

Chemisches Praktikum: Energietechnik

## Komplex: Nachweisreaktionen für Anionen und Kationen

### 1 Aufgabenstellung

**Die qualitative Analyse hat die Aufgabe, auf die sicherste, genaueste und schnellste Art und Weise festzustellen, aus welchen Bestandteilen ein gegebener Stoff besteht.**

Unter Bestandteilen sind hier zunächst die Elemente als solche zu verstehen. Natürlich ist es für viele Problemstellungen wünschenswert und häufig auch leicht angebar, in welchem Zustand und in welcher Beziehung zueinander die anwesenden Elemente vorliegen. Beispielsweise ob in einer chemischen Verbindung Schwefel als Sulfat ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) bzw. Sulfid ( $\text{S}^{2-}$ ) oder Eisen in zweiwertiger oder dreiwertiger Form vorliegt. Da die anorganischen Substanzen vorwiegend in Ionenform vorliegen, werden sie prinzipiell auch als solche nachgewiesen.

Im Verlauf der Ausbildung erhält der Praktikant zum überwiegenden Teil "synthetische" Analysenmischungen, die aus einer beliebig zu variierenden Anzahl chemisch verschiedenartiger Substanzen bestehen können. Demgegenüber enthalten die im Rahmen technischer Problemstellungen zu analysierenden Materialien, wie z.B. Legierungen, Schlacken, natürliche Minerale bzw. Gesteine, aber auch Wässer naturgemäß nur eine begrenzte Anzahl von Elementen.

Im zu bearbeitenden Versuchskomplex beschränkt sich die chemische Charakterisierung auf die Identifizierung einiger weniger, relativ leicht zu bestimmender Ionen, die bei einer Reihe technischer und ökologischer Fragestellungen eine wichtige Rolle spielen.

Folgende Kationen und Anionen sollen analytisch nachgewiesen werden:

Kationen		Anionen	
Kupfer	$\text{Cu}^{2+}$	Chlorid	$\text{Cl}^-$
Nickel	$\text{Ni}^{2+}$	Bromid	$\text{Br}^-$
Eisen	$\text{Fe}^{3+}$	Iodid	$\text{I}^-$
Calcium	$\text{Ca}^{2+}$	Sulfat	$\text{SO}_4^{2-}$
Natrium	$\text{Na}^+$	Nitrat	$\text{NO}_3^-$
Kalium	$\text{K}^+$	Phosphat	$\text{PO}_4^{3-}$
Ammonium	$\text{NH}_4^+$	Carbonat	$\text{CO}_3^{2-}$
		Acetat	$\text{CH}_3\text{COO}^-$

**1a) Erprobung der unter 3 und 4 angegebenen Nachweisreaktionen für die oben aufgeführten Kationen und Anionen an Hand der jeweiligen Salze**

**1b) Kationen- und Anionenanalyse (Punkt 5)**

### 2 Theoretische Grundlagen

Zum Nachweis von Ionen in einer zu analysierenden Substanz werden im allgemeinen solche Reaktionen genutzt, die für das zu prüfende Ion **spezifisch** sind. Als spezifische Reaktionen bzw. Reagenzien werden diejenigen bezeichnet, die für eine Ionenart unter bestimmten festgelegten Versuchsbedingungen eindeutig sind. Reaktionen und Reagenzien, mit denen sich nur eine gewisse Auswahl treffen lässt, nennt man **selektiv**.

Zum Nachweis von Ionen mit anorganischen Reagenzien dienen überwiegend **Fällungsreaktionen**. Die ausgefällten Verbindungen (Niederschläge) sind durch kleine Löslichkeitsprodukte gekennzeichnet.

Die Löslichkeit von Verbindungen kann durch gleichionige Zusätze, pH-Wertänderungen, überlagerte Komplexgleichgewichte oder Änderung der Temperatur beeinflusst werden. Für analytische Nachweisreaktionen werden insbesondere solche Niederschläge bevorzugt, die durch Farbigkeit und Kristallform leicht identifiziert werden können.

Bei anderen Ionenarten ist man auf Farbreaktionen (z.B.  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ), Gasentwicklung (z.B.  $\text{CO}_3^{2-}$ ), Geruchsidentifizierung (z.B.  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) oder auch optische Methoden (Spektralanalyse bei Alkali- und Erdalkalimetallen) angewiesen.

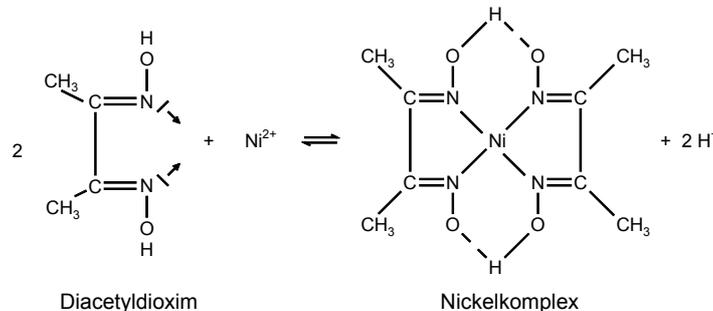
Mitunter ist der Zusatz von Säuren oder Basen notwendig, da für den eindeutigen Verlauf der analytischen Reaktion ein bestimmter pH-Wert erforderlich ist.

### 3 Kationennachweise - Hinweise zur Versuchsdurchführung

#### 3.1 Nickelnachweis

Der organische Komplexbildner Diacetyldioxim (auch: Dimethylglyoxim) bildet mit  $\text{Ni}^{2+}$  in neutraler und ammoniakalischer Lösung einen roten, voluminösen, schwerlöslichen Komplex. Aus sauren Lösungen fällt der Niederschlag erst beim Neutralisieren mit Ammoniak aus.

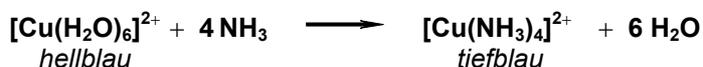
**Beachte:** Konzentrierte Nickel(II)-Salzlösungen bilden mit  $\text{NH}_3$  den blauviolettten Hexamminnickel(II)-Komplex  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ . Beachte den Unterschied zum tiefblauen Tetraamminkupfer(II)-Komplex (s. Cu-Nachweis 3.2).



3 Tropfen Nickelnitratlösung (bzw. wässrige Lösung der Analysensubstanz; kurz: **wLA**) werden mit ca. 2 ml dest. Wasser verdünnt (2 ml entsprechen etwa einem Volumen von 2 cm Höhe in einem Halbmikro-Reagenzglas; **grob**: Daumenbreite!). Anschließend fügt man der  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung 3 Tropfen verdünnten Ammoniak zu und versetzt mit einigen Tropfen Diacetyldioximlösung. Es entsteht die rote Farbe des Nickeldiacetyldioxim-Komplexes

#### 3.2 Kupfernachweis

Kupfer(II)-Ionen liegen in wässriger Lösung stets als hellblauer Aquakomplex vor. Beim Versetzen mit verd. Ammoniak bildet sich schrittweise der tiefblaue Tetraamminkupfer(II)-Komplex.



Ca. 1 ml verd. Kupfersulfatlösung (bzw. **wLA**) wird mit einigen Tropfen verd. Ammoniak versetzt. Zunächst ausfallendes Kupfer(II)-hydroxid  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  geht im Überschuss von Ammoniak wieder in Lösung. Es entsteht die tiefblaue Farbe des Tetraammindiaquakupfer(II)-komplexes.

#### 3.3 Eisennachweis

Eisen(III)salzlösungen geben sowohl mit Thiocyanationen  $\text{SCN}^-$  (auch: Rhodanidionen) als auch mit Lösungen von Kaliumhexacyanoferrat(II)  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  ("gelbes Blutlaugensalz") charakteristische Farbreaktionen:





### b) Nachweis mittels Handspektroskop:

Untersucht man das ausgesandte Licht mit Hilfe eines **Spektralapparates** (z.B. ein **Handspektroskop**), so erkennt man eine Anzahl scharf begrenzter farbiger Linien (Linienspektrum), die für das jeweilige Element charakteristisch sind. Die Anregungsbedingungen sind bei den Elementen äußerst verschieden. Bei Alkali-, Erdalkali- und einigen anderen Elementen (z.B. In, Tl) genügt die Temperatur der Brennerflamme, bei den meisten Elementen benötigt man allerdings einen elektrischen Lichtbogen. Die **Flammenfärbung** der Bunsenbrennerflamme lässt somit bei den Alkali- und Erdalkalimetallen unter gewissen Bedingungen eine Aussage über deren Vorhandensein zu. Da jedoch die Farben der einzelnen Elemente sich gegenseitig überdecken können, ist die Anwendung eines Spektralapparates vorteilhafter.

#### Elementtypische Linien (Handspektroskop):

**Na** 589 nm (breite gelbe Linie)

**K** 762 nm (rote Linie), ~ 400 nm (schwache violette Linie)

**Ca** ~ 560 nm (breite grüne Linie), ~ 600 nm (breite rote Linie)

**Cu** ~ 570 nm (intensive grüne Linie; erscheint rechts vom Ca)

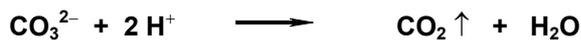
Auf einem kleinen Uhrgläschen werden die festen Proben (NaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub> bzw. Analysesubstanz) mit etwas verd. HCl angefeuchtet. Ein sauberes ausgeglühtes Magnesiastäbchen wird eingetaucht, in die heiße Zone der nichtleuchtenden Brennerflamme gebracht und die Flammenfärbung mit dem Handspektroskop beobachtet.

**ACHTUNG:** Nur wenn die Gelbfärbung längere Zeit (ca. 1 min) bestehen bleibt, sollten in der Analyse Na<sup>+</sup>-Ionen angegeben werden (Grund: zahlreiche Chemikalien sind durch Natriumverbindungen verunreinigt!).

## 4 Anionennachweise - Hinweise zur Versuchsdurchführung

### 4.1 Carbonatnachweis

Carbonate reagieren beim Übergießen mit Säure unter Entwicklung von Kohlendioxid (die Substanz schäumt auf). Letzteres kann mit Barytwasser (Bariumhydroxidlösung Ba(OH)<sub>2</sub>) nachgewiesen werden.



Zu einer Spatelspitze Natriumcarbonat (bzw. fester Analysesubstanz), die sich auf einem Uhrglas befindet, gibt man vorsichtig einige Tropfen verd. Salzsäure. Die stattfindende Zersetzungsreaktion ist am leichten Aufschäumen erkennbar. Deckt man sofort ein zweites Uhrglas als Deckel darüber, auf das unmittelbar vorher ein Tropfen Ba(OH)<sub>2</sub> gebracht wurde, so wird dieser Tropfen durch das sich bildende BaCO<sub>3</sub> getrübt.

**Achtung:** Haben Sie in Ihrer Analyse Carbonat gefunden, so ist im Weiteren unbedingt darauf zu achten, dass durch genügend starkes Ansäuern mit den entsprechenden verd. Säuren die gebildeten Carbonate zersetzt werden (Ansäuern bis keine CO<sub>2</sub>-Entwicklung mehr erfolgt!).

### 4.2 Halogenidnachweise

#### • Nachweis mit Silbernitrat

Chlorid-, Bromid- und Iodidionen bilden mit Silberionen einen schwerlöslichen käsigen Silberhalogenidniederschlag, der in Salpetersäure unlöslich ist.



Silberchlorid (AgCl): weiß-käsigt, löst sich in verd. Ammoniak unter Komplexbildung, durch Säuren wird der Komplex wieder zerstört.



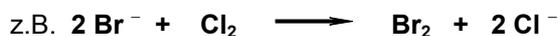
Silberbromid (AgBr): blassgelb, löst sich mäßig in konz. Ammoniak analog der vorhergehenden Gleichung. Mit Thiosulfationen ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ) bildet es ebenfalls einen löslichen Komplex  $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$  (Fixiervorgang in der Silberhalogenid-Fotografie!).

Silberiodid (AgI): intensiv gelb, unlöslich in konz.  $\text{NH}_3$

Jeweils 3 Tropfen KCl-, KBr- oder KI-Lösung (bzw. **wLA**) werden in einem Reagenzglas mit etwa 1 ml dest. Wasser verdünnt, mit verd. Salpetersäure angesäuert (3-4 Tropfen; gut durchschütteln!) und mit einigen Tropfen Silbernitratlösung versetzt. Durch Zugabe von verd. Ammoniak wird der AgCl-Niederschlag durch Komplexbildung wieder gelöst (**kräftiges Schütteln!**). Nochmaliges Ansäuern führt zur Zerstörung des Komplexes und AgCl fällt wieder aus. Untersuchen Sie auch die Löslichkeit der anderen Silberhalogenide in konz.  $\text{NH}_3$ !

#### • Nachweis von Bromid und Iodid mit Chlorwasser

Chlorwasser, das im wesentlichen in  $\text{H}_2\text{O}$  physikalisch gelöstes Chlor ( $\text{Cl}_2$ ) enthält, vermag auf Grund des im Vergleich zum Brom und Iod positiveren Redoxpotentials des  $\text{Cl}_2$  Bromid ( $\text{Br}^-$ ) und Iodid ( $\text{I}^-$ ) zum Element zu oxidieren:



Beide Elemente lösen sich mit unterschiedlicher Farbe in Chloroform  $\text{CHCl}_3$  (Iod violett, Brom rotbraun), wobei zuerst die violette Farbe des Iods und nach deren Verschwinden die braune des Broms auftritt. **Dieser Versuch ist im Abzug durchzuführen! Chloroform nicht einatmen!**

In einem großen Reagenzglas werden gemeinsam 3 Tropfen KBr- und 3 Tropfen KI-Lösung (bzw. **wLA**) mit ca. 2 ml dest. Wasser verdünnt und mit 3 Tropfen verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Anschließend fügt man etwa 1 ml Chloroform zu. Nach Zugabe einiger Tropfen Chlorwasser wird das Reagenzglas mit einem Gummistopfen verschlossen und **kräftig durchgeschüttelt**. **Achtung, Überdruck: Stopfen vorsichtig lösen!**

Die Chloroformschicht färbt sich durch das entstehende Iod violett. Bei weiterem Zutropfen von Chlorwasser und kräftigem Schütteln verschwindet die violette Farbe des Iods (Oxidation des Iods zur Iodsäure  $\text{HIO}_3$ ; s. nachfolgende Gleichung) und die rotbraune Farbe des Broms erscheint.

**Die gesamte Mischung wird anschließend sofort in den gekennzeichneten Sonderbehälter entsorgt!**



### 4.3 Sulfatnachweis

Bariumionen bilden in salzsaurer Lösung mit Sulfationen einen schwerlöslichen weißen, feinkristallinen Niederschlag aus Bariumsulfat.



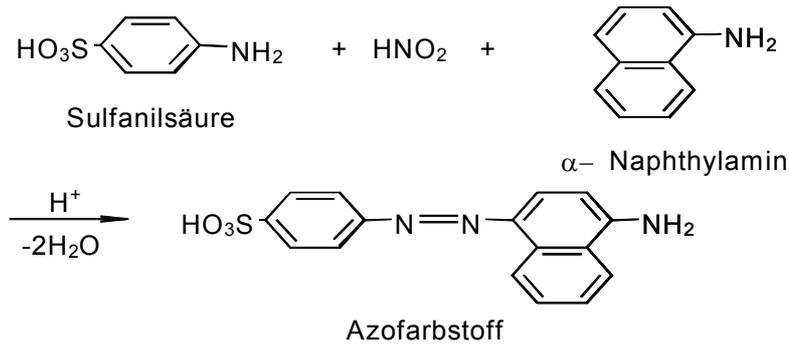
3 Tropfen Natriumsulfatlösung (bzw. **wLA**) verdünnt man mit ca. 2 ml dest. Wasser, säuert mit verd. Salzsäure (**intensiv schütteln!**) an und versetzt anschließend mit einigen Tropfen Bariumchloridlösung  $\text{BaCl}_2$ . Es entsteht ein weißer feinkristalliner Niederschlag von  $\text{BaSO}_4$ . Vergleichen Sie diesen Niederschlag mit der AgCl-Fällung!

### 4.4 Nitratnachweis

#### • Nachweis mit Lunges Reagenz

Lunges Reagenz ist ein Nachweismittel für *Nitrit* ( $\text{NO}_2^-$ ). Reduziert man eingesetztes Nitrat zum Nitrit (mit Zn-Staub/Säure), so kann dieses Reagenz auch sehr spezifisch für den Nachweis von  $\text{NO}_3^-$  eingesetzt werden.

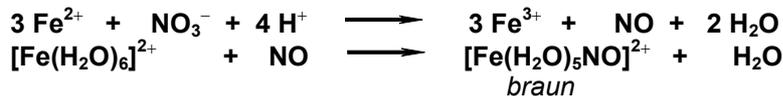
Die salpetrige Säure (Nitritionen) reagiert bei dieser Nachweisreaktion mit einem aromatischen Amin (Sulfanilsäure) unter Bildung eines Diazoniumsalzes, das sich in saurer Lösung mit einem weiteren Amin ( $\alpha$ -Naphthylamin) zu einem intensiv farbigen Azofarbstoff umsetzen kann (**Kupplung**).



Auf zwei übereinandergelegte Rundfilter werden nacheinander folgende Chemikalien aufgebracht: 1 Spatelspitze Zn-Staub, 3 Tropfen Kaliumnitratlösung (bzw. **wLA**), 2 Tropfen Sulfanilsäure und 2 Tropfen  $\alpha$ -Naphthylamin. Eine **augenblicklich** auftretende Rotfärbung (Azofarbstoff) zeigt Nitrat an.

#### • Ringprobe

Nitrationen reagieren mit Eisen(II)-ionen bei Anwesenheit von konzentrierter Schwefelsäure (Unterschichtung!) zu Nitrosyleisen(II)-sulfat (brauner Ring).



Zu etwa 2 ml gesättigter Eisen(II)-sulfatlösung, die zuvor mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure angesäuert wurde, fügt man 3 - 4 Tropfen Kaliumnitratlösung (bzw. **wLA**) zu. Diese Mischung wird vorsichtig mit ca. 1 ml konz. Schwefelsäure unterschichtet, indem man diese aus einer Pipette an der Wand des leicht schräg gehaltenen Reagenzglas herunterlaufen lässt. An der Berührungszone wässrige Schicht/konz. Schwefelsäure bildet sich ein braunvioletter Ring, der auf die Anwesenheit von Nitrat hindeutet.

Nach Beendigung des Versuchs ist das Reagenzglas mit der konz. Schwefelsäure vorsichtig zu reinigen, indem man den Inhalt langsam in eine größere Wassermenge gießt.

**ACHTUNG:** Bei Anwesenheit von Iodid oder Bromid in der Probe entsteht u.U. auch ein brauner Ring, da die konz. Schwefelsäure Iodid zu Iod und Bromid zu Brom oxidiert!

**Der Nachweis mit Lunges Reagenz ist daher in jedem Falle entscheidend!**

#### 4.5 Phosphatnachweis

Ammoniummolybdatlösung fällt aus einer phosphathaltigen salpetersauren Probelösung das gelbe Ammoniumsalz der Dodecamolybdato-phosphorsäure  $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ , einer sogenannten Heteropoly-säure. Auf 12 Atome Mo entfällt nur 1 Atom P (deshalb Überschuss an Reagenzlösung verwenden!).



Zu einigen Tropfen der mit verdünnter Salpetersäure angesäuerten Phosphatlösung (bzw. **wLA**) gibt man 1 ml Ammoniummolybdatlösung und anschließend konz. Salpetersäure. Allmählich fällt ein feinkristalliner **charakteristischer gelber Niederschlag** aus, unter Umständen erst nach leichtem Erwärmen. **Eine lediglich gelbe Lösung stellt noch keinen Nachweis dar.**

#### 4.6 Acetatnachweis

Beim Verreiben eines Acetats (Salz der Essigsäure) mit Kaliumhydrogensulfat  $\text{KHSO}_4$  entsteht freie Essigsäure, die am typisch stechenden Geruch erkennbar ist.



Eine Spatelspitze Natriumacetat (bzw. feste Analysesubstanz) wird mit etwa der vierfachen Menge an Kaliumhydrogensulfat in einem Mörser intensiv miteinander verrieben. Es tritt der typisch säuerliche Geruch nach Essigsäure auf.

**ACHTUNG:** Beim Verreiben fester Chloride mit  $\text{KHSO}_4$  kann  $\text{HCl}$ -Gas freigesetzt werden, welches im Gegensatz zu Essigsäure scharf-stechend riecht. Vergleichen Sie den unterschiedlichen Geruch von gasförmiger  $\text{HCl}$  und Essigsäure, indem Sie parallel festes Natriumchlorid mit  $\text{KHSO}_4$  verreiben.

## 5 Anionen- und Kationenanalyse

### Herstellung der wässrigen Lösung der Analysesubstanz (wLA):

**1 Spatelspitze der festen Substanz in 1 sauberes Reagenzglas geben, bis 2cm unter dem Rand mit dest. Wasser auffüllen und durch Schütteln möglichst rückstandsfrei lösen. Diese Lösung wird als Vorrat für die Nachweise verwendet.**

#### 5.1 Analyse der Anionen

- Der Nachweis der *Halogenide*, des *Sulfats*, *Nitrats* und *Phosphats* erfolgt entsprechend den beschriebenen Reaktionen 4.2- 4.5 aus der wLA
- *Carbonat* und *Acetat* werden nach 4.1 bzw. 4.6 aus der *festen Analysenprobe* nachgewiesen.

#### 5.2 Nachweis der Kationen

Der Kationennachweis erfolgt aus einer wässrigen Lösung der Analysesubstanz (wLA) gemäß 3.1 – 3.5 bzw. aus der festen Analysesubstanz gemäß Nachweis 3.6!

## 6 Kontrollfragen

- 6.1** Erläutern Sie den theoretischen Hintergrund für das Zustandekommen der Linienspektren der Atome! (Antwort in zwei Sätzen möglich!)
- 6.2** Erklären Sie, warum beim Nachweis der Halogenide  $\text{Br}^-$  und  $\text{I}^-$  mit Chlorwasser (siehe 4.2) zuerst Iod entsteht?
- 6.3** Wieviel kg Branntkalk können aus 500 g Kalkstein (Calciumcarbonat-Gehalt entspricht 81.5%) gewonnen werden?
- 6.4** Berechnen Sie den Massenanteil des Metalls im Ammoniummolybdat-Tetrahydrat (Formel:  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) in Prozent!
- 6.5** Welche Molarität und Äquivalentkonzentration (Normalität) besitzt eine Kaliumsulfatlösung, die in 35 ml Lösung 7 g Kaliumsulfat enthält?
- 6.6** Gesucht wird die chemische Formel für eine Verbindung folgender Zusammensetzung: Ca 18.29%, Cl 32.37%,  $\text{H}_2\text{O}$  49.34% .
- 6.7** Begründen Sie den Verlauf der Reaktion im Anionennachweis 4.6 über die pKs-Werte!

## 7 Arbeitsschutz im chemischen Praktikum

Für die in diesem Versuchskomplex durchzuführenden Laborarbeiten, insbesondere den **Umgang mit Gefahrstoffen**, gelten die folgenden, in der Arbeitsschutzunterweisung erläuterten, *Betriebsanweisungen (BA) nach §20 Gefahrstoffverordnung*:

1. Arbeitsplatzbezogene BA (Allgemeine Laborordnung des Praktikumlabor)
2. Stoffbezogene BA für die laut Praktikumsvorschrift verwendeten Stoffe und Zubereitungen

**Die Betriebsanweisungen sind Bestandteil der Versuchsvorschrift und hängen im Labor aus!**

**Erste Hilfe** bei Unfällen wird durch das Lehrpersonal organisiert.

**Ersthelfer:** Frau Dipl.-Chem. U. Greif

### Literatur:

- G.Jander, E.Blasius; Einführung in das anorganisch-chemische Praktikum, S.Hirzel Verlag, Stuttgart 1995.
- H.-G. Henning, W. Jugelt, G. Sauer; Praktische Chemie, Verlag Harri Deutsch, Thun und Frankfurt am Main, 1991.
- D.Flottmann, D.Forst, H.Roßwag; Chemie für Ingenieure, Springer Verlag 2003.
- R.Pfestorf, H.Kadner; Chemie – ein Lehrbuch für Fachhochschulen, Verlag Harri Deutsch, Thun und Frankfurt am Main 2000.