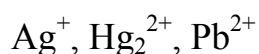


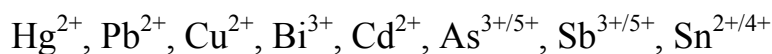
JANDER - BLASIUS
Einführung in das anorganisch-chemische Praktikum
S. Hirzel Verlag Stuttgart
ab 13. Auflage (1990)
mit Angaben zur Gefahrstoffverordnung

Kationen im Trennungsgang

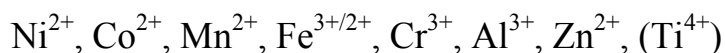
Salzsäuregruppe:



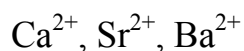
Schwefelwasserstoffgruppe:



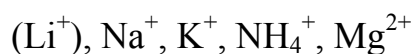
Ammoniumsulfidgruppe:



Ammoniumcarbonatgruppe:



Lösliche Gruppe:

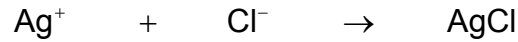


Anionen: (2.Sem)



Nachweis von CHLORID (Cl) als Silberchlorid (AgCl)

Lösungen von HCl und löslichen Chloriden geben mit Silbernitratlösung einen weißen, käsigen Niederschlag von AgCl:

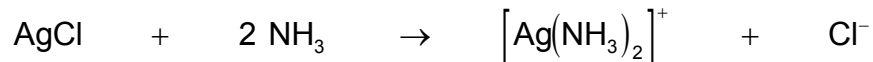


AgCl ist im Gegensatz zu vielen anderen schwerlöslichen Silbersalzen, wie Ag_2CO_3 (weiß) oder Ag_3PO_4 (gelb), in Salpetersäure unlöslich!

Bei Abwesenheit von Br^- und I^- , die mit Ag^+ ebenfalls in Salpetersäure unlösliche Niederschläge bilden, ist der Nachweis von Chlorid mit Ag^+ daher eindeutig.

Wichtig: Die Analysenlösung muß angesäuert werden (nicht mit HCl, sondern mit HNO_3 !!).

AgCl löst sich leicht in Ammoniak, NH_3 , unter Bildung des Silberdiamminkomplexes:



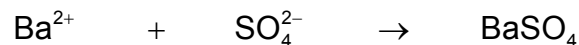
(Mikrochemischer Nachweis!)

Nachweis von SULFAT (SO_4^{2-}) als Bariumsulfat

Schwerlösliche Sulfate:

- Basische Sulfate von Bi(III), Cr(III), Hg(II) etc:
In Säuren leicht löslich.
- Erdalkalisulfate (CaSO_4 , SrSO_4 , BaSO_4) und PbSO_4 :
In konz. HCl nicht (BaSO_4) oder nur teilweise (CaSO_4 , SrSO_4 , PbSO_4) löslich.

Sulfate werden deshalb am besten mit Ba^{2+} -Ionen nachgewiesen.



Bei Zugabe von BaCl_2 -Lösung zu H_2SO_4 oder wäßrigen Lösungen von Sulfaten fällt ein weißer, sehr feinkristalliner Niederschlag von BaSO_4 aus.

Wichtig: Die Analysenlösung muß vorher angesäuert werden (mit HCl, nicht H_2SO_4 !!), da im Neutralen auch andere schwerlösliche Bariumsalze ausfallen können (z.B. BaCO_3 , BaSO_3 , $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$). Diese sind im Säuren aber löslich.

Andere störende Anionen, die im Säuren schwerlösliche Niederschläge mit Ba^{2+} bilden (F^- , SiF_6^{2-}), sind in den Analysen des 2. Semesters nicht anwesend.

Hinweis: Mischkristallbildung $\text{BaSO}_4\text{-KMnO}_4$
(Praktikum 1. Sem.)

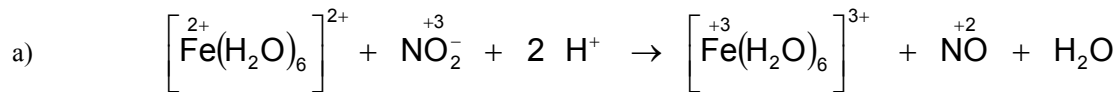
Nachweis von NITRAT (NO₃⁻)

Vorbemerkung:

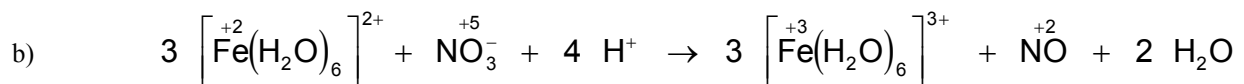
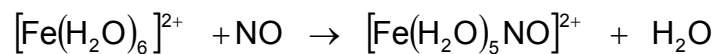
Da es keine spezifischen Nachweisreaktionen für Nitrate gibt, müssen diese durch Reduktion in andere Spezies überführt werden, die dann analytisch nachgewiesen werden können.

- **Ringprobe**

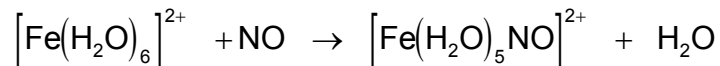
NO₃⁻ (und NO₂⁻) werden in saurer Lösung durch Fe²⁺ zu NO reduziert.
Dieses bildet mit überschüssigem Fe²⁺ einen braun gefärbten Komplex.



(in schwach saurer Lösung)

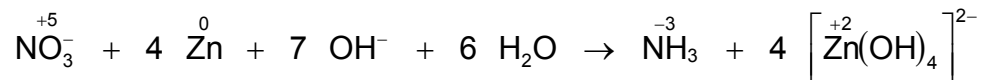


(in stark saurer Lösung)

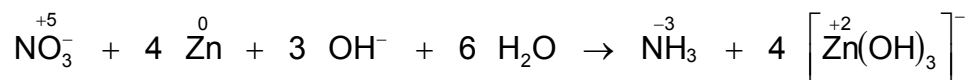


- **Nachweis durch Reduktion in alkalischer Lösung zu NH₃**

Metallisches Zink reduziert in stark alkalischer Lösung NO₃⁻ zu NH₃ unter gleichzeitiger Bildung von Hydroxozinkaten:



oder:



Das entstandene NH₃ wird durch seinen Geruch oder mit pH-Papier nachgewiesen.

Statt Zinkstaub (Passivierung!) verwendet man vorteilhaft

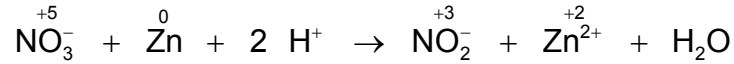
Devardasche Legierung (50% Cu, 45% Al, 5% Zn).

Quantitative Nitrat-Bestimmung!

- **Nachweis mit Lunge-Reagenz**

Freie salpetrige Säure (HNO_2) reagiert mit primären aromatischen Aminen unter Bildung von Diazoniumsalzen (**Diazotierung**). Diese setzen sich in saurer Lösung mit primären oder sekundären aromatischen Aminen zu intensiv gefärbten Azofarbstoffen um (**Kupplung**).

Zum Nachweis von Nitraten müssen diese zunächst in schwach saurer Lösung mit Zink zu Nitrit reduziert werden:



Anschließend erfolgt Umsetzung mit Sulfanilsäure (Lunge I) und α -Naphthylamin (Lunge II).

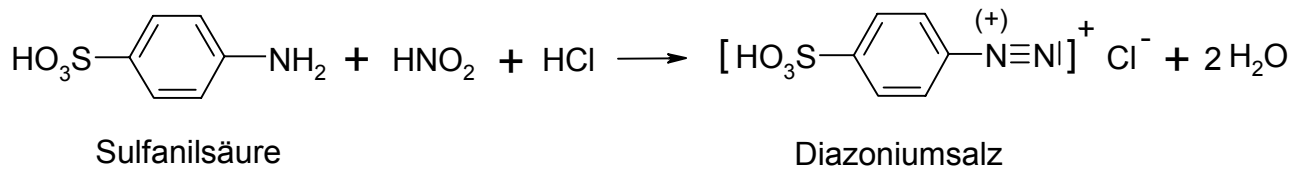
Die Lunge-Reaktion ist selbstverständlich auch beim Vorhandensein von Nitriten (NO_2^-) positiv.

Diese müssen daher gegebenenfalls vor dem Nitratnachweis entfernt werden!

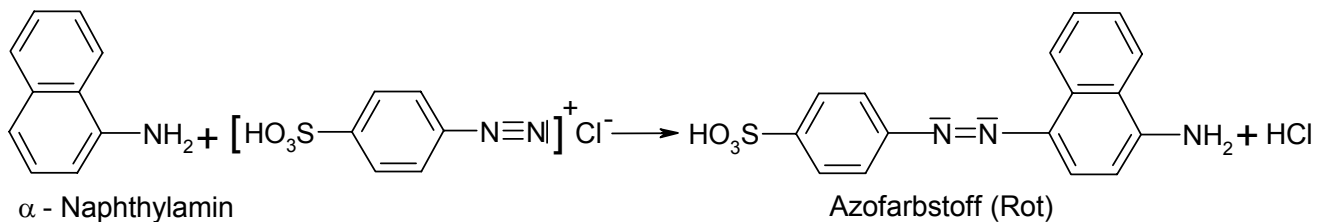
(\rightarrow 3. Semester)

Die Lunge-Reaktion:

a) Diazotierung:

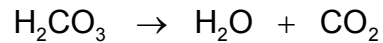


b) Kupplung:



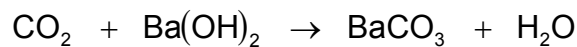
Nachweis von CARBONAT (CO₃²⁻) als Bariumcarbonat

Carbonate sind Salze der sehr schwachen Säure Kohlensäure, H₂CO₃.
Diese wird durch stärkere Säuren (z.B. HCl) aus Carbonaten freigesetzt, zerfällt aber nach



in Wasser und Kohlendioxid.

Bei der Umsetzung von Carbonaten mit starken Säuren bildet sich also CO₂, das durch Reaktion mit Bariumhydroxid, Ba(OH)₂, nachgewiesen wird:



Dieses fällt als weißer, schwerlöslicher Niederschlag aus.
Durchführung im Gärröhrchen.

Fehlerquellen:

- a) Zu starkes Erwärmen mit HCl:
Dadurch kann HCl-Gas in die Vorlage gelangen, das BaCO₃ auflösen kann.
- b) Zu langes Warten:
CO₂ aus der Luft kann in die Vorlage eindiffundieren und einen BaCO₃-Niederschlag bilden.

Achtung:

Manche natürlichen Carbonate, wie basisches Magnesiumcarbonat, MgCO₃ · Mg(OH)₂, oder Dolomit, MgCO₃ · CaCO₃, werden durch HCl nur sehr langsam zersetzt!

NATRIUM, Na (engl. Sodium)

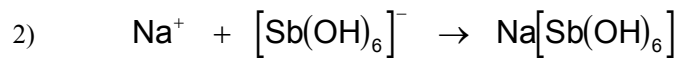
[Ne] 3s¹

In der Natur häufig (2,63 Gew.-% der äußeren Erdkruste)

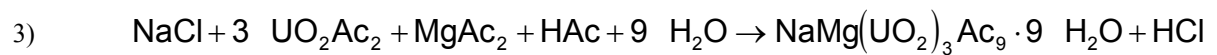
NaCl	Steinsalz
NaAlSi ₃ O ₈	Natronfeldspat (Albit)
NaNO ₃	Chilesalpeter
Na ₃ AlF ₆	Kryolith

- **Analytische Reaktionen:**

1) Flammenfärbung gelb, sehr empfindlich!



weißer Niederschlag. Außer K⁺ stören praktisch alle Kationen.



Mikrochemischer Nachweis, gelbe Oktaeder oder Dodekaeder.
(Ac⁻ = Acetation, CH₃COO⁻)

KALIUM, K (engl. Potassium)

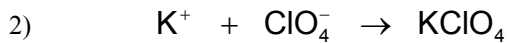
[Ar] 4s¹

In der Natur häufig (2,41 Gew.-% der äußeren Erdkruste)

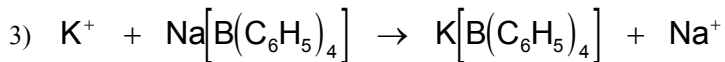
KCl	Sylvin
KAlSi ₃ O ₈	Kalifeldspat (Orthoklas)
KNO ₃	Salpeter
KCl · MgCl ₂ · 6 H ₂ O	Carnallit

- **Analytische Reaktionen:**

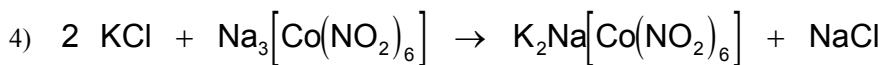
1) Flammenfärbung violett (Kobaltglas)



Weißer Niederschlag von Kaliumperchlorat. Spezifisch, aber wenig empfindlich:
Löslichkeit in H₂O bei 100°C 18,4 Gew.-%, bei 20°C 1,98 Gew.-%.
Große Mengen NH₄⁺ stören!



Weißer Niederschlag, zur quantitativen K-Bestimmung ("Kalignost").
NH₄⁺ stört!



Gelber Niederschlag
NH₄⁺ stört!

LITHIUM, Li

[He] 2s¹

Seltenes Element (0.006 Gew.-% der äußeren Erdkruste; 27. Stelle)

LiAlSi₂O₆

Spodumen

K(Li, Al)₂₋₃(OH, F)₂[AlSi₃O₁₀]

Lepidolith (Lithiumglimmer)

LiAlSi₄O₁₀

Petalit

- **Verwendung**

- 1) Kerntechnik: ${}^6_3\text{Li} + {}^2_1\text{D} \rightarrow {}^4_2\text{He} + 22,4 \text{ MeV}$ (Wasserstoffbombe)
- 2) Li/Al- und Li/Mg-Legierungen sind leichte und leicht zu bearbeitende Konstruktionswerkstoffe (Luft- und Raumfahrt)
- 3) Lithium-Ionenleiter für Batterien (geringe Masse; z.B. für Herzschrittmacher)

- **Reaktionen**

Lithium ist in vielen chemischen Reaktionen dem Magnesium ähnlicher als den homologen Alkalimetallen (*Schrägbeziehung im PSE*).

- Reaktion mit N₂ zu Li₃N
- Verbrennung mit O₂ zu Li₂O
- LiF, Li₂CO₃, Li₃PO₄ sind in Wasser relativ schwerlöslich.

- **Nachweis**

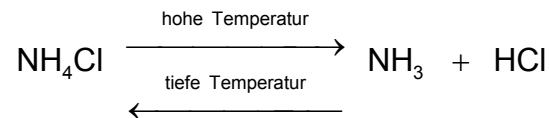
Karmesinrote Flammenfärbung

AMMONIUM, NH_4^+

Das Ammoniumion, NH_4^+ , verhält sich in Verbindungen ähnlich wie das Kaliumion, K^+ .
(Ionenradien $r_{\text{K}^+} = 1,51 \text{ \AA}$, $r_{\text{NH}_4^+} = 1,48 \text{ \AA}$)

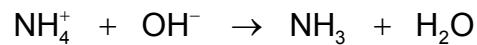
- **Reaktionen:**

1) Thermische Dissoziation von Ammoniumverbindungen



(Entfernung von Ammoniumsalzen durch "Abrauchen")

2) Nachweis:



beim Verreiben der Ursubstanz mit festem NaOH oder KOH.
Das entstandene NH_3 wird durch seinen Geruch oder mit pH-Papier nachgewiesen.

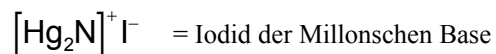
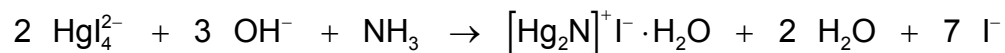
3) Nachweis von freiem Ammoniak (z.B. im Trinkwasser) mit "Neßlers Reagenz":

Neßlers Reagenz ist Kaliumtetraiodomercurat(II), K_2HgI_4 .

Darstellung:



K_2HgI_4 bildet mit NH_3 in alkalischer Lösung einen tiefbraunen Niederschlag:



MAGNESIUM, Mg

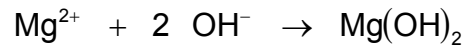
[Ne] 3s²

Häufiges Element (1,95 Gew.-% der äußeren Erdkruste)

MgCO ₃	Magnesit
MgCO ₃ · CaCO ₃	Dolomit (Name nach dem französischen Mineralogen de Dolomieu, der 1791 beobachtete, daß dem Kalkstein äußerlich sehr ähnliche Gesteine (Dolomiten!) im Gegensatz zu diesem mit Säuren nicht oder nur sehr wenig reagieren)
MgSO ₄ · H ₂ O	Kieserit (Bittersalz)
MgCl ₂ · KCl · 6 H ₂ O	Carnallit

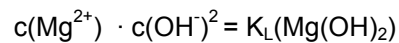
• Analytische Reaktionen

1) Mit NaOH fällt ein weißer Niederschlag von Mg(OH)₂ aus:

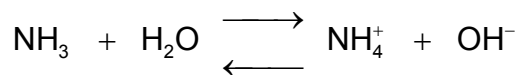


Die Fällung ist mit NH₄OH unvollständig, bei Gegenwart von Ammoniumsalzen (NH₄Cl) bleibt sie ganz aus.

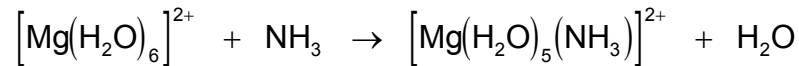
Erklärung: Löslichkeitsprodukt:



Le Chateliers Prinzip des kleinsten Zwanges und MWG:



Komplexbildung:

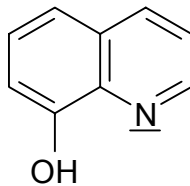


2) Mit Na₂CO₃ fällt ein weißer Niederschlag von basischem Magnesiumcarbonat aus (4 MgCO₃ · Mg(OH)₂ · H₂O).

Dieser ist in Säuren und in NH₄Cl-Lösung leicht löslich.

Bei Anwesenheit von Ammoniumsalzen unterbleibt die Carbonatfällung mit (NH₄)₂CO₃ (Abtrennung von Ca²⁺, Sr²⁺ und Ba²⁺).

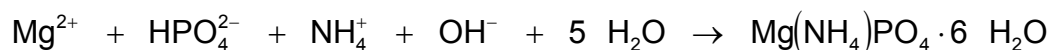
3) Fällung und Abtrennung von Mg^{2+} mit "Oxin"



"Oxin" = 8-Hydroxychinolin

Mit Mg^{2+} fällt in ammoniakalischer Lösung ein grünlichgelber Niederschlag aus.
Die Reaktion ist nur wenig spezifisch, da nahezu alle anderen Schwermetalle mit Oxin ebenfalls schwerlösliche Niederschläge bilden.

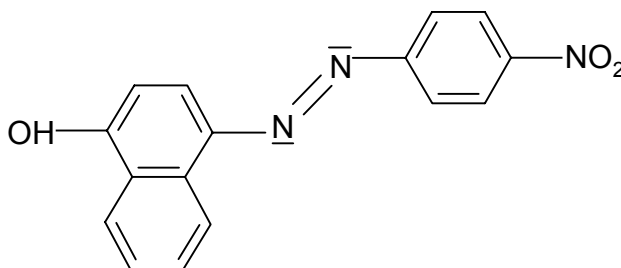
4) Nachweis mit $(NH_4)_2HPO_4$ als $Mg(NH_4)PO_4$



Weißer Niederschlag.
Mikrochemischer Nachweis ("Sargdeckel").

5) Nachweis von Mg^{2+} durch Farblackbildung mit "Magneson"

"Magneson" = p-Nitrobenzolazo- α -naphthol oder 4-(4Nitrophenylazo)-1-naphthol



p-Nitrobenzolazo- α -naphthol oder
4-(4Nitrophenylazo)-1-naphthol

Mg^{2+} bildet mit Magneson in stark alkalischer Lösung einen tiefblauen Farblack. Zahlreiche Schwermetalle sowie Ca^{2+} und Al^{3+} stören und müssen vorher abgetrennt werden.
Durchführung auf Tüpfelplatte, nicht auf Filterpapier!

CALCIUM, Ca

[Ar] 4s²

Häufiges Element (3,63% der äußeren Erdkruste)

CaCO ₃	Kalk (Kalkspat, Marmor, Kreide ...)
CaCO ₃ · MgCO ₃	Dolomit
CaSO ₄	Anhydrit
CaSO ₄ · 2 H ₂ O	Gips
Ca ₅ [(PO ₄) ₃ (F, Cl)]	Apatit
Ca ₅ [(PO ₄) ₃ (OH)]	Hydroxylapatit (Knochen)
Ca ₃ (PO ₄) ₂	Phosphorit
CaF ₂	Flußspat (Fluorit)

STRONTIUM, Sr

[Kr] 5s²

Weniger häufiges Element (0,03% der äußeren Erdkruste)

SrCO ₃	Strontianit
SrSO ₄	Coelestin

Strontiumverbindungen sind ungiftig. Sr verhält sich im Organismus ähnlich wie Ca, d.h. es lagert sich in Knochen und Zähnen ab.

⁹⁰Sr ist ein langlebiger, energiereicher β -Strahler und entsteht bei Kernwaffen-Explosionen und Reaktor-Störfällen.

BARIUM, Ba

[Xe] 6s²

Weniger häufiges Element (0,05% der äußeren Erdkruste)

BaCO ₃	Witherit
BaSO ₄	Schwerspat

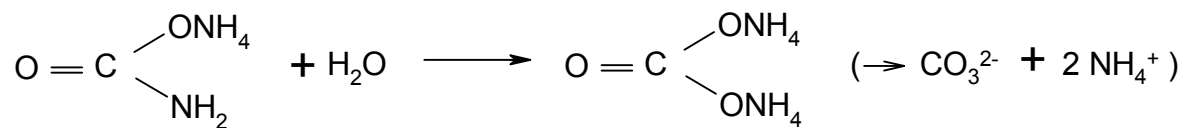
Wasserlösliche Ba-Verbindungen sind giftig (Muskelkrämpfe und Herzstörungen).
MAK 0,5 mg/m³. Antidot: Na₂SO₄ (→ BaSO₄)

1) Flammenfärbung

Ca - ziegelrot
 Sr - intensiv rot
 Ba - fahlgrün

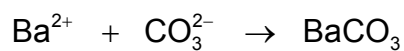
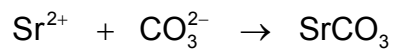
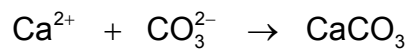
2) Carbonatfällung mit "Ammoniumcarbonat"

Handelsübliches, festes " $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ " besteht überwiegend aus Ammoniumamidocarbonat (Ammoniumcarbaminat), das beim Kochen mit Wasser zu Ammoniumcarbonat hydrolysiert:



Die Fällung muß daher in der Hitze vorgenommen werden.

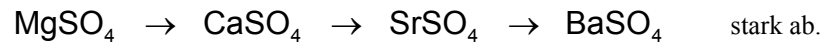
Wichtig: die Lösung darf nicht sauer sein, sonst erfolgt Bildung von HCO_3^- ($\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ist wasserlöslich!)



Weißer, flockiger Niederschlag, der bereits in schwachen Säuren (HAc) leicht löslich ist.
 Abtrennung von Mg^{2+} !

3) Sulfatfällung

Die Löslichkeit der Erdalkalisulfate nimmt in der Reihe



Löslichkeiten in Wasser bei Zimmertemperatur (in mol/l):

MgSO₄ 2,8

CaSO₄ 1,5 · 10⁻²

SrSO₄ 6,0 · 10⁻⁴

BaSO₄ 8,6 · 10⁻⁶

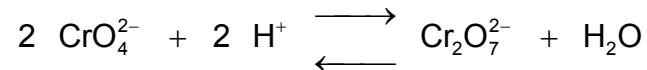
Sr²⁺ bildet mit gesättigter CaSO₄-Lösung ("Gipswasser") langsam einen Niederschlag von SrSO₄. Da BaSO₄ schwerer löslich ist als SrSO₄, stört Ba²⁺ und muß vorher abgetrennt werden.

4) Chromatfällung

Der Gang der Löslichkeiten der Erdalkalichromate ist der gleiche wie bei den Erdalkalisulfaten.

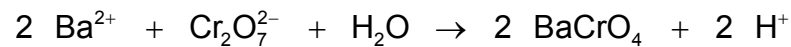
Ausfällung von SrCrO₄ und BaCrO₄ mit (NH₄)₂CrO₄ möglich.

Zur Abtrennung von Ba²⁺ macht man sich das Chromat-Dichromat-Gleichgewicht zunutze:



Dieses liegt im Säuren auf der rechten, im alkalischen auf der linken Seite.

Die Löslichkeit von BaCrO₄ ist so gering, daß sein Löslichkeitsprodukt bei der Fällung mit K₂Cr₂O₇-Lösung in essigsaurer, acetatgepufferter Lösung überschritten wird:



Da die Erdalkalidichromate in Wasser leicht löslich sind, kann auf diese Weise Ba²⁺ von Ca²⁺ und Sr²⁺ getrennt werden.

Trennung und Nachweis von Ca^{2+} , Sr^{2+} und Ba^{2+} nach dem Chromat-Sulfat-Verfahren

- 1) Abtrennung von Ba^{2+} durch Fällung als BaCrO_4 mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung und festem Natriumacetat.
Nachweis von Ba^{2+} durch Lösen des BaCrO_4 -Niederschlags in HCl und Fällung mit H_2SO_4 :
→ BaSO_4
- 2) Filtrat des BaCrO_4 -Niederschlags mit Na_2CO_3 -Lösung versetzen, Ausfällen von CaCO_3 und SrCO_3 . Niederschlag chromatfrei waschen, in HCl lösen. CO_2 verkochen.
- 3) Nachweis von Sr^{2+} durch Ausfällen mit Gipswasser:
→ SrSO_4 . Flammenfärbung!
- 4) 4a) Abtrennung von Sr^{2+} durch Zugabe von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ im Überschuß.
(CaSO_4 ist in Wasser teilweise löslich!)
4b) Nachweis von Ca^{2+} durch Ausfällen mit Ammoniumoxalat, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$:
→ $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
oder:
5) Nachweis von Ca^{2+} in der Lösung 2) mit $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$:
→ $\text{Ca}(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
Bei dieser Reaktion stören Sr^{2+} (und Ba^{2+}) nicht.

Aufschluß von Erdalkalisulfaten

Da die Sulfate von Strontium, Barium und (teilweise) Calcium in wäßrigen Lösungsmitteln schwer löslich sind, müssen sie zur Analyse in lösliche Verbindungen überführt ("aufgeschlossen") werden.

Dies geschieht durch Schmelzen mit einer Mischung von Natriumcarbonat ("Soda") und Kaliumcarbonat ("Pottasche"). (→ Gefrierpunktniedrigung)

Beim Aufschluß (im Pt-, Ni- oder notfalls Porzellantiegel) läuft die Reaktion



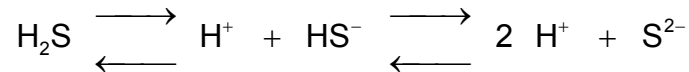
Nach dem Auslaugen des Schmelzkuchens mit Wasser (Auflösung von Alkalicarbonaten und -sulfaten) wird der Rückstand (Erdalkalicarbonate und nicht umgesetzte Erdalkalisulfate) sulfatfrei gewaschen (wichtig, warum?) und mit wenig warmer Essigsäure extrahiert.

Anschließend erfolgt der Nachweis von Ca, Sr und Ba nach üblichen Verfahren.

pH - Abhängigkeit der Sulfidfällung
(Aufteilung der Kationen in H₂S- und (NH₄)₂S - Gruppe)

Grundlagen:

- a) Dissoziationsgleichgewicht von H₂S



$$K_s = \frac{[\text{H}^+]^2 \cdot [\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} = 10^{-20}$$

Für die Sulfidfällung werden S²⁻-Ionen benötigt, Hydrogensulfide sind leicht löslich!

- b) Löslichkeitsprodukte der auszufällenden Sulfide

Ein Beispiel:

Ausfällung von PbS und FeS mit H₂S in 2n-saurer Lösung

$$[\text{H}_2\text{S}] = 0,1; [\text{H}^+] = 2; L_{\text{PbS}} = 10^{-28}; L_{\text{FeS}} = 10^{-18}$$

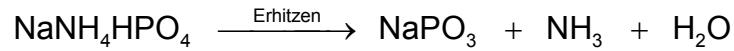
$$[\text{S}^{2-}] = \frac{10^{-20} \cdot 0,1}{2^2} = \frac{10^{-21}}{4} = 0,25 \cdot 10^{-21} = 2,5 \cdot 10^{-22}$$

$$[\text{Pb}^{2+}] = \frac{L_{\text{PbS}}}{[\text{S}^{2-}]} = \frac{10^{-28}}{2,5 \cdot 10^{-22}} = 4 \cdot 10^{-7} \text{ [mol/l]}$$

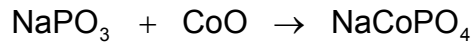
$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{L_{\text{FeS}}}{[\text{S}^{2-}]} = \frac{10^{-18}}{2,5 \cdot 10^{-22}} = 4 \cdot 10^3 \text{ [mol/l]}$$

1) Phosphorsalzperle

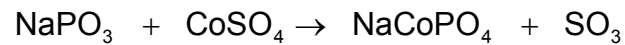
"Phosphorsalz" = Natriumammoniumhydrogenphosphat, $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$



NaPO_3 kann Übergangsmetalloxide unter Bildung intensiv gefärbter Schmelzen ("Perlen") lösen.
Besonders wichtig: Intensive Blaufärbung mit Co!



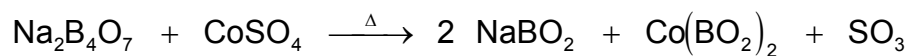
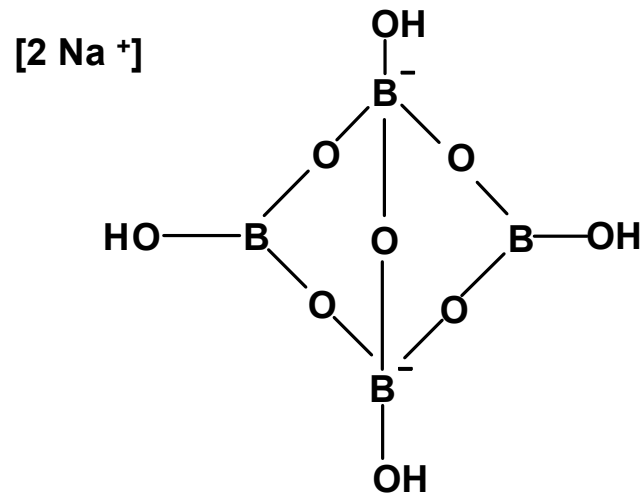
oder:



2) Boraxperle

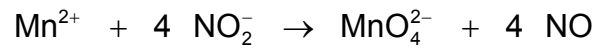
"Borax" = Natriumtetraborat, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$

Struktur: $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-} [\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]_2^+$



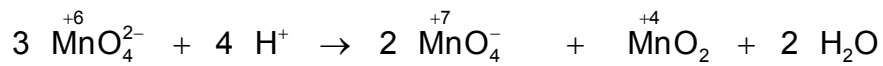
3) Alkalische Oxidationsschmelze mit Na₂CO₃ und KNO₃

Vorprobenreaktionen auf Mn und Cr



MnO₄²⁻ (grün) = Manganat(VI),
gelegentlich auch Blaufärbung unter Bildung von Manganat(V), MnO₄³⁻.

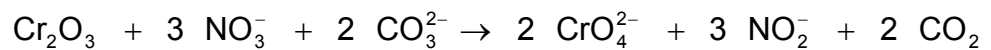
Beim Ansäuern Disproportionierung:



Manganat(VI)
grün

Manganat(VII)
violett

Braunstein
braun



b)

Chromat(VI)
gelb

Der Sodaauszug

Anionennachweise werden häufig durch Metallionen gestört. Deshalb werden die meisten Anionen aus dem sog. Sodaauszug nachgewiesen.

Hierzu wird die Ursubstanz mit einem Überschuß von Soda-(Na_2CO_3 -)Lösung gekocht. Dabei bilden die meisten Kationen schwerlösliche Carbonate, Hydroxide oder Mischsalze, wie basische Carbonate.

Die Anionen liegen dann in Form der (wasserlöslichen) Natriumsalze vor.

Ein Beispiel: Sodaauszug von BaSO_4

$$L_{\text{BaSO}_4} = [\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] = 1,1 \cdot 10^{-10} \left[\frac{\text{mol}^2}{\text{l}^2} \right]$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = \frac{L_{\text{BaSO}_4}}{[\text{SO}_4^{2-}]}$$

$$L_{\text{BaCO}_3} = [\text{Ba}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] = 8,1 \cdot 10^{-9} \left[\frac{\text{mol}^2}{\text{l}^2} \right]$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = \frac{L_{\text{BaCO}_3}}{[\text{CO}_3^{2-}]}$$

Im Gleichgewicht:

$$[\text{Ba}^{2+}]_{\text{BaCO}_3} = [\text{Ba}^{2+}]_{\text{BaSO}_4}$$

$$\rightarrow \frac{L_{\text{BaCO}_3}}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{L_{\text{BaSO}_4}}{[\text{SO}_4^{2-}]}$$

$$\rightarrow \frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{L_{\text{BaSO}_4}}{L_{\text{BaCO}_3}} = 1,36 \cdot 10^{-2}$$

$$\rightarrow [\text{SO}_4^{2-}] = (1,36 \cdot 10^{-2}) \cdot [\text{CO}_3^{2-}]$$

COBALT, Co

[Ar] 3d⁷ 4s²

Wichtigste Oxidationszahlen +2, +3

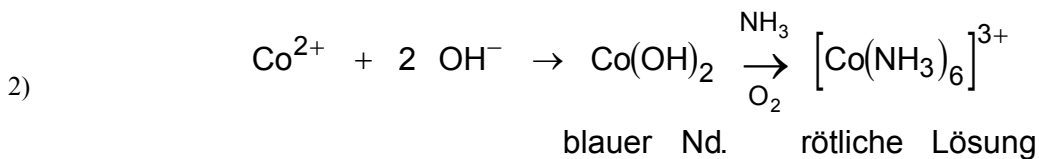
Seltenes Element (2 · 10⁻⁵ Gew.-% der äußeren Erdkruste; 32. Stelle)

Cobaltglanz	CoAsS
Speiskobalt	CoAs ₃
Cobaltkies	Co ₃ S ₄

Vorkommen in Manganknollen (1%)

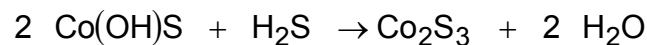
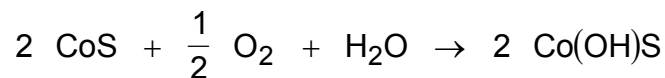
• Wichtigste Reaktionen:

- 1) Co(II)-Salze sind in Lösung und in hydratisierter Form meist rosa gefärbt ([Co(H₂O)₆]²⁺). Beim Trocknen wechselt die Farbe nach blau (Feuchtigkeitsindikator, "Blaugel").



- 3) In saurer Lösung kein Sulfidniederschlag mit H₂S. Mit (NH₄)₂S schwarzer Niederschlag von CoS, wie NiS schwerlöslich in HAc und verd. HCl.

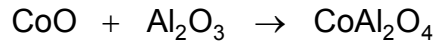
Bei Luftzutritt



Der Niederschlag ist löslich in konz. HNO₃ oder H₂O₂ / HAc unter Oxidation von S²⁻ zu elementarem Schwefel oder SO₄²⁻.

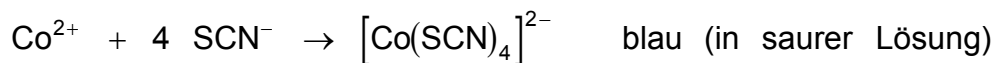
4) Phosphorsalzperle: Intensive Blaufärbung

5) Bildung von "Thénards Blau":

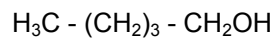


(Spinellstruktur)

6) Nachweis mit Thiocyanat ("Rhodanid"):

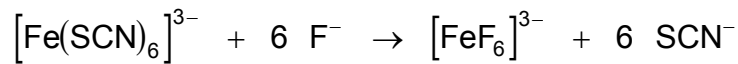


Beide Verbindungen können mit Amylalkohol (1-Pentanol)



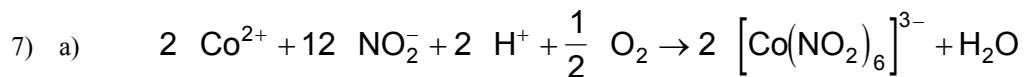
aus der wäßrigen Phase extrahiert werden. Sehr empfindlicher Nachweis neben viel Ni^{2+} !
 Fe^{3+} stört wegen Bildung des intensiv rot gefärbten Fe-Thiocyanat-Komplexes.

Abhilfe: Zugabe von festem NaF

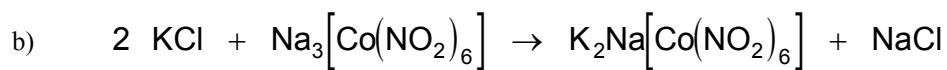


tiefrot

farblos



(mit Natriumnitrit und HAc \rightarrow Natriumhexanitritocobaltat(III)).



NICKEL, Ni

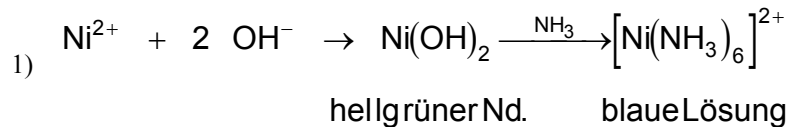
[Ar] 3d⁸ 4s²

Wichtigste Oxidationszahlen +2, (+3)

Weniger häufiges Element (0,015% der äußeren Erdkruste; 22. Stelle)

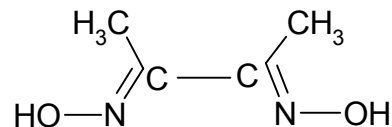
Gelbnickelkies (Pentlandit)	NiS
Rotnickelkies	NiAs
Gersdorffit	NiAsS
Ullmannit	NiSbS

• Wichtige Reaktionen:



- 2) In saurer Lösung kein Sulfidniederschlag mit H₂S. Mit (NH₄)₂S schwarzer Niederschlag von NiS, wie CoS schwerlöslich in HAc und verd. HCl.
Bei Luftzutritt Umwandlung in Ni(OH)S bzw. Ni₂S₃ (analog Cobalt).
Der gealterte Niederschlag ist löslich in konz. HNO₃ bzw. H₂O₂/HAc unter Oxidation von S²⁻ zu elementarem Schwefel oder SO₄²⁻.

- 3) Nachweis mit Diacetyldioxim ("Dimethylglyoxim")
Mit Diacetyldioxim (= 2,3-Butandion-dioxim)



bildet Ni²⁺ in neutraler, essigsaurer und ammoniakalischer Lösung einen intensiv roten, schwerlöslichen Chelatkomplex.
Sehr empfindlicher Nachweis!

EISEN, Fe (lat. Ferrum, engl. Iron)
--

[Ar] 3d⁶4s²

Wichtigste Oxidationszahlen +2, +3

Sehr häufiges Element (4,7 Gew.-% der äußeren Erdkruste)

Hämatit	Fe ₂ O ₃
Magnetit, Magneteisenstein	Fe ₃ O ₄
Spateisenstein	FeCO ₃
Pyrit, Schwefelkies	FeS ₂ (= Fe ²⁺ (S ₂) ²⁻ !)

• **Wichtige Reaktionen:**



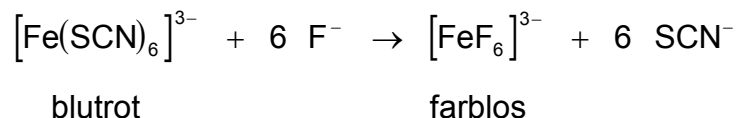
Bei Gegenwart von Luft-O₂ Oxidation zu braunem Fe(OH)₃, unlöslich im Überschuß von NaOH oder NH₃.

- 2) In saurer Lösung erfolgt mit H₂S keine Fällung. Mit (NH₄)₂S und Fe²⁺ Ausfällung von schwarzem FeS. Fe³⁺ wird unter diesen Bedingungen zu Fe²⁺ reduziert:



Gelegentlich beobachtet man zu Beginn der Fällung einen rostbraunen Niederschlag von Fe(OH)₃, der mit der Zeit in schwarzes FeS übergeht. Fe₂S₃ existiert nicht!

- 3) Nachweis von Fe³⁺ mit Thiocyanat ("Rhodanid")
Fe³⁺ reagiert mit Rhodanidionen (SCN⁻) unter Bildung des intensiv blutrot gefärbten Komplexes [Fe(SCN)₆]³⁻.
Sehr empfindliche Reaktion: Maskierung von Fe³⁺
(z.B. beim Co-Nachweis):

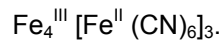


4) Die Berliner-Blau-Reaktion

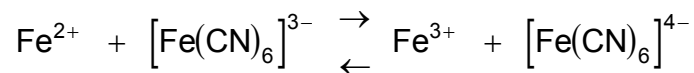
- a) $\text{Fe}^{2+} + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \rightarrow$ weißlicher bis hellblauer Niederschlag, der sich an der Luft allmählich tiefblau färbt
- b) $\text{Fe}^{2+} + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} \rightarrow$ "Turnbull's Blau"
- c) $\text{Fe}^{3+} + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} \rightarrow$ braune Lösung
- d) $\text{Fe}^{3+} + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \rightarrow$ "Berliner Blau"

Die nach b) und d) erhaltenen blauen Niederschläge sind, wie verschiedene Untersuchungsmethoden gezeigt haben, identisch!

Ihre Zusammensetzung ist, unabhängig von den Edukten,



Das Gleichgewicht



liegt also ganz auf der rechten Seite!

Die intensive Farbe ist auf das Vorhandensein zweier Oxidationsstufen des gleichen Elements in einer Verbindung zurückzuführen.

MANGAN, Mn (engl. Manganese)

[Ar] 3d⁵ 4s²

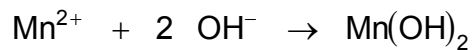
Häufiges Element (0,1 Gew.-% der äußeren Erdkruste, 12. Stelle)

Wichtigste Oxidationszahlen +2, (+3), +4, (+6), +7

MnO ₂ · aq	Braunstein
MnO ₂	Pyrolusit
Mn ₃ O ₄	Hausmannit
MnCO ₃	Manganspat, Rhodochrosit
3 Mn ₂ O ₃ · MnSiO ₃	Braunit
Manganknollen	

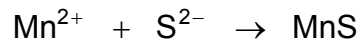
- **Wichtige Reaktionen:**

- 1) Mit NaOH oder KOH rosa Niederschlag von Mn(OH)₂, im Überschuß des Fällungsmittels unlöslich (Unterschied zu Zn!)

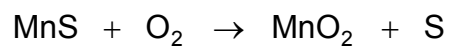


An der Luft Braunfärbung infolge Oxidation zu MnO₂.

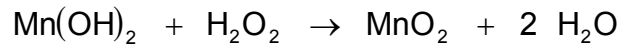
- 2) Mit (NH₄)₂S in neutraler oder ammoniakalischer Lösung rosa Niederschlag von (wasserhaltigem) MnS.



Beim Stehen an der Luft Braunfärbung infolge Oxidation

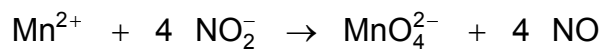
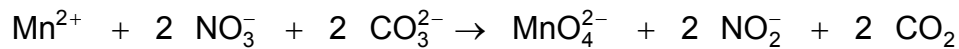


- 3) Fällung als Braunstein, $\text{MnO}_2 \cdot \text{aq}$
Eine Mischung von Natronlauge und H_2O_2 bewirkt die Fällung von Braunstein ("Alkalischer Sturz")



Abtrennung von Zn, Al, Cr !

- 4) Nachweis durch Oxidation zu MnO_4^{2-}
(Alkalische Oxidationsschmelze)

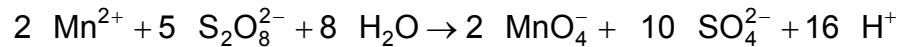


Disproportionierung von MnO_4^{2-} :



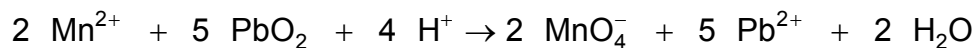
- 5) Nachweis durch Oxidation zu MnO_4^- :

a) in saurer Lösung mit Peroxodisulfat, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$:



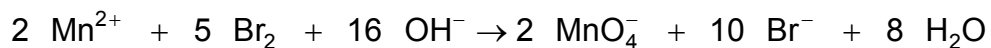
(Ag^+ als Katalysator; Cl^- stört und muß als AgCl ausgefällt werden)

b) in saurer Lösung mit PbO_2 :



(salpetersaure Lösung; Cl^- stört und muß als AgCl ausgefällt werden)

- 6) in alkalischer Lösung mit Br_2 :



(Cu^{2+} als Katalysator; störende Schwermetallionen werden als Hydroxide ausgefällt)

CHROM, Cr (engl. Chromium)

[Ar] 3d⁵ 4s¹

Wichtigste Oxidationszahlen (+2), +3, (+4), +6

Weniger häufiges Element (0,02 Gew.-% der äußeren Erdkruste)

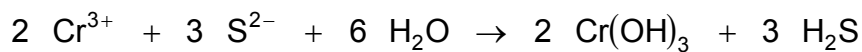
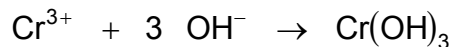
FeCr₂O₄ Chromeisenstein, Chromit

PbCrO₄ Rotbleierz, Krokoit

Chrom(VI)-Verbindungen (vor allem CrO₃, Chromschwefelsäure!) sind toxisch und cancerogen!
Metallisches Chrom und Cr(III)-Verbindungen sind weder toxisch, noch mutagen oder cancerogen.

• **Wichtige Reaktionen von Cr³⁺:**

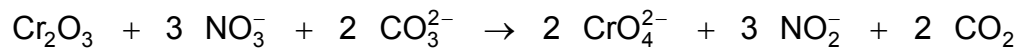
1) Mit NaOH, NH₃ und (NH₄)₂S fällt grünes Chrom(III)-hydroxid, Cr(OH)₃, aus:



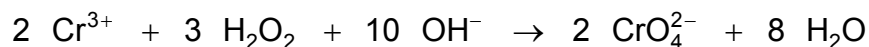
(Keine Ausfällung von Cr₂S₃!)

2) Nachweis von Cr³⁺ durch Oxidation zu Cr(VI):

a) Alkalische Oxidationsschmelze



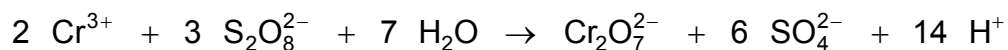
b) Alkalischer Sturz:



grün

gelb

c) Oxidation in saurer Lösung mit Peroxodisulfat, S₂O₈²⁻:

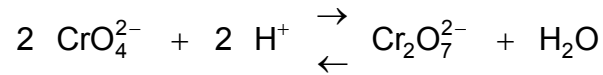


grün

orange

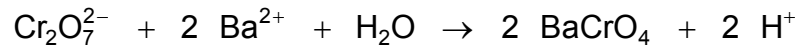
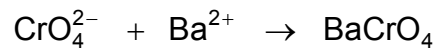
Wichtige Reaktionen von Chromat, CrO_4^{2-} , bzw. Dichromat, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$:

1) Chromat-Dichromat-Gleichgewicht:



(Kondensationsreaktion)

2) Fällung mit Ba^{2+} in acetatgepufferten, essigsaurer Lösung:



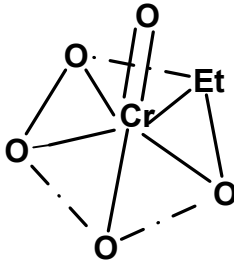
3) Nachweis als CrO_5 (= $\text{CrO}(\text{O}_2)_2$)

Dichromat bildet in saurer Lösung mit H_2O_2 blaufärbtes "Chromperoxid", CrO_5 .



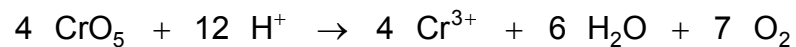
Dieses kann durch Ether ausgeschüttelt und stabilisiert werden.

Struktur:



Pentagonale Pyramide

Nach einiger Zeit schlägt die blaue Farbe unter Gasentwicklung (O_2) und Bildung von Cr(III) in Grün (oder Violett) um:



ALUMINIUM, Al (amerik. Aluminum)

[Ne] 3s² 3p¹

Sehr häufiges Element (8 Gew.-% der äußeren Erdkruste, 3. Stelle)

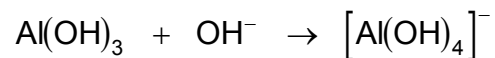
KAlSi ₃ O ₈	Orthoklas (Feldspat)
Al ₂ O ₃	Korund
AlO(OH)	"Bauxit" (mit Fe-Verbindungen verunreinigt)
Na ₃ AlF ₆	Kryolith

Wichtige Reaktionen:

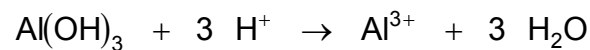
1) mit NaOH:



Al(OH)₃ ist amphoter, löst sich also in Säuren und Basen:



Tetrahydroxoaluminat



2) mit Ammoniak:

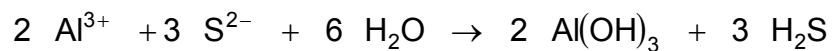
Weißer Niederschlag von Al(OH)₃, unlöslich im Überschuß (Unterschied zu Zink !)

Aus Tetrahydroxoaluminat-Lösungen fällt mit Ammoniumsalzen ebenfalls Al(OH)₃:



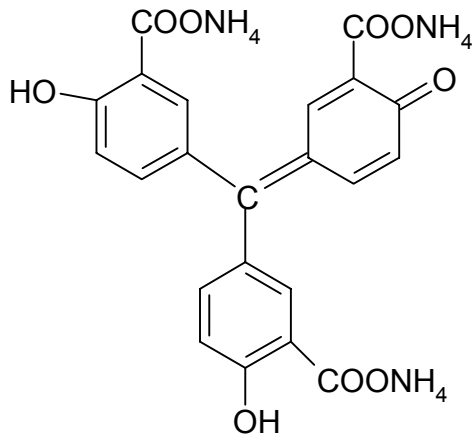
3) mit (NH₄)₂S:

Ausfällung von Al(OH)₃ infolge Hydrolyse:

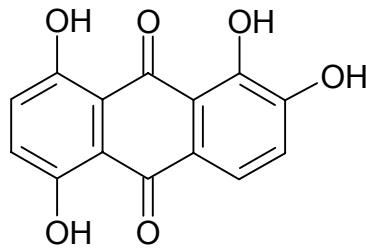


(aus wässriger Lösung fällt kein Al₂S₃ !)

- 4) Al-Nachweis durch Bildung von Farblacken,
z. B. mit "Aluminon", Ammoniumsalz der Aurintricarbonsäure,

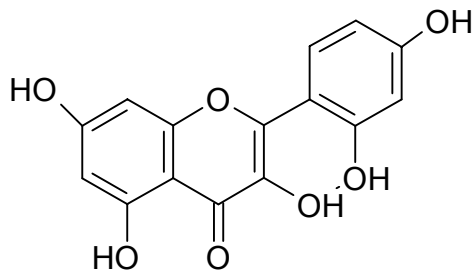


mit Chinalizarin, 1,2,5,8-Tetrahydroxy-9,10-anthracinon,



oder durch Bildung fluoreszierender Farblacke,

z.B. mit Morin, 2-(2,4-Dihydroxyphenyl)-3,5,7-trihydroxy-4H-1-benzopyran-4-on



ZINK, Zn

[Ar] 3d¹⁰ 4s²

Oxidationszahl +2

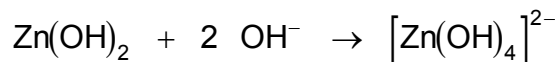
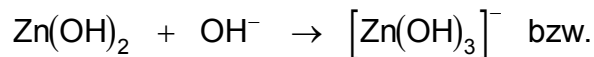
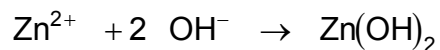
Weniger häufiges Element (0,012 Gew.-% der äußeren Erdkruste)

ZnS	Zinksulfid; Zwei Modifikationen: Zinkblende und Wurtzit
ZnCO ₃	Zinkspat, Galmei
Zn ₄ (OH) ₂ Si ₂ O ₇	Hemimorphit, Kieselzinkerz
Zn ₂ SiO ₄	Willemit
(Zn, Mn) (Fe, Mn) ₂ O ₄	Franklinit

Wichtige Reaktionen:

1) mit NaOH:

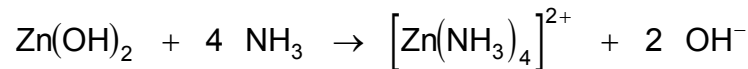
Zunächst weißer Niederschlag von Zn(OH)₂, der sich im Überschuß von Lauge wieder auflöst.



Zn(OH)₂ ist also wie Al(OH)₃ amphoter!

2) mit Ammoniak:

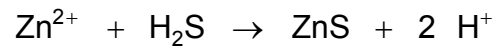
Zunächst weißer Niederschlag von Zn(OH)₂, der sich im Überschuß wieder auflöst.



Bei Gegenwart von Ammoniumsalzen bleibt die Zn(OH)₂ - Fällung aus
(Zurückdrängung der OH⁻ -Konzentration durch die NH₄⁺ -Ionen)!

3) mit H₂S und (NH₄)₂S:

Mit H₂S aus neutralen Lösungen unvollständige Fällung von weißem ZnS.



Aus acetatgepufferter, essigsaurer Lösung und mit (NH₄)₂S quantitative Fällung von ZnS.

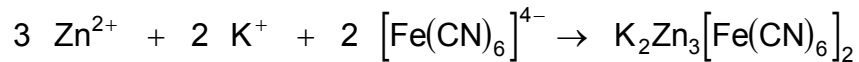
4) Nachweis als "Rinmanns Grün":

Beim Glühen von Zinksalzen mit Co(II)-Verbindungen (z.B. Co(NO₃)₂) entsteht intensiv grün gefärbtes "Rinmanns Grün".

Zusammensetzung: ZnCo₂O₄ (mit Spinellstruktur)

Ein Überschuß von Co(NO₃)₂ ist zu vermeiden, da daraus beim Glühen schwarz gefärbtes Co₃O₄ entsteht, das die grüne Farbe überdecken kann.

5) Nachweis mit K₄[Fe(CN)₆]:



In salzsaurer, acetatgepufferter Lösung bildet sich aus Zn²⁺-Ionen und Kaliumhexacyanoferrat(II) ein sehr schwerlöslicher, weißer Niederschlag.

Mn²⁺ (und Cd²⁺) stören und müssen quantitativ abgetrennt werden.

TITAN, Ti (engl. Titanium)

[Ar] 3d² 4s²

Wichtigste Oxidationszahlen (+3), +4

Sehr häufiges Element (0,5 Gew.-% der äußeren Erdkruste, 10. Stelle)

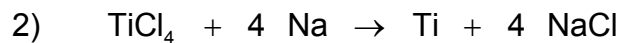
TiO ₂	Titandioxid, drei Modifikationen: Rutil, Anatas und Brookit
FeTiO ₃	Ilmenit
CaTiO ₃	Perowskit

- **Darstellung von Titan-Metall:**

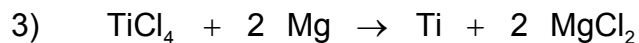
Nicht aus TiO₂ durch Reduktion mit Kohlenstoff, da sich dabei das extrem stabile Titancarbid, TiC, bildet. Deshalb muß ein Umweg über TiCl₄ gegangen werden:



("reduzierende Chlorierung")



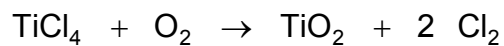
oder



- **Darstellung von TiO₂:**

1) aus Ilmenit, FeTiO₃, durch Aufschluß mit Schwefelsäure
(→ "Dünnsäure" und "Grünsalz", FeSO₄ · 7 H₂O; "Verklappen")

2) Heute überwiegend aus TiCl₄ durch Oxidation mit Sauerstoff

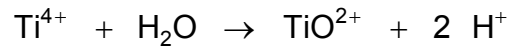


Das dabei entstehende Chlor wird zur reduzierenden Chlorierung rückgeführt.

- **Wichtige Reaktionen:**

1) Ti(IV)-Verbindungen sind am stabilsten (d^0), Ti(III)-Verbindungen (d^1) sind starke Reduktionsmittel.

2) TiO_2 ist amphoter, aber nur noch sehr schwach basisch.
 Ti^{4+} -Salze liegen daher nur in sehr starken Säuren vor.
 Beim Verdünnen mit Wasser laufen folgende Reaktionen ab:



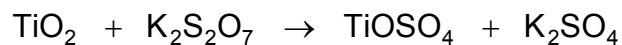
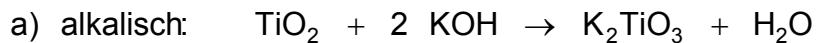
Titanylkation



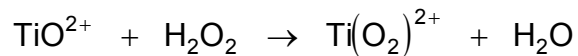
"Titansäure"

Frisch gefällte Titansäure ist in Laugen und Säuren löslich. Unter der Lösung "altert" sie und wird dann schwer löslich ($\rightarrow TiO_2$).

3) TiO_2 (vor allem geglüht) ist sehr schwer löslich in Säuren und Laugen.
 Schmelzaufschluß:



4) Nachweis mit H_2O_2 :
 in schwach saurer Lösung



farblos gelborange

Entfärbung mit F^- unter Bildung von $[TiF_6]^{2-}$.