



Seminar zum Anorganisch- chemischen Lehramtspraktikum LAAC2

Dr. Magdalena Rusan

03.06.2024

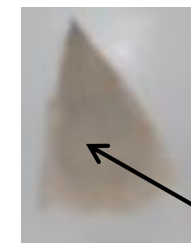
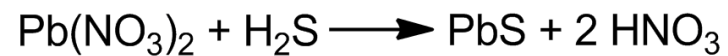
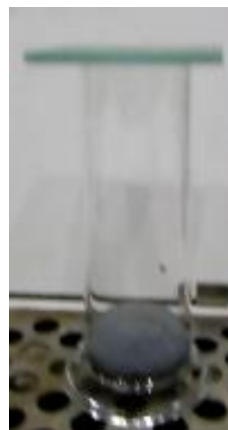
Ionen der 6. Hauptgruppe

Die Ionen der 6. Hauptgruppe

- Im Praktikum kommen nur die schwefel-haltigen Anionen **Sulfid S²⁻** und **Sulfat SO₄²⁻** vor
- SO₄²⁻ - Nachweis mit salzsaurer BaCl₂-Lösung (Fällung von weißem BaSO₄); Störung durch F⁻ und SiF₆²⁻



- S²⁻ - Nachweis durch Ansäuern mit verdünnter HCl: das gebildete H₂S ist durch seinen typischen Geruch („faule Eier“) erkennbar, oder durch Schwärzung von feuchtem Bleiacetat- bzw. Bleinitrat-Papier



schwarzes PbS auf Papier

Ionen der 7. Hauptgruppe

Die Ionen der 7. Hauptgruppe

- Im Praktikum kommen alle einatomigen Halogenide (ausser At^-) vor
- Wie häufig im PSE beobachtet, unterscheidet sich das leichteste Homologe F^- , deutlich von seinen schwereren Homologen Cl^- , Br^- und I^- (Basizität, Oxidierbarkeit, Fällungsreagenzien)

Fluorid

- In der Natur als Flussspat, Fluorapatit und Kryolith (CaF_2 , $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ und Na_3AlF_6)
- Hohes Komplexierungs-Vermögen für höherwertige Kationen (wie Al^{3+} oder Fe^{3+}), die dadurch „maskiert“ werden können (Bildung stabiler Komplexe)
- Nachweise beruhen meist auf Bildung des hochaggressiven HF → deshalb VORSICHT



Kryolith



Flussspat

Fluorid

Verspätete Reaktion



Wirkung von Flusssäure

ätzend

durch ihre Säure-Ionen (H+),
die in der Lage sind,
Oberflächengewebe anzugreifen



toxisch

durch ihre (F-) Ionen,
die nach erfolgter Zerstörung der Deckgewebe
der Haut oder des Auges durch die Säureeinwirkung
in tiefere Schichten vordringen, Kalziumionen binden,
und auf diesem Wege eine Beeinträchtigung
des biologischen Gleichgewichts hervorrufen



Flusssäure

Achtung:

Sehr giftig beim Einatmen, Verschlucken und bei Berührung mit der Haut. Verursacht schwere Verätzungen. Behälter dicht geschlossen halten an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren. Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren. Bei der Arbeit geeignete Schutz-handschue, Schutzkleidung, und Schutzbrille tragen. Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen (wenn möglich dieses Etikett vorzeigen)

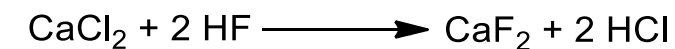


Quelle: <http://www.eatonhand.com/complic/figures/hfl.htm>

Oberflächliche Flusssäure Verätzungen zeigen üblicherweise innerhalb des ersten oder auch zweiten Tages nach dem Kontakt keine Anzeichen einer Verletzung. Danach ist allerdings die Wirkung einer topischen (örtlichen) oder systemischen Calciumbehandlung stark vermindert.

© Sievert Consulting 2012

8



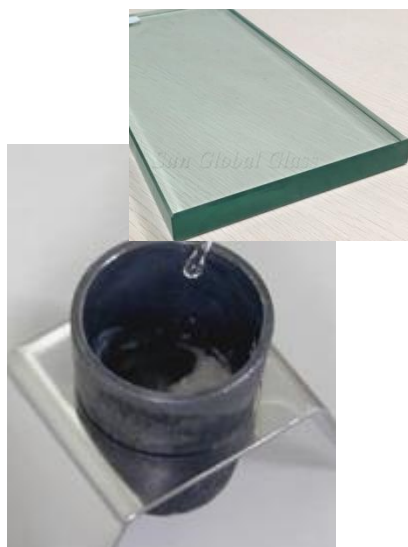


Fluorid- Nachweise

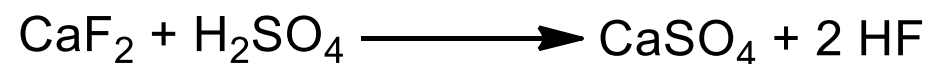
- „Bleitiegelprobe“
- „Kriechprobe“: mit heiser konz. H_2SO_4 gebildetes HF -Gas steigt in der hochviskosen Schwefelsäure nur langsam nach oben: meist kriechen kleine Gasbläschen an der Innenwand des Reagenzglases empor
- „Ätzprobe“: gebildetes HF lost Silikat aus dem Glas unter Bildung von SiF_4 heraus, wodurch die Struktur des Glases oberflächlich zerstört wird: Trübung!



Kriechprobe



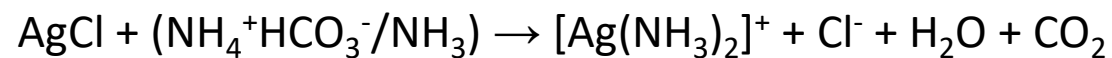
Ätzprobe



Chlorid

Chlorid

- In der Natur v.a. in „Salz“- Lagerstätten, also v.a. NaCl, KCl und MgCl₂
- Bester Nachweis ist die Fällung mit salpetersaurer AgNO₃-Lösung zu weisem (lichtempfindlichen!) AgCl. Nach einiger Zeit werden die Ag⁺ reduziert zu Ag, wobei ein blaugrauer Niederschlag entsteht.
- AgCl löst sich bei Zugabe von verdünntem NH₃ oder beim Kochen in Ammoniumcarbonat-Lösung:



Diamminsilber(I)-Komplex



AgCl

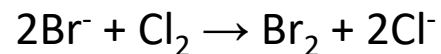


→ Ammoniakalische Silber-Abfälle müssen immer angesäuert werden, da sich sonst explosives „Knallsilber“ (Ag₃N) bilden kann

Bromid

Bromid

- Leichter als Chlorid oxidierbar: dies nutzt man durch Oxidation mit Chlorwasser aus:

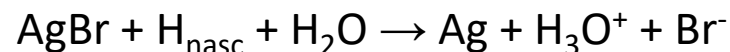
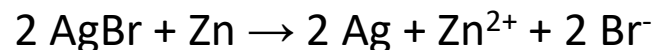


Das gebildete Brom kann an seiner braunen Farbe erkannt werden, am besten durch Ausschütteln mit Chloroform

- „Überoxidation“ führt zu weitgehender Entfärbung (bei Überschuss von Cl_2) aufgrund der Bildung von BrCl



- Das mit HNO_3 - AgNO_3 -Lösung gebildete gelbe AgBr lässt sich durch Kochen mit Ammoniumcarbonat-Lösung nicht auflösen; dies gelingt entweder durch konzentrierten Ammoniak oder durch Reduktion mittels Zink und verdünnter Schwefelsäure:



Zur Erinnerung: Salzartige Halogenide können, gestaffelt nach der elektrochemischen Spannungsreihe, zum jeweiligen elementaren Halogen oxidiert werden:

Fluor oxidiert Chlorid zu Chlor.

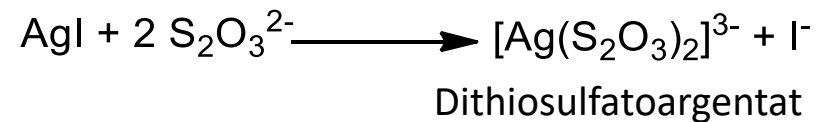
Chlor oxidiert Bromid zu Brom.

Brom oxidiert Iodid zu Iod.



Iodid

- Bildet mit großen „weichen“ Kationen zahlreiche schwerlösliche Niederschläge; AgI löst sich auch nicht in konz. Ammoniak, aber in Natriumthiosulfat („Fixiersalz“) oder Zn/H₂SO₄

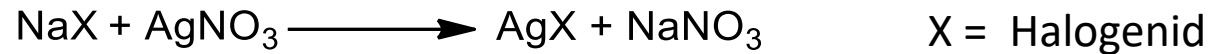


- Aufgrund seines relativ niedrigen Redoxpotentials wird es von zahlreichen Oxidationsmitteln (H₂SO₄, NO₂⁻, MnO₂ etc.) zum Element oxidiert, erkennbar an der violetten Farbe (Extraktion mit Petrolether)



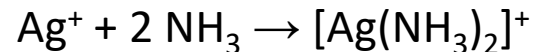


Nachweis mit Silbernitrat und Ammoniak



Der Silberhalogenid-Niederschlag (AgX) wird anschließend mit Ammoniakwasser versetzt und näher untersucht:

- Silberfluorid (AgF) ist als einziges Silberhalogenid gut wasserlöslich.
- Silberchlorid (AgCl) bildet einen weißen, käsigen Niederschlag, der sich bei Zugabe von Ammoniak unter Bildung des farblosen Diamminsilber(I) in einer Komplexbildungsreaktion wieder auflöst:



- Silberbromid (AgBr) fällt als hellgelber, nur in konzentriertem Ammoniak löslicher, Niederschlag aus.
- Silberiodid (AgI) zeigt sich als ein gelber Niederschlag, der sich auch in konzentriertem Ammoniak nicht löst.



Ionen der 7. Hauptgruppe

Die Ionen der Nebengruppen

- Im Praktikum kommt aus der 1. Nebengruppe nur das Kupfer vor, das der H₂S-Gruppe zugerechnet wird
- Aus der 2. Nebengruppe tritt nur das Zink auf, das zur Ammoniumsulfid- Gruppe gehört
- Aus der 3.-5. Nebengruppe werden im Praktikum keine Ionen bestimmt

- Dem Trend der ersten drei Gruppen folgend, kommen aus diesen Gruppen nur die jeweils leichtesten Homologen im Praktikum vor
- Alle Elementspezies werden durch die Vorbehandlung im Lauf des Trennungsgangs in die zwei- oder dreiwertige Stufe überführt, wodurch erstere in der Ammoniumsulfid-, letztere in der Urotropingruppe „landen“

Nebengruppen

	1	2											13	14	15	16	17	18
	I	II											III	IV	V	VI	VII	VIII
1 (K)	H 1												B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10
2 (L)	Li 3	Be 4											Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18
3 (M)	Na 11	Mg 12	3 IIIA	4 IVA	5 VA	6 VIA	7 VIIA	8 VIIIA	9 VIIIA	10 IIIA	1 IA	2 IIA	Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18
4 (N)	K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36
5 (O)	Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54
6 (P)	Cs 55	Ba 56	La 57	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pd 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86
7 (Q)	Fr 87	Ra 88	Ac 89	Rf 104	Db 105	Sg 106	Bh 107	Hs 108	Mt 109	Ds 110	Rg 111	Cn 112	Jut 113	Uuq 114	Uup 115	Uuh 116	Uus 117	Uuo 118

Legende:

- Nichtmetalle (gelb)
- Halbmetalle (blau)
- Metalle (grün)
- vermutlich Nichtmetall (violett)
- vermutlich Metalle (rosa)

Feststoffe (gelb), Flüssigkeiten (blau), Gase (rot)

<https://www.ingenieurkurse.de/chemietechnik-anorganische-chemie/elemente-des-periodensystems/periodensystem-der-elemente/nebengruppen-des-pse.html>



Vorproben: Nebengruppen

Vorproben - Metallkationen

Phosphorsalz- und Boraxperle: unterschiedliche Färbungen deuten auf bestimmte Metallkationen hin

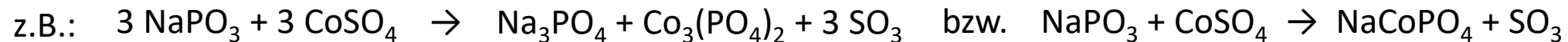
Phosphorsalzperle:

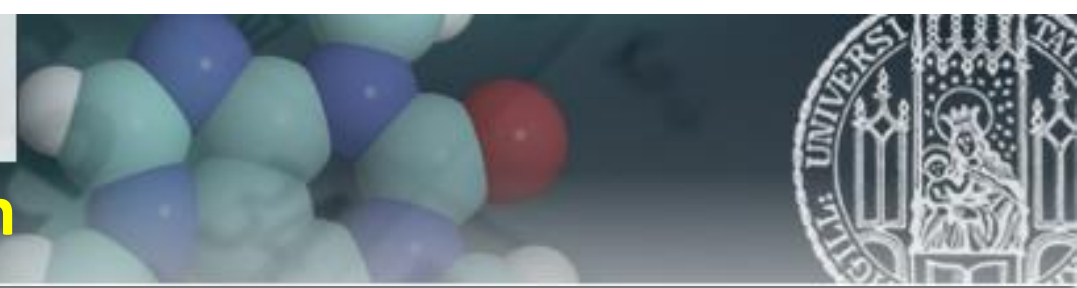
- Phosphorsalz $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$ schmelzen
- Schwermetallsalz dazu geben
- wieder schmelze \rightarrow charakteristische Färbung durch Bildung von Schwermetallphosphaten

Beim Erhitzen geht $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$ in Meta- bzw. Polyphosphat über: $(\text{NaPO}_3)_x$ $x = 3, 4...$ (in Gleichungen vereinfacht NaPO_3 schreiben)



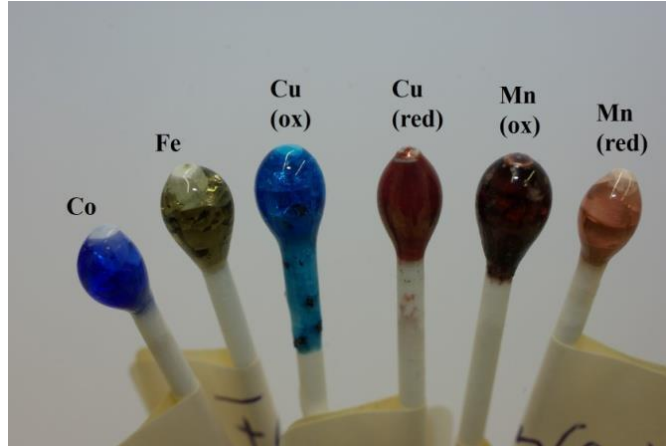
Metaphosphat löst in der Hitze Oxide und treibt aus Salzen eine leichter flüchtige Säure aus:





Vorproben: Nebengruppen

Unterschiedliche Färbung



<https://docplayer.org/99035646-Analytische-chemie-folie-1-analytische-chemie-prof-dr-t-juestel.html>



Boraxperle:

Borax $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ schmelzen



Schmelzmittel Borax: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{NaBO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + 10 \text{H}_2\text{O}$

$\text{Co}(\text{BO}_2)_2$	$\text{Ni}(\text{BO}_2)_2$	$\text{Cr}(\text{BO}_2)_3$
Borax - Perlen		
$\text{Fe}(\text{BO}_2)_3$	$\text{Mn}(\text{BO}_2)_2$	$\text{Cu}(\text{BO}_2)_2$

z.B.: $\text{CoO} + 2 \text{NaBO}_2 \rightleftharpoons \text{Co}(\text{BO}_2)_2 + \text{Na}_2\text{O}$

analog: Phosphorsalz-Perlen: $\text{Na}(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 \rightleftharpoons \text{NaPO}_3 + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$

Kupfer

Kupfer

- In der Natur gediegen, sulfidisch („Kupferkies“ CuFeS_2 , „Kupferglanz“ Cu_2S , „Buntkupferkies“ Cu_3FeS_3) oder als Carbonat („Malachit“ $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$, „Azurit“ $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$)
- In Wasser kommt Cu(I) nur in Form einigen wenigen Komplexe vor, ansonsten dominiert Cu(II)



Kupferkies



Malachit



Azurit

Cu(I)

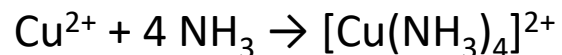
- Hohe thermodynamische Disproportionierungstendenz: $2 \text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Cu}$ ($K = 10^6$), aber starke kinetische Hemmung
- Bei hohem pH wegen Schwerlöslichkeit von $\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow$ umgekehrt: Komproportionierung ($K = 10^{23}$)
- Bei Raumtemperatur werden durch Halogenide (Cl^- , Br^- , I^-) und Pseudohalogenide (CN^- , SCN^-) schwerlösliche Niederschläge CuX gebildet; diese sind v.a. in der Wärme im Überschuss von X^- löslich, z.B. $[\text{CuCl}_4]^{3-}$ ($\beta_4 = 10^{5.6}$) oder $[\text{Cu(CN)}_4]^{3-}$ ($\beta_4 = 10^{28}$)

Cu(II)

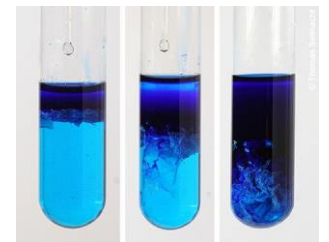
- In Wasser ohne weitere koordinierende Liganden liegt $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ vor, das eine schwache Säure ($\text{p}K_a = 8.0$) darstellt. Durch pH-Erhöhung über 10 fällt $\text{Cu}(\text{OH})_2$ aus, das im Hydroxid-Überschuss unter Bildung von Hydroxokomplexen löslich ist
- Mit nicht allzu konzentriertem Ammoniak bildet sich der „Tetrammin- Komplex“

Nachweise:

- Flammenfärbung: grün-blaue Flammenfarbe
- Als blauer Tetramminkupfer(II)-Komplex
- Nach Behandeln mit gelber Ammoniumpolysulfid-Lösung (oder alternativ einer Lösung aus LiOH und KNO_3) erhaltene Rückstand der Schwefelwasserstoff-Gruppe wird in Salzsäure gelöst und mit Ammoniak alkalisch gemacht → bei Anwesenheit von Kupfer färbt sich die Lösung intensiv blau.
- Mit Ammoniak bildet sich zunächst ein hellblauer Niederschlag von $\text{Cu}(\text{OH})_2$, der sich im Ammoniaküberschuss unter Bildung des stabilen, tiefblauen Tetramminkupfer(II)-Komplexes, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ löst.



→ Tiefblaue Farbe: Ammoniak hat im Vergleich zu Wasser ein viel stärkeres Ligandenfeld





Zink

- In der Natur als ZnS („Zinkblende“ und „Wurtzit“), ZnCO_3 („Zinkspat“, „Galmei“) und $\text{Zn}_4(\text{OH})_2(\text{Si}_2\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ („Hemimorphit“)
- In Wasser nur als Zn(II), und zwar als $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ in verdünnten Lösungen und $\text{pH} < 7$, bei hoher Konzentration als $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, bei pH-Erhöhung zunächst Ausfällung von $\text{Zn}(\text{OH})_2$ und Wiederauflösung als $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$



Zinkblende



Galmei





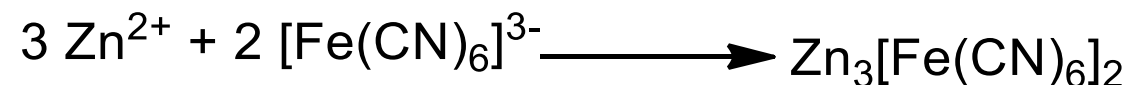
Zink-Nachweise

Im Acetatpuffer wird durch H_2S farbloses ZnS gefällt (etwas erwärmen): Gleichgewichtsreaktion \rightarrow freiwerdende starke Säure muss mit HOAc/OAc abgepuffert werden, damit das Gleichgewicht nach rechts verschoben wird



Nachweis als Zinkhexacyanoferrat(III) $\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$

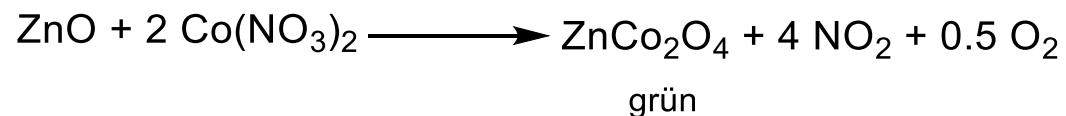
- Mit rotem Blutlaugensalz (Kaliumhexacyanoferrat(III)) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ wird ein braungelber Niederschlag gefällt, der in verdünnten Säuren schwerlöslich ist
- Niederschlag eignet sich besonders gut für den Nachweis als Rinmanns Grün





Nachweis als Rinmanns Grün

- Viele Zn-Verbindungen reagieren beim Glühen mit $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ unter Bildung des grünen Spinells ZnCo_2O_4 (Vergleiche Thénards Blau)
- Sehr empfindliche Reaktion
- Gewaschener und getrockneter Niederschlag wird auf Magnesiumrinne mit $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung versetzt und in oxidierender Flamme geglüht
- Wenn Niederschlag = $\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ (aus Fällung mit rotem Blutlaugensalz) \rightarrow Reaktion spezifisch für Zn \rightarrow VORSICHT! \rightarrow beim Glühen entsteht giftiges HCN, das entweicht
- Störung: alle gefärbten Schwermetalloxide; $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung darf nicht zu konzentriert sein, sonst Bildung von schwarzem Co_3O_4 , das das Rinmanns Grün überdeckt



http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/6/ac/versuche/kationen/_vlu/zink.vlu/Page/vsc/de/ch/6/ac/versuche/kationen/zink/nachweis.vscml.html



Chrom

- In der Natur hauptsächlich als Chromeisenstein FeCr_2O_4 , als farbgebende Komponente im „Rubin“ sowie im „Krokoit“ PbCrO_4
- Auch im Wasser sind die beiden Oxidationsstufen (III) und (VI) stabil, wobei die höherwertige aufgrund ihrer einerseits größeren Löslichkeit, andererseits deutlich höheren Toxizität ein Umweltproblem darstellt



Chromeisenstein



Chrom (III)



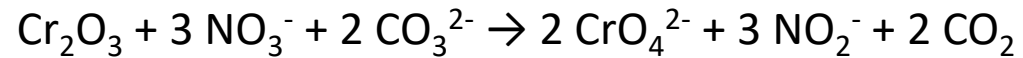
- Im Sauren violette $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, im stark Alkalischen grünes $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$, dazwischen Aqua-Hydroxo-Komplexe und Ausfällung von grünem $\text{Cr}(\text{OH})_3$
- In Gegenwart von Cl^- reversible Bildung von oktaedrischen Chloro-Komplexen mit bis zu drei Chlor-Liganden



Nachweise für Cr(III)

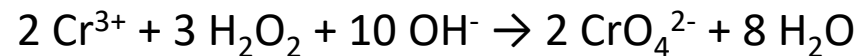
Nachweis durch Oxidationsschmelze

- Oxidationsschmelze macht aus grünem Cr_2O_3 gelbes Chromat
- Man vermengt die zu untersuchende Substanz auf einer Magnesiumrinne mit einer Mischung aus 3 Teilen KNO_3 und 2 Teilen Na_2CO_3 und schmilzt in der heißen Oxidationsflamme.
- Nach Erkalten ist der Schmelzkuchen gelb

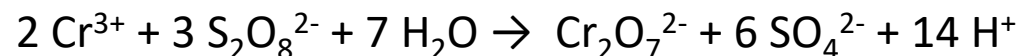


Nachweis durch Oxidation

- Cr^{3+} wird in alkalischer Lösung leicht zu Cr^{6+} oxidiert (trocken und nass): es entsteht das gelbe Chromat

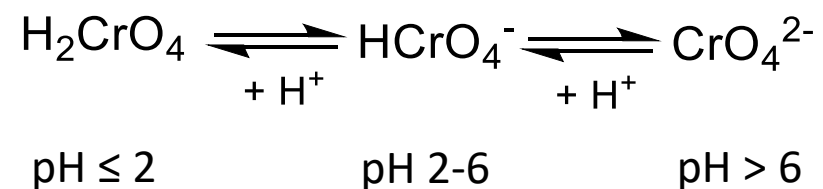


- In saurer Lösung erfolgt die Oxidation erst in Gegenwart von stärkeren Oxidationsmitteln wie z.B. Peroxodisulfat $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$

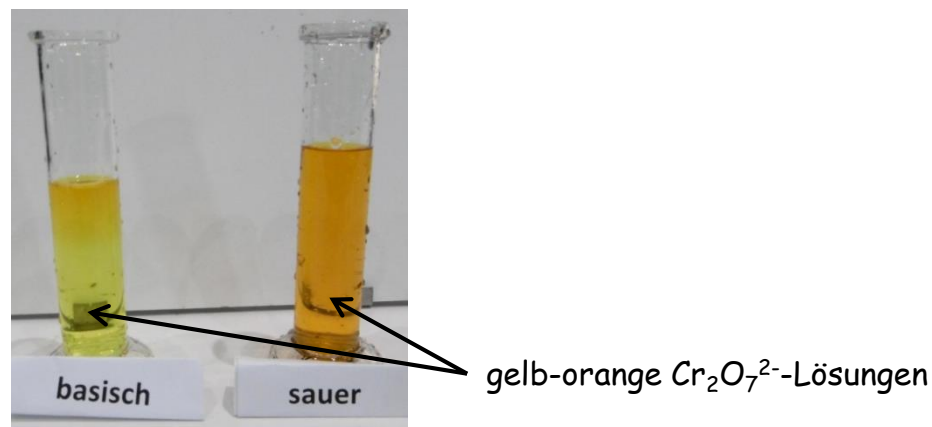
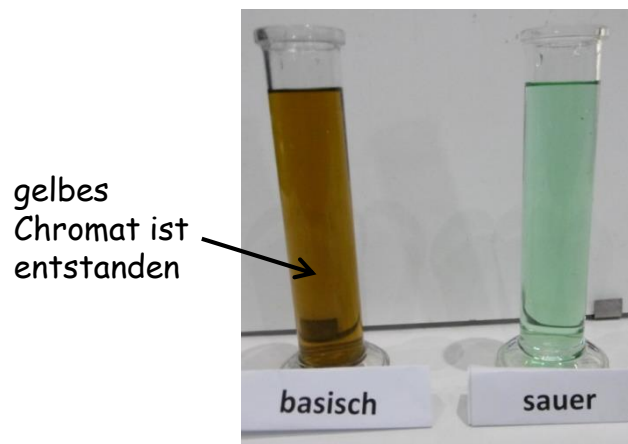


Chrom

- Versetzt man gelbes Chromat CrO_4^{2-} mit Säuren, so erfolgt zunächst Protonierung zu HCrO_4^- und schließlich Kondensation zum orangenen Dichromat $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ → Gleichgewichtsreaktion



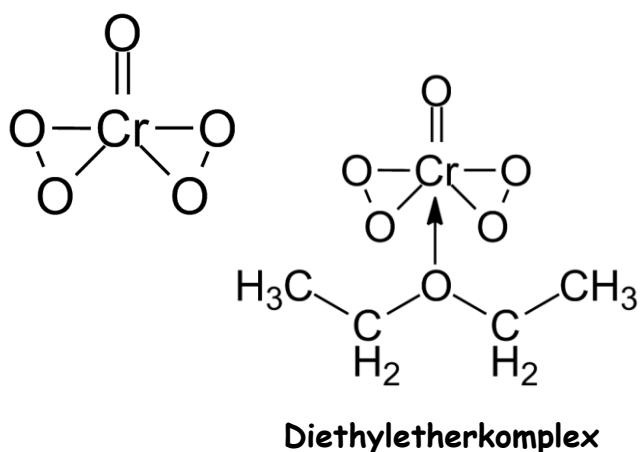
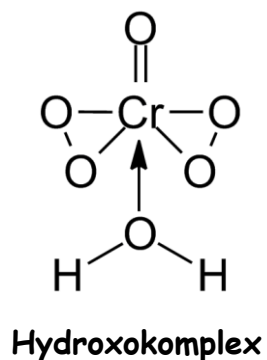
- Die Lage dieser Gleichgewichtsreaktion ist sowohl vom pH-Wert, als auch vom Verdünnungsgrad der Lösung abhängig. In nicht zu stark verdünnten Lösungen kondensiert HCrO_4^- zu Dichromat $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$



Chrom

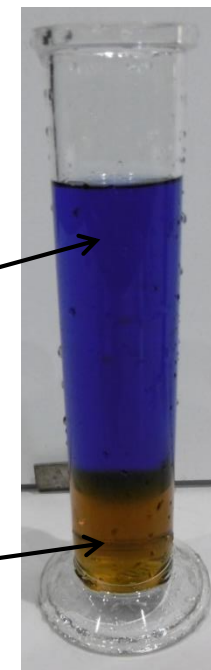
Cr(VI)

- Als Chromat CrO_4^{2-} , das mit sinkendem pH über $[\text{Cr}_2\text{O}_7]^{2-}$ in polymeres $[\text{Cr}_n\text{O}_{3n+1}]^{2-}$ übergeht bis hin zum kristallinen Anhydrid CrO_3 (rot)
- Durch die Zugabe von H_2O_2 zu einer mit Schwefelsäure angesäuerten Dichromat-Lösung bildet sich zunächst eine blaue Lösung, die durch das blaue Chrom(VI)peroxid verursacht wird, das aber in Wasser als tetraedrischer Hydroxokomplex $[\text{HCrO}_6]^-$ vorliegt. In Wasser ist diese Verbindung aber nicht stabil und zersetzt sich durch Oxidation mit überschüssigem H_2O_2 zu Cr(III), wodurch eine grüne Lösung entsteht.
- Wenn jedoch zu der Reaktionslösung Diethylether dazu gegeben wird, wird das blaue neutrale Chrom(VI)peroxid durch Diethylether komplexiert und ist nun stabil.

Chrom(VI)peroxid
„Chromschmetterling“

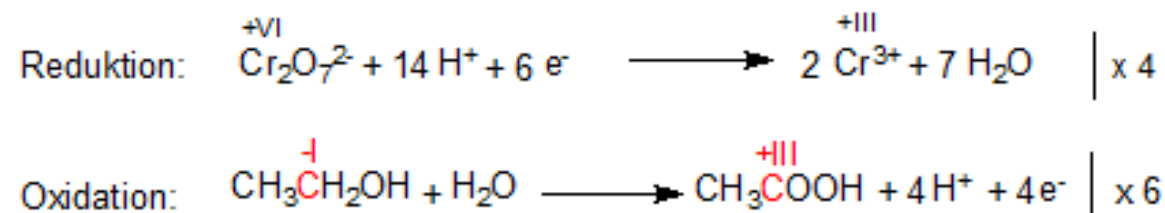
blaue organische Phase
enthält den Chrom(VI)peroxid-
Diethylether-Komplex

wässrige Phase:
Chrom(VI)peroxid
ist zersetzt



Chrom

- Die Reduktion von schwefelsaurem Chromat mit Ethanol unter Grünfärbung ist Grundlage der Alcotest-Röhrchen, kann aber auch als Chromat-Nachweis verwendet werden.



<https://www.n-tv.de/auto/Arger-um-Frankreichs-Alkoholtests-article6930911.html>

- Die Fällung rot bis orange gefärbter Schwermetallchromate wie BaCrO_4 oder PbCrO_4 kann ebenfalls zum Chromatnachweis verwendet werden

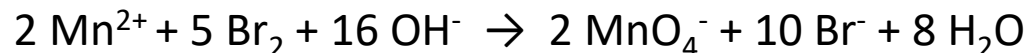
Mangan

- In der Natur vor allem oxidisch (MnO_2 „Pyrolusit“, $\text{MnO}(\text{OH})$ „Manganit“, Mn_3O_4 „Hausmannit“) und als Carbonat („Manganspat“ MnCO_3)
- Die wässrige Chemie wird v.a. durch $\text{Mn}(\text{II})$ bestimmt, das das thermodynamische Energieminimum im Sauren darstellt, und dem kinetisch stabilen Permanganat, das sich in der Natur nicht findet

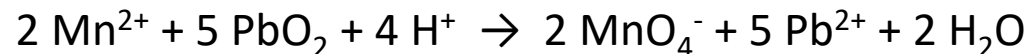


Mn(II)

- Bei $\text{pH} < 7$ als $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ mit geringer Hydrolysetendenz
- Im Alkalischen instabil gegenüber Oxidation zu $\text{Mn}(\text{III})$ und v.a. MnO_2 (fällt aus), mit Brom wird violettes Permanganat gebildet:

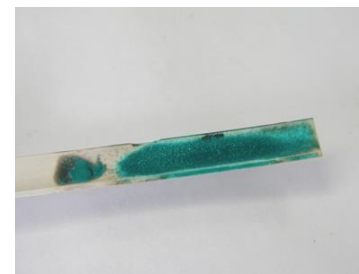
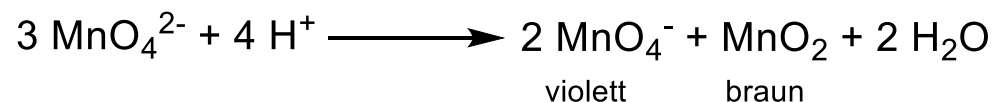
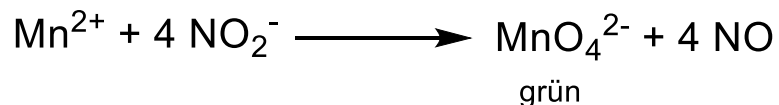
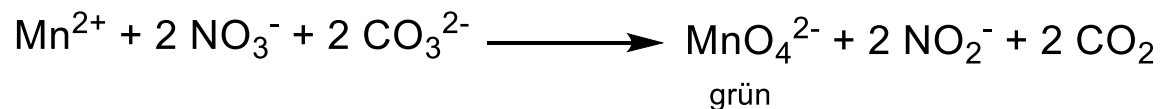


- Im Sauren werden stärkere Oxidationsmittel ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ oder PbO_2) benötigt, um zu MnO_4^- zu oxidieren:



Nachweis durch Oxidationsschmelze

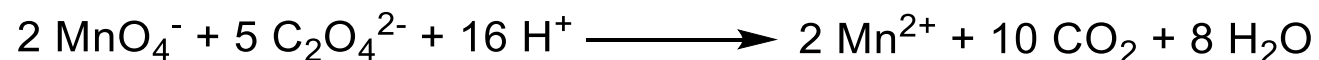
- Auf der Magnesiumrinne wird die Ursubstanz mit der 3-6-fachen Menge einer Mischung aus gleichen Teilen KNO_3 und Na_2CO_3 vermischt und in die Oxidationsflamme gehalten
- M(II) wird zu Mn(VI) oxidiert
- Da Mn(VI) nur im stark alkalischen Medium beständig ist, kann die Farbreaktion intensiviert werden, indem man zur erkalteten Schmelze ein kleines NaOH -Plätzchen gibt und nochmals glüht \rightarrow intensiv blaugrüne Färbung
- In Wasser disproportioniert Manganat(VI) langsam, beim Ansäuern mit HAc schnell in MnO_4^- und $\text{MnO}_2 \rightarrow$ Schmelze mit etwas H_2O lösen und ansäuern \rightarrow violette Färbung (braune Braunsteinflocken evtl. abzentrifugieren, um die violette Farbe zu sehen)



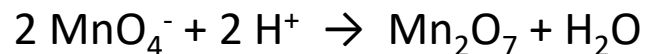
Mangan

Mn(VII)

- Permanganat wird im Kationentrennungsgang aufgrund der sauren reduzierenden Bedingungen (HCl+H₂S) zu Mn²⁺ reduziert. Es kann allerdings im Sodauszug auftreten und muss dort wegen seiner intensiven Farbe durch Reduktion beseitigt werden (z.B. Oxalat)



- VORSICHT bei der Reaktion mit konz. H₂SO₄: EXPLOSIONSGEFAHR! Entstehung von Dimanganheptaoxid



<https://www.youtube.com/watch?v=D7pQfs2cf1E>

Eisen

Eisen

- In der Natur sulfidisch als „Pyrit“ FeS_2 , „Magnetkies“ FeS , oxidisch als „Hämatit“ Fe_2O_3 , „Magnetit“ Fe_3O_4 sowie zahlreichen Silikaten und Carbonaten



Pyrit



Hämatit



Magnetit

Fe(II)

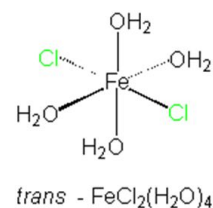
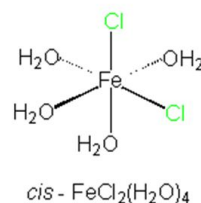
- Bei $\text{pH} < 7$ als schwach blaugrünes $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ mit geringer Hydrolysetendenz zu ausschließlich einkernigen Aqua-Hydroxido-Komplexen; bei höherem pH Ausfällung von $\text{Fe}(\text{OH})_2$
- In konz. HCl liegt tetraedrisches $[\text{FeCl}_4]^{2-}$ vor
- Hohe Affinität zu Cyanid, Bildung von $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ mit $\beta_6 = 10^{36}$

Eisen

- Im pH-Bereich um 7 wird mit H_2S schwarzes FeS gefällt
- Durch Zugabe von rotem Blutlaugensalz wird eine kräftig blaue Farbe erzeugt, „Berliner Blau“ mit dem Anion $[\text{FeIIFeIII}(\text{CN})_6]^-$
- An Luft, v.a. bei höherem pH, wird leicht Fe(III) gebildet, sodass der sehr empfindliche Nachweis mit Rhodanid meist auch hier funktioniert

Fe(III)

- Aufgrund der hohen Acidität des an Fe^{3+} koordinierten Wassers liegen in diesem bei üblichen Konzentrationen zwei- oder dreikernige Aqua-Hydroxo-Komplexe vor
- In warmer konz. HCl liegt $[\text{FeCl}_4]^-$ vor, während bei Raumtemperatur $\text{trans-}[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ gebildet wird → beide Ionen sind kräftig gelb

Geometric Isomers: $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2$ 

Eisen

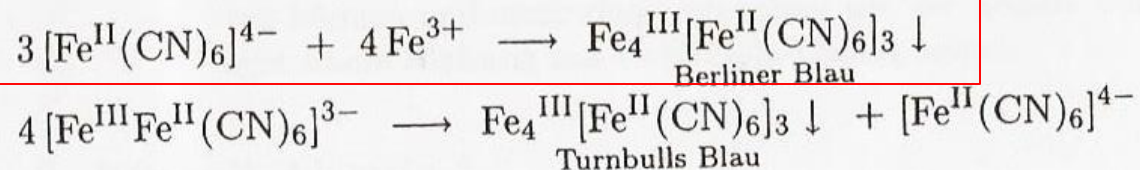
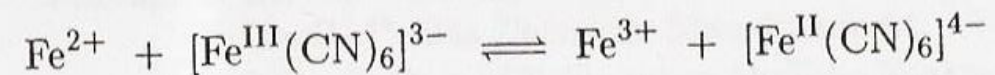
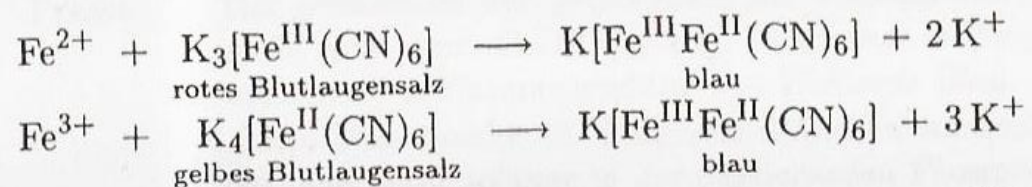
- Mit Fluorid werden diverse Komplexe gebildet; die Existenz von $[\text{FeF}_6]^{3-}$ in wässriger Lösung ist noch nicht bewiesen
- In Abwesenheit von Komplexbildnern fällt bei „normalem“ pH $\text{Fe}(\text{OH})_3$ aus
- Als Nachweisreaktionen geeignet sind die Bildung von Berliner Blau bei Zugabe von gelbem Blutlaugensalz sowie die Rotfärbung bei Zugabe von Rhodanid

Nachweis

- Im Trennungsgang findet man Eisen in der Urotropin-Gruppe, in der es als rotbraunes Eisen(III)-hydroxid ausfällt. Durch Behandeln mit 2 N HCl lässt sich Eisenhydroxid wieder lösen. Wird die salzsaure Lösung mit wenig verdünnter Salpetersäure versetzt und erwärmt, ist sichergestellt, dass Fe^{3+} vorliegt.
- Bei Anwesenheit von Fe^{3+} in der salzsauren Probelösung entsteht mit Kaliumhexacyanoferrat(II) (gelbes Blutlaugensalz) eine tiefblaue Verbindung (lösliches kolloidales Berliner Blau)
- Bei Anwesenheit von Fe^{2+} in der salzsauren Probelösung entsteht mit Kaliumhexacyanoferrat(III) (rotes Blutlaugensalz) eine tiefblaue Verbindung (Turnbulls Blau → lösliches kolloidales Berliner Blau)
- Beide Reaktionsprodukte (unlösliches Berliner Blau bzw. unlösliches Turnbulls Blau) sind chemisch identisch. Es handelt sich um das Eisen(III)-salz von Hexacyanoferrat(II), $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, das bei der Berliner Blau-Reaktion sofort aus den eingesetzten Reagenzien, bei der Turnbulls Blau-Reaktion nach Redox-Reaktion von Hexacyanoferrat(III), $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, mit Eisen(II)-salzlösung entsteht.

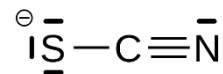
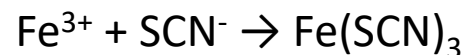
Eisen

- Lösliches Berliner Blau geht bei Überschuss von $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ in unlösliches Berliner bzw. Turnbulls Blau über



Nachweis als Rhodanid – Eisenthiocyanat $\text{Fe}(\text{SCN})_3$

- Ammoniumthiocyanat ergibt mit Fe^{3+} eine blutrote Lösung
- Sehr empfindlicher Nachweis



Thiocyanat-Anion



Cobalt

Cobalt

- In der Natur meist mit Nickel vergesellschaftet; Hauptminerale sind „Speiscobalt“ CoAs_3 , „Cobaltglanz“ CoAsS und Cobaltkies Co_3S_4
- In Wasser sind nur die Oxidationsstufen II und III von Bedeutung, wobei letztere in Abwesenheit stabilisierender Liganden wegen seiner Oxidationskraft weniger wichtig ist



Speiscobalt



Cobaltglanz



Cobaltkies

Co(II)

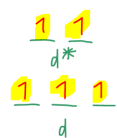
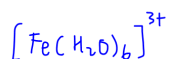
- Bei $\text{pH} < 7$ liegen oktaedrisches $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ und tetraedrisches $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ im Gleichgewicht; pH-Erhöhung (unter Luftausschluss) führt zu Fällung von $\text{Co}(\text{OH})_2$ bzw. löslichen tetraedrischen $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_{4-n}(\text{OH})_n]^{(2-n)+}$ mit $n=3-4$ bzw. in Gegenwart von NH_3 zu $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$; an Luft werden stattdessen entweder $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot a\text{aq}$ ausgefällt oder $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ gebildet
- In Gegenwart von Chlorid lässt sich die Bildung von blauem tetraedrischem $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ nachweisen ($\beta_4 = 10^{-2.6}$)
- Mit ammoniakalischer Ammoniumsulfid-Lösung bildet sich unter Luftausschluss zunächst $\text{Co}(\text{OH},\text{SH})_2$, das sich langsam in eine Mischung aus Co_{1-n}S und Co_9S_8 bzw. unter Luftzutritt in $\text{Co}(\text{OH})\text{S}$ bzw. Co_2S_3 umwandelt

Cobalt

Co(III)

- In Wasser nur in Gegenwart „starker“ Liganden, die low-spin-Komplexe bilden, thermodynamisch stabilisierbar (Ausnahme: $[\text{CoF}_6]^{3-}$ ist High-spin, aber trotzdem stabil)
- Kinetische Stabilisierung durch hohe Acidität: blaues $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ bei pH=0 haltbar, bei pH-Erhöhung parallel Hydrolyse ($\text{pK}_a \approx 2$) und Wasseroxidation ($E^\circ \text{CoII/III} = 1.84\text{V}$)

High spin complex



☆ H_2O
weak ligand
→ small
Energy gap

5 unpaired \uparrow
→ more unpaired \uparrow
→ high spin

Low spin complex

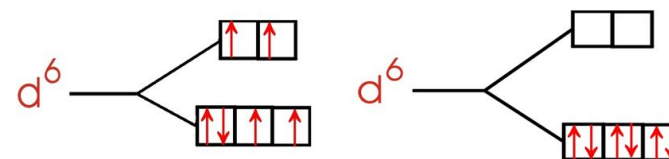


☆ CN^-
strong ligand
→ large
Energy gap



1 unpaired \uparrow
→ less unpaired \uparrow
→ low spin

Ligandenfeldaufspaltung - high-spin vs. low-spin



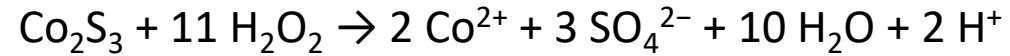
(http://www.ddesignmedia.de/Komplex_Chemie/HTML/GMS/Ligandenfeldtheorie/Higlows.htm)

- Bei Komplexen mit Schwachfeldliganden z.B. $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
- $\Delta_o \ll P$
- Maximale Zahl ungepaarter Elektronen
- Bei Komplexen mit Starkfeldliganden z.B. $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$
- $\Delta_o \gg P$
- Minimale Anzahl ungepaarter Elektronen

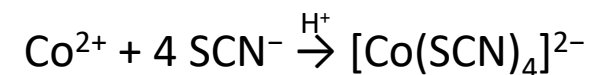


Cobalt-Nachweise

- Im Trennungsgang wird der gealterte Sulfid-Niederschlag mittels HOAc/H₂O₂ gelöst, wobei Sulfid zu Sulfat oxidiert und Co(III) zu Co(II) reduziert werden



- Co(II) reagiert im Essigsäuren mit NH₄SCN zu blauem Co(SCN)₂, das im Reagenzüberschuss zum blauen Komplex [Co(SCN)₄]²⁻ weiterreagiert.
- Etwa 1 mL der neutralen bis essigsäuren (mit pH-Papier prüfen!) Probelösung werden in einem Reagenzglas mit ein bis zwei Spatelspitzen Ammoniumthiocyanat versetzt. Eine Blaufärbung der wässrigen Lösung, die sich in die Etherphase extrahieren lässt, zeigt Cobalt in der Analyse an
- Beim Schütteln mit Ether nimmt dieser eine blaue Farbe an (Co(SCN)₂ und/oder H₂[Co(SCN)₄])
- In Abhängigkeit vom pH-Wert und der Thiocyanat-Konzentration bilden sich Thiocyanatocobalt-Verbindungen unterschiedlicher Zusammensetzung
- In wässriger Lösung und in organischen Lösungsmitteln sind beide Verbindungen blau gefärbt
- Störung durch Fe(III)) (mit NaF maskieren)



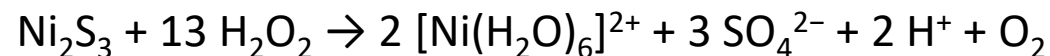
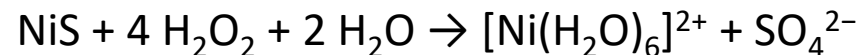
Nickel

Nickel

- In der Natur häufig mit Fe, Cu, Co vergesellschaftet! Daneben eigene Mineralien v.a. in Verbindungen mit Sulfid und Arsenid
- In Wasser ist nur Ni(II) wichtig: grünes $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ mit geringer Hydrolysetendenz zu $\{[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_3]_4(\mu_3\text{-OH})_4\}^{4+}$; pH-Erhöhung führt entweder zu $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -Ausfällung oder Bildung von blauvioletter $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ bei Zugabe von Ammoniak

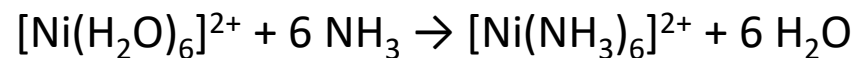
Nickel- Nachweise

- Bester Nachweis ist aus dem Trennungsgang (Auflösung des HCl-unlöslichen Sulfidniederschlags mit essigsaurem Wasserstoffperoxid) die Fällung des roten Diacetyldioxim-Komplexes bei pH 7-9
- Störung durch Fe(III) und Co(II), die braunrote Färbungen hervorrufen
- HNO_3 und H_2O_2 zerstören den organischen Liganden und müssen deshalb vorher entfernt werden



Nickel

- Der zweite Schritt ist die Bildung des Nickelhexamminkomplexes durch Zugabe von Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion



- Der letzte Schritt ist die Bildung von Bis(dimethylglyoximato)nickel(II) nach Zugabe von Dimethylglyoxim

