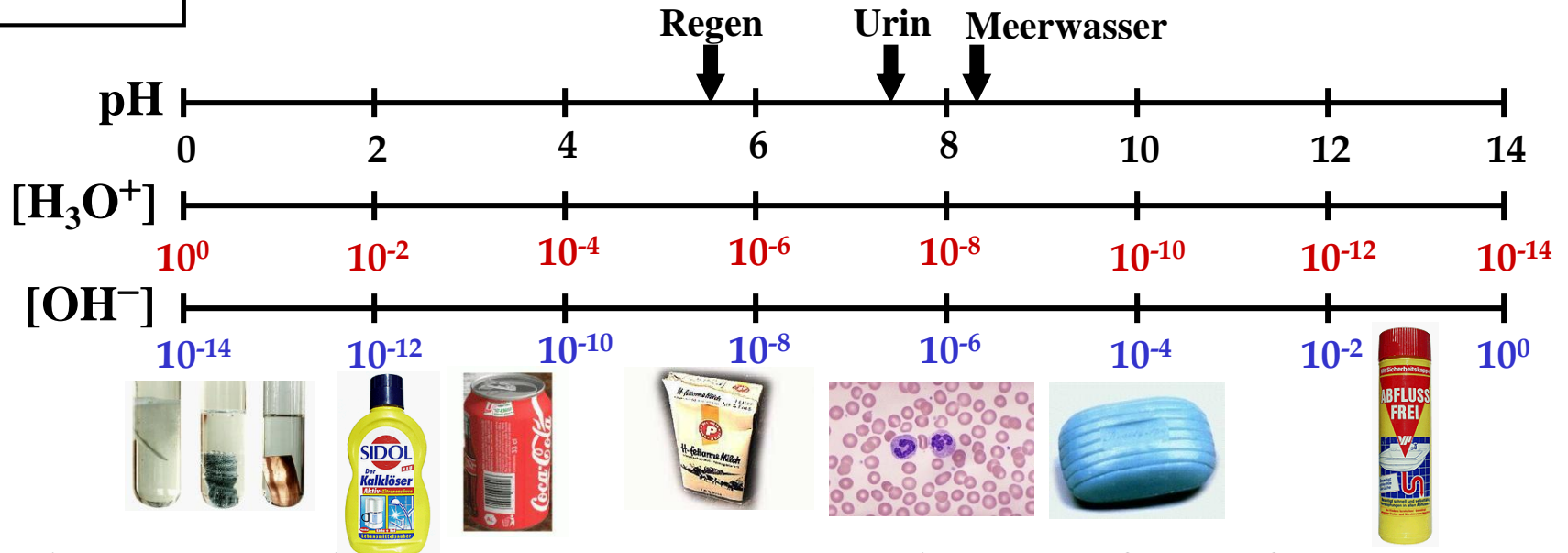
## Der pH-Wert (potentia hydrogenii)

$$\text{pH} = -\log c(\text{H}_3\text{O}^+)$$

negativer dekadischer Logarithmus der Wasserstoffionenkonz.

$$\text{pOH} = -\log c(\text{OH}^-)$$

negativer dekadischer Logarithmus der Hydroxidionenkonz.



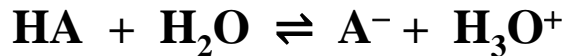
- In wässrigen Lösungen ist das Produkt der Konzentration der  $\text{H}_3\text{O}^+$  und  $\text{OH}^-$ -Ionen stets konstant:  $\text{pH} + \text{pOH} = \text{pK}_W = 14$  bei  $22^\circ\text{C}$
- Der pH-Wert kann leicht außerhalb der üblichen Skala liegen  $\text{pH} = -1 \Rightarrow c(\text{H}^+) = 10 \text{ mol/l}$

# 6. Volumetrie (Maßanalyse)

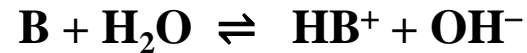
## Stärke von Säuren und Basen

Sehr starke Säuren und Basen sind in Wasser vollständig protolysiert bzw. dissoziiert

### Starke Säure (HCl)



### Starke Base (KOH)



Die Gleichgewichtskonstanten ergeben sich gemäß dem Massenwirkungsgesetz zu

$$K^*[\text{H}_2\text{O}] = K_s = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]}$$

$$K^*[\text{H}_2\text{O}] = K_B = \frac{[\text{HB}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$$

$$\text{p}K_s = -\log K_s$$

$$\text{p}K_B = -\log K_B$$

$K_s$  = Säurekonstante

$K_B$  = Basenkonstante

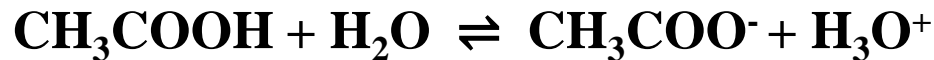
In Wasser ist die stärkste Säure das  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ion, die stärkste Base das  $\text{OH}^-$ -Ion!

# 6. Volumetrie (Maßanalyse)

## Stärke von Säuren und Basen

Starke, mittelstarke und schwache Säuren und Basen sind im Gegensatz zu den sehr starken Säuren und Basen nur teilweise dissoziiert

Beispiel: Essigsäure



$$K_s = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})}$$

$$K_s = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

$$\Rightarrow \text{p}K_s = 4,75$$

### Einteilung der Stärke in wässrigen Lösungen

Sehr starke Säuren	$\text{p}K_s < \text{p}K_s(\text{H}_3\text{O}^+) = -1,74$
Starke Säuren	$-1,74 < \text{p}K_s < 4,5$
Mittelstarke Säuren	$4,5 < \text{p}K_s < 9,5$
Schwache Säuren	$9,5 < \text{p}K_s < 15,74$
Sehr schwache Säuren	$\text{p}K_s > \text{p}K_s(\text{H}_2\text{O}) = 15,74$

# 6. Volumetrie (Maßanalyse)

## Stärke von Säuren und Basen

pKs	Säure	⇌	Base + H <sup>+</sup>	pK <sub>B</sub> -Wert	Name	
ca. -10	HClO <sub>4</sub>		ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	ca. 24	Perchlorsäure	
ca. -9	HBr		Br <sup>-</sup>	ca. 23	Bromwasserstoff	Sehr starke Säuren
ca. -6	HCl		Cl <sup>-</sup>	ca. 20	Chlorwasserstoff	
ca. -3	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	ca. 17	Schwefelsäure	
-1,74	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>		H <sub>2</sub> O	15,74	Hydronium-Ion	
-1,32	HNO <sub>3</sub>		NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	15,32	Salpetersäure	Starke Säuren
1,92	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>		SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	12,08	Hydrosulfat-Ion	
1,96	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>		H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	12,04	Phosphorsäure	
4,75	CH <sub>3</sub> COOH			9,25	Essigsäure	Mittelstarke Säuren
6,92	H <sub>2</sub> S		HS <sup>-</sup>	7,08	Schwefelwasserstoff	
9,25	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>		NH <sub>3</sub>	4,75	Ammonium-Ion	
10,40	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	3,60	Hydrogencarbonat-Ion	Schwache Säuren
12,32	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	1,68	Hydrogenphosphat-Ion	
12,90	HS <sup>-</sup>		S <sup>2-</sup>	1,10	Hydrosulfid-Ion	
15,74	H <sub>2</sub> O		OH <sup>-</sup>	-1,74	Wasser	Sehr schwache Säuren
ca. 24	OH <sup>-</sup>		O <sup>2-</sup>	ca. -10	Hydroxid-Ion	
ca. 40	H <sub>2</sub>		H <sup>-</sup>	ca. -26	Wasserstoff	

# 6. Volumetrie (Maßanalyse)

## Sehr starke Säuren (und Basen)

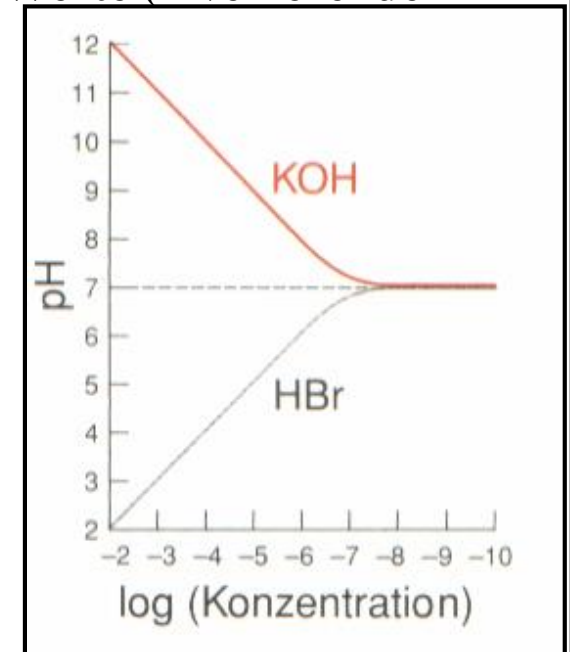
Sehr starke Säuren sind also stärker als  $\text{H}_3\text{O}^+$  und damit in wässriger Lösung vollständig deprotoniert. Die  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Konzentration entspricht somit der Säurekonzentration, d.h. alle sehr starken Säuren liefern bei gleicher Konzentration gleiche pH-Werte (nivellierender Effekt des Wassers)

$c(\text{H}_3\text{O}^+) = c(\text{HA})$  gilt für  $c(\text{HA}) < 1 \text{ mol/l}$

pH einer 0,1 M HBr:  $\text{pH} = -\log(0,1) = 1$

pH einer 0,001 M HBr:  $\text{pH} = -\log(0,001) = 3$

pH einer  $1,0 \cdot 10^{-8} \text{ M}$  HBr:  $\text{pH} = ?$



In stark verdünnten Lösungen muss man das Ionenprodukt des Wassers berücksichtigen:

$c(\text{H}_3\text{O}^+) = c(\text{HA}) + 10^{-7}$  bzw.  $\text{pH} = -\log(c(\text{HA}) + 10^{-7}) = 6,96$

# 6. Volumetrie (Maßanalyse)

## Starke Säuren (und Basen)

In Lösungen von Säuren oder Basen mit pK-Werten  $> -1,74$  ist die Protolysereaktion unvollständig, d.h. neben dem Protolyselprodukt liegen noch Teile undissoziiert vor.

Zur Berechnung des pH-Wertes muss neben der Konzentration der Säure bzw. Base auch die Protolysekonstante  $K_S$  bzw.  $K_B$  einbezogen werden.

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = -\frac{K_S}{2} + \sqrt{\frac{K_S^2}{4} + K_S \cdot c_0(\text{HA})}$$

bzw.

$$c(\text{OH}^-) = -\frac{K_B}{2} + \sqrt{\frac{K_B^2}{4} + K_B \cdot c_0(\text{B})}$$

pH-Wert einer 0,2 M  $\text{KHSO}_4$ -Lösung?

## Mehrprotonige Säuren (z. B. $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) und Basen

⇒ Die zweite und dritte Protolysekonstante ist im Allgemeinen um mehrerer Größenordnungen kleiner als die erste, d.h. nur die erste muss berücksichtigt werden!

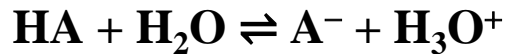
pH-Wert einer 0,2 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Lösung?



# 6. Volumetrie (Maßanalyse)

## Mittelstarke Säuren (und Basen)

Bei schwachen Protolyten liegt das folgende Gleichgewicht weit auf der linken Seite:



$$\Rightarrow K_s = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})}$$

$c(\text{H}_3\text{O}^+) = c(\text{A}^-) \ll c(\text{HA})$  d.h. die Konzentration der undissoziierten Säure ist viel größer als die der protolysierten Säure

$$\Rightarrow K_s = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c_0(\text{HA})}$$

$$\Rightarrow c(\text{H}_3\text{O}^+) = \sqrt{K_s \cdot c_0(\text{HA})}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_s - \log c_0(\text{HA}))$$

Analoges gilt für Basen

$$\Rightarrow \text{pOH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_B - \log c_0(\text{B}))$$

# 6. Volumetrie (Maßanalyse)

## Schwache und sehr schwache Säuren (und Basen)

Bei sehr schwachen Protolyten kann die Autoprotolyse des Wassers nicht mehr vernachlässigt werden



$$\Rightarrow \quad \boxed{K_S = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c_0(\text{HA})}} \quad K_W = c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{OH}^-)$$

Elektroneutralitätsbedingung:  $c(\text{H}_3\text{O}^+) = c(\text{A}^-) + c(\text{OH}^-) \Rightarrow c(\text{A}^-) = c(\text{H}_3\text{O}^+) - K_W/c(\text{H}_3\text{O}^+)$

Einsetzen ergibt:

$$\boxed{K_S = \frac{c^2(\text{H}_3\text{O}^+) - K_W}{c_0(\text{HA})}}$$

Umformen liefert:

$$\boxed{c(\text{H}_3\text{O}^+) = \sqrt{K_S \cdot c_0(\text{HA}) + K_W}} \quad \Rightarrow \quad \text{pH} = -1/2 \cdot \log(K_S c_0(\text{HA}) + K_W)$$

# 6. Volumetrie (Maßanalyse)

## Zusammenfassung pH-Wert von Säuren

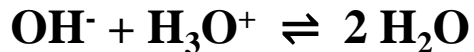
	$c(\text{H}_3\text{O}^+)$	pH-Wert
<b>Sehr stark</b> $\text{pK}_s < -1,74$	$c(\text{H}_3\text{O}^+) = c_0(\text{HA}) + 10^{-7}$	$\text{pH} = -\log(c_0(\text{HA}) + 10^{-7})$
<b>Stark</b> $-1,74 < \text{pK}_s < 4,5$	$c(\text{H}_3\text{O}^+) = -\frac{K_s}{2} + \sqrt{\frac{K_s^2}{4} + K_s \cdot c_0(\text{HA})}$	$\text{pH} = -\log\left(-\frac{K_s}{2} + \sqrt{\frac{K_s^2}{4} + K_s \cdot c_0(\text{HA})}\right)$
<b>Mittelstark</b> $4,5 < \text{pK}_s < 9,5$	$c(\text{H}_3\text{O}^+) = \sqrt{K_s \cdot c_0(\text{HA})}$	$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_s - \log(c_0(\text{HA})))$
<b>(Sehr) schwach</b> $\text{pK}_s > 9,5$	$c(\text{H}_3\text{O}^+) = \sqrt{K_s \cdot c_0(\text{HA}) + K_w}$	$\text{pH} = -\frac{1}{2} \cdot \log(K_s \cdot c_0(\text{HA}) + K_w)$

# 6. Volumetrie (Maßanalyse)

## Titration einer starken Base (z. B. NaOH) mit einer starken Säure (z. B. HCl)

Analyt: 100 ml 0,01 M NaOH

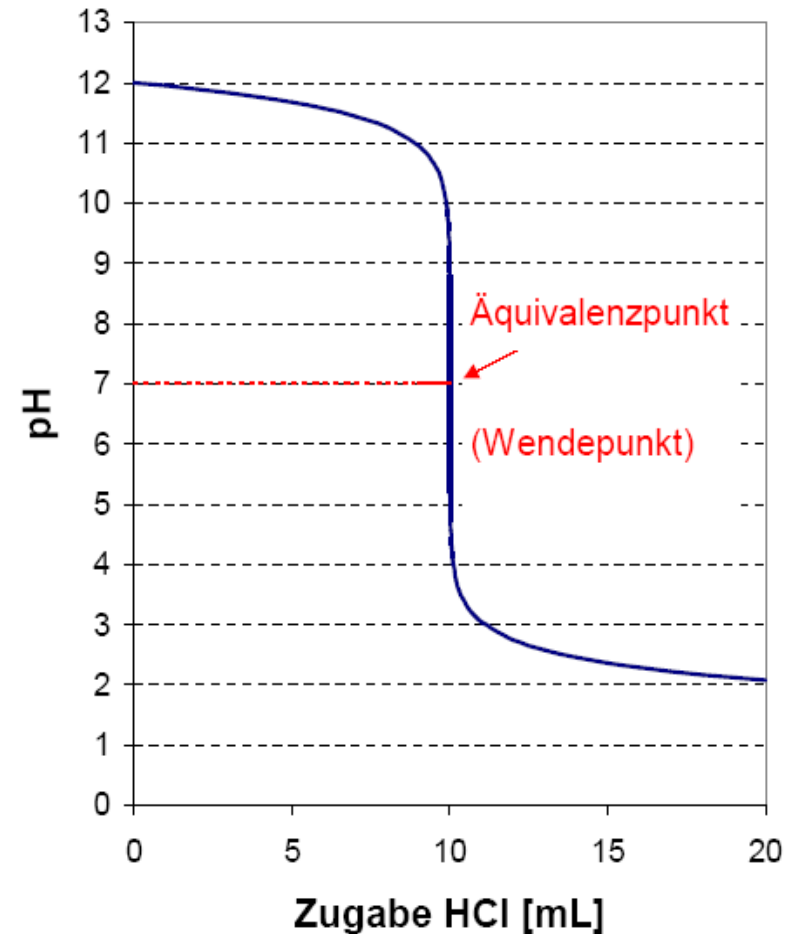
Titrant: x ml 0,1 M HCl werden zugefügt



Der Äquivalenzpunkt (Wendepunkt) ist bei Zugabe von 10 ml HCl erreicht und liegt bei der Titration von starken Säuren mit starken Basen und umgekehrt am Neutralpunkt, d.h. also bei pH 7

Titrationsgrad  $T = c(\text{Säure}) \cdot V(\text{Säure}) / c(\text{Base}) \cdot V(\text{Base})$

$T = 1$  am Neutralisationspunkt



# 6. Volumetrie (Maßanalyse)

**Der Titrationsgrad lässt sich aus dem Massenwirkungsgesetz unter Berücksichtigung der Elektroneutralität, der Massenbilanz und des Ionenproduktes des Wassers ableiten**

$$T = \frac{10^{\text{pH}-14} - 10^{-\text{pH}}}{c_0(\text{HA})} + \frac{1}{1 + 10^{\text{pK}_s - \text{pH}}}$$

**Vereinfachung für sehr starke Säuren (und Basen) liefert ( $\text{pK}_s < -1,74$ )**

$$T = \frac{10^{\text{pH}-14} - 10^{-\text{pH}}}{c_0(\text{HA})} + 1$$

**Welcher Titrationsgrad liegt bei pH 1, 7 bzw. 14 für eine 1 M HCl als Analyt vor?**

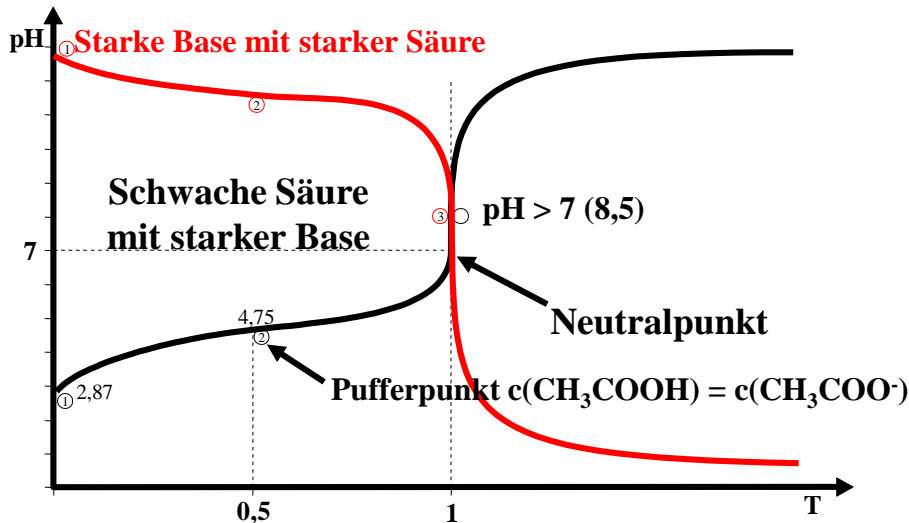
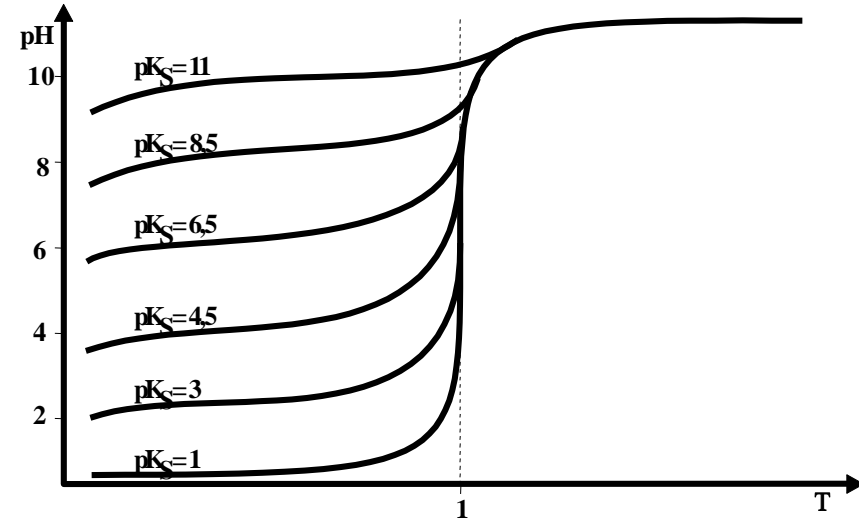
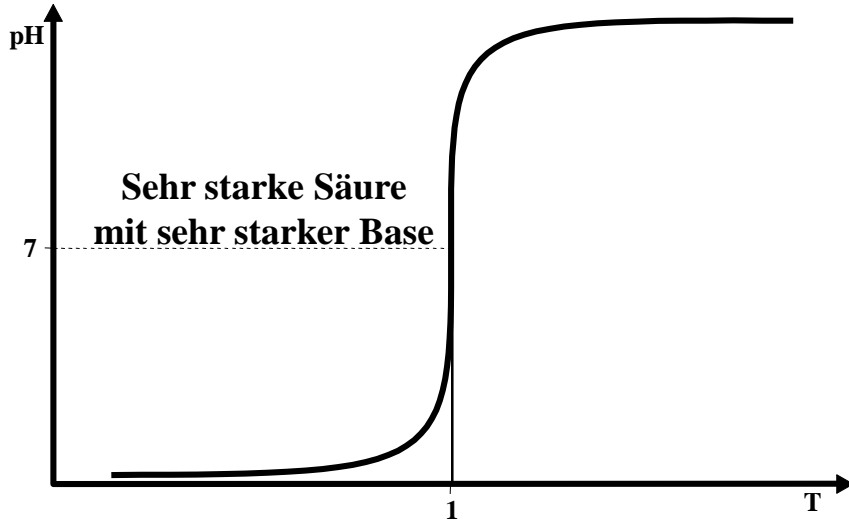
**Umformen nach dem pH-Wert ergibt**

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = \frac{1-T}{2} \cdot c_0(\text{HA}) + \sqrt{\frac{(1-T)^2}{4} \cdot c_0^2(\text{HA}) + K_w}$$

**⇒ zur Berechnung von Titrationskurven**

# 6. Volumetrie (Maßanalyse)

## Titrationen für starke und schwache Protolyten



### Starke bis schwache Säuren mit starker Base

Mit abnehmender Säurestärke verschiebt sich der Äquivalenzpunkt vom Neutralpunkt in den alkalischen Bereich

⇒ Bei sehr schwachen Säuren ist der Äquivalenzpunkt nur schwierig zu erkennen!

# 6. Volumetrie (Maßanalyse)

## Titration einer schwachen Säure mit einer starken Base

Im Gegensatz zu dem System starke Säure/starke Base, bei welchen der Äquivalenzpunkt bei pH 7 liegt, stellt sich am Äquivalenzpunkt für ein System schwache Säure/starke Base ein pH-Wert im alkalischen Gebiet ein!

Beispiel: Titration von 100 ml 0,1 M Essigsäure mit 10 M NaOH

Titrationsgrad  $T = c(\text{Säure}) \cdot V(\text{Säure}) / c(\text{Base}) \cdot V(\text{Base})$

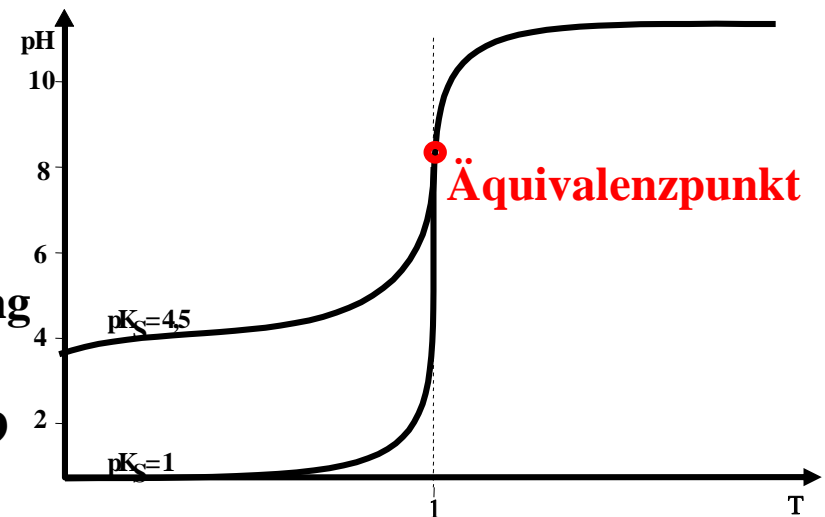
$T = 1$ , d.h. Feststellung des Neutralisations-  
äquivalents bei Zugabe von 1 ml NaOH



$\text{CH}_3\text{COO}^-$  ist eine schwache Base ( $\text{pK}_B = 9,25$ )

pH-Berechnung wie bei einer 0,1 M Na-Acetat-Lösung

$$c(\text{OH}^-) = \sqrt{K_B \cdot c_0(\text{B})} \Rightarrow \text{pOH} = 5,1 \text{ bzw. } \text{pH} = 8,9$$



# 6. Volumetrie (Maßanalyse)

## Titration sehr schwacher Säuren und Basen

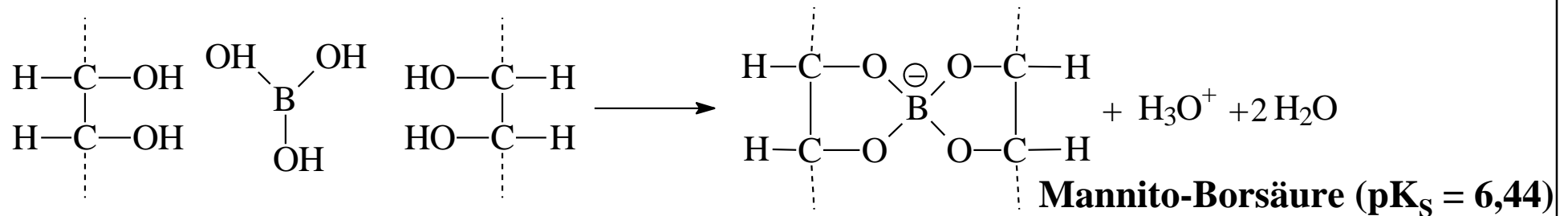
### Probleme

- Indizierung des Äquivalenzpunktes
- Titration des Indikators (ist auch eine schwache Säure bzw. Base)

**Allgemein gilt:** Die Genauigkeit einer Titration ist umso größer, je größer der pH-Sprung, d.h. die pH-Wertänderung im Äquivalenzpunkt ist.

**Beispiel:** Borsäure  $\text{H}_3\text{BO}_3$  ( $\text{pK}_s = 9,24$ ) ist eine sehr schwache Säure

**Beim Zusatz von Glycerin oder Mannit (Zucker) wird ein cyclischer Ester gebildet**





# 6. Volumetrie (Maßanalyse)

## Säure-Base Indikatoren (Indikator = Anzeiger)

- ⇒ Müssen selbst Säuren oder Basen sein, deren verschieden protonierte Spezies unterschiedlich gefärbt sind (reversible Protonierung)
- ⇒ Organische Farbstoffe

### Beispiel: Phenolphthalein (Lacton)

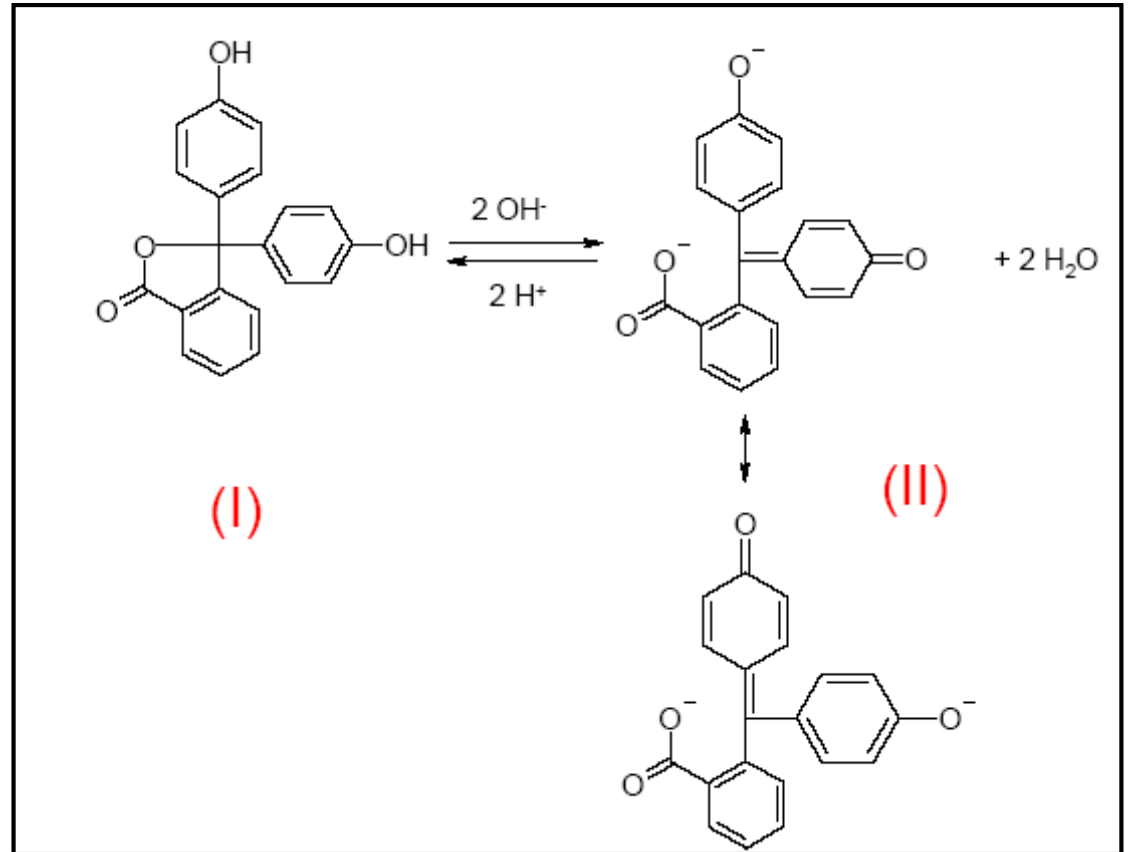
- ⇒ ist ein cyclischer Ester mit reversibler Ringöffnung

#### 1. Saure und neutrale Lösung (I)

- ⇒ Lactonring geschlossen
- ⇒ farblos

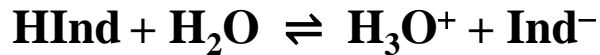
#### 2. Alkalische Lösung (II)

- ⇒ Lactonring geöffnet
- ⇒ rot



# 6. Volumetrie (Maßanalyse)

**Säure-Basen-Indikatoren sind schwache organische Säuren oder Basen, deren Lösungen bei Änderung des pH-Wertes ihre Farbe wechseln**



⇒

$$K_{\text{Ind}} = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{Ind}^-)}{c(\text{HInd})}$$

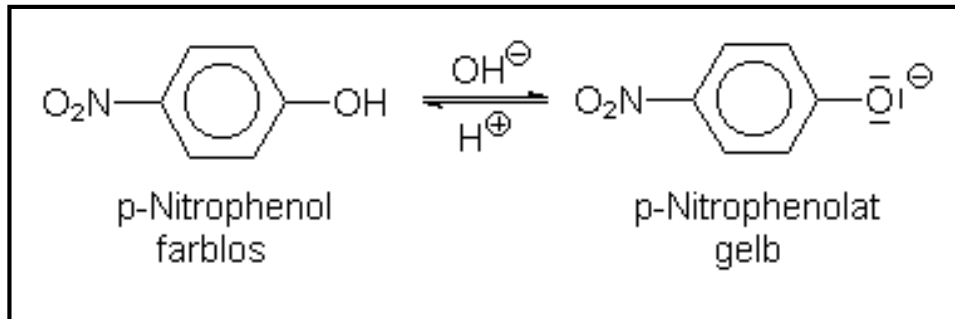
**Umschlagsbereich:  $\text{pH} = \text{p}K_{\text{Ind}} \pm 1$**

**Reine Farbe 1:  $\text{pH} = \text{p}K_{\text{Ind}} - 1$**

⇒

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{S}} - \log \frac{c(\text{HInd})}{c(\text{Ind}^-)}$$

**Reine Farbe 2:  $\text{pH} = \text{p}K_{\text{Ind}} + 1$**



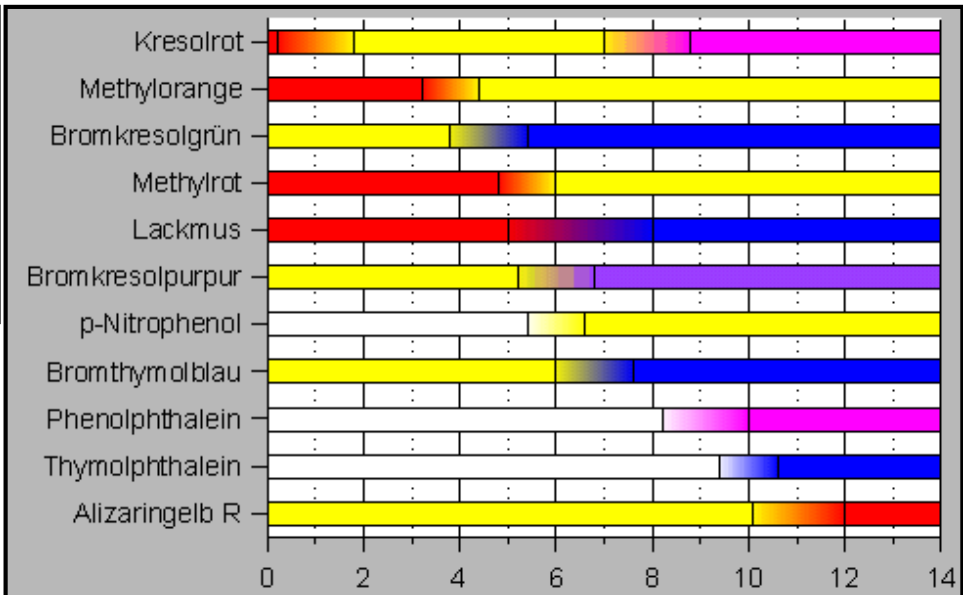
**absorbiert UV**

**absorbiert blau**

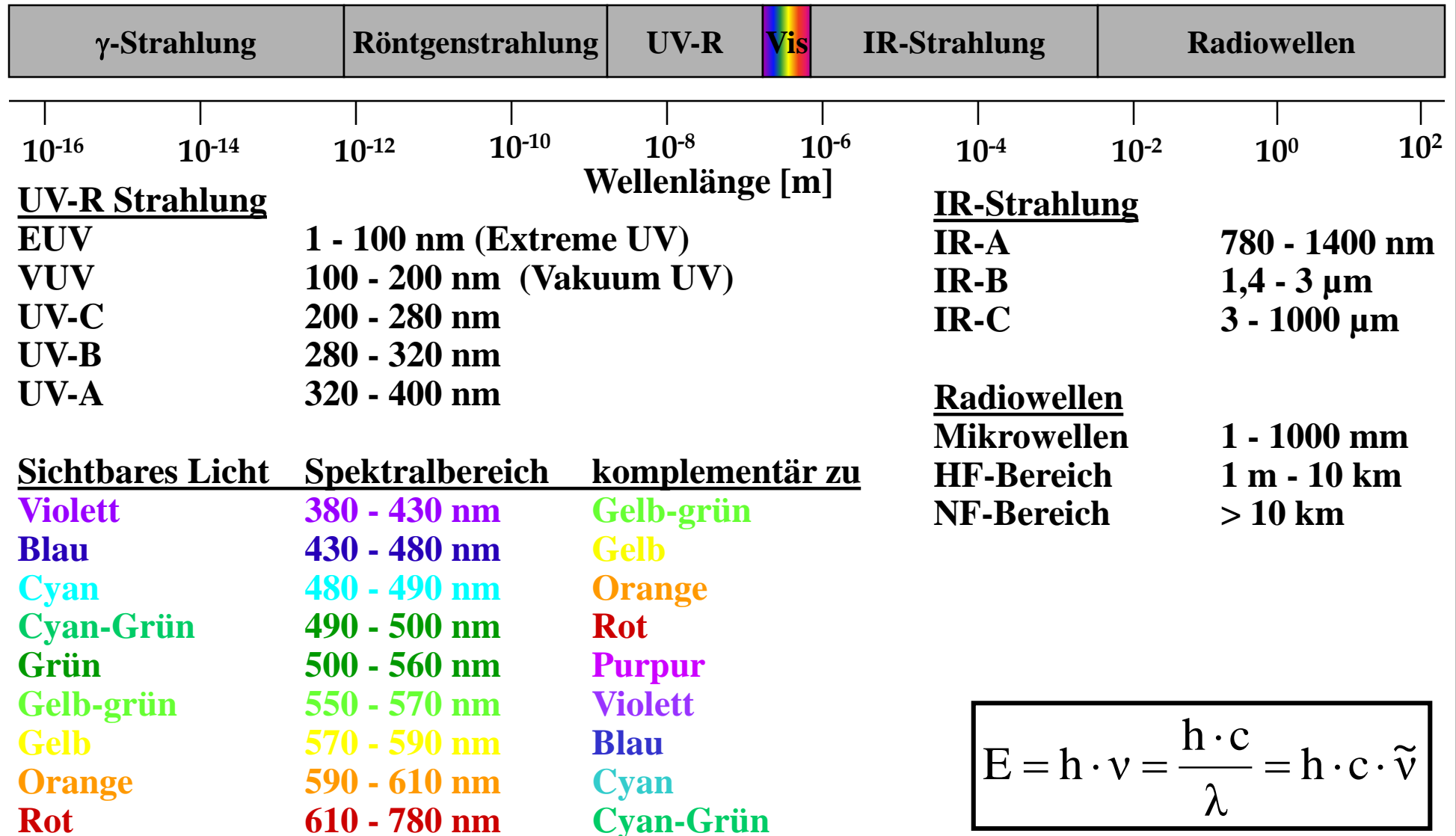
## Mischindikatoren

**Lackmus, Universalindikator, Rotkohl,**

**Tashiro (Methylrot + Methylenblau)**



# Exkurs: Das elektromagnetische Spektrum



$$E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} = h \cdot c \cdot \tilde{\nu}$$

# 6. Volumetrie (Maßanalyse)

## Indikatorauswahl

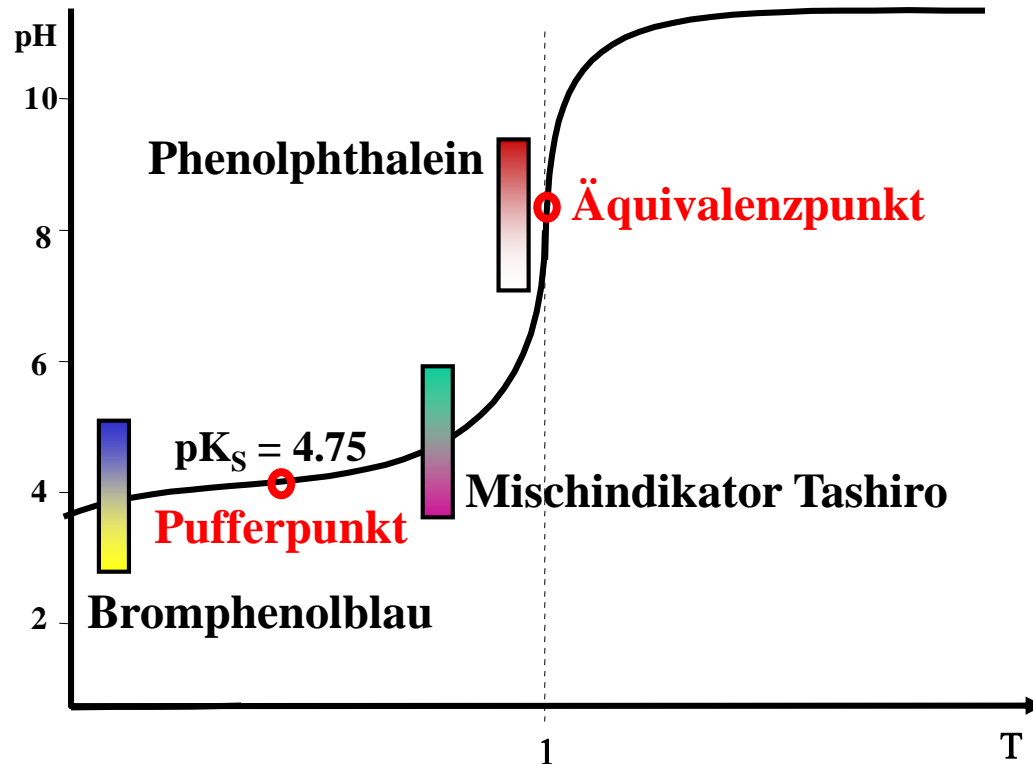
- **Starke Säuren und Basen** können unter Verwendung aller Indikatoren miteinander titriert werden, die im pH-Bereich zwischen Methylorange und Phenolphthalein umschlagen
- **Schwache Säuren** lassen sich mit starken Laugen nur unter Verwendung solcher Indikatoren titrieren, die im schwach alkalischen Gebiet umschlagen (z.B. Phenolphthalein)
- **Schwache Basen** lassen sich mit starken Säuren nur unter Verwendung solcher Indikatoren titrieren, die im schwach sauren Gebiet umschlagen (z.B. Methylorange)

**Merke:** Titrationsen schwacher Basen mit schwachen Säuren und umgekehrt ergeben bei einer kolorimetrischen Indizierung nur ungenaue Resultate  
⇒ Indizierung des Endpunktes über Leitfähigkeitsmessung (Konduktometrie)

# 6. Volumetrie (Maßanalyse)

## Indikatorauswahl

Beispiel: Titration von 0.1 M Essigsäure mit 10 M Natronlauge

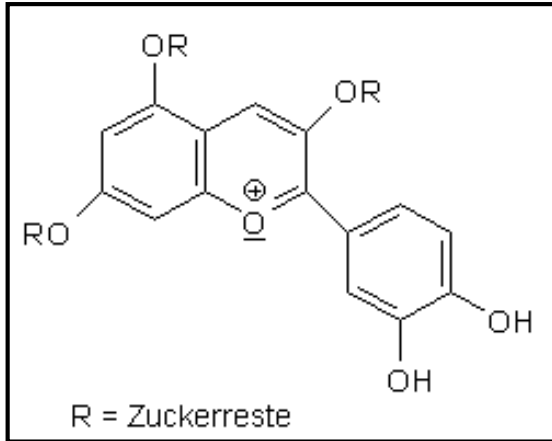


Die Zugabe an Indikator sollte begrenzt werden, da Indikatoren selbst Säuren und Basen sind und damit in das Protonierungsgleichgewicht eingreifen

# 6. Volumetrie (Maßanalyse)

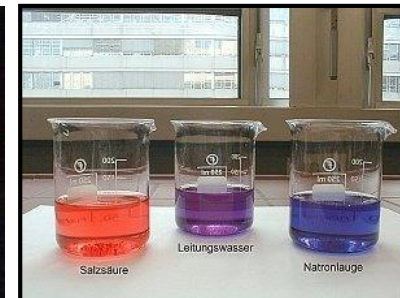
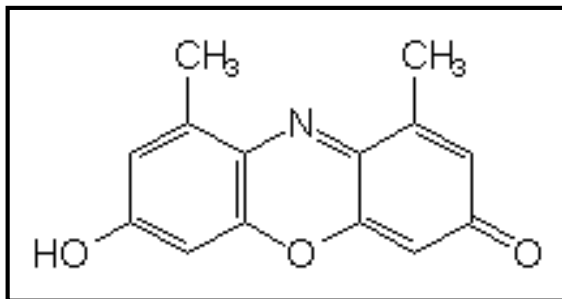
## Natürliche Indikatoren

### 1. Beispiel: Cyanidin aus Rotkohl $\Rightarrow$ Farbänderung durch stufenweise Deprotonierung



### 2. Beispiel: Orcein aus Flechten (*Rocella tinctoria*)

$\Rightarrow$  Säureeinwirkung färbt blaues Lackmuspapier bzw. blaue Lackmuslösung rot



# 6. Volumetrie (Maßanalyse)

## Quantitative Stickstoff-Bestimmung nach Kjeldahl

⇒ Durch Säure-Base Rücktitration

### Vorgehen

- Aufschluss:** Nitrate  $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NH}_4^+$       Devarda-Legierung (50%Cu, 45%Al, 5%Zn)  
Amine  $\text{R-NH}_2 \rightarrow \text{NH}_4^+$       Katalysator:  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{CuSO}_4$   
nicht aufschließbar: Pyridin,  $\text{R-NO}_2$ ,  $\text{R-N=N-R}$
- Destillation:** Probe:  $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$   
Vorlage:  $\text{NH}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}$
- Rücktitration:**  $\text{HCl (Rest)} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
- Berechnung**

**Indikator: Tashiro = Methylorange + Methylenblau (Kontrastfarbstoff)**

# 6. Volumetrie (Maßanalyse)

## Puffersysteme

⇒ Puffer besitzen die Eigenschaft den pH-Wert einer Lösung konstant zu halten, wenn Säuren oder Basen hinzugegeben werden

Puffer sind Mischungen aus einer

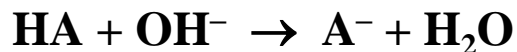
1. schwachen Säure HA und ihrem Anion  $A^-$
2. schwachen Base B und ihrem Kation  $HB^+$

### Zu Fall 1)

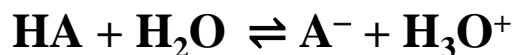
Was passiert bei Zugabe von  $H_3O^+$ ?



Was passiert bei Zugabe von  $OH^-$ ?



Gesamtgleichung



**Henderson-Hasselbalch-Gleichung**

$$K_s = \frac{c(H_3O^+) \cdot c(A^-)}{c(HA)}$$



$$c(H_3O^+) = K_s \cdot \frac{c(HA)}{c(A^-)}$$



$$-\log c(H_3O^+) = -\log K_s + \log \frac{c(A^-)}{c(HA)}$$

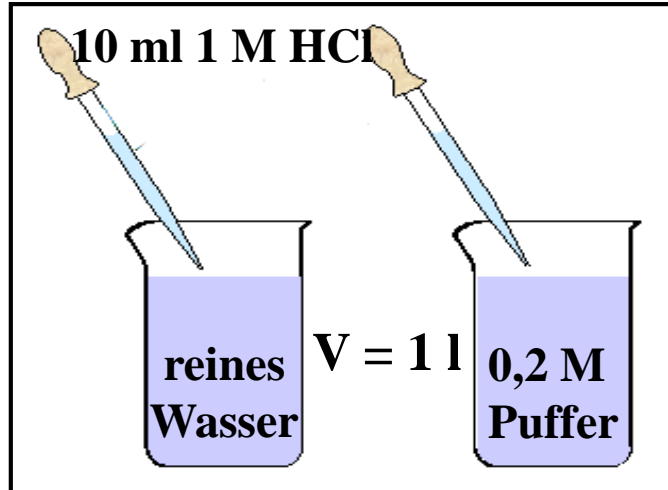
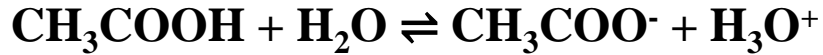


$$pH = pK_s + \log \frac{c(A^-)}{c(HA)}$$



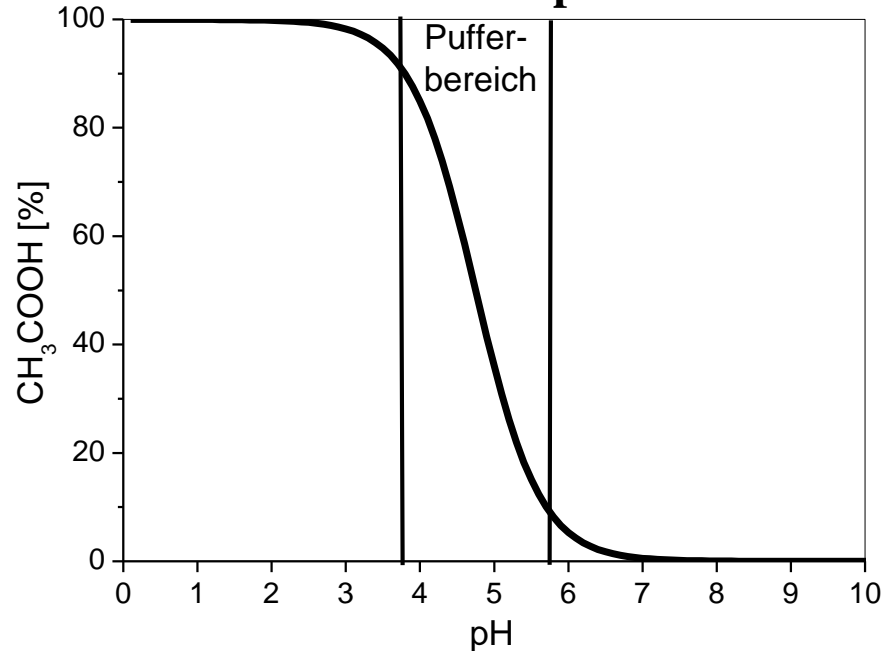
# 6. Volumetrie (Maßanalyse)

## Beispiel: Essigsäure/Natriumacetat-Puffer



Start pH	7,0	4,75
End pH	2,0	4,71

Dissoziation von  $\text{CH}_3\text{COOH}$  als Funktion des pH-Wertes

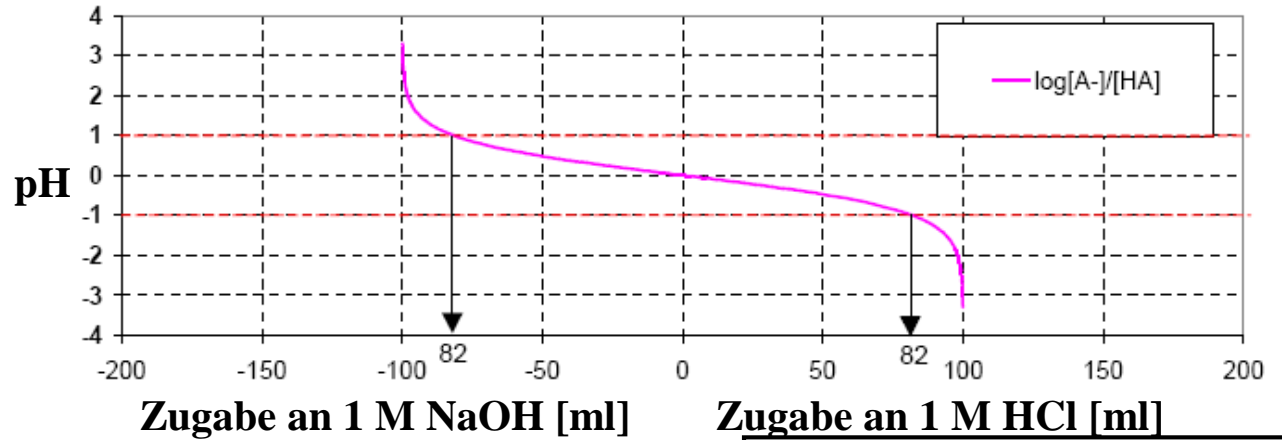


- Der nutzbare Bereich eines Puffers liegt gewöhnlich bei  $\text{pK}_s \pm 1$
- Am besten ist ein Puffersystem wählen, dessen  $\text{pK}_s$  so nah wie möglich am erforderlichen pH liegt

# 6. Volumetrie (Maßanalyse)

## Pufferkapazität

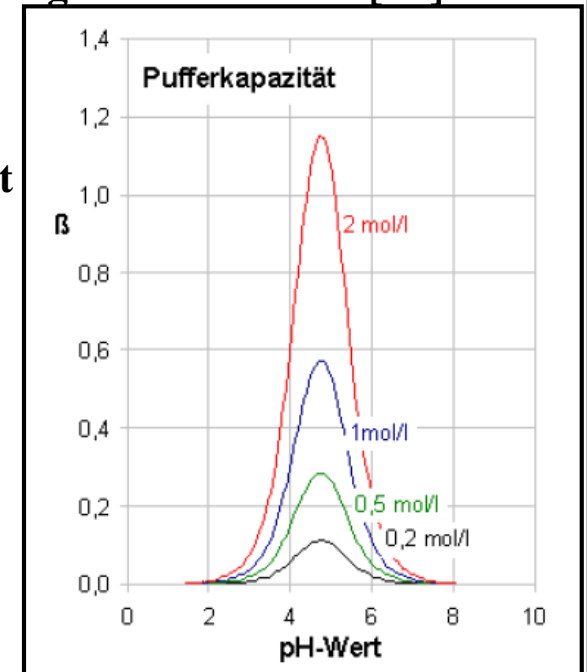
Gibt an wie stark die pH-Wert Änderung bei Säuren- oder Basenzugabe ist.



$$\beta = \frac{dc(S)}{dpH} = \frac{dc(B)}{dpH}$$

$c(S)$  und  $c(B)$  sind die Anzahl der Mole starker Basen oder Säuren, die pro Liter Puffer gegeben werden müssen, um den pH-Wert um eine Einheit zu ändern (Abb.: 0.082 mol)

- ⇒ Die Pufferkapazität erreicht ihr Maximum bei  $c(HA) = c(A^-)$ .
- ⇒ Die Pufferkapazität kann durch die Erhöhung der Pufferkonzentration verbessert werden.

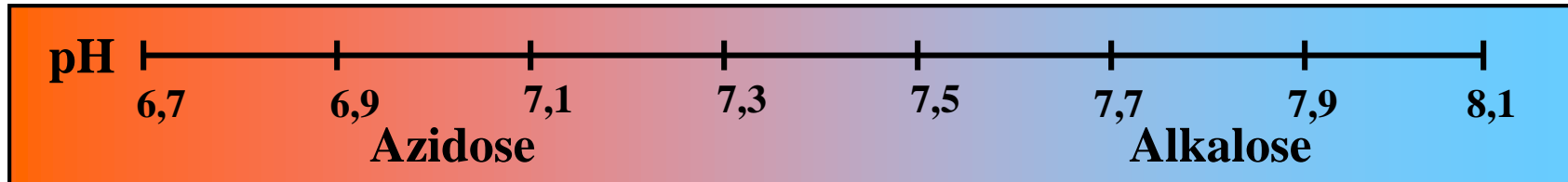


# 6. Volumetrie (Maßanalyse)

**Blut-Puffer: Konstanter Blut pH-Wert wird durch mehrere Puffersysteme erreicht**

pH von Blutplasma (Mensch)

pH = 7,4 ± 0,03



Puffersystem	pK <sub>S</sub>	Name	Pufferkapazität
$\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HCO}_3^-$	6,1	Karbonat	75%
$\text{HbH}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Hb}$	8,25	Hämoglobin	24%
$\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$	6,8	Phosphat	1%

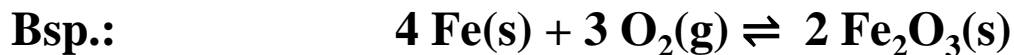
# 6. Volumetrie (Maßanalyse)

## Redox titrationen – Theoretische Grundlagen

**A. Lavoisier (1743-1794)** verstand unter Oxidation die chemische Umsetzung eines Stoffes mit Sauerstoff (lat.: oxygenium) und unter Reduktion (lat.: reducere) die Rückführung des oxidierten Stoffes in den ursprünglichen Zustand



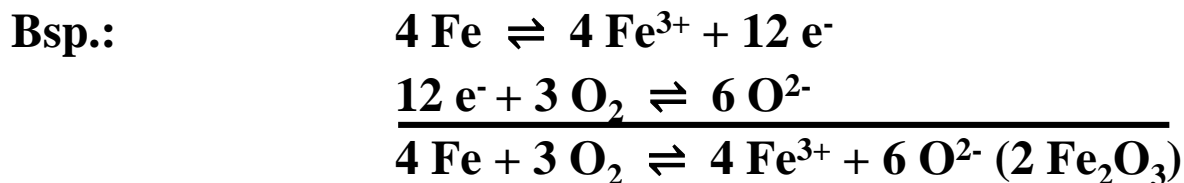
**A. Lavoisier**



Heute versteht man unter

**Oxidation** – die **Abgabe** von Elektronen durch eine chemische Spezies

**Reduktion** – die **Aufnahme** von Elektronen durch eine chemische Spezies



Formale Übereinstimmung mit den **Säure-Base**-Paar-Reaktionen von Brönsted, ebenso wie dort existieren korrespondierende Paare  $\text{A}_{\text{ox}} + z \text{ e}^- \rightleftharpoons \text{A}_{\text{red}}$

# 6. Volumetrie (Maßanalyse)

## Redox titrationen: Oxidationszahlen (Oxidationsstufen)

Dies sind nützliche, wenn auch fiktive, Begriffe zur Beschreibung von Redoxreaktionen!

- ⇒ diejenige Ladung, die ein Atom in einem Molekül besäße, wenn letzteres aus lauter Ionen aufgebaut wäre (*Grenzfall der Ionenbindung*)
- ⇒ diejenige Ladung, die das Atom aufweisen würde, wenn die Elektronen aller Bindungen an diesem Atom dem jeweils elektronegativeren Bindungspartner zugeordnet werden

### Beispiel: Oxidationsstufen des Schwefels in seinen Oxosäuren

<i>Formel</i>	<i>Name</i>	<i>Oxidationsstufe</i>
H <sub>2</sub> SO <sub>2</sub>	Sulfoxylsäure	+II
H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	Schweflige Säure	+IV
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Schwefelsäure	+VI
H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Thioschwefelsäure	+II
H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Dithionige Säure	+III
H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	Dithionsäure	+V
H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Dischwefelsäure	+VI

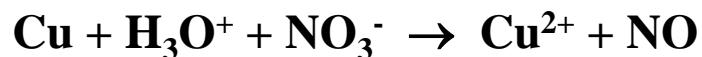
# 6. Volumetrie (Maßanalyse)

**Redoxreaktionen: Beteiligung von 2 Redoxsystemen  $\Rightarrow$  Getrennte Formulierung der beiden Redoxsysteme**

## Allgemeines Vorgehen zum Aufstellen einer Redoxreaktionsgleichung

1. Aufstellen der Reaktionsgleichungen der beiden Redoxsysteme
2. Elektronenausgleich durch Finden des **kleinsten gemeinsamen Vielfaches (KGV)**
3. Ladungsausgleich, d.h. Herstellen der Elektroneutralität
4. Stoffbilanz, d.h. gleiche Anzahl der Atome jeder Atomsorte auf beiden Seiten der Redoxgleichung

Beispiel:



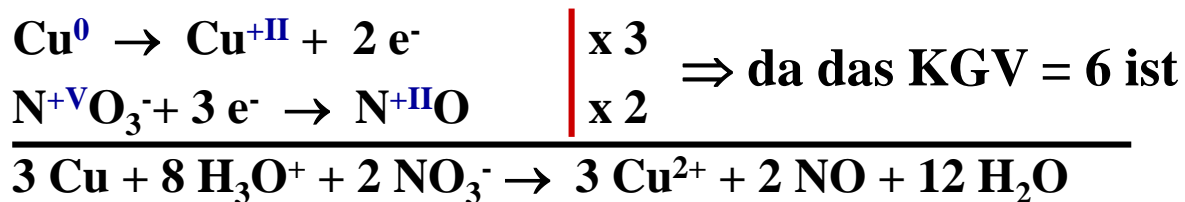
Redoxsystem 1:



Redoxsystem 2:



Redoxgleichung:

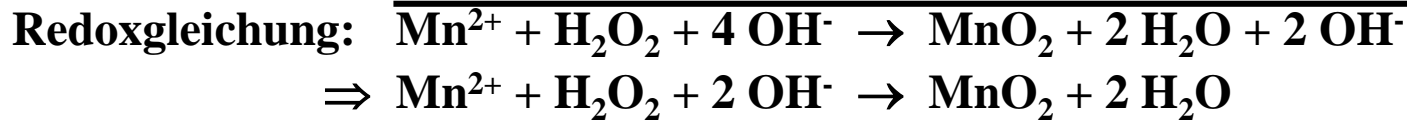
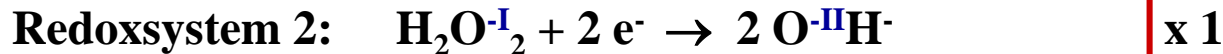


# 6. Volumetrie (Maßanalyse)

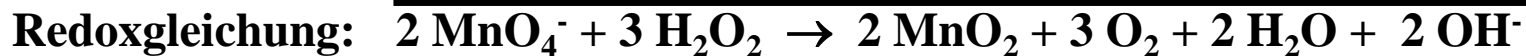
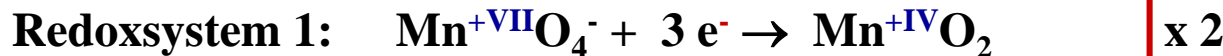
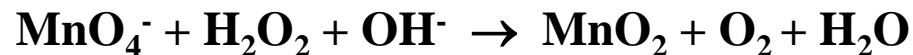
## Redoxreaktionen

### Reaktionen im alkalischen Milieu: Stoffbilanz mit OH<sup>-</sup> ausgleichen

1. Beispiel: Reaktion von Wasserstoffperoxid mit Mn<sup>2+</sup>



2. Beispiel: Reaktion von Wasserstoffperoxid mit MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>

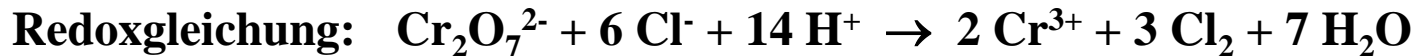
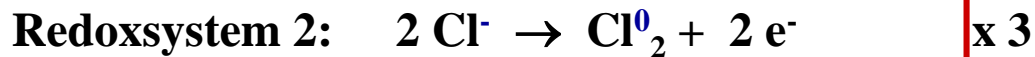


# 6. Volumetrie (Maßanalyse)

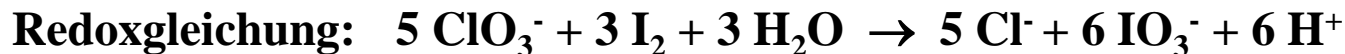
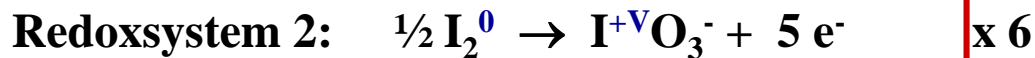
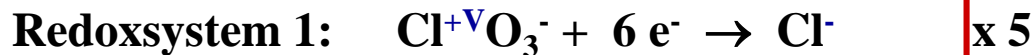
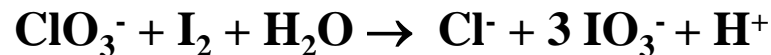
## Redoxreaktionen

### Reaktionen im sauren Milieu: Stoffbilanz mit H<sup>+</sup> ausgleichen

1. Beispiel: Reaktion von Dichromat mit Chlorid



2. Beispiel: Reaktion von Chlorat mit Iod





# 6. Volumetrie (Maßanalyse)

## Redox titrationen: Manganometrie



in saurer Lösung (nicht HCl!)



in neutraler oder alkalischer Lösung

⇒ Der pH-Wert bestimmt das Redoxpotential des Permanganats!

### Permanganat ist ein starkes Oxidationsmittel

- viele Analyten können quantitativ oxidiert und damit quantitativ bestimmt werden (Metallionen (z.B.  $\text{Fe}^{2+}$ ), org. Verbindungen (z.B. Oxalsäure))
- Spuren von Verunreinigungen (z.B. organische Verbindungen) werden mitoxidiert (z.B. beim Ansetzen der Maßlösung, d.h. Titerfaktor muss bestimmt werden)

### Vorteil der Manganometrie

$\text{KMnO}_4$  dient in saurer Lösung als sein eigener Indikator ( $\text{Mn}^{2+}$  fast farblos)

### Anwendung der Manganometrie

- 1) Titration von  $\text{Fe}^{2+}$ -haltigen Lösungen ⇒ direkte Titration  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$
- 2) Bestimmung von Oxalaten durch Titration ⇒ direkte Titration  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightarrow 2 \text{CO}_2 + 2 \text{e}^-$

# 6. Volumetrie (Maßanalyse)

## Redox titrationen: Oxidation mit Kaliumdichromat (Chromatometrie)

Das orangefarbene Dichromatanion ist in saurer Lösung ebenfalls ein starkes Oxidationsmittel (z.B. als Chromschwefelsäure):

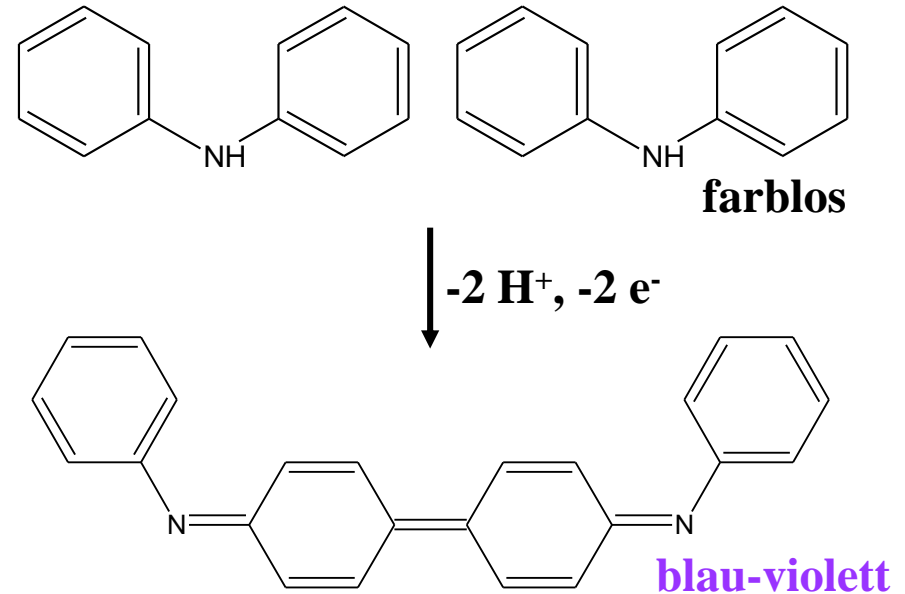


### Vorteile gegenüber der Manganometrie

- Eignung als Ursubstanz
- Titrations in salzsauren Lösungen

### Nachteile gegenüber der Manganometrie

- Schwierige Endpunkterkennung  
schwach orange → schwach grün  
⇒ Einsatz eines Redoxindikators  
⇒ Diphenylamin



*N*-[(1*Z*,4*Z*,4'*Z*)-4'-(phenylimino)-1,1'-bi(cyclohexa-2,5-dien-1-yliden)-4-ylidene]aniline

# 6. Volumetrie (Maßanalyse)

## Redox titrationen: Oxidation mit $\text{Ce}^{4+}$ (Cerimetrie)

Die Einsatzmöglichkeiten der Cerimetrie sind ähnlich wie die der Manganometrie (allerdings nur in saurer Lösung):

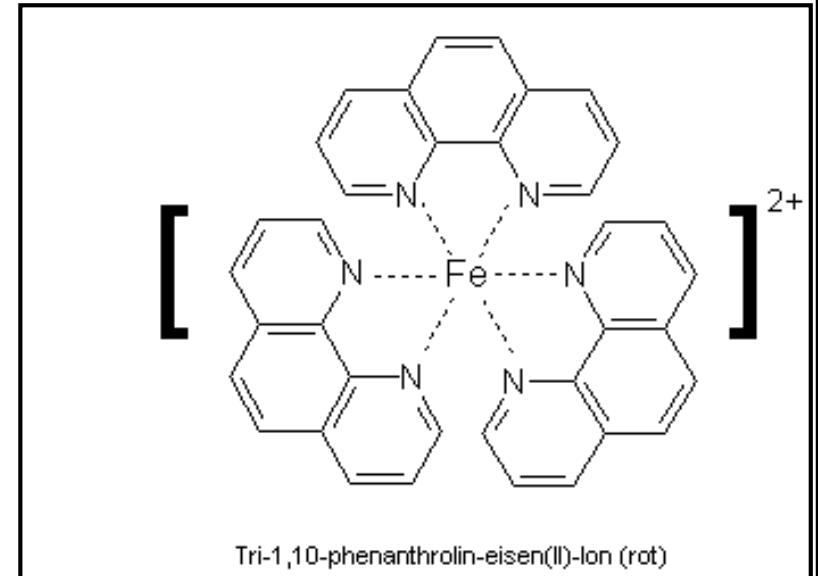
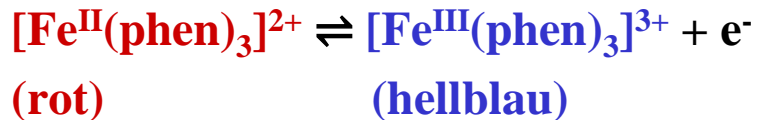


### Vorteil gegenüber der Manganometrie

- Cer(IV)-sulfatlösungen sind stabil

### Nachteil gegenüber der Manganometrie

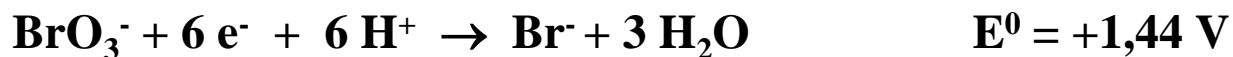
- $\text{Ce}^{4+}$  ist gelb und  $\text{Ce}^{3+}$  ist farblos  
⇒ Einsatz eines Redoxindikators  
⇒ Ferroin



# 6. Volumetrie (Maßanalyse)

## Redox titrationen: Oxidation mit Kaliumbromat $\text{KBrO}_3$ (Bromatometrie)

Die Einsatzmöglichkeiten der Bromatometrie sind wiederum ähnlich wie die der Manganometrie:



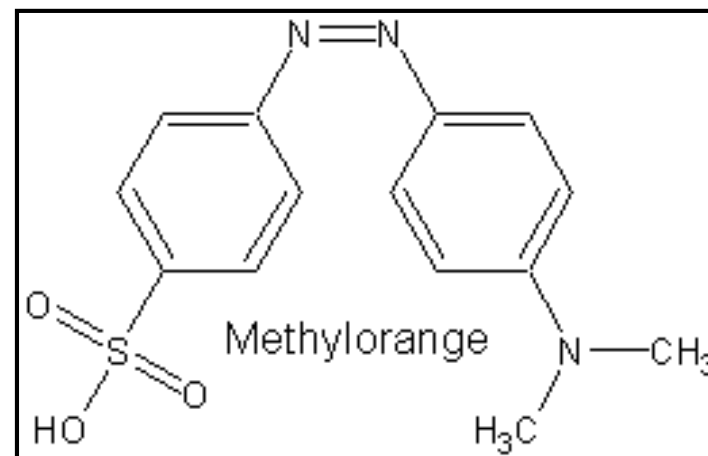
Am Endpunkt reagiert überschüssiges Bromat folgendermaßen weiter:



Auch hier ist ein Redoxindikator erforderlich:

Methylorange +  $\text{Br}_2 \rightarrow$  farblose Verbindung

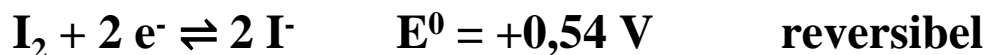
Diese Reaktion ist irreversibel!



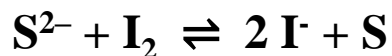
# 6. Volumetrie (Maßanalyse)

## Redox titrationen: Iodometrie

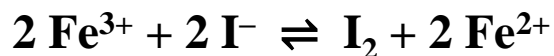
Vielseitige Methode der Redox titrationen durch einerseits oxidierende Wirkung des Iods und andererseits reduzierende Wirkung der Iodid-Ionen:



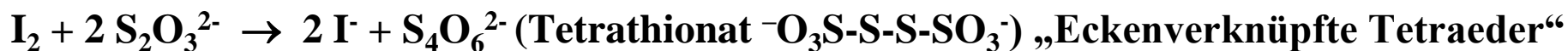
**Reduktionsmittel** können mit Iod-Lösung direkt titriert werden. Sie werden dabei unter Reduktion des Iods zu Iodid oxidiert:



**Oxidationsmittel** werden mit angesäuerter Kaliumiodid-Lösung im Überschuss reduziert, wobei das Iodid zum elementaren Iod oxidiert wird:



Das entstandene Iod wird anschließend mit der Maßlösung eines geeigneten Reduktionsmittels, z.B. Natriumthiosulfat  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  titriert:



# 6. Volumetrie (Maßanalyse)

## Redox titrationen: Iodometrie – Endpunktbestimmung

Als Indikator verwendet man Stärke (**Amylose** + Amylopektin)

⇒ Bildung einer Iod-Stärke-Einschlussverbindung

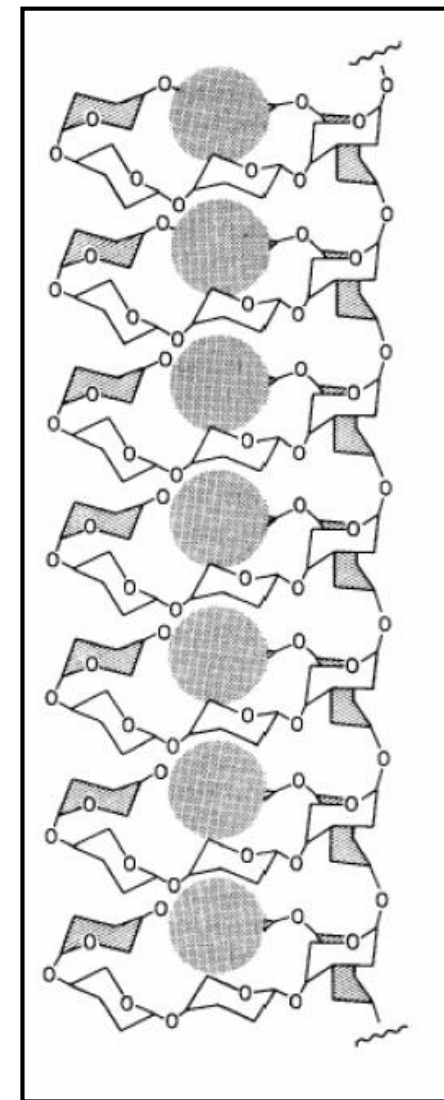
Die in der Iodometrie verwendeten Iodlösungen enthalten stets außer Iod auch Kaliumiodid und damit das tiefbraune Triiodid-Ion  $I_3^-$

Zur besseren Erkennung des Iods setzt man dennoch noch etwas Stärkelösung zu.

Stärke bildet mit Iod eine tiefblaue Verbindung, anhand der sich noch Iodkonzentrationen von  $10^{-5}$  mol/L erkennen lassen.

Die Farbstärke der blauen Iod-Stärke-Verbindung übertrifft die des freien Iods erheblich

⇒ Erleichterung der Elektronendelokalisierung



# 6. Volumetrie (Maßanalyse)

## Fällungstitrationen

Prinzip:  $\text{Me}^+ + \text{X}^- \rightleftharpoons \text{MeX} \downarrow$

$$K_L(\text{MeX}) < 10^{-9} \text{ mol}^2/\text{l}^2$$

Keine Bestimmung von

Sulfiden, Hydroxiden, Phosphaten  $\Rightarrow$  verzögerte Fällung

Bestimmung von X-

$\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{OCN}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{CN}^- \Rightarrow$  Halogenide und Pseudohalogenide mit  $\text{Ag}^+$

Beispiel:  $\text{Ag}^+ + \text{X}^- \rightleftharpoons \text{AgX} \downarrow$

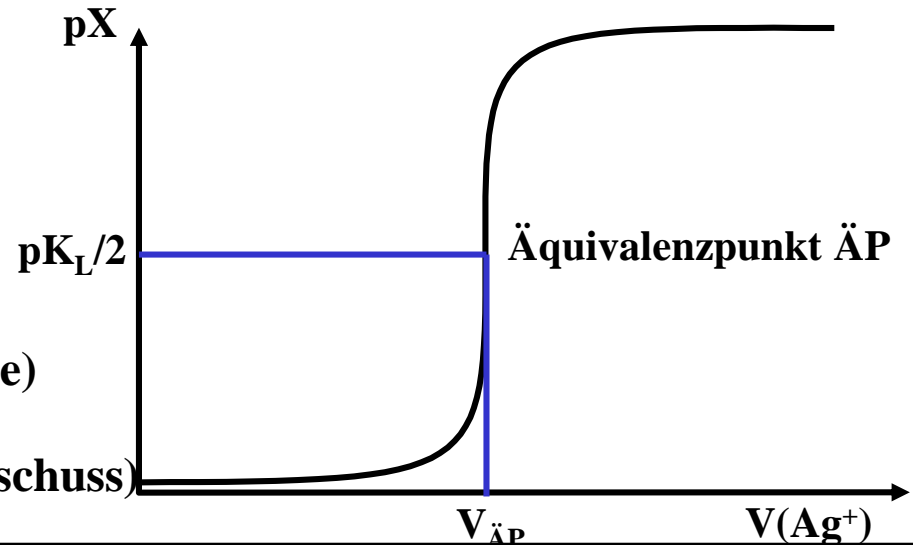
$$K_L(\text{AgX}) = c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{X}^-) = c^2(\text{X}^-)$$

$$\Rightarrow c(\text{X}^-) = K_L(\text{AgX})^{1/2}$$

$$\Rightarrow \text{pX} = \text{p}K_L/2$$

Vor dem ÄP:  $\text{Ag}^+ + \text{X}^- \rightleftharpoons \text{AgX}^- + \text{X}^- (\text{Vorlage})$

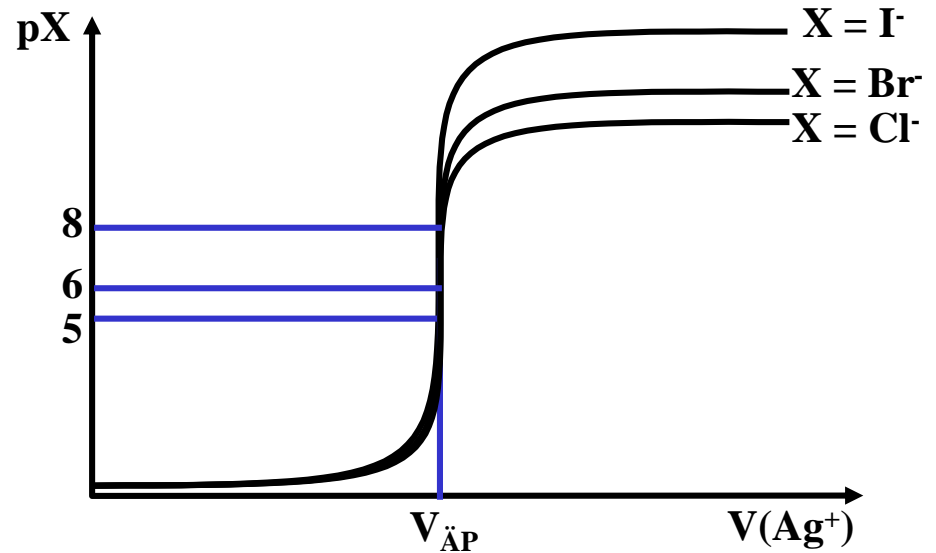
Nach dem ÄP:  $\text{Ag}^+ + \text{X}^- \rightleftharpoons \text{AgX}^+ + \text{Ag}^+ (\text{Überschuss})$



# 6. Volumetrie (Maßanalyse)

## Fällungstitrationsen

MeX	$K_L(\text{MeX})$
AgCl	$\sim 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{l}^2$
AgBr	$\sim 10^{-12} \text{ mol}^2/\text{l}^2$
AgI	$\sim 10^{-16} \text{ mol}^2/\text{l}^2$



**Problem:** Man muss einen Indikator finden, der am Äquivalenzpunkt umschlägt

### 1. Ansatz

**Titration nach Gay-Lussac (1832)**

**Vor dem ÄP:**  $\text{Ag}^+ + \text{X}^- \rightleftharpoons \text{AgX}\downarrow + \text{X}^-(\text{Vorlage}) \rightarrow \text{Teilchenaufladung (Kolloide)}$

**Am ÄP:**  $\text{Ag}^+ + \text{X}^- \rightleftharpoons \text{AgX}\downarrow \rightarrow \text{Keine Aufladung der Teilchen} \Rightarrow \text{Klarpunkt}$

**Nach dem ÄP:**  $\text{Ag}^+ + \text{X}^- \rightleftharpoons \text{AgX} + \text{Ag}^+(\text{Überschuss}) \rightarrow \text{Teilchenaufladung (Kolloide)}$

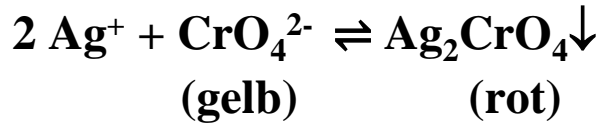


# 6. Volumetrie (Maßanalyse)

## Fällungstitrationsen

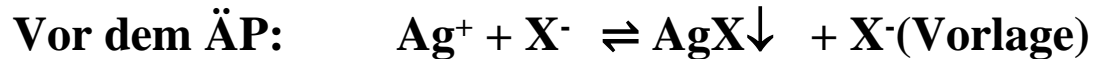
### 2. Ansatz

### Titration nach Mohr (1856)



$$K_L(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) < 4 \cdot 10^{-12} \text{ mol}^3/\text{l}^3$$

$\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  ist besser löslich als  $\text{AgX}$ , d.h. Es fällt erst nach dem ÄP der Silberhalogenide bzw. -pseudohalogenide aus



### Achtung Titrierfehler

Wenn  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  ausfällt, ist schon ein kleiner Überschuss an  $\text{Ag}^+$  vorhanden

# 6. Volumetrie (Maßanalyse)

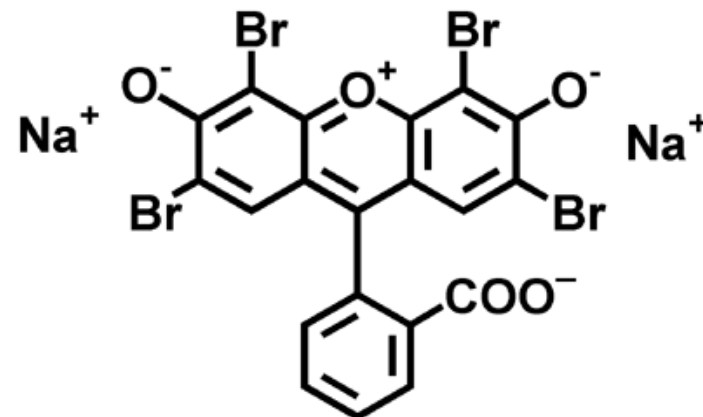
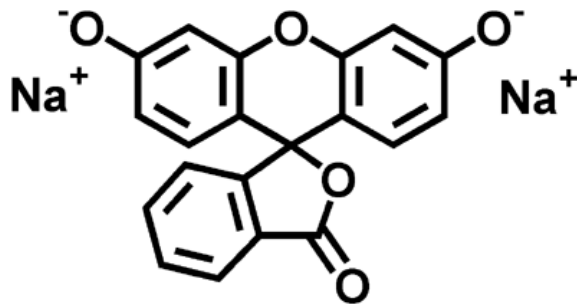
## Fällungstitrungen

### 3. Ansatz                      Titration nach Fajans (1923)

#### Prinzip:

Adsorptionsindikation, d.h. der AgCl-Niederschlag adsorbiert Chlorid- und nach dem ÄP auch Silberionen

- ⇒ Dadurch lädt sich der Niederschlag positiv auf und anionische Indikatoren lagern sich an der Oberfläche an
- ⇒ Indikation von Cl<sup>-</sup> mit Fluorescein, Indikation von I<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup> mit Eosin



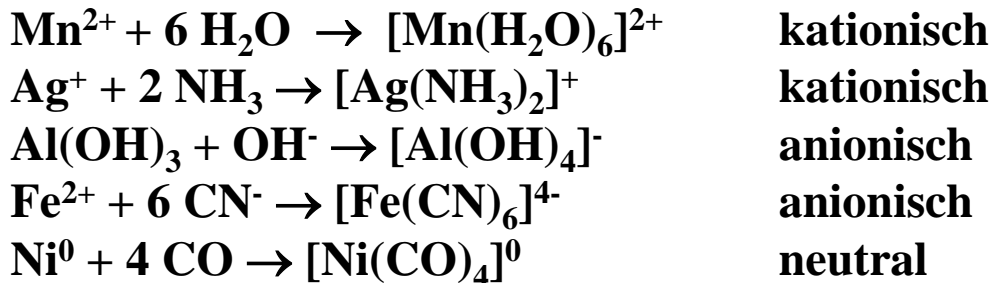
# 6. Volumetrie (Maßanalyse)

## Komplexometrie

### Definiton: Komplexe (Koordinationsverbindungen)

Unter „Komplexen“ versteht man Moleküle oder Ionen, in denen an ein ungeladenes oder geladenes Zentralatom Z entsprechend seiner Koordinationszahl n mehrere ungeladene oder geladene, ein- oder mehratomige Gruppen L (Liganden) angelagert sind  $\Rightarrow ZL_n$

### Beispiele



$\Rightarrow$  Resultat einer Lewis Säure-Base-Reaktion  $Z + |L \rightarrow Z-L$

### Liganden

**Anionen:** F<sup>-</sup> (Fluoro-), Cl<sup>-</sup> (Chloro-), Br<sup>-</sup> (Bromo-), I<sup>-</sup> (Iodo-), OH<sup>-</sup> (Hydroxo-), CN<sup>-</sup> (Cyano-)

**Neutrale Moleküle:** NH<sub>3</sub> (Ammin-), H<sub>2</sub>O (Aqua-)

# 6. Volumetrie (Maßanalyse)

## Komplexometrie

### Koordinationszahl

### Geometrie

2

linear

3

trigonal-planar

4

tetraedrisch, quadratisch planar

5

trigonal bipyramidal, quadratisch-pyramidal

6

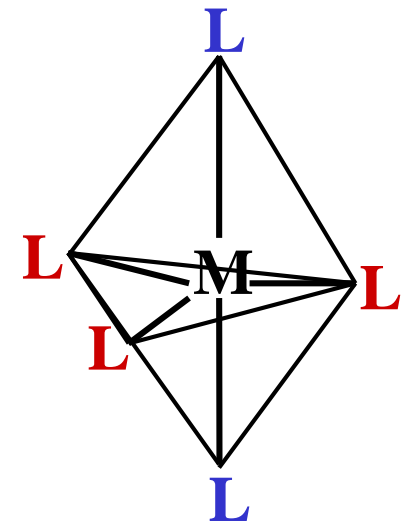
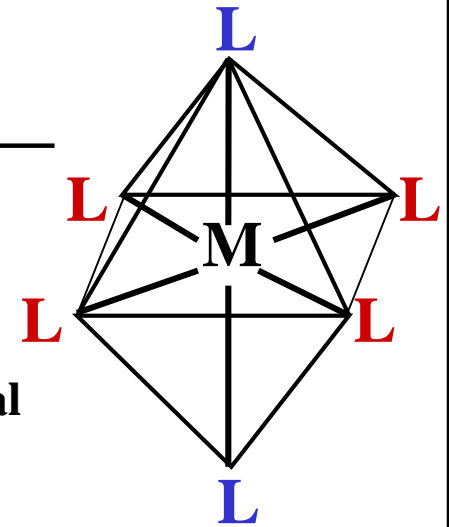
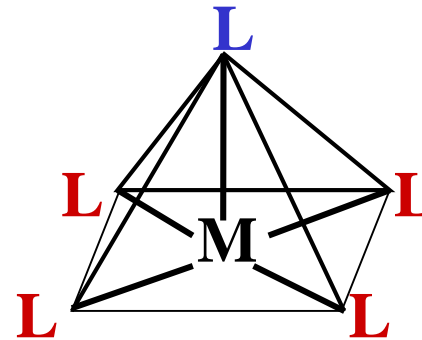
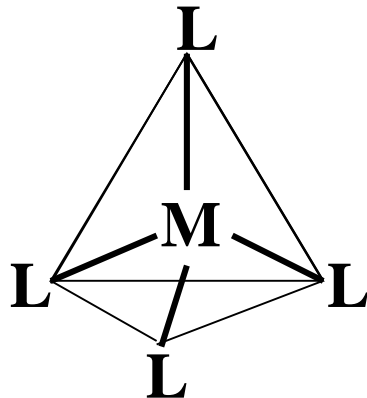
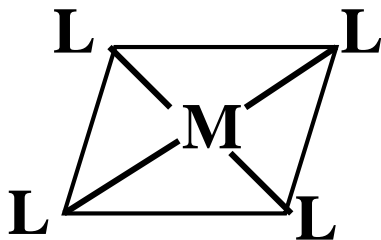
oktaedrisch, trigonal-prismatisch

7

pentagonal bipyramidal

8

kubisch, dodekaedrisch



# 6. Volumetrie (Maßanalyse)

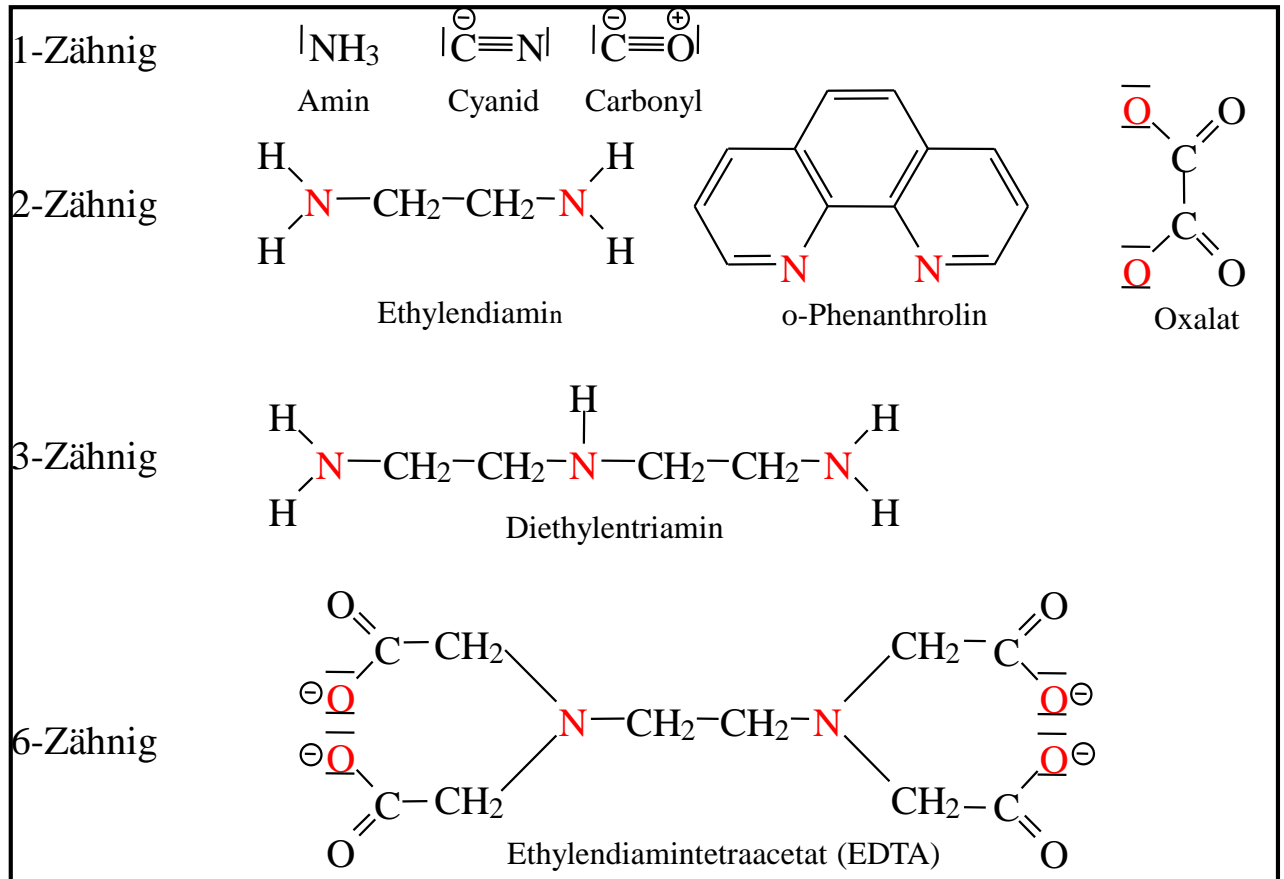
## Komplexometrie

### Zähigkeit/Dentabilität

Anzahl der Elektronenpaare im Liganden, die geeignet sind, koordinative Bindungen zum Zentralatom einzugehen

Mehrzählige Liganden werden auch als Chelatliganden bezeichnet

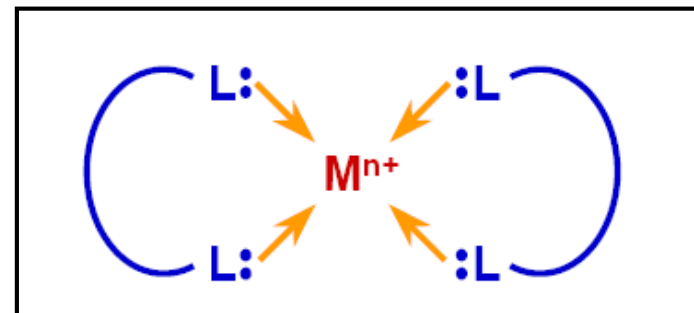
Chelatkomplexe sind stabiler als Komplexe mit einzähligen Liganden



# 6. Volumetrie (Maßanalyse)

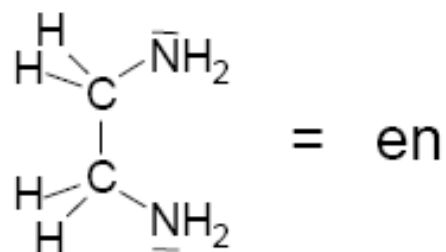
## Komplexometrie

### Aufbau von Chelatliganden und -komplexen

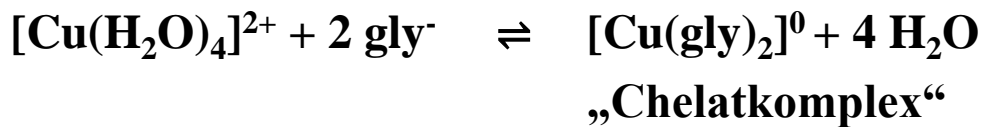
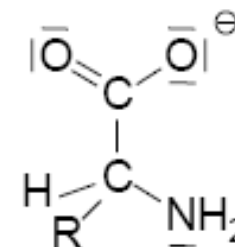


### Beispiele

### Ethylendiamin (en)



### Aminosäuren $\text{NH}_2\text{-CHR-COO}^-$



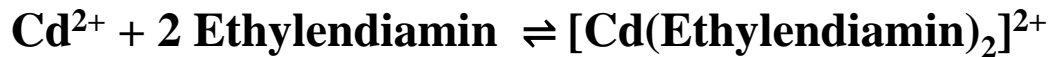
# 6. Volumetrie (Maßanalyse)

## Komplexometrie

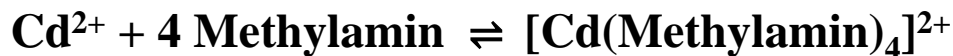
### Chelateffekt

**Kennzeichnet die Fähigkeit von mehrzähligen Liganden stabilere Komplexe mit einem Metall zu bilden als vergleichbare einzählige Liganden**

### Beispiel



$$K_K = \frac{c([\text{Cd}(\text{Ethylendiamin})_2]^{2+})}{c(\text{Cd}^{2+}) \cdot c^2(\text{Ethylendiamin})} = 2 \cdot 10^{10}$$



$$K_K = \frac{c([\text{Cd}(\text{Methylamin})_4]^{2+})}{c(\text{Cd}^{2+}) \cdot c^4(\text{Methylamin})} = 2 \cdot 10^6$$

**Der Ethylendiaminkomplex ist stabiler, da bei dieser Komplexbildungsreaktion der Entropieverlust (relative Abnahme der Teilchenzahl) geringer ist**

# 6. Volumetrie (Maßanalyse)

## Komplexometrie

### Titration mit Komplexen

**Zentralatom:** zu bestimmender Stoff

**Ligand:** Titrationsmittel, z.B. mehrzählige Liganden vom Typ des EDTA

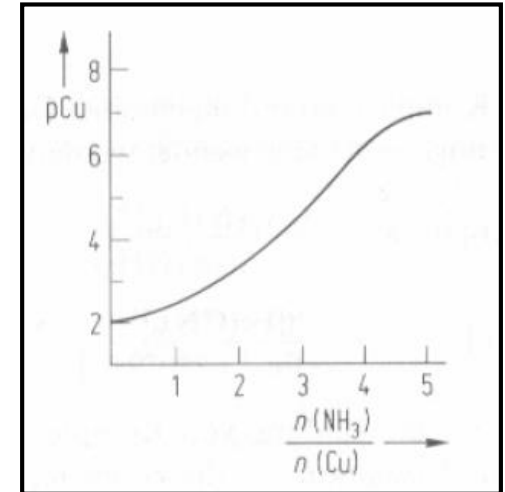
**Komplexbildungsreaktion:** Zentralatom Z + n Ligand → Komplex ZL<sub>n</sub>

Eine wesentliche Voraussetzung für die Eignung einer Komplexbildungsreaktion zu maßanalytischen Bestimmungen ist eine sprunghafte Abnahme der Konzentration der zu bestimmenden Ionenart in der Nähe des Äquivalenzpunktes!

**Beispiel:**  $\text{Cu}^{2+} + 4 \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$        $K_K = 3,9 \cdot 10^{12}$

$K_K$  ist sehr groß und man könnte einen deutlichen Sprung am ÄP erwarten (dies ist aber nicht der Fall!)

**Ursache:** Stufenweiser Verlauf der Komplexbildungsreaktion

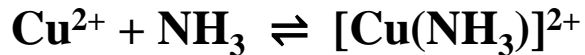




# 6. Volumetrie (Maßanalyse)

## Komplexometrie

### Stufenweise Komplexbildungsreaktionen



$$K_1 = 1,35 \cdot 10^4$$



$$K_2 = 3,02 \cdot 10^3$$



$$K_3 = 7,41 \cdot 10^2$$



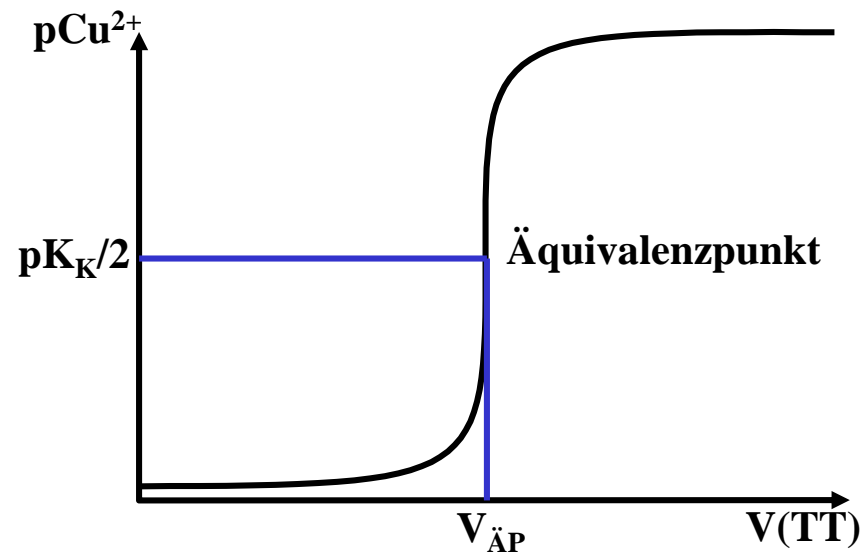
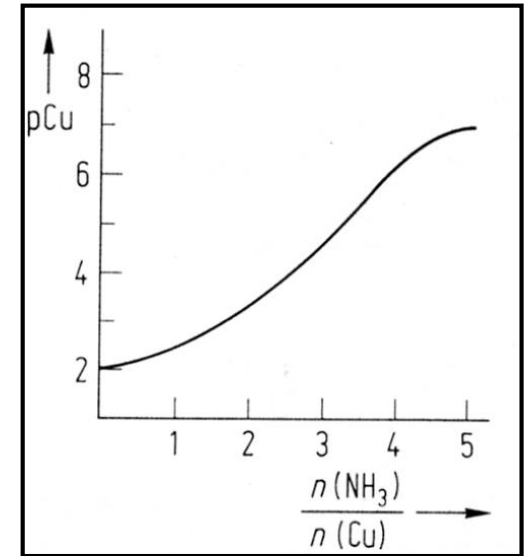
$$K_4 = 1,29 \cdot 10^2$$

$$K_K = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4$$

### Konzertierte Komplexbildungsreaktionen

Durch Chelatbildung können diese Zwischenstufen ausgeschaltet werden, z.B. im Falle des  $\text{Cu}^{2+}$  durch Verwendung von Triethyltetraamin (TT)

$$K_K = 3,16 \cdot 10^{20} \text{ (Chelateffekt)}$$

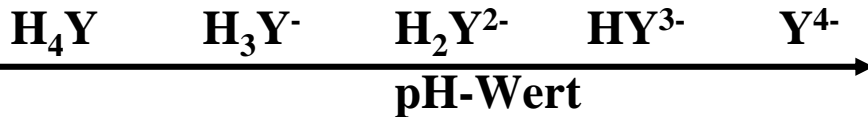


# 6. Volumetrie (Maßanalyse)

## Komplexometrie

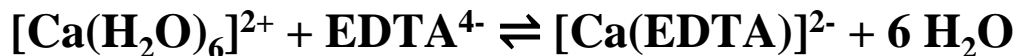
### Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA, H<sub>4</sub>Y)

- In der analytischen Chemie der am häufigsten verwendete Chelatbildner
- Vierbasige Säure H<sub>4</sub>Y

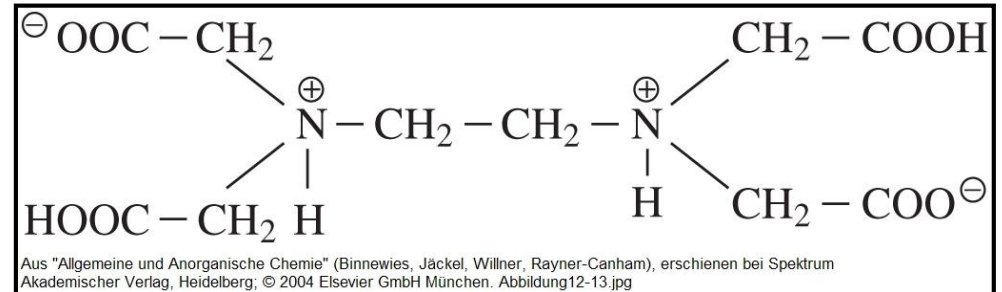


In stark alkalischen Medium liegt nur [Y]<sup>4-</sup> vor, das den eigentlichen Liganden darstellt

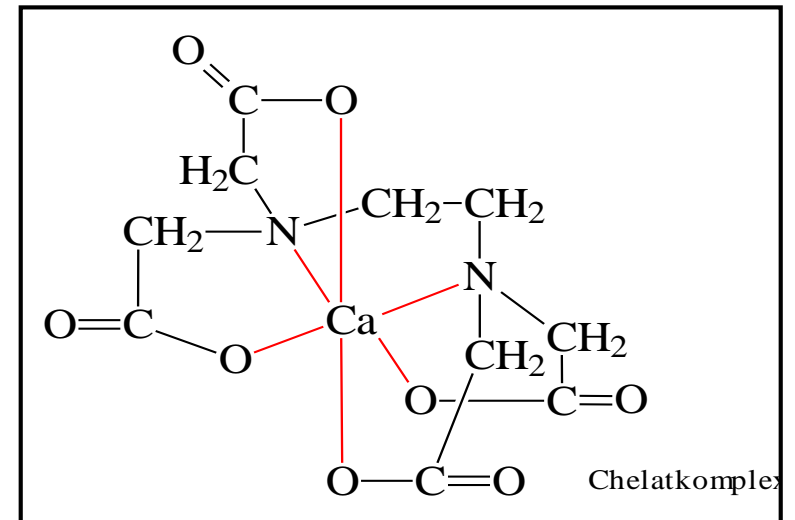
Beispiel für eine Komplexbildungsreaktion mit EDTA



$$K_K = \frac{c([\text{Ca}(\text{EDTA})]^{2-})}{c([\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}) \cdot c(\text{EDTA}^{4-})}$$



### Aufbau des oktaedrischen [Ca-EDTA]<sup>2-</sup>-Komplexes



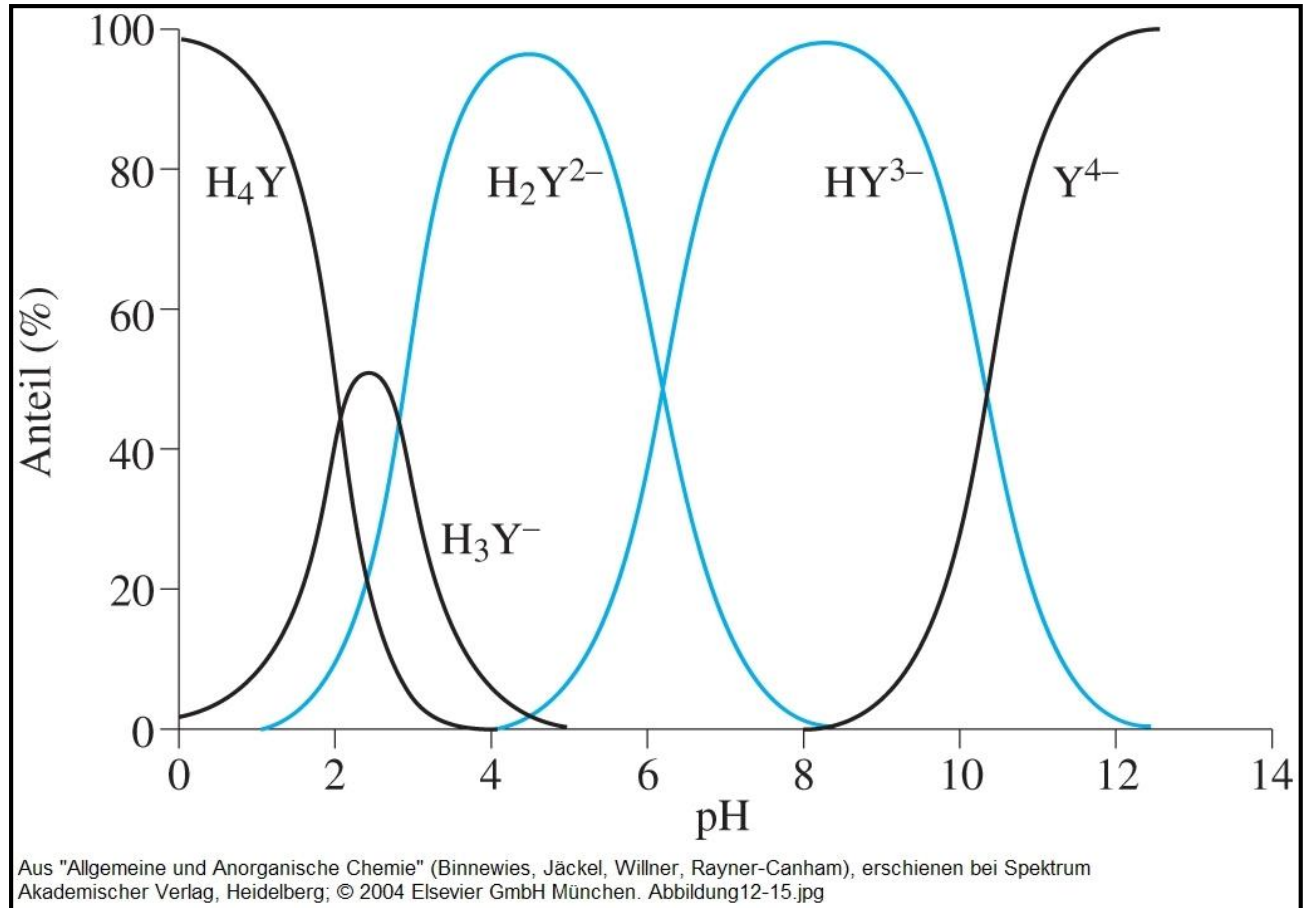
# 6. Volumetrie (Maßanalyse)

## Komplexometrie

### pH-Abhängigkeit der Reaktion mit EDTA

Bei niedrigen pH-Werten ist EDTA vollständig protoniert, wodurch nur mit wenigen Metallen Komplexe gebildet werden können

⇒  $Zr^{4+}$ ,  $Hf^{4+}$ ,  $Th^{4+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$



# 6. Volumetrie (Maßanalyse)

## Komplexometrie

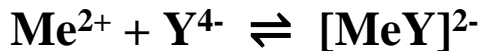
### pH-Abhängigkeit der Reaktion mit EDTA

In der Praxis kann man nicht bei sehr hohen pH-Werten arbeiten, da dann die zu bestimmenden Metalle zu den Hydroxiden hydrolysieren!

Es muss die Konzentration bzw. Aktivität von  $Y^{4-}$  bei dem pH-Wert berücksichtigt werden, bei dem die Titration durchgeführt werden soll (Gleichgewichtsaktivität)

$$c(Y^{4-})_H = \alpha_Y^{4-} \cdot c_0(\text{EDTA}) \quad \text{mit } c_0(\text{EDTA}) = c(\text{H}_4\text{Y}) + c(\text{H}_3\text{Y}^-) + c(\text{H}_2\text{Y}^{2-}) + c(\text{HY}^{3-}) + c(\text{Y}^{4-})$$

In  $\alpha_Y^{4-}$  steckt die pH-Wert abhängige Konzentration (Aktivität) der Spezies  $Y^{4-}$



$$K_K = \frac{c([\text{M}(\text{Y})]^{2-})}{c(\text{M}^{2+}) \cdot c(\text{Y}^{4-})} = \frac{c([\text{M}(\text{Y})]^{2-})}{c(\text{M}^{2+}) \cdot \alpha_Y^{4-} \cdot c_0(\text{EDTA})}$$

$$\Rightarrow K_{\text{eff}} = K_K \cdot \alpha_Y^{4-}$$

(effektive Stabilitätskonstante)

# 6. Volumetrie (Maßanalyse)

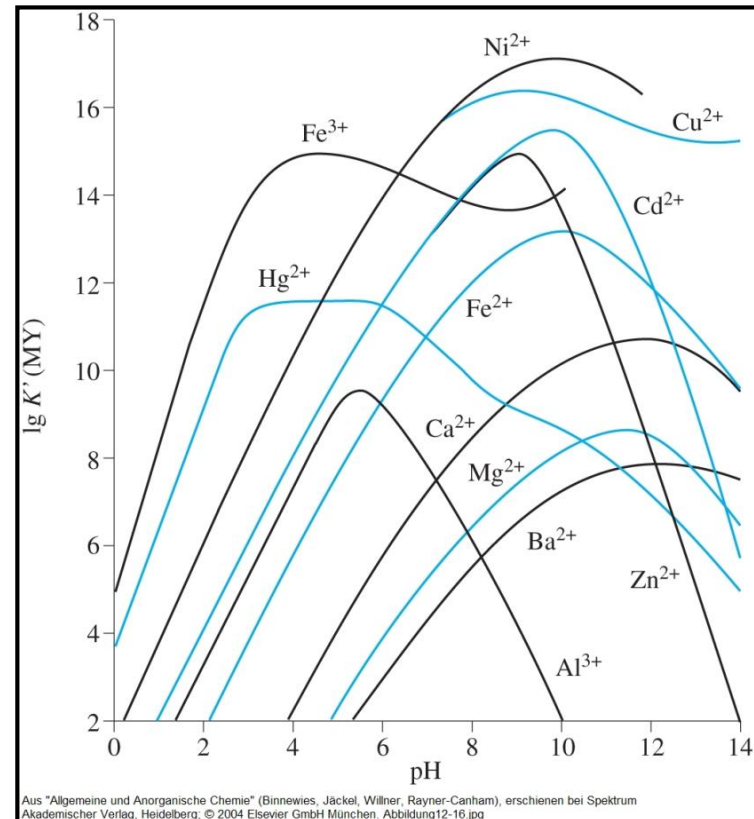
## Komplexometrie

### pH-Abhängigkeit der Reaktion mit EDTA

**Tabelle 12.5** EDTA-Komplexe MY:  
dekadischer Logarithmus der Stabilitätskonstante

Kation	lg K(MY)
Mg <sup>2+</sup>	8,8
Ca <sup>2+</sup>	10,6
Ba <sup>2+</sup>	7,8
Al <sup>3+</sup>	16,5
Pb <sup>2+</sup>	17,9
Bi <sup>3+</sup>	27,8
Cr <sup>3+</sup>	23,4
Mn <sup>2+</sup>	13,8
Fe <sup>2+</sup>	14,3
Fe <sup>3+</sup>	25,0
Co <sup>2+</sup>	16,3
Co <sup>3+</sup>	41,4
Ni <sup>2+</sup>	18,5
Cu <sup>2+</sup>	18,7
Ag <sup>+</sup>	7,3
Zn <sup>2+</sup>	16,4
Cd <sup>2+</sup>	16,4
Hg <sup>2+</sup>	21,5

### Effektive Stabilitätskonstanten von EDTA-Komplexen



Aus "Allgemeine und Anorganische Chemie" (Binnewies, Jäckel, Wilber, Rayner-Canham), erschienen bei Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, © 2004 Elsevier GmbH München, Tabelle 12-05.jpg

Aus "Allgemeine und Anorganische Chemie" (Binnewies, Jäckel, Wilber, Rayner-Canham), erschienen bei Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, © 2004 Elsevier GmbH München, Abbildung 12-16.jpg

# 7. Gang einer qualitativen Analyse

## Systematischer Gang einer Vollanalyse

### 1. Vorproben

- Erhitzen im Glühröhrchen
- Flammenfärbung
- Phosphorsalzperle
- Boraxperle
- Spezielle Vorproben

### 2. Anionennachweise

- aus der Ursubstanz
- aus dem Sodauszug

### 3. Kationentrennungsgang

### 4. Aufschlüsse

- Soda-Pottasche Aufschlüsse
- saurer Aufschluss
- Oxidationsschmelze
- Freiburger Aufschluss
- spezielle Aufschlüsse



# 8. Vorproben

**Vorproben liefern erste Informationen über die Zusammensetzung (oder auch über die Anwesenheit bestimmter Stoffe) in der Analysesubstanz**

## Hinweise

- **Vorproben werden vor Beginn der eigentlichen Analyse durchgeführt**
- **Vorproben geben nur Hinweise (keine Beweise) auf die An- bzw. Abwesenheit einiger Kationen und Anionen**
- **Da bei Vorproben Störungen auftreten können, bedarf es noch der Überprüfung durch die jeweiligen Einzelnachweise**

## Detaillierte Beschreibung der Ursubstanz

- **Farbe: Abhängig von Kristallwassergehalt, Verwitterungsgrad, Partikelgröße**
- **Morphologie: Staub, Pulver, Körner, Flitter (fein- oder grobkörnig)**
- **Hygroskopie: „Klebt an der Reagenzglaswand“**
- **Geruch: „essigartig“ Acetate ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) oder „faule Eier“ Sulfide ( $\text{S}^{2-}$ )**
- **Magnetisches Verhalten: Fe, Co, Ni,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$**

# 8. Vorproben

## Optische Vorproben

### Farbe der Probe (oder wie man sich durchs Praktikum pfuscht...)

**Blau**  $\text{CoCl}_2$ , **Cu(II)-Salze**

**Braun**  $\text{CoSO}_4$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{Ag}_3\text{AsO}_4$ ,  $\text{SnS}$ ,  $\text{Fe(OH)}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ,  $\text{V}_2\text{S}_5$ ,  $\text{Mo(OH)}_3$ ,  $\text{PbCr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$

**Cremer**  $\text{V}_2\text{O}_5$

**Gelb**  $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{PbI}_2$ ,  $\text{AgI}$ ,  $\text{PbCrO}_4$ ,  $\text{BaCrO}_4$ ,  $\text{HgO}$ ,  $\text{Ag}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{CdO}$

**Grün**  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{Ni(NO}_3)_2$ ,  $\text{NiCO}_3$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{Cr(OH)}_3$

**Orange**  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ,  $\text{HgO}$ ,  $\text{HgI}_2$ ,  $\text{Hg}_2\text{CrO}_4$

**Rosa**  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{MnCO}_3$ ,  $\text{MnSO}_4$ ,  $\text{CoCl}_2$

**Rot**  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{HgI}_2$ ,  $\text{HgS}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{MnS}$ ,  $\text{Co(OH)}_2$ , **Fe-Thiocyanate**,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

**Schwarz**  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{HgS}$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ,  $\text{PbS}$ ,  $\text{CuS}$ ,  $\text{NiS}$ ,  $\text{CoS}$ ,  $\text{FeS}$ ,  $\text{FeI}_2$ ,  $\text{Co(OH)}_3$ ,  $\text{Cu(SCN)}_2$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Mn(OH)}_3$ ,  $\text{MnO(OH)}_2$

**Violett**  $\text{CoCO}_3$ ,  $\text{KCr(SO}_4)_2$ ,  $\text{KMnO}_4$

⇒ Sind in der Probe größere Klumpen vorhanden, empfiehlt es sich, diese zu trennen und dann getrennt zu untersuchen

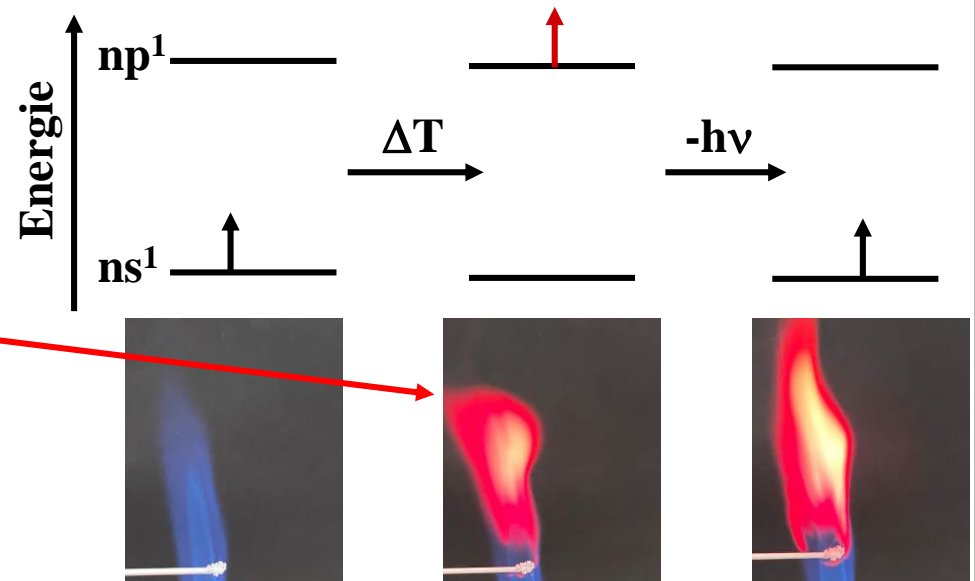


# 8. Vorproben

**Flammenfärbung: Thermische Anregung von Elektronen kann zur Emission von sichtbarem Licht führen und somit zu einer Flammenfärbung**

Element	Farbe	$\lambda$ [nm]
Li	Purpurrot	670,8
Na	Gelb	589,3
K	Hellviolett	768,2, 404,4
Rb	Rotviolett	780, 421
Cs	Blauviolett	458
Ca	Ziegelrot	622,0, 553,3
Sr	Rot	rote Linien, 604,5
Ba	Grün	524,2, 513,7
Ga	Violett	417,2, 403,3
In	Violettblau	452,1
Tl	Grün	535,0
Cu	Grün	
Pb, As, Sb	Fahlblau	
V	Fahlgrün	
Se	Bläulich	
Te	Fahlblau	
Mo	Fahlgrün	

Vereinfachtes Termschema für Alkalimetalle

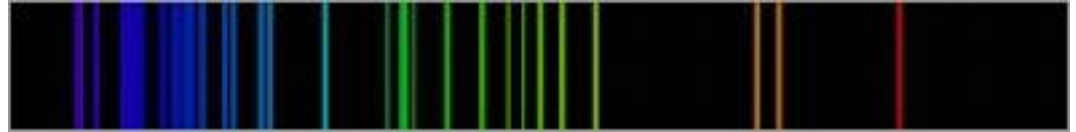


Bei Alkalimetallen wird das äußerste Elektron  $ns^1$  in der Flamme thermisch angeregt. Bei der Rückkehr in den Grundzustand wird ein Photon mit einer Energie, welcher der Energiedifferenz  $\Delta E = h\nu$  zwischen dem 1. angeregten Zustand und dem Grundzustand entspricht, emittiert.

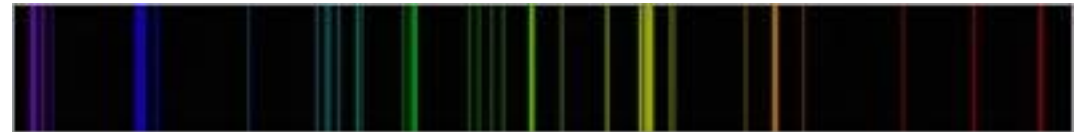
# 8. Vorproben

**Die Flammenfärbung ist wie ein „Fingerabdruck“ jedes Elements**

**Emissionsspektrum von Arsen**



**Emissionsspektrum von Blei**



**Emissionsspektrum von Quecksilber**



**Jedes Element zeigt ein einzigartiges Emissionsspektrum, das aus einer Vielzahl von Spektrallinien besteht. Das Spektrum ist unverwechselbar und kann somit wie der Fingerabdruck eines Element verwendet werden**

**→ Spektralanalyse in der Analytik (AAS, ICP-OES) + Astrophysik (chem. Zusammensetzung, Dynamik, Exobiologie, Kosmologie)**

# 8. Vorproben

## Erhitzen im Glühröhrchen

### Ausführung

Einige mg der Ursubstanz werden in ein einseitig geschlossenes Rohr gegeben und erhitzt

Beobachtungen ⇒ Freisetzung eines Gases

Art des Gases	Herkunft	Farbe	Geruch
O <sub>2</sub>	Peroxide, Chlorate, Bromate	Farblos	Geruchlos
CO <sub>2</sub>	Carbonate, org. Verbindungen	Farblos	Geruchlos
CO	Oxalate, org. Verbindungen	Farblos	Geruchlos (giftig)
(CN) <sub>2</sub>	Cyanide	Farblos	Bittere Mandeln (giftig)
SO <sub>2</sub>	Sulfide an der Luft, Sulfite, Thiosulfate	Farblos	Stechend (ätzend)
HCl	Chloride	Farblos	Stechend (ätzend)
Cl <sub>2</sub>	Chloride + oxidierende Substanzen (PbO <sub>2</sub> )	Hellgrün	Stechend
Br <sub>2</sub>	Bromide + oxidierende Substanzen	Braun	Stechend
I <sub>2</sub>	Iodide + oxidierende Substanzen	Violett	Stechend
NH <sub>3</sub>	Ammoniumsalze	Farblos	Stechend
NO <sub>2</sub>	Nitrate, Nitrite	Braun	Stechend

# 8. Vorproben

## Borax- und Phosphorsalzperle

### Prinzip

Schmilzt man Borax ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) oder ein Phosphorsalz (z.B.  $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$ ) und gibt ein Schwermetallsalz hinzu, so können sehr charakteristische Färbungen (abhängig davon, ob Schmelzen in Oxidations- oder Reduktionsflamme erfolgt) durch Bildung von Schwermetallboraten bzw. -phosphaten auftreten

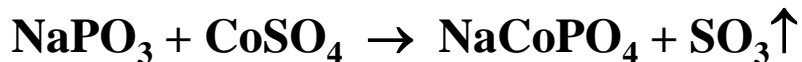
### Phosphorsalzperle ( $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$ )

Beim Erhitzen geht  $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$  in Meta- bzw. Polyphosphat ( $\text{NaPO}_3$ )<sub>x</sub> (x = 3 - 12) über



Metaphosphat vermag in der Hitze Oxide zu lösen

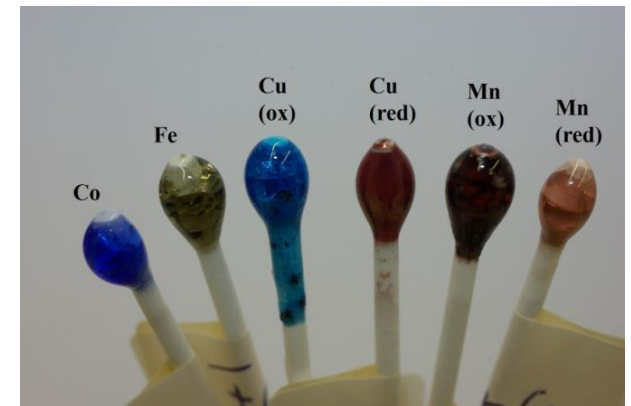
und leichter flüchtige Säuren aus den Salzen auszutreiben



### Boraxperle ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ )



### Boraxperlen (Auswahl)



# 8. Vorproben

## Borax- und Phosphorsalzperle

### Vorgehensweise

1. Auf Tüpfelplatte jeweils HCl (verd.) + Phosphorsalz/Borax + Ursubstanz aufgeben
2. Magnesiastäbchen in HCl (verd.) + Phosphorsalz/Borax
3. In heißeste Stelle der Flamme halten bis man eine klare Masse erschmolzen hat (wichtig: wenig Feststoff aufnehmen & Stäbchen drehen beim Schmelzen)
4. Perle in HCl + AS tauchen (nicht zuviel!)
5. In Bunsenbrennerflamme (jeweils Oxidations- oder Reduktionszone) halten

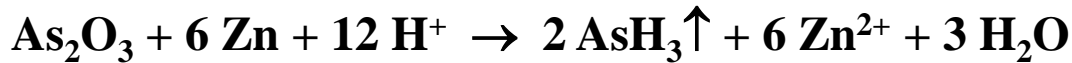
<u>Kation</u>	<u>Oxidationsflamme</u>	<u>Reduktionsflamme</u>
Fe	gelb	schwach grün
Mn	violett	farblos bis hellrosa
Co	blau	blau
Ni	gelb-rot	braun
Cr	smaragdgrün	smaragdgrün

**Achtung:** Diese Vorprobe ist nur bei  $\text{Co}^{2+}$  (blau) und  $\text{Cr}^{3+}$  (grün) zuverlässig

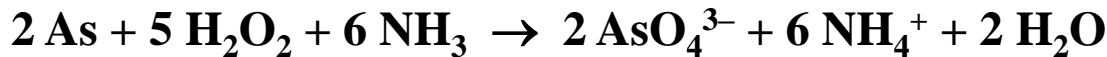
# 8. Vorproben

## Spezielle Vorproben

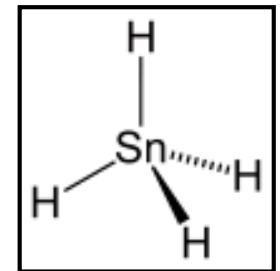
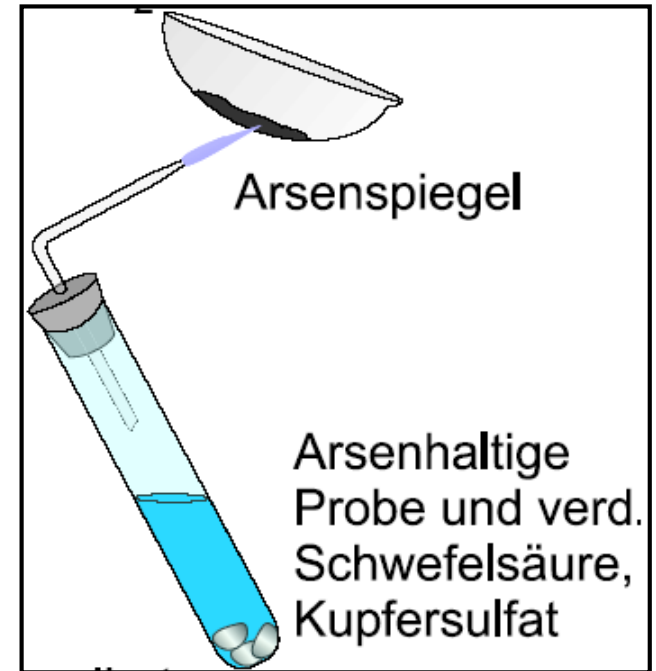
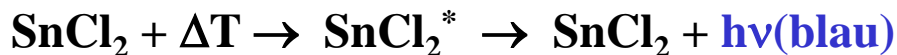
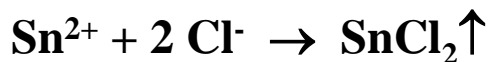
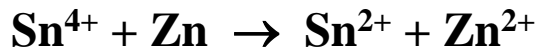
### Marsh'sche Probe (Nachweis von As und Sb)



**Unterscheidung von Antimon: Arsen ist in frisch zubereiteter ammoniakalischer Wasserstoffperoxid-Lösung oder in Natriumhypochlorit-Lösung löslich**



### Leuchtprobe (Nachweis von Sn durch Lumineszenz)

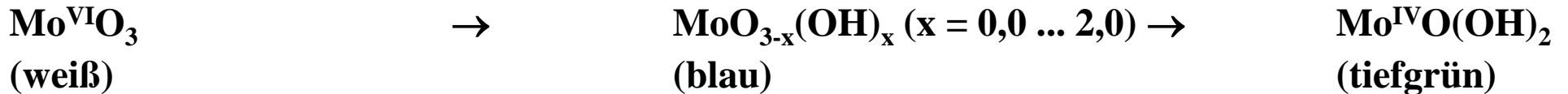


# 8. Vorproben

## Spezielle Vorproben

### Molybdänblau (Nachweis von Mo)

**Raucht man eine kleine Menge einer molybdathaltigen Substanz in offener Schale mit einigen Tropfen konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ab und lässt erkalten, so tritt eine intensive Blaufärbung auf**



### *Störungen*

- **Wolfram bildet ein himmelblaues Oxid (Wolframblau) der ungefähren Zusammensetzung  $\text{WO}_{3-x}(\text{OH})_x$  (x = 0...2)**
- **Vanadium verursacht einen Farbwechsel von anfänglich hellblau ( $\text{VO}^{2+}$ ) nach grün ( $\text{V}^{3+}$ )**

### *Vorgehensweise*

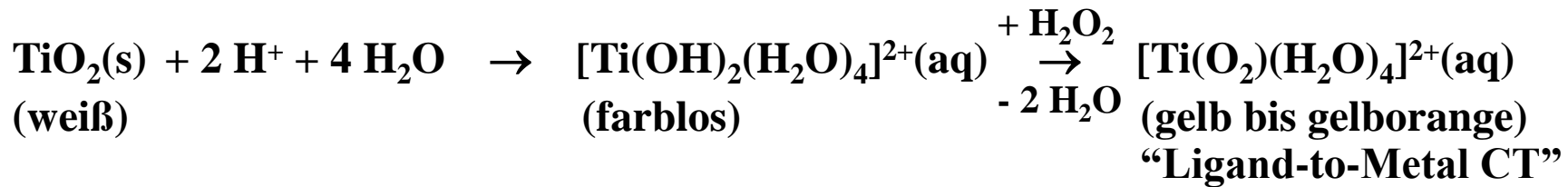
- **Ursubstanz + wenig  $\text{SnCl}_2$  + 20 ml konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in einer offenen Schale fast bis zur Trockene abrauchen**
- **abkühlen lassen  $\Rightarrow$  Blaufärbung**

# 8. Vorproben

## Spezielle Vorproben

### Titannachweis

Ein kleine Menge der Ursubstanz wird im Reagenzglas mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gekocht und danach mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  zur Reaktion gebracht



### *Störungen*

- Mit Fluorid bildet sich farbloses  $[\text{TiF}_6]^{2-}$

### *Vorgehensweise*

- Ursubstanz + 5 ml konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  im Reaktionsglas ca. 5 Minuten kochen
- Nach dem Erkalten gibt man 2 – 3 Tropfen 3 %-ige  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung hinzu  
⇒ Gelb-/Orangefärbung



# 9. Anionennachweise

## Lösungsversuche

### Allgemeines Vorgehen

- 1/4 Spatelspitze Analysensubstanz in großes Reagenzglas
- Reagenzglas bis etwa zur Hälfte mit Lösungsmittel füllen
- Löslichkeit bei RT und in Wärme prüfen (Vorsicht: Siedeverzug!)

### Reihenfolge der Lösungsmittel

1.  $\text{H}_2\text{O} \Rightarrow$  pH-Wert messen
2.  $\text{HCl}$ (verd.)
3.  $\text{HCl}$ (konz.)
4.  $\text{HNO}_3$ (verd.)
5.  $\text{HNO}_3$ (konz.)
6. Königswasser (1 Teil  $\text{HNO}_3$ (konz.) + 3 Teile  $\text{HCl}$ (konz.))
7.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ (konz.)

### Mögliche Beobachtungen

- Farbveränderungen und Gasentwicklung
- Substanz ist löslich = kein Bodensatz oder Trübung der Lösung
- schwerlöslicher Rückstand  $\Rightarrow$  Abtrennen  $\Rightarrow$  Waschen  $\Rightarrow$  Aufschluss

# 9. Anionennachweise

**Der Nachweis der Anionen erfolgt teilweise aus der Ursubstanz, teilweise aus dem Sodaauszug und mitunter auch aus dem Rückstand des Sodaauszuges**

**Aus der Ursubstanz:**  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{BO}_3^{3-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{SiO}_4^{4-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$

**Aus dem Sodaauszug:**  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{IO}_3^-$

## Sinn des Sodaauszuges

- **Kationen werden in schwerlösliche Carbonate (Ausnahme Alkalielemente) überführt, um Störungen bei den Anionen-Nachweisen auszuschließen**
- **Überführung der Anionen in gelöste Form (Voraussetzung für den Nachweis)**

## Vorgehensweise

- **Gemisch (1 g Ursubstanz + 3-5fache Menge an wasserfreier Soda ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) in 50-100 ml Wasser (demineralisiert) aufschlänmen und 10 Minuten kochen**
- **Rückstand abtrennen**
- **im Filtrat nach Ansäuern auf Anionen prüfen**

# 9. Anionennachweise

## Sodauszug

### Reaktion

Allgemein  $\text{MA}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{MCO}_3\downarrow + 2 \text{Na}^+ + 2 \text{A}^-$  (M = Metallkation)

Beispiel  $\text{BaCl}_2(\text{aq}) + \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{aq}) \rightarrow \text{BaCO}_3(\text{s})\downarrow + 2 \text{Na}^+(\text{aq}) + 2 \text{Cl}^-(\text{aq})$

### Filtrat

ist zunächst stark alkalisch

muss klar aber nicht unbedingt farblos sein

- gelb Chromat ( $\text{CrO}_4^{2-}$ )
- violett Permanganat ( $\text{MnO}_4^-$ )
- blau  $\text{Cu}^{2+}$
- rosa  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
- grün  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

⇒ Der Sodauszug enthält noch amphotere Metalle:  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ ,  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ ,  $[\text{Sn}(\text{OH})_4]^{2-}$

⇒ Beim Ansäuern fallen diese aus:  $\text{Al}(\text{OH})_3\downarrow$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2\downarrow$ ,  $\text{Sn}(\text{OH})_2\downarrow$

# 9. Anionennachweise

## Sodauszug

### Versetzen mit AgNO<sub>3</sub>

- Filtrat des Sodauszuges mit HNO<sub>3</sub> ansäuern bis pH ≈ 0
- Tropfenweise Zugabe von AgNO<sub>3</sub>-Lösung

Farbe des Niederschlages	wird verursacht durch
Weiß	Cl <sup>-</sup> , ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , CN <sup>-</sup> , SCN <sup>-</sup> , SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
Schwach gelb	Br <sup>-</sup>
Gelb	I <sup>-</sup>
Orange-rot	CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Schwarz	S <sup>2-</sup>

Salz	K <sub>L</sub> [mol <sup>2</sup> /l <sup>2</sup> ]
AgCl	1·10 <sup>-10</sup>
AgCN	4·10 <sup>-12</sup>
AgSCN	1·10 <sup>-12</sup>
AgBr	4·10 <sup>-13</sup>
AgI	1·10 <sup>-16</sup>

### AgX    Farbe    Absorption von    Photoempfindlichkeit der Silberhalogenide

AgCl	weiß	UV	↓ ⇒ Photopigmente ⇒ Allmähliche Zersetzung ⇒ Bildung von Ag <sup>0</sup>
AgBr	schwach gelb	violett	
AgI	gelb	blau	

# 9. Anionennachweise

## Sodaauszug

### Versetzen mit AgNO<sub>3</sub>

- Der erhaltene Niederschlag wird abfiltriert und gewaschen
- Dann wird mit NH<sub>3</sub> behandelt



⇒ In Lösung gehen: AgCl, AgBr, AgBrO<sub>3</sub>, AgIO<sub>3</sub> und Ag<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>

⇒ Im Rückstand bleibt: AgI, Ag<sub>2</sub>S

- Behandlung mit Cyanid



⇒ Auch AgI geht in Lösung

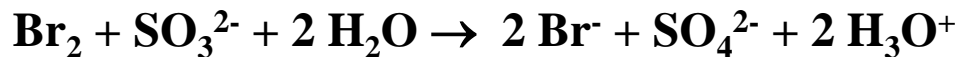
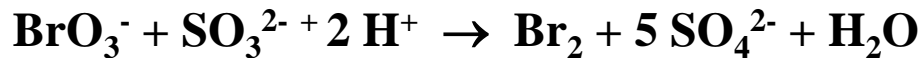
**Prinzip: Durch die Komplexierung wird die Konzentration von freiem Ag<sup>+</sup> verringert, wodurch sich die leichter löslichen Niederschläge auflösen**

# 9. Anionennachweise

## Sodaauszug

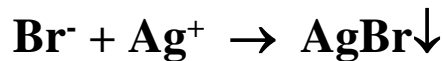
### Versetzen mit AgNO<sub>3</sub>

- Filtrat des Sodaauszuges mit HNO<sub>3</sub> ansäuern bis pH ≈ 0
- Tropfenweise Zugabe von Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Lösung



⇒ Reduktion von Br<sup>+V</sup>O<sub>3</sub><sup>-</sup> (Bromat) zu Br<sup>-</sup> (Bromid)

- Tropfenweise Zugabe von AgNO<sub>3</sub>



⇒ Schwach gelber Niederschlag

# 9. Anionennachweise

## Sodauszug

### Versetzen mit $\text{CaCl}_2$

- Filtrat des Sodauszuges mit Essigsäure ansäuern bis  $\text{pH} \cong 5$
  - Tropfenweise Zugabe von  $\text{CaCl}_2$ -Lösung
- ⇒ Beobachtung eines weißen Niederschlages

Niederschlag besteht aus

$\text{MoO}_4^{2-}$  (Molybdat),  $\text{WO}_4^{2-}$  (Wolframat),  $\text{PO}_4^{3-}$  (Phosphat),  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  (Diphosphat),  $\text{VO}_4^{3-}$  (Vanadat),  $\text{F}^-$  (Fluorid),  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  (Oxalat),  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$  (Tartrat)

- In hoher Konzentration:  $\text{SO}_4^{2-}$
- In der Wärme:  $\text{SO}_3^{2-}$

**Anmerkung: Nicht zuviel Essigsäure, da sonst die Verdünnung zu hoch ist!**

# 9. Anionennachweise

## Sodaauszug

### Versetzen mit $\text{KMnO}_4$ (Prüfung auf reduzierende Substanzen)

- Filtrat des Sodaauszuges mit verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ansäuern bis  $\text{pH} \cong 0$
- Tropfenweise Zugabe von  $\text{KMnO}_4$ -Lösung

⇒ Wird die  $\text{KMnO}_4$ -Lösung entfärbt, befinden sich reduzierende Anionen im Sodaauszug

Bei RT

$\text{Br}^-$  (Bromid),  $\text{I}^-$  (Iodid),  $\text{SCN}^-$  (Thiocyanat),  $\text{S}^{2-}$  (Sulfid),  $\text{SO}_3^{2-}$  (Sulfit),  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  (Thiosulfat),  
 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  (Oxalat),  $\text{NO}_2^-$  (Nitrit),  $\text{AsO}_3^{3-}$  (Arsenit)

In der Wärme

$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  (Peroxodisulfat),  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$  (Tartrat)

**Anmerkung: Keine Fällungs-, sondern Redoxreaktionen!**



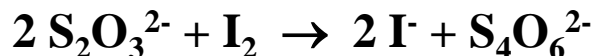
# 9. Anionennachweise

## Sodaauszug

### Versetzen mit I<sub>2</sub>/Stärke (Prüfung auf reduzierende Substanzen)

- Filtrat des Sodaauszuges mit HCl ansäuern bis pH  $\cong$  0
- Tropfenweise Zugabe von I<sub>2</sub>/Stärke-Lösung (**blau**)

⇒ Wird die I<sub>2</sub>/Stärke-Lösung entfärbt, befinden sich reduzierende Anionen im Sodaauszug



Reduktion von: I<sup>0</sup> zu I<sup>-</sup>

Oxidation von: S<sup>+II</sup> zu S<sup>+2.5</sup>

Anmerkung: Auch Cl<sub>2</sub> und Br<sub>2</sub> werden durch S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> reduziert  
Hierbei wird S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> aber bis zum SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> durchoxidiert

# 9. Anionennachweise

## Sodauszug

### Versetzen mit KI/Stärke (Prüfung auf oxidierende Substanzen)

- Filtrat des Sodauszuges mit HCl ansäuern bis  $\text{pH} \cong 0$
- Tropfenweise Zugabe von KI/Stärke-Lösung

⇒ Blaufärbung tritt auf, wenn sich oxidierende Anionen im Sodauszug befinden

$\text{I}^-$  wird zu  $\text{I}_2$  oxidiert, das mit der Stärke (Amylose) eine blaue Einschlussverbindung bildet



Oxidation von Iodid zu Iod durch:

- $\text{ClO}^-$  (Hypochlorit),  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{IO}_3^-$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$
- schwache Reaktion bei:  $\text{AsO}_4^{3-}$  (Arsenat)

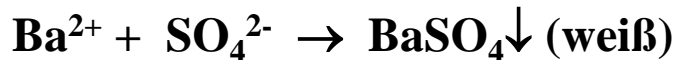
**Anmerkung: Keine Fällungs-, sondern Redoxreaktionen!**

# 9. Anionennachweise

## Einzelionennachweise (aus dem Sodaauszug)

### Sulfat $\text{SO}_4^{2-}$

- Sodaauszug mit verdünnter HCl ansäuern bis  $\text{pH} \cong 0$
- Tropfenweise Zugabe von  $\text{BaCl}_2$ -Lösung (10%-ig)



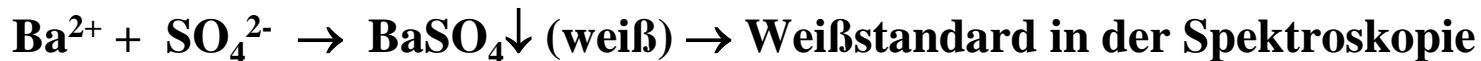
Bariumsulfat ist unlöslich in verd. Mineralsäuren und in konzentrierter Salzsäure, dagegen löst es sich in heißer, konzentrierter Schwefelsäure unter Bildung einer Komplexverbindung

### Peroxodisulfat $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$

- Sodaauszug ansäuern und kochen



- Tropfenweise Zugabe von  $\text{BaCl}_2$ -Lösung (10%-ig)

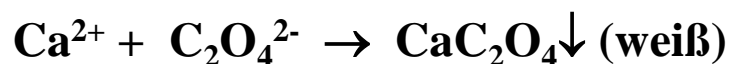


# 9. Anionennachweise

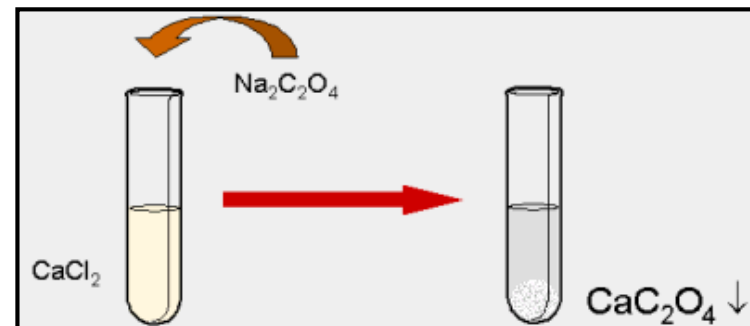
## Einzelionennachweise (aus dem Sodaauszug)

### Oxalat $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

- Filtrat des Sodaauszuges mit Essigsäure ansäuern bis  $\text{pH} \cong 5$
- Tropfenweise Zugabe von  $\text{CaCl}_2$ -Lösung

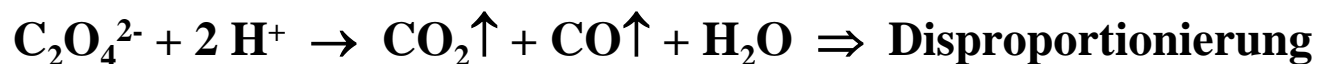


(Bildung von Nierensteinen in der Niere oder Blase)

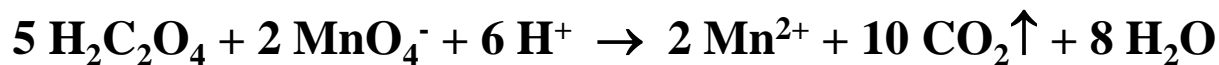


### Weitere Nachweise für Oxalat

1. Mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$



2. Mit  $\text{KMnO}_4$



# 9. Anionennachweise

## Einzelionennachweise (aus dem Sodauszug)

### Thiocyanat $\text{SCN}^-$

- Filtrat des Sodauszuges mit verdünnter  $\text{HNO}_3$  ansäuern bis  $\text{pH} \cong 0$
- Tropfenweise Zugabe von  $\text{FeCl}_3$ -Lösung (frisch zubereitet!)

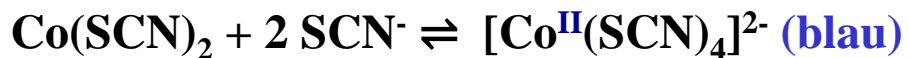
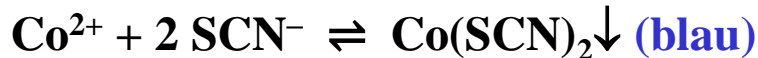


### Weitere Nachweise für Thiocyanat

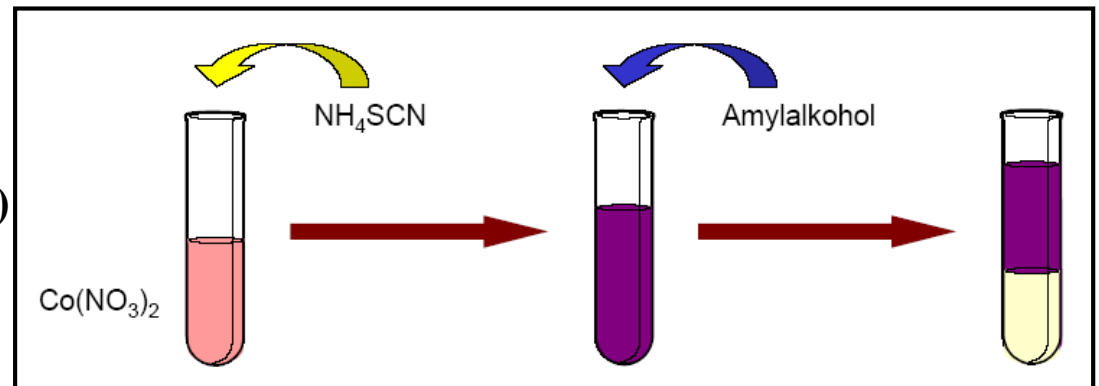
#### 1. Mit $\text{CuSO}_4$



#### 2. Mit $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$



$\text{Co}(\text{SCN})_2$  ist neutral und in Amylalkohol löslich (Amylalkohol = 1-Pentanol  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ )



# 9. Anionennachweise

## Einzelionennachweise (aus dem Sodaauszug)

### Nitrit $\text{NO}_2^-$ und Nitrat $\text{NO}_3^-$

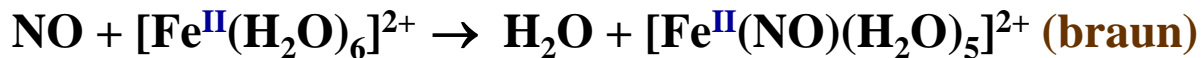
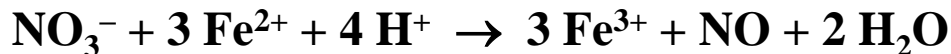
Da Nitrit den Nitratnachweis (Ringprobe oder Lunges Reagenz) stört, muss dieses zunächst entfernt werden:

- $\text{HNO}_2 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$
- $\text{HNO}_2 + \text{HN}_3 \rightarrow \text{N}_2 + \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$
- $2 \text{HNO}_2 + (\text{NH}_2)_2\text{CO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{CO}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$

### 1. Ringprobe

- Filtrat des Sodaauszuges mit verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ansäuern
- Einige Körnchen  $\text{FeSO}_4$  hinzugeben
- Lösung mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unterschichten

⇒ Bildung eines braunen Rings bei Anwesenheit von  $\text{NO}_3^-$



# 9. Anionennachweise

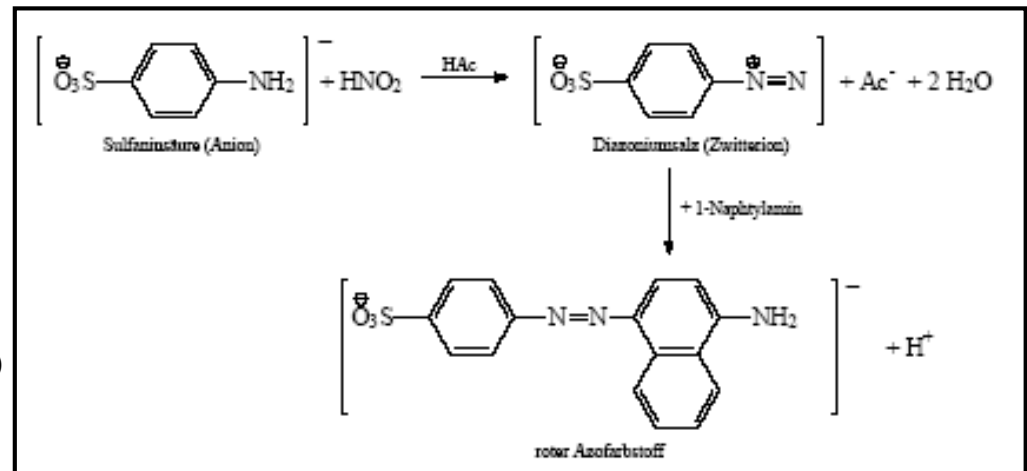
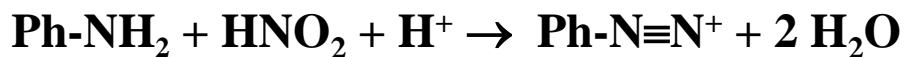
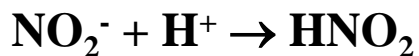
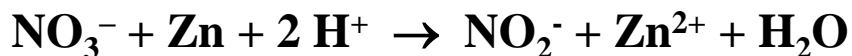
## Einzelionennachweise (aus dem Sodauszug)

### Nitrit $\text{NO}_2^-$ und Nitrat $\text{NO}_3^-$

#### 2. Lunges Reagenz

- Filtrat des Sodauszuges mit verdünnter Essigsäure ansäuern
- Sulfanilsäure- und  $\alpha$ -Naphthylamin-Lösung hinzugeben
- Eine Zn-Granalie hinzugeben (nur für den  $\text{NO}_3^-$  Nachweis!)

⇒ Bildung einer Rotfärbung bei Anwesenheit von  $\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-$



# 9. Anionennachweise

## Einzelionennachweise (aus dem Sodauszug)

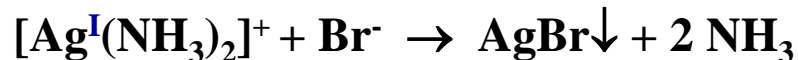
### Chlorid Cl<sup>-</sup>

- Filtrat des Sodauszuges mit verdünnter Salpetersäure ansäuern
  - Tropfenweise Zugabe von AgNO<sub>3</sub>-Lösung
- ⇒ Fällung eines weißen bis gelben Niederschlags, wenn Cl<sup>-</sup> zugegen ist

$\text{Ag}^+ + \text{X}^- \rightarrow \text{AgX} \downarrow$  (weiß bis gelb)    Problem: Bromid und Iodid fallen auch aus!

- Waschen mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung
- Zugabe einer NaBr- oder KBr-Lösung

⇒ Nur AgCl wird zum Diamminkomplex umgesetzt und Ag<sup>+</sup> fällt bei Br-Zugabe aus!





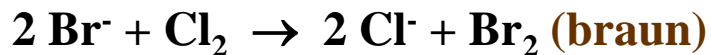
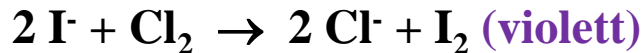
# 9. Anionennachweise

## Einzelionennachweise (aus dem Sodaauszug)

### Bromid Br<sup>-</sup> neben Iodid I<sup>-</sup>

- Filtrat des Sodaauszuges mit verdünnter Schwefelsäure ansäuern und mit CCl<sub>4</sub> (Tetrachlorkohlenstoff) oder CHCl<sub>3</sub> (Chloroform) unterschichten
- Langsame tropfenweise Zugabe von Cl<sub>2</sub>-Wasser

⇒ Färbung der organischen Phase, wenn Br<sup>-</sup> oder I<sup>-</sup> anwesend sind



- Weitere Zugabe von Cl<sub>2</sub>-Wasser ⇒ Entfärbung



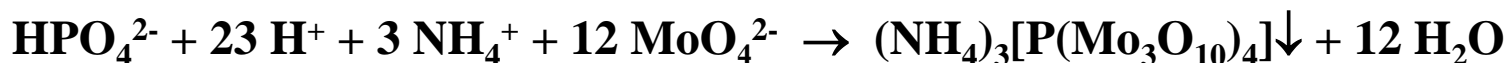
# 9. Anionennachweise

## Einzelionennachweise (aus dem Sodauszug)

### Phosphat $\text{PO}_4^{3-}$

- Filtrat des Sodauszuges mit verdünnter Salpetersäure ansäuern
- Zugabe von gesättigter Ammoniummolybdatlösung
- Zugabe von einigen Tropfen konz.  $\text{NH}_3$ -Lösung

⇒ Gelber Niederschlag, wenn  $\text{PO}_4^{3-}$  zugegen ist



Beim  $[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]^{3-}$  handelt es sich um das Anion einer Heteropolysäure

**Merke:** Phosphat stört den Kationentrennungsgang, da es mit  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  und  $\text{Li}^+$  schwerlösliche Salze bildet ⇒ Muss vor dem Kationentrennungsgang entfernt werden



# 9. Anionennachweise

## Einzelionennachweise (aus der Ursubstanz)

### Acetat $\text{CH}_3\text{COO}^-$

- 0,1 – 0,2 g der US werden mit  $\text{KHSO}_4$  im Mörser verrieben

⇒ Stechender (Essig)Geruch, wenn Acetationen zugegen sind

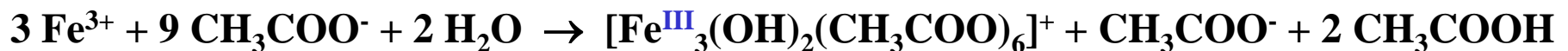


### Ponal (Holzleim) = Polyvinylacetat als wässrige Suspension

### Weiterer Nachweis für Acetat

- Zugabe einer Eisen(III)-Salz-Lösung zu der US

⇒ **Blutrote** Färbung der Probe, wenn Acetationen anwesend sind



# 9. Anionennachweise

## Einzelionennachweise (aus der Ursubstanz)

### Borat $\text{BO}_3^{3-}$

- 0,1 – 0,2 g der US werden im Reagenzglas mit 1 bis 2 ml Methanol versetzt
- Zugabe einiger Tropfen konz. Schwefelsäure
- Nach beendeter Reaktion wird das Gemisch erhitzt und die Dämpfe entzündet

⇒ **Grüne Flammenfärbung**, wenn Borat in der Probe zugegen ist



⇒ Borsäuretrimethylester brennt mit **grüner Flamme**

**Der Nachweis lässt sich auch in einem Porzellantiegel durchführen!**

# 9. Anionennachweise

## Einzelionennachweise (aus der Ursubstanz)

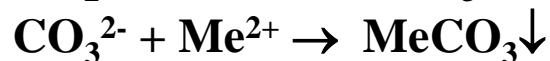
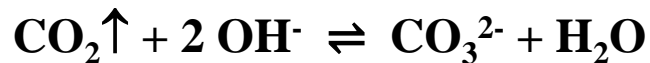
### Carbonat $\text{CO}_3^{2-}$

- 0,1 – 0,2 g der US werden im Reagenzglas mit 1 bis 2 ml 10%-iger Salzsäure versetzt
- Das Reagenzglas wird mit einem Gärröhrchen verschlossen, in dem Baryt- oder Kalkwasser, d.h.  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  oder  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  gelöst in  $\text{H}_2\text{O}$ , eingefüllt wurde
- Dann wird erwärmt, um das gebildete  $\text{CO}_2$  durch die Baryt- oder Kalkwasser-Lösung zu treiben

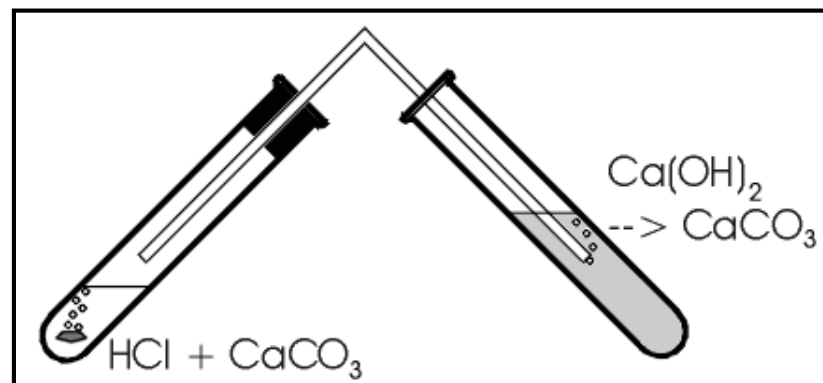
⇒ Weiße Trübung, wenn in der US Carbonate anwesend sind



Reaktionen im Gärröhrchen:



(→ Bildung von Tropfsteinhöhlen)



Bei  $\text{CO}_2$ -Überschuss gehen Carbonate als Hydrogencarbonate in Lösung

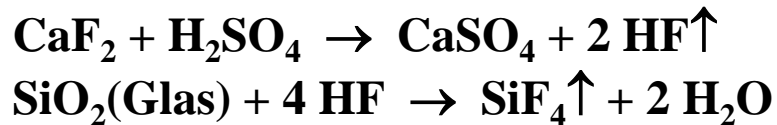
# 9. Anionennachweise

## Einzelionennachweise (aus der Ursubstanz)

### Fluorid F<sup>-</sup>

- 0,1 – 0,2 g der US werden in einem Blei- oder Platintiegel mit konz. Schwefelsäure versetzt
- Der Tiegel wird mit einem Uhrglas abgedeckt und vorsichtig erwärmt

⇒ Das Uhrglas wird angeätzt, wenn in der Probe Fluoride enthalten sind (Ätzprobe)



### Kriechprobe

- Einige mg der US werden in einem trockenem Reagenzglas mit etwas konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erhitzt
  - Entstehendes HF ätzt die Innenwandung des Reagenzglases an und führt dazu, dass aufsteigende H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> die Glaswand nicht mehr benetzen kann
- ⇒ Beim Umschütteln perlt die H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> von der Reagenzglaswandung ab

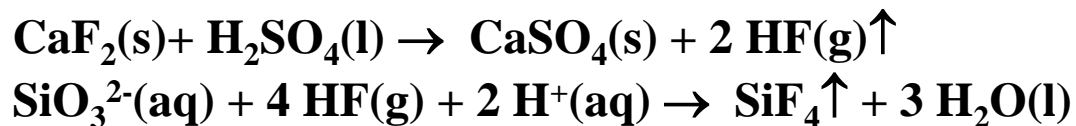
# 9. Anionennachweise

## Einzelionennachweise (aus der Ursubstanz)

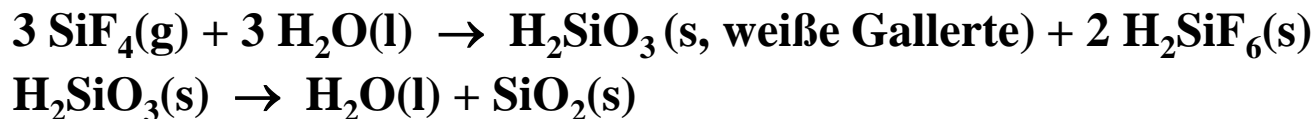
### Silikat $\text{SiO}_3^{2-}$

- 0,1 – 0,2 g der US werden in einem Bleitiegel mit Calciumfluorid im Verhältnis 1:1 vermischt
- Dann wird konzentrierte  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hinzugegeben, bis eine breiige Masse entstanden ist
- Der Tiegel wird mit einem feuchten schwarzen Filterpapier abgedeckt und vorsichtig (im Wasserbad) erhitzt

⇒ Auf dem Filterpapier bildet sich ein weißer Fleck, wenn die Probe Silikate enthält



Auf dem schwarzen Filterpapier hydrolysiert  $\text{SiF}_4$  gemäß



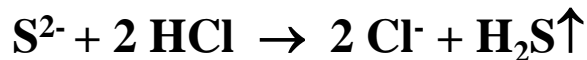
# 9. Anionennachweise

## Einzelionennachweise (aus der Ursubstanz)

### Sulfid S<sup>2-</sup>

- 0,1 – 0,2 g der US werden im Reagenzglas mit verdünnter Salzsäure angesäuert

⇒ Geruch nach faulen Eiern, wenn Sulfide in der Probe zugegen sind



Geringe Mengen an Hydrogensulfid werden mit feuchtem Bleiacetatpapier nachgewiesen:



### Weiterer Nachweis

- Zugabe einer Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>-Lösung zu dem Sodauszug

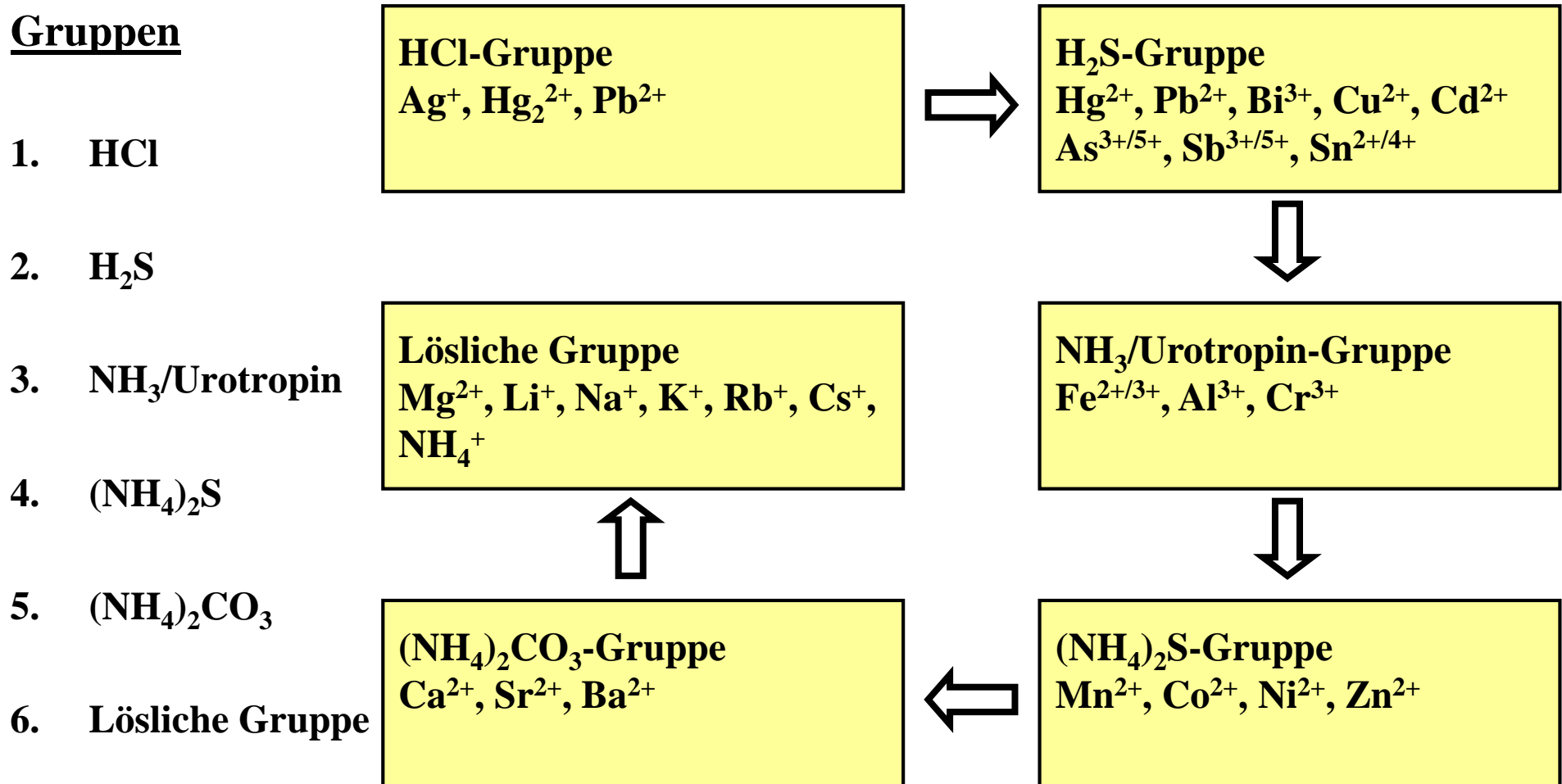




# 10. Trennungsgang der Kationen

## Der Kationentrennungsgang im Überblick

### Gruppen



# 10. Trennungsgang der Kationen

## Die Löslichkeit von Salzen

⇒ Wird durch Gitterenthalpie und Hydratationsenthalpie bestimmt

### Gitterenthalpie

Energie, die frei wird, wenn aus den gasförmigen Komponenten eines Kristallgitters (Atome, Moleküle oder Ionen) der kristalline feste Stoff gebildet wird. Sie wird in kJ/mol angegeben.

Größe hängt ab von: Ionenladung, Ionenradius, Ionenradienverhältnis, kovalenter Charakter

### Hydratationsenthalpie

Energie, die bei der Hydratation eines (gasförmigen) Ions frei wird. Sie wird auch in kJ/mol angegeben.

Größe hängt ab von: Ionenladung, Ionenradius, Polarität des Lösungsmittels, d.h. Stärke der Wechselwirkung zwischen den Ionen und den Lösungsmittelmolekülen

# 10. Trennungsgang der Kationen

## Die HCl-Gruppe

$\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}_2^{2+} \Rightarrow$  Fällung als Chloride

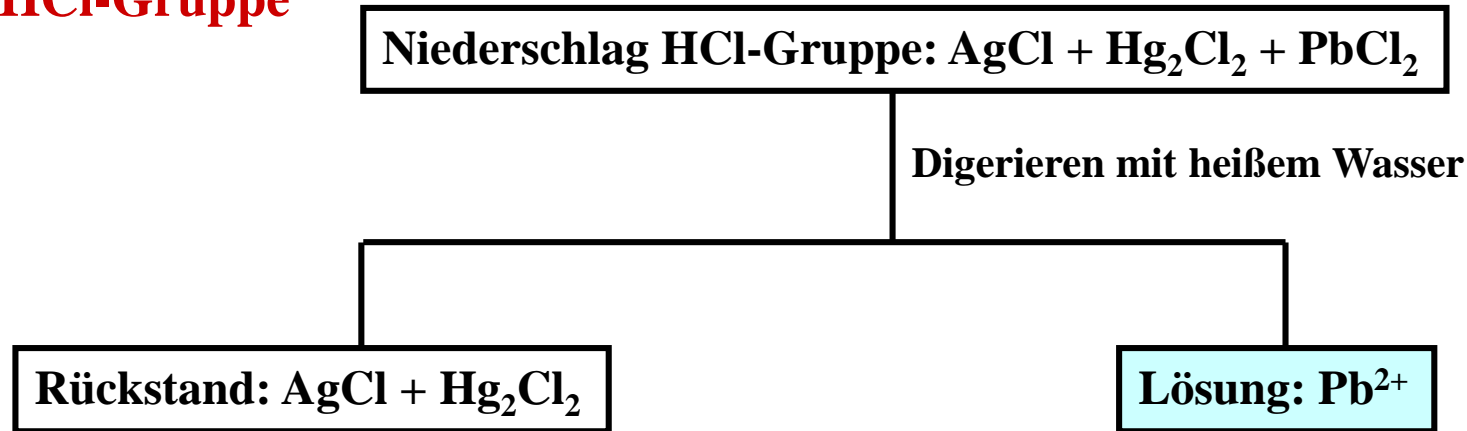
<u>Reaktion</u>	<u>pK<sub>L</sub></u>	
$\text{Hg}_2^{2+} + 2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \downarrow$	17,9	
$\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl} \downarrow$	9,7	
$\text{Pb}^{2+} + 2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{PbCl}_2 \downarrow$	4,8	unvollständige Fällung!

## Arbeitsanweisung

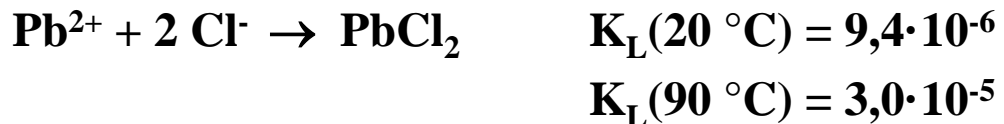
- Die salzsaure oder salpetersaure Suspension aus den Lösungsversuchen wird aufgeköcht, abgekühlt und filtriert
- Die Lösung wird mit  $\text{HNO}_3$  angesäuert und mit HCl versetzt
- Zentrifugieren oder Filtrieren
  - Niederschlag: HCl-Gruppe
  - Zentrifugat bzw. Filtrat: Weitere Gruppen ( $\text{H}_2\text{S}$ -Gruppe)

# 10. Trennungsgang der Kationen

## Die HCl-Gruppe



## Die Löslichkeit nimmt mit steigender Temperatur zu

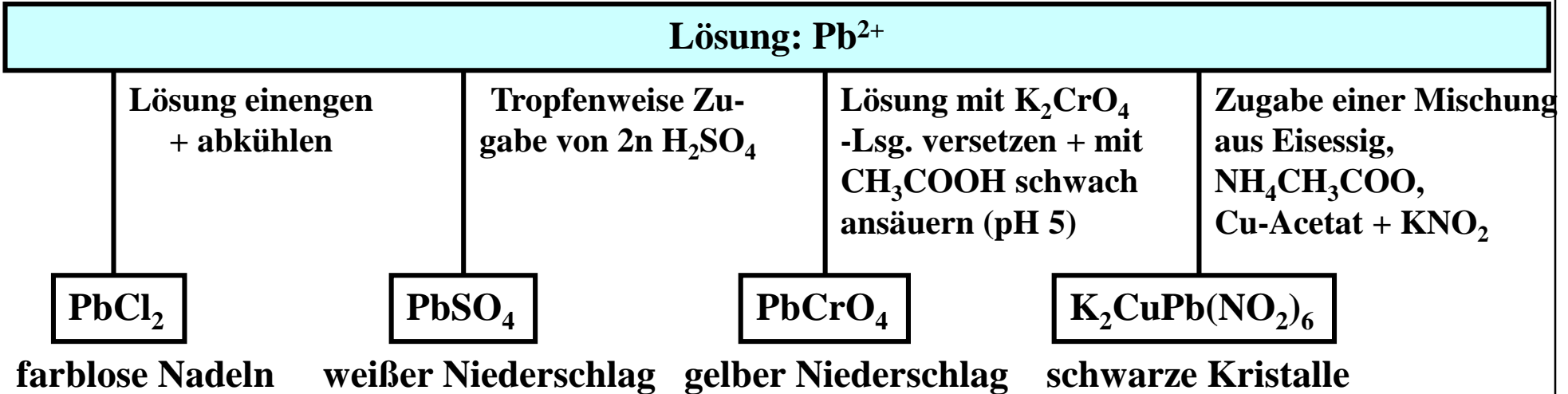


## Probleme

- Aus konzentrierten Lösungen fällt  $\text{PbCl}_2$  wieder aus
- $\text{PbCl}_2$  ist in warmer HCl löslich, damit wird es zum Teil verschleppt und findet sich dann in der  $\text{H}_2\text{S}$ -Gruppe wieder

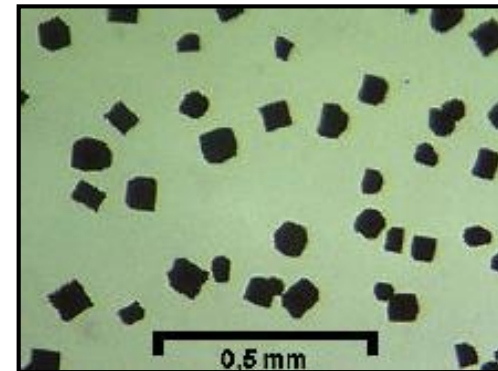
# 10. Trennungsgang der Kationen

## Die HCl-Gruppe



### Probleme

- In konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  löst sich  $\text{PbSO}_4$  unter Bildung der komplexen Säure  $\text{H}_2[\text{Pb}(\text{SO}_4)_2]$
- Bleichromat ist schwerlöslich, aber nicht Bleidichromat:  
 $\text{Pb}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{PbCrO}_4$        $K_L = 3.2 \cdot 10^{-11}$   
 schwerlöslich in  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{NH}_3$   
 löslich in  $\text{NaOH}$ ,  $\text{HNO}_3$   
 $2 \text{CrO}_4^{2-} + 2 \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 3 \text{H}_2\text{O}$        $K = 3.5 \cdot 10^{14}$



# 10. Trennungsgang der Kationen

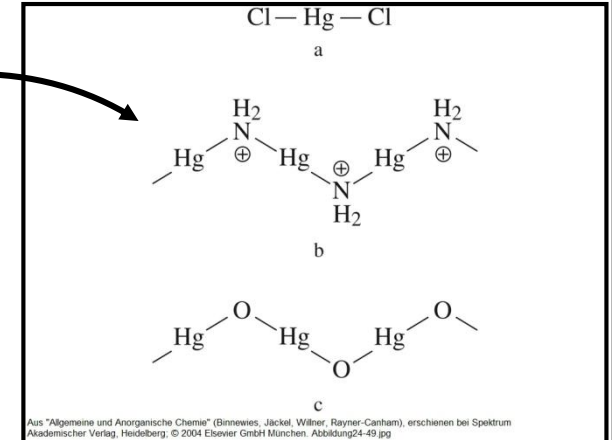
## Die HCl-Gruppe

Rückstand:  $\text{AgCl} + \text{Hg}_2\text{Cl}_2$

Mit einer Mischung von  $\text{NH}_4\text{OH}$   
und  $\text{H}_2\text{O}$  (1:1) übergießen

Lösung:  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$

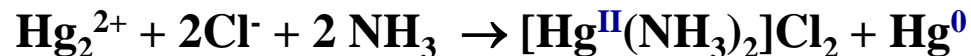
$\text{Hg} + [\text{Hg}(\text{NH}_2)]\text{Cl}$



1. Bildung des löslichen Silberdiamminkomplexes  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$



2. Schwärzung des weißen Rückstandes durch Bildung von metallischem  $\text{Hg}^0$

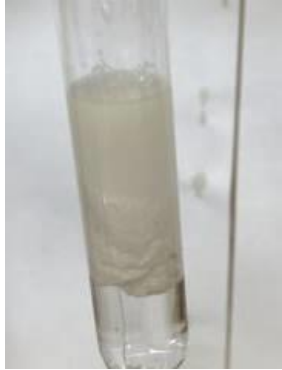


Mischung aus schwarzem metallischem Quecksilber und weißem Quecksilber(II)-amidchlorid = Kalomel („schönes Schwarz“)

# 10. Trennungsgang der Kationen

## Die HCl-Gruppe

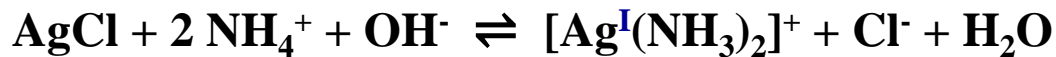
Lösung:  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$



$\text{AgCl}$

Lösung mit 2n HCl ansäuern

Zerstörung des Komplexes  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  führt zur Bildung eines weißen Niederschlages von  $\text{AgCl}$



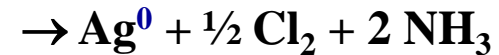
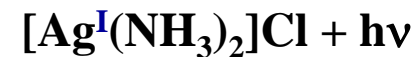
Ansäuern verringert die  $\text{OH}^-$ -Konzentration

$\Rightarrow$  Verschiebung des Gleichgewichts auf die linke Seite

Eindampfen lassen

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$

oktaedrische farblose bis schwarze Kristalle



# 10. Trennungsgang der Kationen

## Die H<sub>2</sub>S-Gruppe

Filtrat/Zentrifugat der HCl-Gruppe: Hg<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Bi<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, As<sup>3+/5+</sup>, Sb<sup>3+/5+</sup>, Sn<sup>2+/4+</sup>

In die HCl-saure Lösung (pH 0-2) H<sub>2</sub>S einleiten

Thioacetamid CH<sub>3</sub>CSNH<sub>2</sub> zugeben + hydrolysieren:  
CH<sub>3</sub>CSNH<sub>2</sub> + 2 H<sub>2</sub>O → CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> + NH<sub>4</sub><sup>+</sup> + H<sub>2</sub>S

Niederschlag: HgS, PbS, Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, CuS, CdS, As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, As<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, SnS, SnS<sub>2</sub>

Die Sulfidkonzentration hängt vom pH-Wert ab ⇒ Fraktionierte Fällung möglich!

### Probleme

- Wenn Nitrat in Lösung (z.B. aus dem Königswasser), dann muss man mit konz. HCl abrauchen bis keine braunen Dämpfe mehr entstehen:



Ansonsten wird Sulfid zu Schwefel oxidiert (auch bei Anwesenheit von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

- Lösung kann durch CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> gelb oder durch MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> violett gefärbt sein. Um diese gefärbten Anionen zu reduzieren, wird unter tropfenweiser Zugabe von Ethanol gekocht, bis die Lösung farblos bzw. leicht grün bis blaugrün ist.



# 10. Trennungsgang der Kationen

## Die H<sub>2</sub>S-Gruppe

Niederschlag: HgS, PbS, Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, CuS, CdS, As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, As<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, SnS, SnS<sub>2</sub>

1. Mit ca. 10 ml LiOH/KNO<sub>3</sub>-Lösung kochen
2. Filtrieren

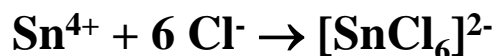
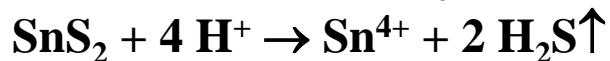
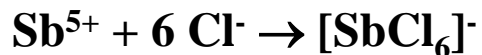
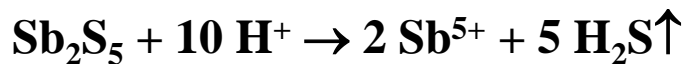
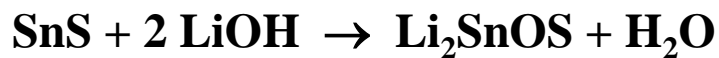
### Kupfergruppe

Niederschlag: HgS, PbS, Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, CuS, CdS

### Arsengruppe

Lösung: As-, Sb-, Sn-Thiooxokomplexe

Beispielhaft:



1. mit verd. HCl ansäuern
2. im Wasserbad erwärmen
3. Niederschlag waschen

Niederschlag: As<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, Sb<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, SnS<sub>2</sub>

mit heißer konz.  
HCl digerieren

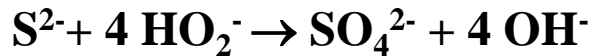
Lösung: [SbCl<sub>6</sub>]<sup>-</sup> + [SnCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>

Niederschlag: As<sub>2</sub>S<sub>5</sub>

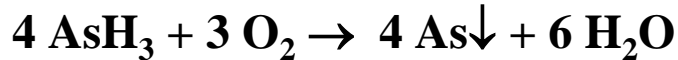
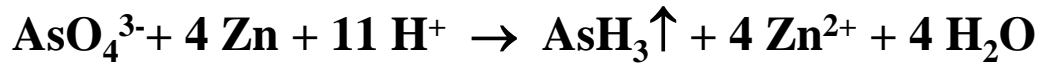
# 10. Trennungsgang der Kationen

## Die H<sub>2</sub>S-Gruppe

### Oxidation des Sulfids



### Marsh'sche Probe

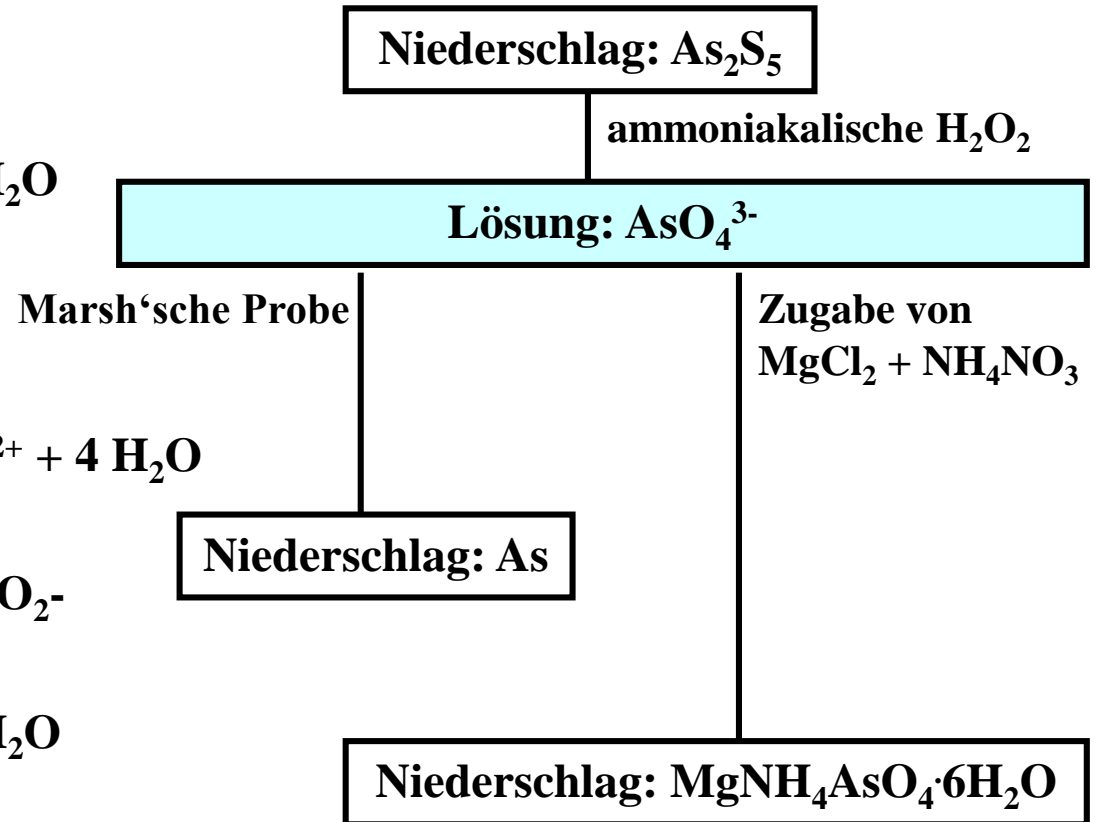


As-Spiegel, der in ammoniakalischer H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-

Lösung löslich ist:



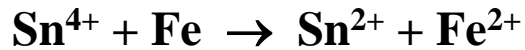
### Fällung als Magnesiumammoniumarsenat



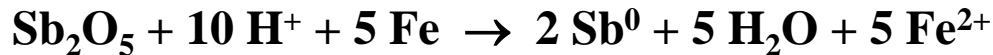
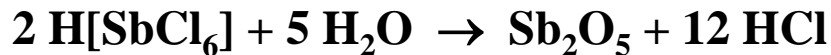
# 10. Trennungsgang der Kationen

## Die H<sub>2</sub>S-Gruppe

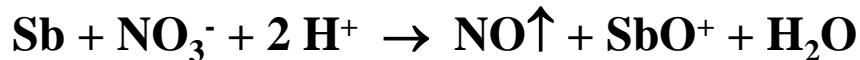
### Reduktion von Sn<sup>4+</sup>



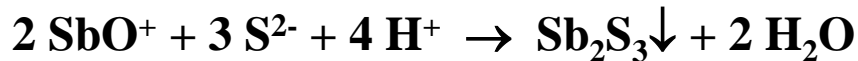
### Reduktion von Sb<sup>5+</sup>



### Oxidation von Sb

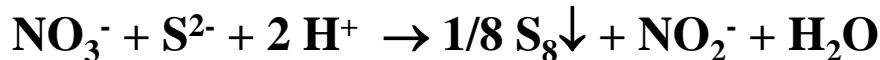


### Fällung von Sb<sup>3+</sup> als Sulfid

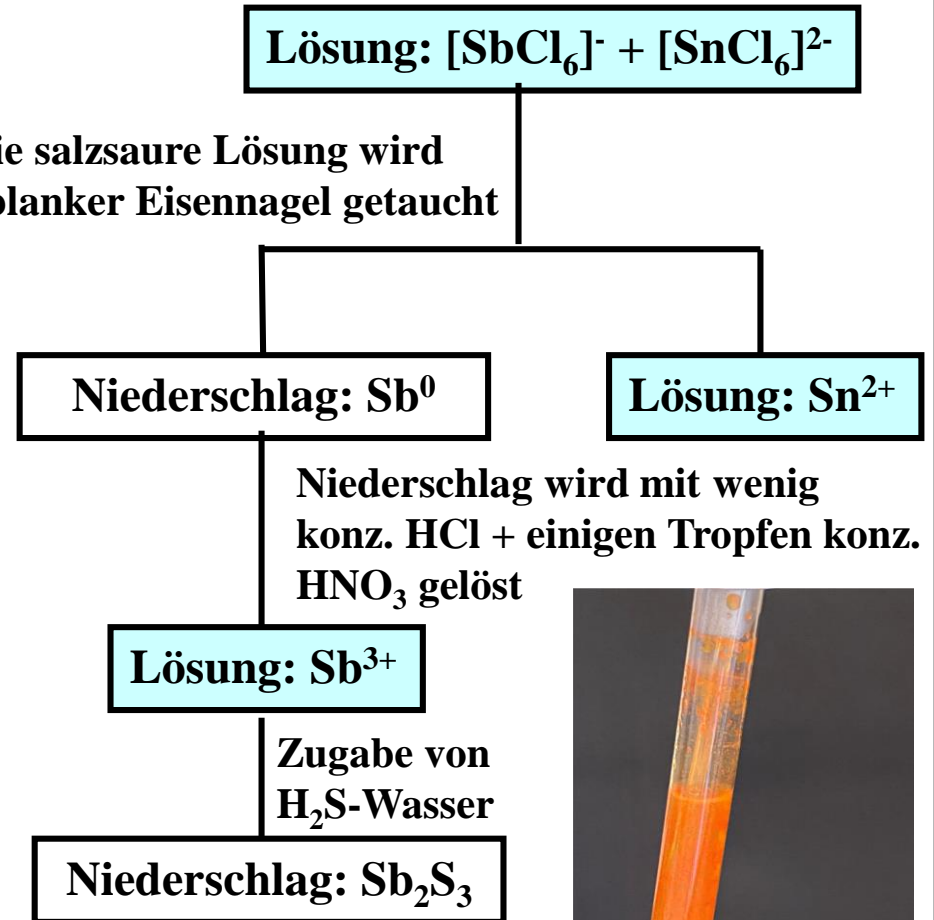


### Problem

Wenn zuviel HNO<sub>3</sub> verwendet wurde



In die salzsaure Lösung wird ein blanker Eisennagel getaucht



# 10. Trennungsgang der Kationen

## Die H<sub>2</sub>S-Gruppe

Lösung: Sn<sup>2+</sup>

Mit Wasser gefülltes Reagenzglas in Lösung tauchen und danach in die Flamme des Bunsenbrenners halten

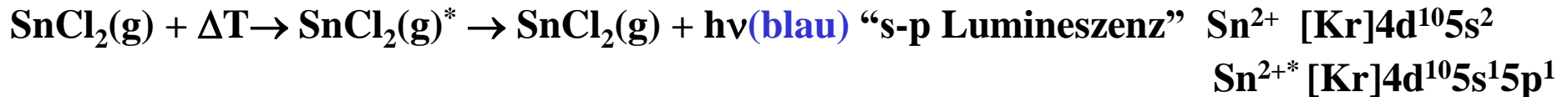


Lösung wird mit Ammoniummolybdat- und mit Dinatriumhydrogenphosphat versetzt

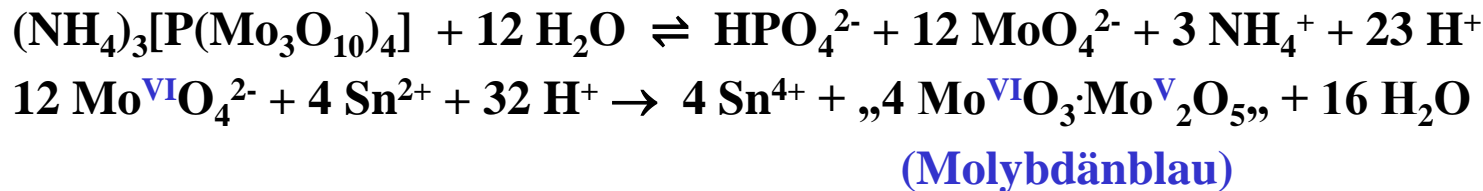
Gasphase: SnCl<sub>2</sub>↑

Lösung: Sn<sup>4+</sup> + „Mo<sup>VI</sup>O<sub>3</sub>·Mo<sup>V</sup><sub>2</sub>O<sub>5</sub>“

### Leuchtprobe



### Nachweis durch Bildung von Molybdänblau



# 10. Trennungsgang der Kationen

## Die H<sub>2</sub>S-Gruppe

Die im Rückstand der Polysulfid-Behandlung enthaltenen Sulfide sind alle (bis auf HgS) in starken Säuren und in der Wärme löslich:

- $\text{Hg}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightleftharpoons \text{HgS} \quad K_L = 1,3 \cdot 10^{-44} \text{ mol}^2/\text{l}^2$
- $\text{Pb}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightleftharpoons \text{PbS} \quad K_L = 1,9 \cdot 10^{-24} \text{ mol}^2/\text{l}^2$
- $\text{Cu}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightleftharpoons \text{CuS} \quad K_L = 2,9 \cdot 10^{-31} \text{ mol}^2/\text{l}^2$
- $\text{Cd}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightleftharpoons \text{CdS} \quad K_L = 2,6 \cdot 10^{-24} \text{ mol}^2/\text{l}^2$
- $2 \text{Bi}^{3+} + 3 \text{S}^{2-} \rightleftharpoons \text{Bi}_2\text{S}_3 \quad K_L = 2,3 \cdot 10^{-72} \text{ mol}^5/\text{l}^5$

(alle Angaben jeweils für 90 °C)

Rückstand der Polysulfidbehandlung wird in einer Porzellanschale mit konz. HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O (1:2) vorsichtig erwärmt

Niederschlag: HgS, PbS, Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, CuS, CdS

Rückstand: HgS

Lösung: Pb<sup>2+</sup>, Bi<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>

Der Rückstand wird in wenig Königswasser unter Erwärmen gelöst, fast bis zur Trockene eingedampft und mit H<sub>2</sub>O aufgenommen

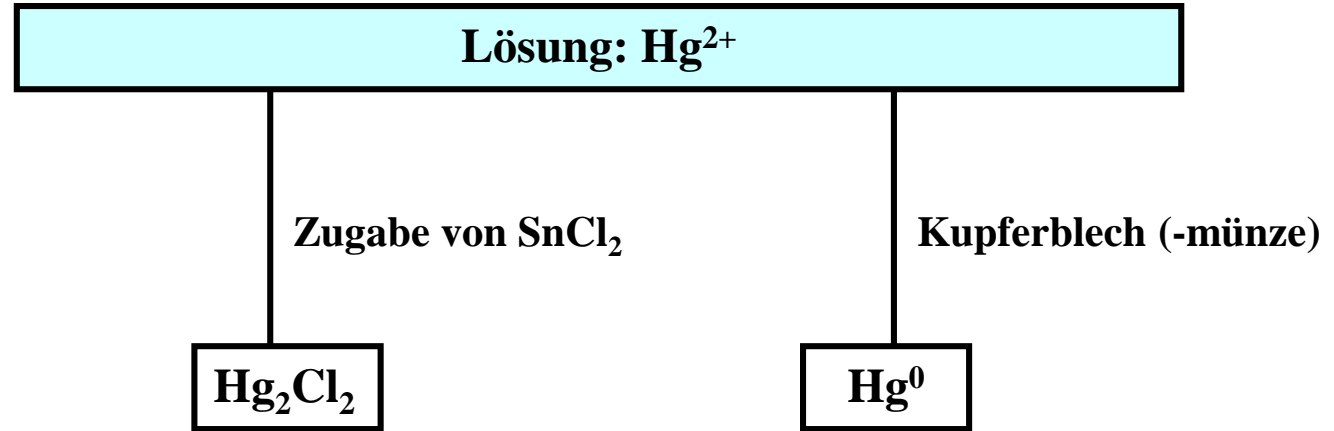
Lösung: Hg<sup>2+</sup>

HgS löst sich in Königswasser, da das Sulfid zu elementarem Schwefel oxidiert wird:

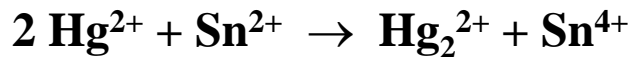


# 10. Trennungsgang der Kationen

## Die H<sub>2</sub>S-Gruppe

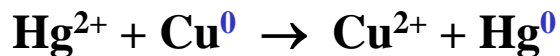


### Reduktion mit anschließender Fällung als Chlorid



### Reduktion zu elementarem Hg

Hg ist edler als Cu

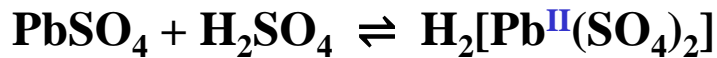


Das abgeschiedene metallische Hg bildet mit Cu eine silbrig glänzende Legierung (Amalgam)

# 10. Trennungsgang der Kationen

## Die H<sub>2</sub>S-Gruppe

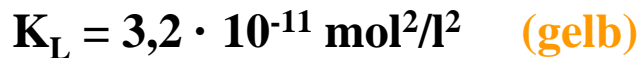
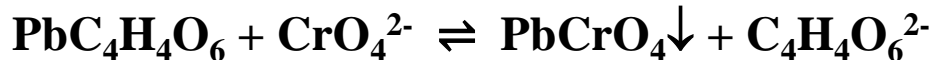
### Fällung von PbSO<sub>4</sub>



### Lösung mit Ammoniumtartrat



### Fällung mit Kaliumchromat



Lösung: Pb<sup>2+</sup>, Bi<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>

Zugabe von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Niederschlag: PbSO<sub>4</sub>

Lösung: Bi<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>

Übergießen mit ammoniakalischer Ammoniumtartrat-Lösung

Lösung: [PbC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>]<sup>0</sup>

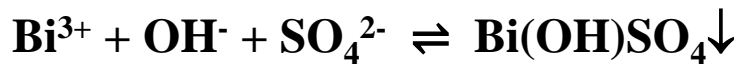
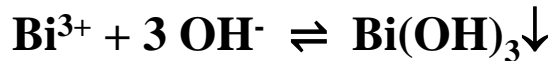
Versetzen mit K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>-Lösung und mit Essigsäure ansäuern (pH = 5)

Niederschlag: PbCrO<sub>4</sub>

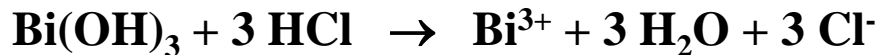
# 10. Trennungsgang der Kationen

## Die H<sub>2</sub>S-Gruppe

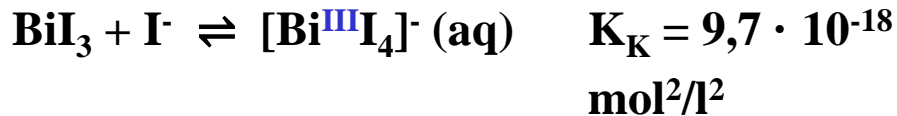
### Fällung von Bismuthydroxid/hydroxysulfat



### Lösen in Salzsäure



### Umsetzung mit Iodid



(gelborange Lösung)

Lösung: Bi<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>

Zum Filtrat der Sulfat-Fällung wird tropfenweise NH<sub>4</sub>OH (konz.) bis zur schwach ammoniakalischen Reaktion (pH = 8) zugegeben

Niederschlag:  
Bi(OH)<sub>3</sub>, Bi(OH)SO<sub>4</sub>

Lösung: [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>,  
[Cd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>

Auflösen in verdünnter  
H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl oder HNO<sub>3</sub>

Lösung: Bi<sup>3+</sup>

Tropfenweise Zugabe von KI-Lösung

BiI<sub>3</sub> + [BiI<sub>4</sub>]<sup>-</sup>

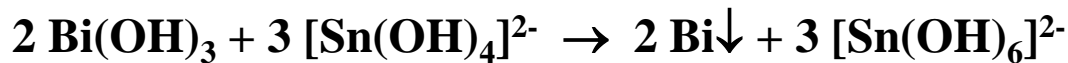


# 10. Trennungsgang der Kationen

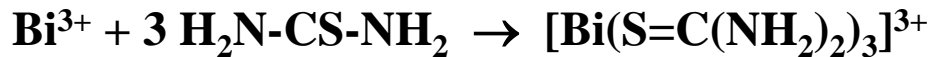
## Die H<sub>2</sub>S-Gruppe

### Weitere Nachweise für Bi<sup>3+</sup>

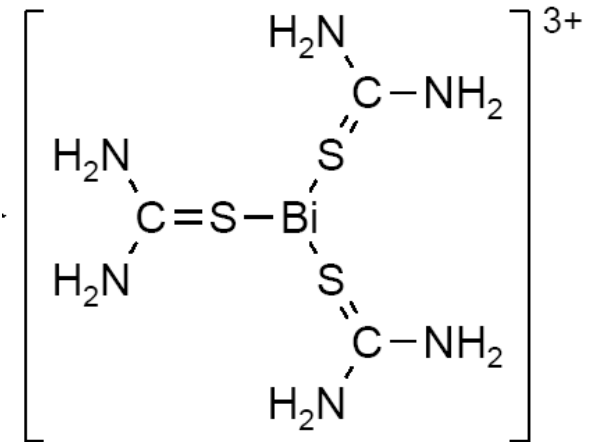
#### 1. Durch Reduktion zum Metall



#### 2. Durch Reaktion mit Thioharnstoff H<sub>2</sub>N-CS-NH<sub>2</sub>



(gelb)

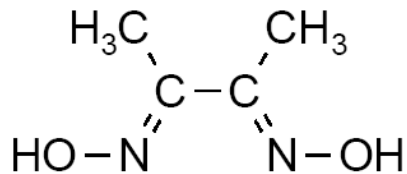


gelb

#### 3. Durch Reaktion mit Dimethylglyoxim



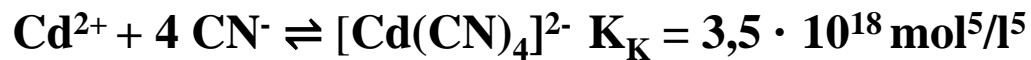
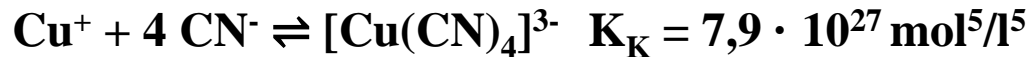
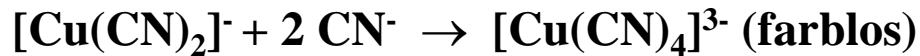
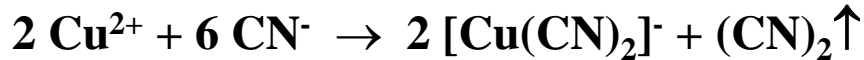
(gelb)



# 10. Trennungsgang der Kationen

## Die H<sub>2</sub>S-Gruppe

### Maskierung von Kupfer



Der Kupfercyanidkomplex ist beständiger als der des Cadmiums. Bei Einleitung von H<sub>2</sub>S wird das Löslichkeitsprodukt für Kupfersulfid nicht erreicht, das für CdS hingegen wird überschritten.

⇒ Gelbes Cadmiumsulfid fällt aus:



Lösung:  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ,  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

Falls die Lösung durch  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  tiefblau gefärbt ist, wird ein Körnchen KCN zugegeben, um die Lösung zu entfärben (Maskierung von Cu<sup>2+</sup>)

Lösung:  $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$ ,  $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$

Die farblose Lösung wird tropfenweise mit H<sub>2</sub>S-Wasser versetzt

Niederschlag: CdS

Lösung:  $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$

# 10. Trennungsgang der Kationen

## Die H<sub>2</sub>S-Gruppe

Lösung: [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>, [Cd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>

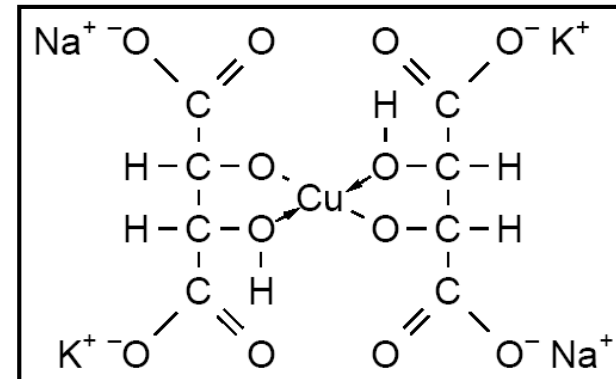
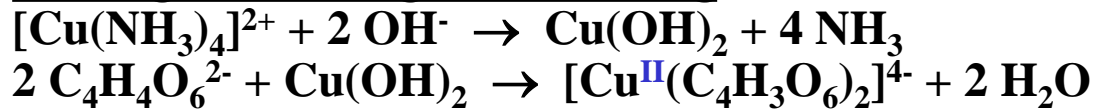
Zugabe einer alkalischen Lösung  
von Kalium-Natrium-tartrat

Fehling'sche Lösung

Die Lösung wird mit Essigsäure  
angesäuert und tropfenweise mit  
K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] (gelbes Blutlaugensalz)  
versetzt

Niederschlag: Cu<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]

### Bildung der Fehling'schen Lösung



Fehling'sche Lösung wird durch Zucker/Aldehyde reduziert  $\Rightarrow$  Bildung von gelb-roten Cu<sub>2</sub>O



(Zucker)

# 10. Trennungsgang der Kationen

## Die Urotropin und $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Gruppe

Zu diesen Gruppe gehören diejenigen Kationen, die im ammoniakalischer schwerlösliche Hydroxide bzw. in alkalischer, sulfidhaltiger Lösung schwerlösliche Sulfide bilden

Filtrat/Zentrifugat der  $\text{H}_2\text{S}$ -Gruppe:  $\text{Fe}^{2+/3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$

1. Hydrogensulfid verkochen
2.  $\text{H}_2\text{O}_2$  zugeben und verkochen
3. 10%-ige Urotropin-Lösung zugeben und kochen  $\Rightarrow \text{pH} > 7$

Urotropin-Gruppe

$(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Gruppe

Niederschlag:  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$

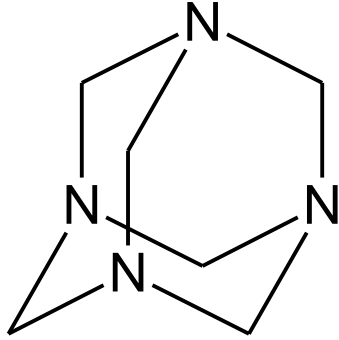
Lösung:  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$

Die stärker basischen, zweifach positiven Kationen bleiben als Amminkomplexe in Lösung:

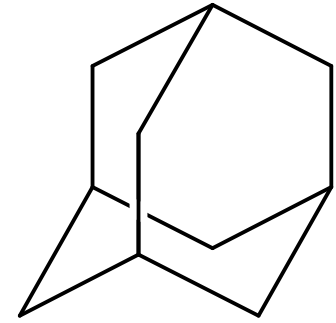


# 10. Trennungsgang der Kationen

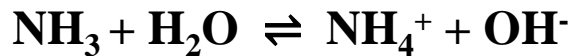
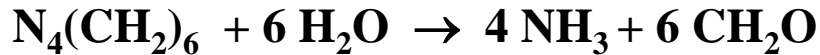
## Urotropin (Hexamethylentetramin)



Adamantanstruktur  $\rightarrow$  Adamantan  $C_{10}H_{16}$

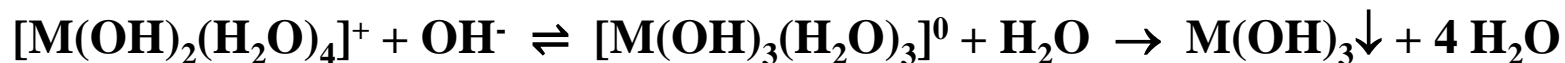
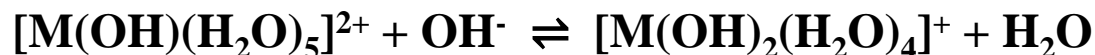


### Hydrolyse von Urotropin



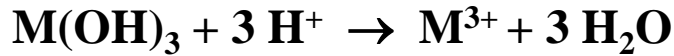
Formaldehyd verhindert durch seine  
reduzierende Wirkung die Oxidation  
von  $Mn^{2+}$  bzw.  $Cr^{3+}$

### Hydrolyse der sauren Aquakomplexe

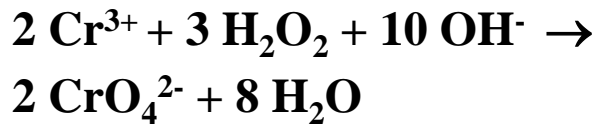
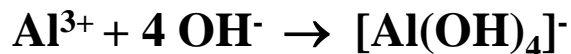
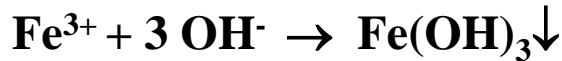


# 10. Trennungsgang der Kationen

## Die Urotropin-Gruppe



### Alkalischer Sturz



**Niederschlag:  $Fe(OH)_3$ ,  $Cr(OH)_3$ ,  $Al(OH)_3$**

1. In heißer verd. HCl lösen
2. Mit NaOH neutralisieren
3. Lösung in  $H_2O_2/NaOH$  gießen
4. Kurz zum Sieden erhitzen

**Niederschlag:  $Fe(OH)_3$**

**Lösung:  $CrO_4^{2-}$ ,  $[Al(OH)_4]^-$**

1. Filtrieren
2. In HCl lösen

**Lösung:  $Fe^{3+}$**

⇒ Bei Anwesenheit von  $Cr^{3+}$  erhält man also eine gelbe Lösung (Chromat/Dichromat)

# 10. Trennungsgang der Kationen

## Die Urotropin-Gruppe

Lösung:  $\text{Fe}^{3+}$

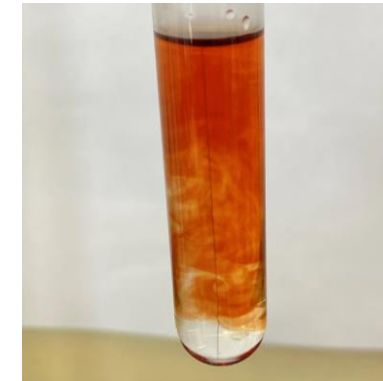
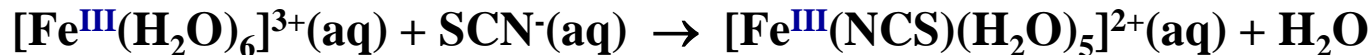
Lösung mit  $\text{H}_2\text{O}$   
verdünnen und  
mit  $\text{KSCN}$  versetzen



Lösung mit  $\text{H}_2\text{O}$  verdünnen  
und mit  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$   
(gelbes Blutlaugensalz)  
versetzen



### Nachweis als Pentaaquathiocyanato(III)-Ionen



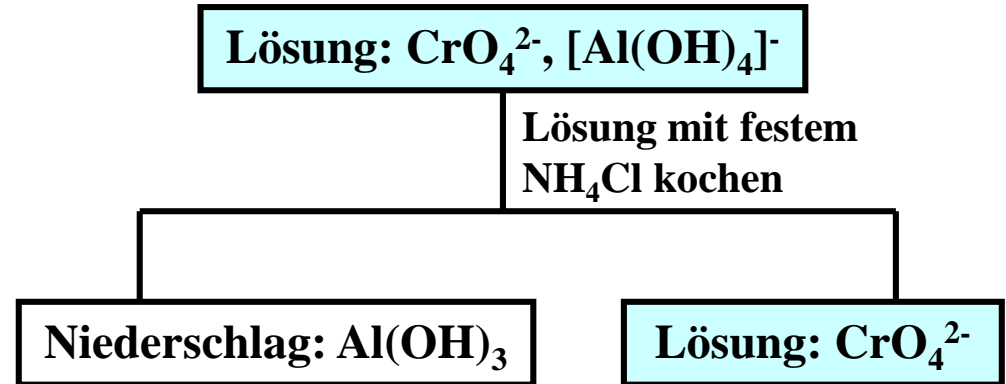
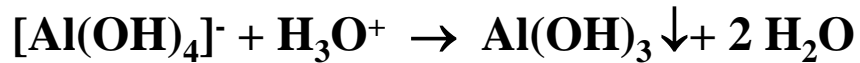
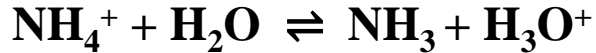
### Nachweis als Berliner Blau



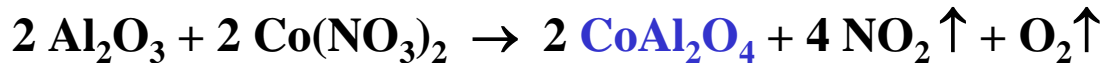
⇒ Charge-Transfer-Absorption im gelben Spektralbereich

# 10. Trennungsgang der Kationen

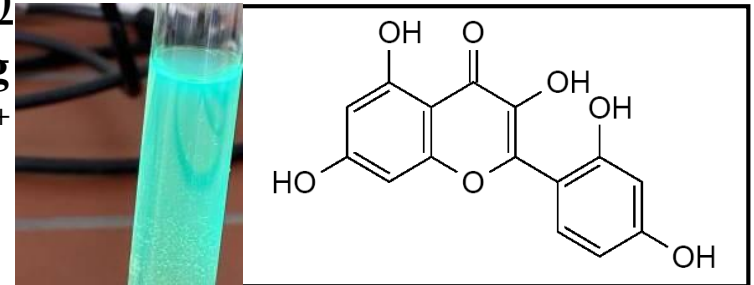
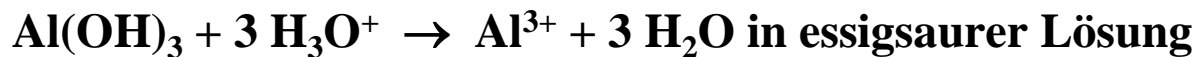
## Die Urotropin-Gruppe



## Nachweis von $\text{Al}^{3+}$ als Thenards Blau auf der Magnesiumrinne



## Nachweis von $\text{Al}^{3+}$ mit Morin (fluoreszierender Farbstoff)





# 10. Trennungsgang der Kationen

## Die Urotropin-Gruppe

Lösung:  $\text{CrO}_4^{2-}$

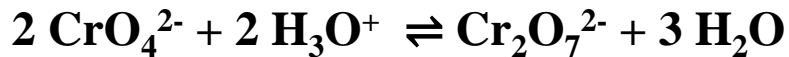
1. Mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ansäuern
2. 3 Tropfen  $\text{H}_2\text{O}_2$  zugeben
3. Amylalkohol (1-Pentanol) zugeben und durchschütteln

Blau Lösung:  $\text{CrO}_5$

1. Mit  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ansäuern
2.  $\text{BaCl}_2$  zugeben

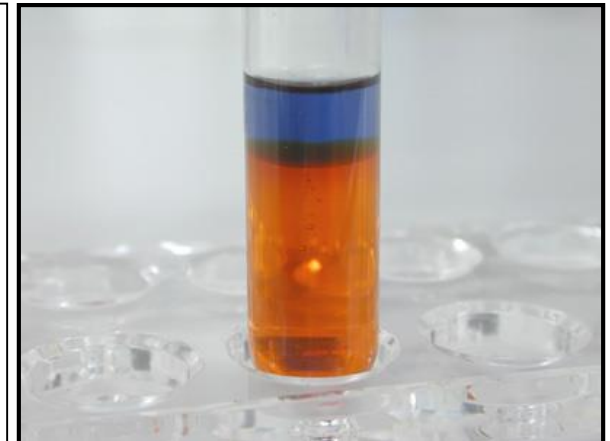
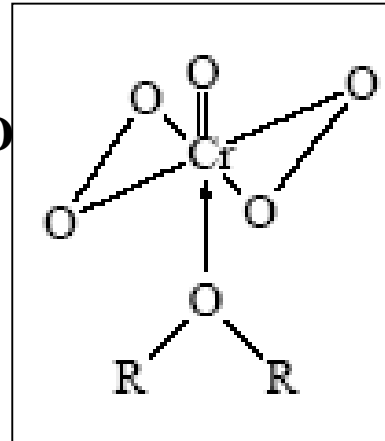
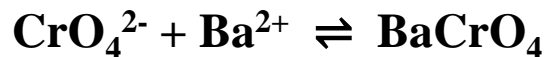
Niederschlag:  $\text{BaCrO}_4$

### Nachweis als $\text{CrO}_5$



(LMCT im gelben Spektralbereich)

### Nachweis als Bariumchromat



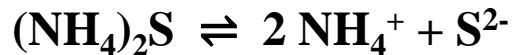
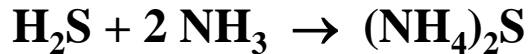
# 10. Trennungsgang der Kationen

## Die $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Gruppe

Lösung:  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$

1. Lösung schwach ammoniakalisch stellen (pH 8-9)
2. Erwärmen und  $\text{H}_2\text{S}$  einleiten

Niederschlag:  $\text{MnS}$ ,  $\text{CoS}$ ,  $\text{NiS}$ ,  $\text{ZnS}$



### Fällung der Sulfide

- $\text{Mn}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightleftharpoons \text{MnS}$        $K_L = 1,0 \cdot 10^{-15} \text{ mol}^2/\text{l}^2$
- $\text{Co}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightleftharpoons \text{CoS}$        $K_L = 6,1 \cdot 10^{-21} \text{ mol}^2/\text{l}^2$
- $\text{Ni}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightleftharpoons \text{NiS}$        $K_L = 4,9 \cdot 10^{-24} \text{ mol}^2/\text{l}^2$
- $\text{Zn}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightleftharpoons \text{ZnS}$        $K_L = 8,9 \cdot 10^{-25} \text{ mol}^2/\text{l}^2$

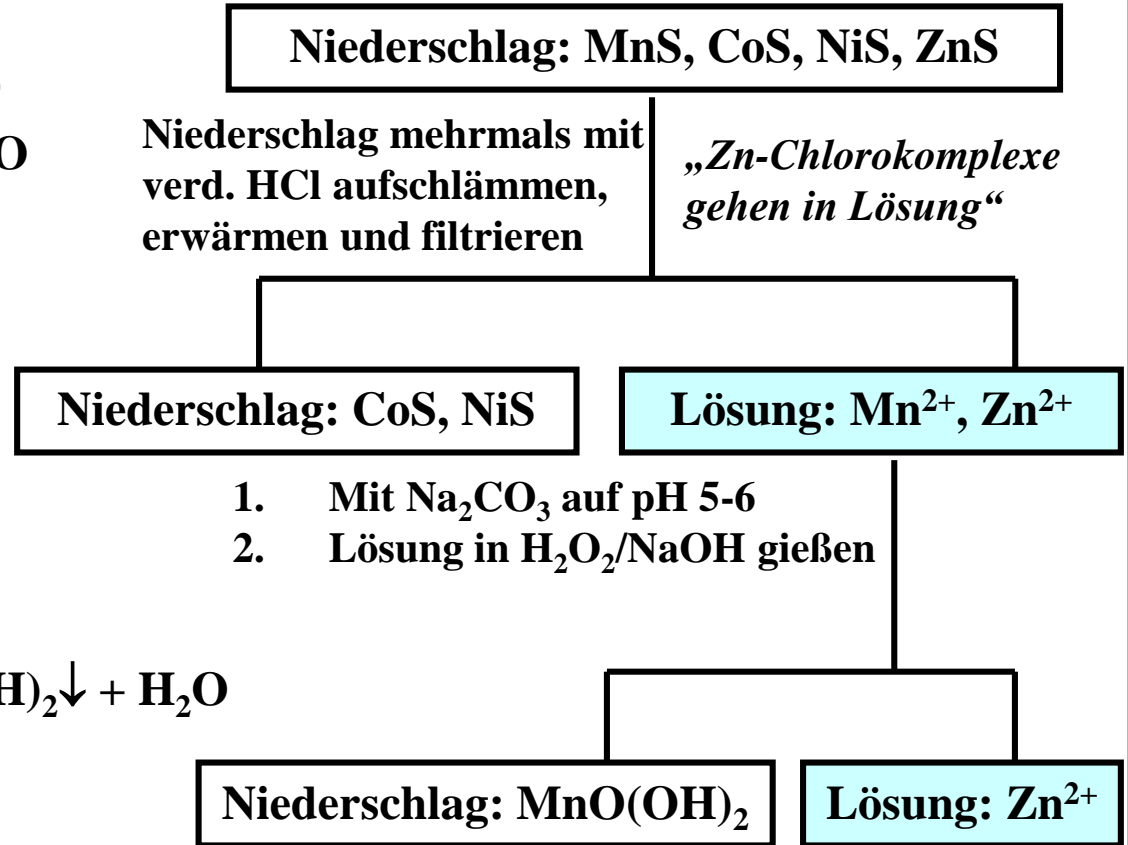
# 10. Trennungsgang der Kationen

## Die $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Gruppe



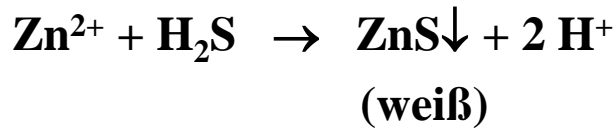
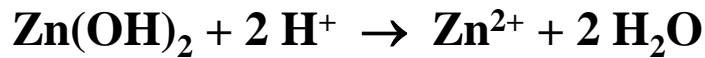
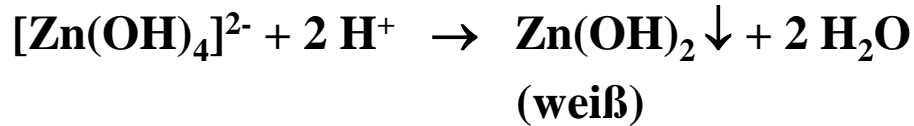
## Trennung von Zink und Mangan

- $\text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{MnO}(\text{OH})_2\downarrow + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Zn}^{2+} + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2\downarrow$
- $\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2 \text{OH}^- \rightarrow [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$   
(Tetrahydroxozinkat)

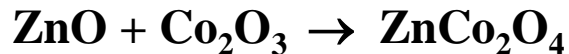


# 10. Trennungsgang der Kationen

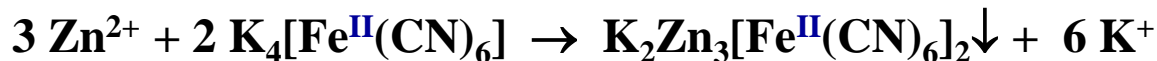
## Die $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Gruppe



### Nachweis als Rinmanns Grün



### Nachweis als schmutzig-weißes Kalium-Zinkhexacyanoferrat



Lösung:  $\text{Zn}^{2+}$

Lösung mit  
Essigsäure  
schwach sauer  
einstellen,  
 $\text{H}_2\text{S}$  einleiten

gelbes Blutlaugensalz  
 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  dazugeben

Niederschlag:  $\text{ZnS}$

$\text{ZnS}$  auf Magnesiumrinne  
mit einem Tropfen  
 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung  
befeuchten und glühen

Rinmanns Grün:  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$

$\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$

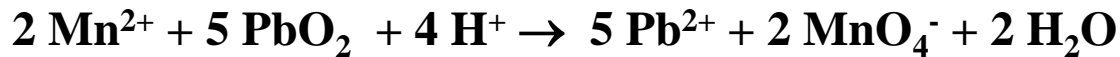
# 10. Trennungsgang der Kationen

## Die $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Gruppe



### Nachweis als Permanganat

#### 1. Oxidation mit Bleidioxid



#### 2. Oxidation mit Ammoniumperoxodisulfat



Niederschlag:  $\text{MnO}(\text{OH})_2$

Niederschlag mit wenig konz. HCl behandeln

Lösung:  $\text{Mn}^{2+}$

Lösung mit konz.  $\text{HNO}_3$  stark ansäuern, mit  $\text{PbO}_2$  versetzen und aufkochen

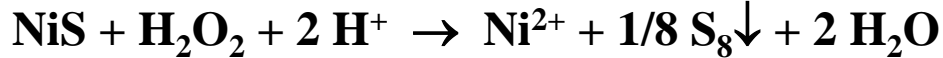
Lösung mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  stark ansäuern, mit  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  versetzen und aufkochen

Lösung:  $\text{MnO}_4^-$



# 10. Trennungsgang der Kationen

## Die $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Gruppe



**Niederschlag: CoS, NiS**

Der Niederschlags wird in einer Mischung aus Essigsäure und 30%-igen  $\text{H}_2\text{O}_2$  (1:1) gelöst

**Lösung:  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$**

1. Zugabe einiger Körnchen  $\text{NH}_4\text{SCN}$
2. Mit Amylalkohol unterschichten

**Niederschlag:  $\text{Co}(\text{SCN})_2$**

Lösung ammoniakalisch stellen und Dimethylglyoxim zugeben

## Nachweis von Cobalt mit Thiocyanat



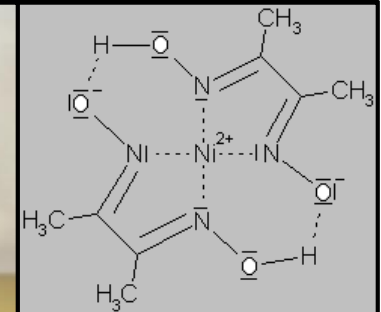
(löst sich mit blauer Farbe in Amylalkohol)

## Nachweis von Nickel mit Dimethylglyoxim ( $\text{H}_2\text{dmg}$ )



(rot)

**Niederschlag:  $[\text{Ni}(\text{Hdmg})_2]$**



# 10. Trennungsgang der Kationen

## Die $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Gruppe

Zu dieser Gruppe gehören diejenigen Kationen, welche in ammoniakalischer Lösung relativ schwerlösliche Carbonate bilden, d.h.  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ , und  $\text{Ca}^{2+}$ .  $\text{Mg}^{2+}$  gleicht aufgrund der Schrägbeziehung im PSE in seinem chemischen Verhalten eher dem Lithium.

3 <b>Li</b> 6.941	4 <b>Be</b> 9.0122	5 <b>B</b> 10.811	6 <b>C</b> 12.011	Ordnungszahl  →  Atommasse	<b>Li<sup>+</sup></b> 1.32	<b>Be<sup>2+</sup></b> 4.44	<b>B<sup>3+</sup></b> 11.10	<b>C<sup>4+</sup></b> 25.00	Ladung/Radius [pm]·10 <sup>2</sup>
11 <b>Na</b> 22.990	12 <b>Mg</b> 24.305	13 <b>Al</b> 26.982	14 <b>Si</b> 24.086		<b>Na<sup>+</sup></b> 0.98	<b>Mg<sup>2+</sup></b> 2.77	<b>Al<sup>3+</sup></b> 5.55	<b>Si<sup>4+</sup></b> 10.00	

**Filtrat/Zentrifugat der Urotropin-Gruppe:  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$**

Filtrat der  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Fällung mit 2n HCl ansäuern und kochen bis kein  $\text{H}_2\text{S}$  mehr entweicht.  
Lösung wird mit 2n  $\text{NH}_4\text{OH}$  versetzt erwärmt und  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  zugegeben

$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Gruppe

lösliche Gruppe

**Niederschlag:  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$**

**Lösung:  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$**

# 10. Trennungsgang der Kationen

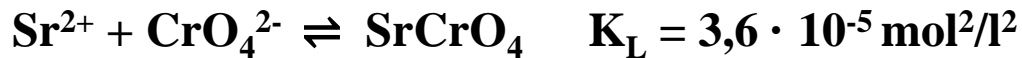
## Die $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Gruppe



## Auflösen der Carbonate



## Fällung als Chromat



Niederschlag:  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$

Niederschlag in  
2 n Essigsäure lösen

Lösung:  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$

NaAc zugeben bis pH 4-5  
erreicht ist. Tropfenweise  
 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  in geringem  
Überschuss zugeben

Ggf. Kristallisation von  
 $\text{BaCrO}_4$  durch Reiben mit  
einem Glasstab einleiten



Lösung:  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$

Niederschlag:  $\text{BaCrO}_4$



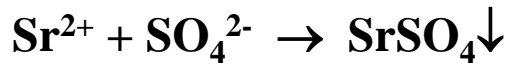
# 10. Trennungsgang der Kationen

## Die $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Gruppe

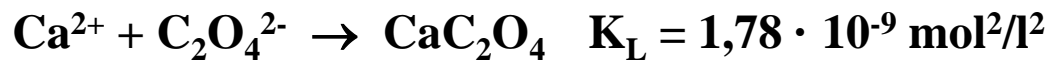
### Auflösen der Carbonate



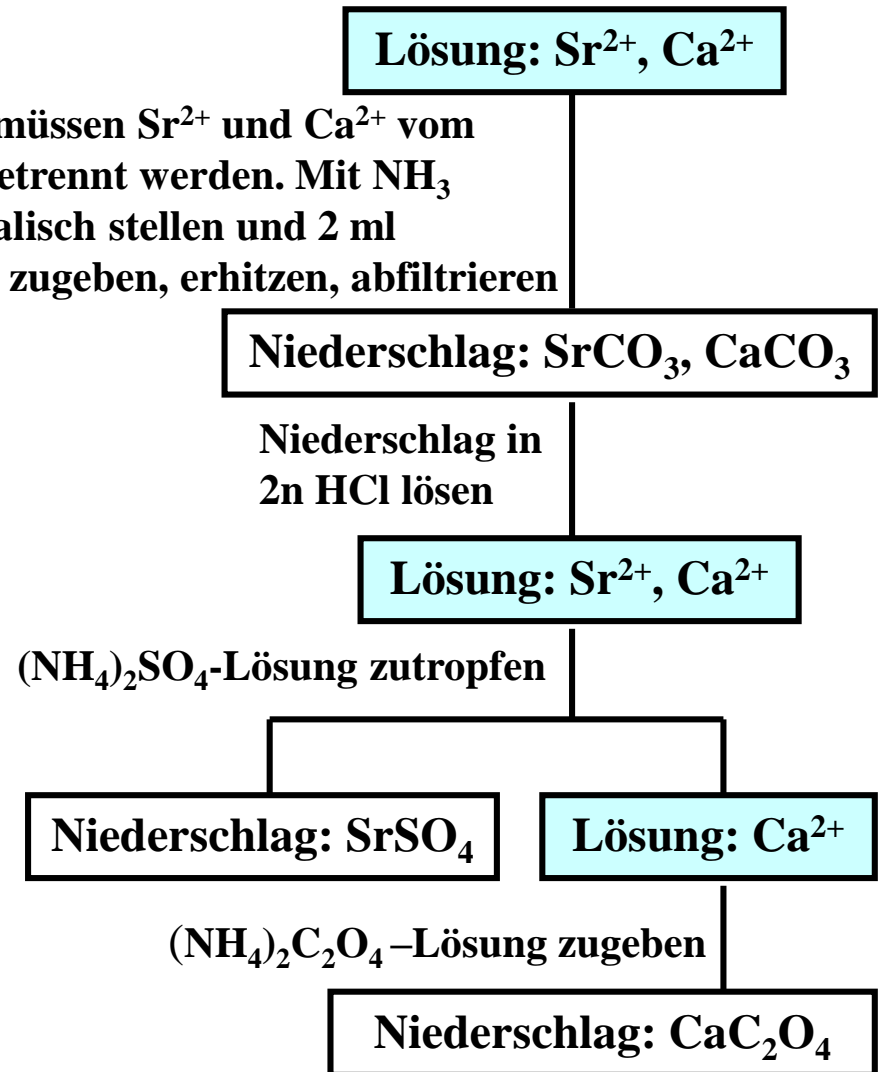
### Fällung als Sulfat



### Fällung als Oxalat



Im Filtrat müssen  $\text{Sr}^{2+}$  und  $\text{Ca}^{2+}$  vom Chromat getrennt werden. Mit  $\text{NH}_3$  ammoniakalisch stellen und 2 ml  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  zugeben, erhitzen, abfiltrieren



# 10. Trennungsgang der Kationen

## Lösliche Gruppe

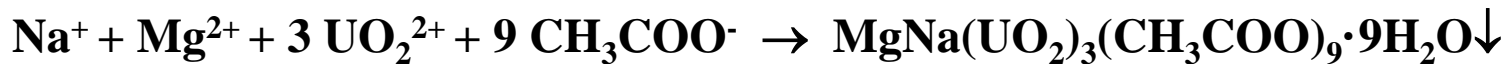
Das Filtrat der Carbonatgruppe enthält noch  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  und  $\text{NH}_4^+$ , für deren Nachweis eine weitere Trennung schwierig und nicht notwendig ist

$\text{NH}_4^+$  aus der Ursubstanz → Blaukreuzverfahren:  $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{NH}_3\uparrow + \text{H}_2\text{O}$

$\text{Li}^+$  karminrote Flammenfärbung (670,8 nm)

$\text{Na}^+$  gelbe Flammenfärbung (589,0 und 589,6 nm)

Fällung mit Uranylacetat



$\text{K}^+$  fahlviolette Flammenfärbung (Kobaltglas in Gegenwart von  $\text{Na}^+$  erforderlich)

Fällung mit verdünnter  $\text{HClO}_4 \rightarrow \text{KClO}_4$  (rhombische Kristalle)

$\text{Mg}^{2+}$  Zugabe von  $\text{NH}_3$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \rightarrow \text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (sternförmige Kristalle)

# 11. Aufschlüsse

## Umwandlung schwerlöslicher Substanzen in leichtlösliche Verbindungen

In Säuren unlösliche Verbindungen

Typische Aufschlussverfahren

Substanz	Farbe
Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	weiß
PbCl <sub>2</sub>	weiß
AgCl	weiß
AgBr	gelblich-weiß
AgI	gelb
Ca/Sr/BaSO <sub>4</sub>	weiß
PbSO <sub>4</sub>	weiß
Cr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	ockerfarben
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	grün
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	rotbraun
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	weiß
SnO <sub>2</sub>	weiß
SiO <sub>2</sub>	weiß
TiO <sub>2</sub>	weiß

Soda-Pottasche-Aufschluss	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Ca/Sr/BaSO <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SiO <sub>2</sub>
Basischer Aufschluss	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + NaOH	AgX
Saurer Aufschluss	KHSO <sub>4</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> TiO <sub>2</sub>
Oxidativer Aufschluss	NaNO <sub>3</sub> + verschiedene Alkalicarbonate	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Cr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
Freiberger Aufschluss	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + S <sub>8</sub>	SnO <sub>2</sub>

# 11. Aufschlüsse

## Soda-Pottasche-Aufschluss

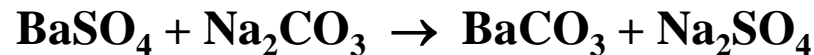
### Aufschluss von

schwerlöslichen Erdalkalisulfaten, hochgeglühten Oxiden, Silicaten, Silberhalogeniden

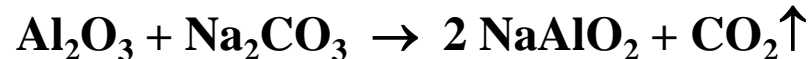
### Vorgehensweise

Der in HCl schwerlösliche Rückstand der US wird abgetrennt, gewaschen, getrocknet und in einem Tiegel mit der 4-6fachen Menge (Überschuss) einer Mischung (1:1) von  $K_2CO_3$  (Pottasche) und  $Na_2CO_3$  (Soda) sorgfältig gemischt und in einer Bunsenbrennerflamme bis zum klaren Schmelzfluss erhitzt. Nach etwa 10 Minuten ist die Reaktion beendet. Danach wird die erkaltete Schmelze zerkleinert und in Wasser aufgenommen.

Sulfate



Oxide



Silberhalogenide



# 11. Aufschlüsse

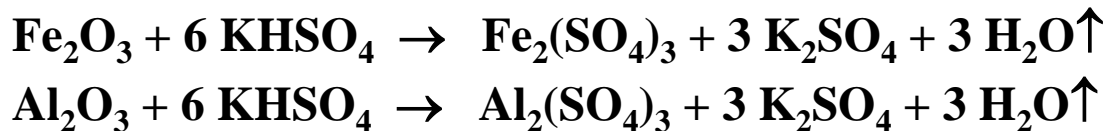
## Saurer Aufschluss

### Aufschluss von

basischen Oxiden, wie z.B.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$

### Vorgehensweise

Den Rückstand der US mit der 6fachen Menge an  $\text{KHSO}_4$  verreiben und in einem Nickel- oder Platintiegel (aus Porzellantiegel kann Al herausgelöst werden) bei möglichst niedrigen Temperaturen schmelzen. Ist die Reaktion abgeschlossen, erhitzt man bis auf mäßige Rotglut. Wenn die Schmelze klar ist, lässt man erkalten und löst in verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .



# 11. Aufschlüsse

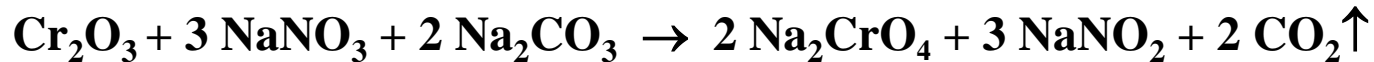
## Oxidativer Aufschluss

### Aufschluss von

oxidierbaren schwerlöslichen Verbindungen, wie z.B.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MnO}_2$

### Vorgehensweise

Die Substanz wird feinst gepulvert und in einem Porzellantiegel (oder Magnesiumrinne) mit der 3fachen Menge einer Mischung aus gleichen Teilen Soda ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) und Natriumnitrat ( $\text{NaNO}_3$ ) (oder Kaliumnitrat) vorsichtig geschmolzen.



# 11. Aufschlüsse

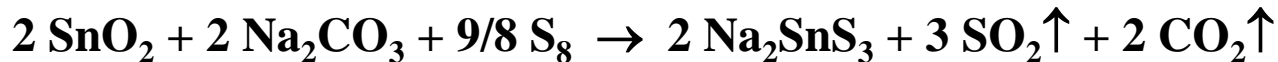
## Freiberger Aufschluss

### Aufschluss von

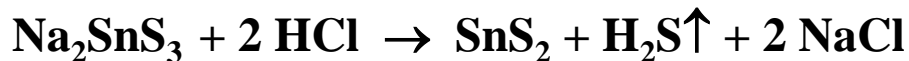
schwerlöslichen Oxiden, die wasserlösliche Thiokomplexe bilden, wie z.B.  $\text{SnO}_2$

### Vorgehensweise

Die Verbindungen werden in einem Porzellantiegel mit der 6fachen Menge eines Gemisches aus gleichen Teilen Schwefel und wasserfreiem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  geschmolzen.



Der Schmelzkuchen wird mit  $\text{HCl}$  ausgelaugt



Weiterverarbeitung des  $\text{SnS}_2$  Niederschlages in der  $\text{H}_2\text{S}$ -Gruppe