

A solid green vertical rectangular bar.

Ionen-Lotto

Nachweisreaktionen für Kationen und Anionen

Gergely Rozsa • Stefan Lebernegg

Was Du bereits wissen solltest...

Um qualitative Analyse betreiben zu können, ist es von Vorteil sich in allgemeinen Konzepten, Regeln und Gesetzen der Anorganischen Chemie auszukennen. Hierzu zählen insbesondere folgende Themen:

- Säure-Base-Reaktionen – Theorie nach Brønsted
- Redoxreaktionen – Elektrochemie – Redoxpotentiale
- Fällungsreaktionen allgemein – Gravimetrie – Komplexometrie

Letztere sind spezifisch für quantitative Analysemethoden. Gravimetrisch wird die unbekannte Masse einer Probe-substanz bestimmt, in dem sie mit Hilfe eines Fällungsmittels als Feststoff isoliert und anschließend gewogen wird. Die Komplexometrie ist der Titration von Säuren und Basen in Gegenwart eines pH-abhängigen Farbindikators ähnlich, der Unterschied besteht darin, dass der bei der Titration der Probenlösung mit einem bekannten Titer entstehende Komplex meist selbst die Farbänderung verursacht. Damit sind neben den oben aufgezählten Punkten auch Kenntnisse in Koordinationschemie zu begrüßen, eine Vertiefung in diesem Gebiet der Chemie ist allerdings nicht notwendig.

Was erwartet uns? Wie gehen wir vor?

In den folgenden Kapiteln werden wir uns einleitend theoretisch mit den Reaktionen, die für die Anwesenheit verschiedener Elemente in einer unbekannten Probe als Nachweise gelten, zunächst auf Anionen bezogen beschäftigen und danach diese für die Kationen näher beleuchten. Dabei werden letztere grob in die Lösliche Gruppe der Alkalimetalle, Ammoniumcarbonat-Gruppe der Erdalkalimetalle, Ammoniumsulfid-Urotropin-Gruppe und Schwefelwasserstoff-Gruppe unterteilt. Die Elemente der H₂S-Gruppe werden aufgrund ihrer Toxizität (Blei, Arsen, Quecksilber) in diesem Skript mit Ausnahme von Kupfer ausschließlich konzeptionell, aber nicht experimentell behandelt. Auf die Einführungen folgen dann jeweils entsprechende Versuche. Nach den Einzelanalysen werden wir zum Abschluss die Trennungsmöglichkeit eines Kationengemischs diskutieren, um final ein unbekanntes Gemisch untersuchen zu können.

Neben den vorgestellten Reaktionen und Experimenten gibt es zahlreiche andere Möglichkeiten, die in einem Standardwerk der analytischen Chemie, im umgangssprachlich als „Roten Jander-Blasius“ bezeichneten Lehrbuch, besprochen werden. Wer also seinen Kenntnisstand erweitern möchte, findet in hier erschöpfende Information. An diese Literatur ist auch dieses Skript angelehnt.

J. Strähle, E. Schweda, *Jander-Blasius – Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie*, S. Hirzel Verlag Stuttgart, 16. Auflage, **2006**, ISBN-10: 3-7776-1388-6, ISBN-13: 978-3-7776-1388-8.

Viel Spaß und Erfolg bei der qualitativen Analyse!

Einführung

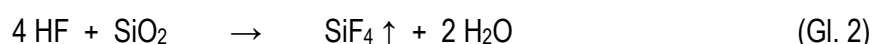
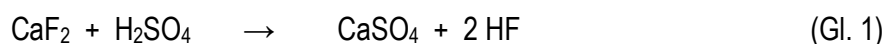
In der Chemie sind präparatives Arbeiten, also die Synthese von Verbindungen, und Analytik, die Untersuchung einer unbekannten Probe auf ihre chemische Zusammensetzung und Struktur hin, eng miteinander verknüpft. Gerade in der pharmazeutischen Anwendung ist es unerlässlich die Produkte und Erzeugnisse auf ihre Reinheit zu überprüfen. Hierfür stehen verschiedene, zum Teil hochtechnologische Verfahren zur Verfügung, wie beispielsweise die Kernresonanzspektroskopie (kurz: NMR von engl.: *nuclear magnetic resonance*), die Massenspektrometrie (kurz: MS) oder die Beugung von Röntgenstrahlen an Mikrokristallen und Einkristallen (Röntgendiffraktometrie) zur Verfügung. Die Analyse von einfachen, anorganischen Salzen dagegen stellt sich etwas trivialer dar, zumal sie mit simplen Laborgeräten, wie Reagenzglas, Bunsenbrenner usw. bewerkstelligt werden kann. Ihre Anionen und Kationen können aus Lösungen über nass-chemische Methoden mittels Fällung, Farbe durch Komplexierung sowie Fluoreszenz, aber auch aus der unveränderten und ungelösten Probesubstanz, der sogenannten **Ursubstanz**, zuverlässig nachgewiesen werden.

Nachweis von Anionen

Zu den üblichen Vertretern in anorganischen Salzen gehören die Halogenide Fluorid F^- , Chlorid Cl^- , Bromid Br^- und Iodid I^- . Darüber hinaus die Anionen von Sauerstoffsäuren Nitrat NO_3^- , Carbonat CO_3^{2-} , Phosphat PO_4^{3-} sowie Sulfat SO_4^{2-} , die wir uns im Folgenden sowohl in Theorie als auch experimentell näher anschauen werden.

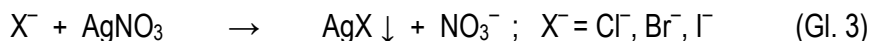
Nachweis der Halogenide F^- , Cl^- , Br^- und I^-

Für das Ion Fluorid stehen zwei Möglichkeiten, die **Kriechprobe** und **Ätzprobe**, zur Verfügung. Bei letzterem wird die Eigenschaft von Fluorwasserstoff HF Glas zu ätzen genutzt. Hierfür wird eine fluoridhaltige Probesubstanz mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt und erwärmt. Der dabei entstehende Fluorwasserstoff-Dampf wird auf eine Oberfläche von Quarzglas geleitet, das schließlich Merkmale einer Ätzung aufweist. Die zugrunde liegenden Reaktionsgleichungen sehen wie folgt aus:

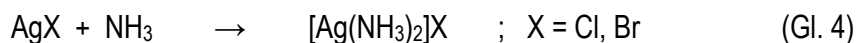


Erhitzt man die fluoridhaltige Probe mit konzentrierter Schwefelsäure in einem trockenen Reagenzglas, so kann das Emporkriechen der HF-Dämpfe in öliger Form an der Glaswand beobachtet werden.

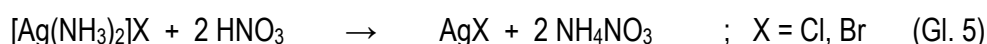
Chlorid-, Bromid- und Iodid bilden in Wasser gelöst mit Silbernitrat $AgNO_3$ einen Niederschlag. Für Cl^- ist dieser weiß, für Br^- leicht gelblich und für I^- intensiver gelb gefärbt.



Unterschiede zeigen die drei Halogenid-Anionen in ihrer Reaktion mit Ammoniak NH_3 . Während das Silberchlorid sich bei Zugabe einer verdünnten Ammoniak-Lösung bereits in Form von Diamminsilber(I)-chlorid wieder auflöst, ist dies im Fall von Bromid nur mit konzentrierter Ammoniak-Lösung möglich. Iodid reagiert nicht.



Die Ammin-Komplexe können durch Säuren wie Salpetersäure HNO_3 wieder zerstört werden, sodass eine erneute Trübung der Lösung durch Niederschlagsbildung zu sehen ist.



Zu beachten ist, dass auch Phosphate PO_4^{3-} und Hydrogenphosphate $H_2PO_4^-$ sowie HPO_4^{2-} mit Silbernitrat einen gelblichen Niederschlag ergeben und so zu einer Verwechslung mit I^- führen können.

Versuch 1 – Nachweis von Cl^- , Br^- und I^- mit Silbernitrat

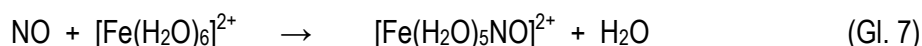
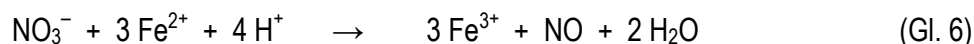
In ein Reagenzglas wird mit einem Spatel etwas Natriumchlorid $NaCl$, in ein zweites etwas Natriumbromid $NaBr$ und in ein drittes etwas Kaliumiodid KI gegeben. Die drei Reagenzgläser werden ungefähr zu einem Drittel ihrer Länge mit entionisiertem Wasser gefüllt, so dass sich die Salze lösen. Anschließend werden zu jedem Reagenzglas zunächst eine verdünnte Ammoniak-Lösung und danach eine konzentrierte Ammoniak-Lösung (25%) hinzugefügt. Zwischen jedem Zugabeschritt ist das Reagenzglas mit einem Stopfen zu verschließen und zu schütteln. Was beobachtest Du? Tropfe anschließend in jedes Reagenzglas etwas Salpetersäure. Was ist nun zu sehen?

Versuch 2 – Trennung eines Gemisches aus Halogenid-Ionen (Cl^- , Br^- , I^-)

In ein Reagenzglas werden jeweils eine Spatelmenge von den drei Salzen Natriumchlorid $NaCl$, Natriumbromid $NaBr$ und Kaliumiodid KI gegeben und in etwas entionisiertem Wasser gelöst. Danach fügt man wenige Tropfen verdünnte Salpetersäure hinzu. Schließlich wird die Salzlösung mit einigen Tropfen einer wässrigen Silbernitrat-Lösung versetzt. Was beobachtest Du? Nach dem sich der Niederschlag abgesetzt hat, werden wieder einige Tropfen einer verdünnten Ammoniak-Lösung hinzugefügt, das Reagenzglas mit einem Stopfen verschlossen und kräftig geschüttelt. Sobald sich der Niederschlag erneut abgesetzt hat (evtl. Zentrifuge verwenden!), wird die überstehende Lösung in ein weiteres Reagenzglas dekantiert und diese mit Salpetersäure versetzt. Der feste Rückstand im ersten Reagenzglas wird nun mit konzentrierter Ammoniak-Lösung überschichtet, das Reagenzglas mit dem Stopfen verschlossen und wieder geschüttelt. Sobald sich der Niederschlag wieder am Boden gesammelt hat, wird die überstehende Lösung ein zweites Mal vorsichtig in ein drittes Reagenzglas dekantiert und mit HNO_3 angesäuert. Notiere Deine Beobachtungen zu den einzelnen Schritten.

Nachweis von Nitrat NO_3^-

Für die Überprüfung einer unbekannten Probe auf Nitratgehalt gibt es einerseits die sogenannte **Ringprobe**. Mit ihrer Hilfe wird nach vorangegangener Reduktion von NO_3^- über Nitrit NO_2^- zu Stickstoffmonoxid NO unter schwefelsauren Bedingungen mit Eisen(II)-Ionen aus FeSO_4 ein brauner Komplex als Beleg von NO_3^- erzeugt. Dabei wird ein Teil der Fe^{2+} -Kationen zu Fe^{3+} oxidiert.



Auf eine andere Weise kann Nitrat mit elementarem Zink zunächst in Nitrit reduziert werden und schließlich in essigsaurer Umgebung mit Sulfanilsäure und α -Naphthylamin, die auch als **Lunges Reagenzien** bezeichnet werden, als tieferer **Azofarbstoff** nachgewiesen werden. In [Abbildung 1](#) ist der Mechanismus dieser Reaktion veranschaulicht.

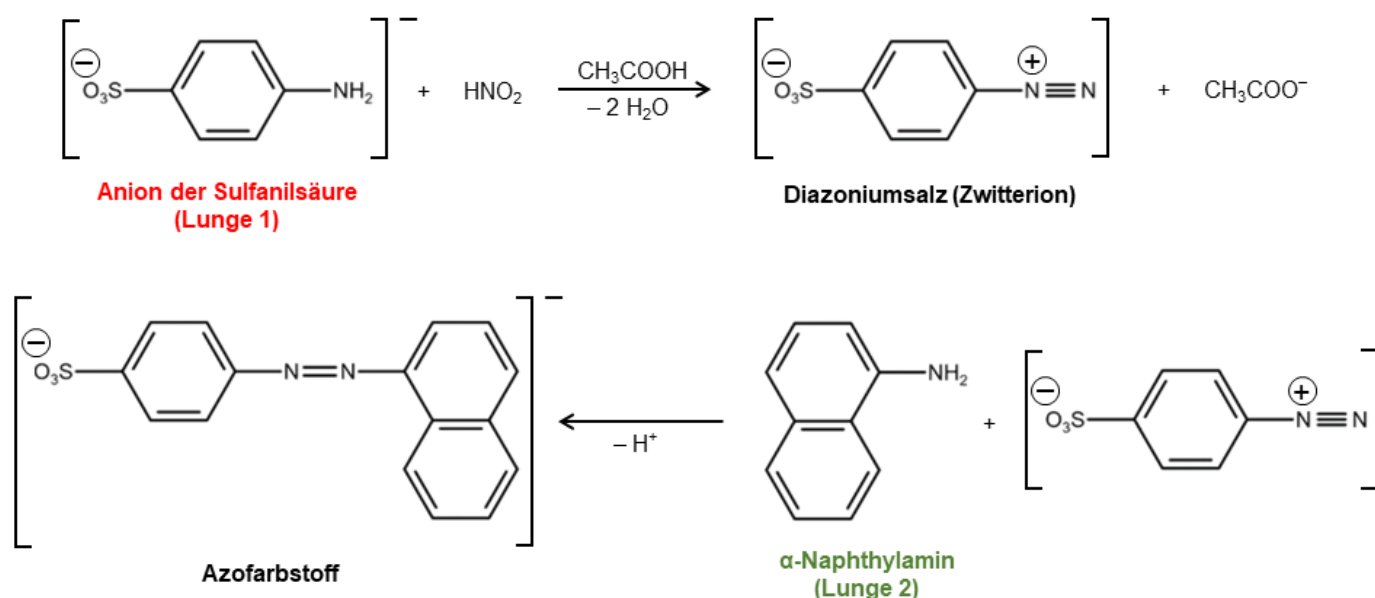


Abbildung 1: Reaktionsmechanismus der Nachweisreaktion für Nitrat NO_3^- und Nitrit NO_2^- mit Lunges Reagenzien.

Versuch 3 – Nachweis von Nitrat NO_3^- als „Brauner Ring“

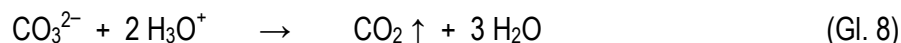
3 Tropfen der Probelösung werden in einem Reagenzglas mit 3 Tropfen einer kalt gesättigten, mit 2,5 molarem H_2SO_4 angesäuerten Eisen(II)-sulfat-Lösung (FeSO_4) versetzt und dieses Gemisch anschließend mit konzentrierter Schwefelsäure vorsichtig durch eine Pasteurpipette unterschichtet, indem man sie an der inneren Glaswand des schräg gehaltenen Reagenzglases herunterfließen lässt. An der Grenze zwischen konzentriertem H_2SO_4 und der Eisen(II)-Lösung wird eine braune, ringförmige Färbung sichtbar.

Versuch 4 – Nachweis von Nitrat NO_3^- durch Luges Reagenzien

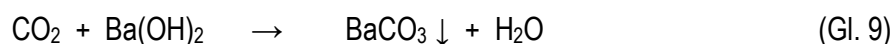
Eine Spatelspitze der Ursubstanz wird mit einer Spatelspitze Zink-Pulver auf einer Tüpfelplatte vermengt und mit wenigen Tropfen Essigsäure versetzt. Anschließend werden zunächst wenige Tropfen einer wässrigen Lösung der Sulfanilsäure (Lunge 1) und danach wenige Tropfen von α -Naphthylamin (Lunge 2) hinzugefügt. Die Bildung des tiefroten Azofarbstoffes ist ein Beleg für Nitrat. (**VORSICHT: α -Naphthylamin ist krebserregend!**)

Nachweis von Carbonat CO_3^{2-}

Zur Entkalkung von Haushaltsgeräten wie Wasserkocher, Kaffee-, Spül- oder Waschmaschine werden meist schwache Säuren wie Essigsäure oder Zitronensäure verwendet, um das schwerlösliche CaCO_3 in lösliche Salze zu überführen. Auf demselben Prinzip beruht auch der Nachweis von Carbonat-Anionen CO_3^{2-} . Es genügt einige Tropfen verdünnter Salzsäure zur Ursubstanz hinzuzufügen, und eine heftige Gasentwicklung unter Schaumbildung setzt ein.



Dass es sich beim emporströmenden Gas um CO_2 handelt, zeigt die Reaktion mit Bariumhydroxid. Eine wässrige Lösung aus $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (Barytwasser) weist bei stetiger Einleitung von Kohlenstoffdioxid eine zunehmende Trübung auf, die auf die Abscheidung von festem Bariumcarbonat BaCO_3 als Niederschlag zurückzuführen ist.



Ein hierzu „denkbarer“, einfacher Versuchsaufbau für die Nachweisreaktion von Carbonat ist in [Abbildung 2](#) wiedergegeben.

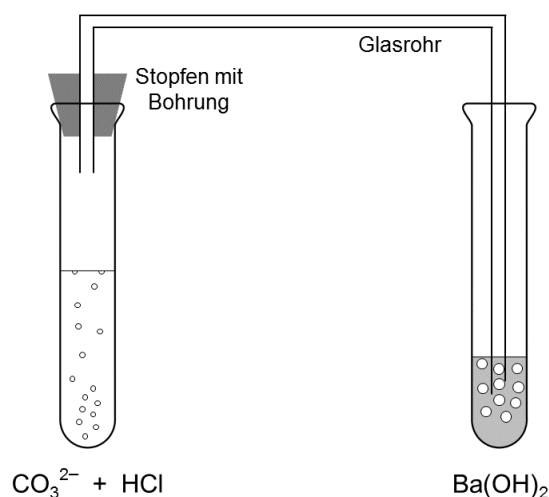


Abbildung 2: Versuchsaufbau zum Nachweis von Carbonat CO_3^{2-} und Hydrogencarbonat HCO_3^- . Durch Einleiten des entstehenden CO_2 in Barytwasser (wässrige Bariumhydroxid-Lösung) kommt es zur Niederschlagsbildung, die sich an der Trübung der Lösung zeigt.

Versuch 5 – Nachweis von Carbonat CO_3^{2-}

Als Vorbereitung wird ein gebogenes Glasrohr in einen durchbohrten Gummistopfen gesteckt, das fest sitzen sollte. Danach wird in ein Reagenzglas eine kleine Menge von Natriumcarbonat gegeben. In einem zweiten Reagenzglas wird Bariumhydroxid in entionisiertem(!) Wasser gelöst. Na_2CO_3 wird mit wenigen Tropfen verdünnter Salzsäure versetzt und das Reagenzglas mit dem durchbohrten Gummistopfen so rasch wie möglich luftdicht verschlossen. Das offene Ende des Glasrohres wird dabei in die Bariumhydroxid-Lösung eingetaucht, siehe *Abbildung 2*.

Nachweis von Phosphat PO_4^{3-}

Obwohl Phosphat wie Iodid in saurer Lösung mit Silbernitrat einen gelben Niederschlag ergibt, bildet alleine Phosphat, oder Hydrogenphosphat, auch mit Molybdat MoO_4^{2-} einen gelben Feststoff.



Als Reagenz wird Ammoniumheptamolybdat $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ eingesetzt. Das daraus entstehende Produkt Ammoniummolybdophosphat ist das Salz der entsprechenden Heteropolysäure.

Versuch 6 – Nachweis von Phosphat PO_4^{3-}

In einem Reagenzglas wird wenig (eine Spatelspitze) Natriummonophosphat, in einem zweiten Reagenzglas eine Spatelspitze von Ammoniummolybdat in etwa 2 mL destilliertem Wasser gelöst. Ins erste Reagenzglas (Na_3PO_4) wird wenig verdünnte Salpetersäure getropft. Die beiden Lösungen werden schließlich miteinander vereinigt. Der Versuch wird wiederholt und statt Ammoniummolybdat Silbernitrat zur Phosphat-Lösung gegeben.

Nachweis von Sulfat SO_4^{2-}

Neben Carbonaten stellen Sulfate als schwerlösliche Salze die als „Härte“ bezeichneten Zusatzkomponenten in Wasser dar. Diese Eigenschaft von SO_4^{2-} wird auch zum Nachweis dieser Anionen benutzt. So können sie aus einer Lösung mit Erdalkalimetall-Kationen wie beispielsweise Ba^{2+} wieder gefällt werden.



Zu beachten ist, dass auch Carbonate mit Erdalkalimetallionen Niederschläge hervorrufen, die sich im Säuren jedoch wieder auflösen. Daher ist es sinnvoll die Probelösung zunächst mit etwas HCl anzusäuern.

Versuch 7 – Nachweis von Sulfat SO_4^{2-}

In einem Reagenzglas wird wenig (eine Spatelspitze) Natriumsulfat, in einem zweiten Reagenzglas eine Spatelspitze von Bariumhydroxid in etwa 2 mL destilliertem Wasser gelöst. Die Na_2SO_4 -Lösung wird mit wenigen Tropfen verdünnter Salzsäure angesäuert und die beiden Lösungen werden schließlich miteinander vereinigt.

Nachweis von Kationen

Im Gegensatz zu Anionen lassen sich Kationen bezüglich der Löslichkeit ihrer Chloride, Sulfide, Hydroxide und Carbonate in Gruppen einteilen. Wir beginnen mit Einzelnachweisen von Ionen der Löslichen Gruppe der Alkalimetalle einschließlich Ammonium-Ion NH_4^+ und setzen dann fort mit der Ammoniumcarbonat-Gruppe der Erdalkalimetall-Kationen, der Urotropin-Gruppe und gelangen so schließlich zur Schwefelwasserstoff-Gruppe. Die Auftrennung eines Gemisches von Kationen aus einer dieser Gruppen behandeln wir im letzten Kapitel. Doch zunächst besprechen wir jeweils eine Auswahl charakteristischer Einzelnachweise bestimmter Kationen.

Lösliche Gruppe (Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , NH_4^+)

Die Lösliche Gruppe besteht im Wesentlichen aus den Alkalimetall-Ionen, dem Magnesium-Kation Mg^{2+} und dem Ammonium-Ion, wobei wir uns in diesem Skript auf Li^+ , Na^+ , K^+ und NH_4^+ beschränken werden. Um zu prüfen, ob in einer unbekannten Probe Alkalimetall-Ionen vorkommen, zählt die **Spektralanalyse** zu den meist gewählten **Vorproben**. Dabei wird mit einem in verdünnte Salzsäure getauchten Magnesiastäbchen, das vorher gründlich an der Spitze des inneren Kegels der Bunsenbrenner-Flamme ausgeglüht worden ist, um Verunreinigungen und Anlagerungen als Störfaktoren auszuschließen, eine kleine Menge der Ursubstanz in die Bunsenflamme gehalten und eine auftretende Färbung beobachtet. Diese ist spezifisch für einzelne Kationen, denn durch thermische Anregung werden Valenzelektronen in einen höheren energetischen Zustand angehoben, wobei sie die erhaltene Energie bei Rückkehr in den energetischen Grundzustand in Form von Licht abgeben. Lithium, beispielsweise, erzeugt eine „karminrote“, Natrium eine intensive gelbe und Kalium eine violette Farbe. Der vergleichsweise einfache Aufbau zur Flammenfärbung ist aus [Abbildung 3](#) zu entnehmen. Es ist empfehlenswert den Raum / Abzug für die Spektralanalyse vorher abzudunkeln, um Reflexionen und damit störende Einflüsse von äußeren Lichtquellen zu minimieren.

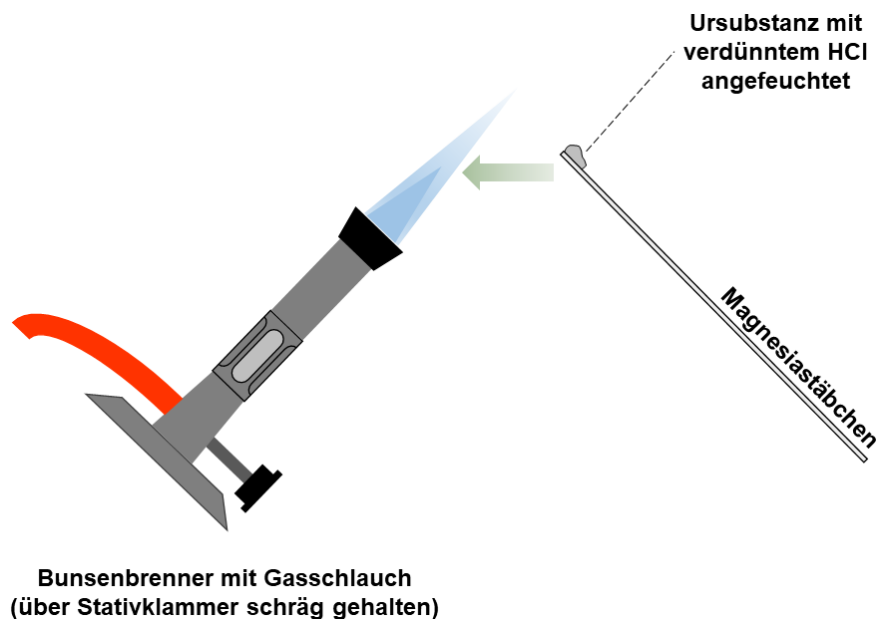


Abbildung 3: Versuchsaufbau zur Flammenfärbung. Der Bunsenbrenner wird über eine Stativklammer in Schräglage gebracht, damit herabfallende Probensubstanz keine Dauerfärbung der Flamme verursachen und damit weitere Vorproben stören kann.

Betrachtet man nun die Flamme des Bunsenbrenners zusätzlich durch ein **Spektroskop**, so werden Linien einzelner Farben sichtbar, die durch die Metalle ausgestrahlt werden, sogenannte **Emissionslinien**. Lithium, Natrium und Kalium können Linien und damit Wellenlängen emittierten Lichts zugeordnet werden, die spezifisch für das jeweilige Metall sind. In *Tabelle 1* sind für Li, Na und K die entsprechenden Wellenlängen mit der Einheit Nanometer (nm) der Emissionslinien zusammengefasst.

Tabelle 1: Wellenlängen der Emissionslinien für Lithium, Natrium und Kalium mit entsprechenden Farben.

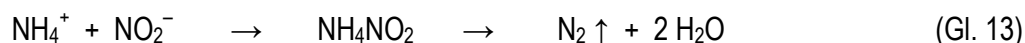
Metall	Wellenlängen der Emissionslinien in [nm]
Lithium (Li)	670,8 (rot), 610,3 (gelb-orange)
Natrium (Na)	589,3 (Doppellinie, gelb)
Kalium (K)	786,2 (rot), 404,4 (violett)

Wie können aber Valenzelektronen überhaupt angeregt werden, wenn Kationen, also Li^+ , Na^+ und K^+ , untersucht werden sollen? Diese Kationen besitzen doch keine mehr. In der Tat können auch Ionen durch Anregung kernnaher Elektronen Emissionslinien verursachen, viel ausschlaggebender ist jedoch, dass die Bindungsspaltung in einer ionischen Verbindung A^+B^- wie Natriumchlorid Na^+Cl^- bei Zufuhr der Bindungsdissoziationsenergie durch die Bunsenbrennerflamme **homolytisch** erfolgt. Folglich gilt:



Sobald die Spektralanalyse Hinweise auf mögliche Alkalimetall-Kationen in der unbekannten Probe geliefert hat, können auch nasschemische Nachweisreaktionen als Bestätigung der Analyse durchgeführt werden, die in diesem Skript allerdings nicht näher beleuchtet werden.

Die Existenz von Ammonium-Ionen NH_4^+ in einer Probesubstanz hingegen kann nicht über Flammenfärbung belegt werden, so dass hierfür nasschemische Methoden erforderlich sind. Neben der Möglichkeit Ammoniumsalze mit Kaliumnitrit KNO_2 zu versetzen und nach etwas Erwärmen gemäß der Reaktion



Stickstoff mit Hilfe eines erlöschenden Glimmspans nachzuweisen ist das Aufzeigen von vorhandenen Ammonium-Ionen durch ihr Verhalten gegenüber starken Basen wie Natriumhydroxid NaOH äußerst effektiv. Hierfür werden zu einer kleinen Menge der Ursubstanz wenige Tropfen verdünnter Natronlauge hinzugefügt und der dabei freiwerdende Ammoniakdampf über die basische Reaktion mit einem feuchten Universalindikatorpapier sichtbar gemacht, wie in [Abbildung 4](#) gezeigt.

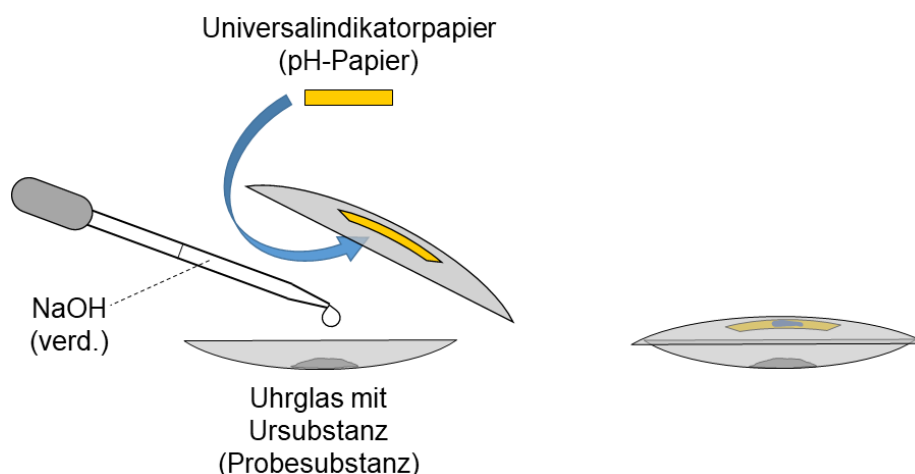
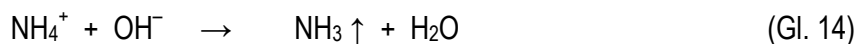


Abbildung 4: Versuchsaufbau zum Nachweis von Ammonium-Kationen NH_4^+ . Durch den Ammoniakdampf verfärbt sich das feuchte Universalindikatorpapier blau.

Die ablaufende Reaktion folgt dabei dem allgemeinen Prinzip: „*Die schwächer flüchtige Base vertreibt die stärker flüchtige aus ihrem Salz!*“. Die zugehörige Gleichung ist wie folgt zu formulieren:



Umgekehrt gilt dies natürlich auch für Säuren. Wir erinnern uns an den Nachweis von Carbonat CO_3^{2-} , das mittels der weniger flüchtigen Säure HCl in Kohlenstoffdioxid CO_2 überführt wird.

Versuch 8 – Nachweis von Ammonium-Kationen NH_4^+

Auf ein Uhrglas wird eine kleine(!) Menge (Spatelspitze) Ammoniumchlorid aufgetragen. Auf ein zweites Uhrglas wird ein mit Wasser angefeuchtetes Indikatorpapier gelegt. Das Ammoniumchlorid wird mit wenigen Tropfen verdünnter Natronlauge versetzt und mit dem zweiten Uhrglas abgedeckt, siehe [Abbildung 4](#).

Versuch 9 – Nachweis von Alkalimetall-Kationen über Flammenfärbung (Li^+ , Na^+ , K^+)

Auf einer Tüpfelplatte wird jeweils in eine der Vertiefungen ein Spatel eines der folgenden Salze gegeben: Lithiumchlorid, Natriumchlorid und Kaliumchlorid (**ACHTUNG: Beschriftung nicht vergessen, wo, welches Salz sich befindet!!!**). In eine weitere freie Mulde der Tüpfelplatte werden wenige Tropfen verdünnter Salzsäure vorbereitet. Die Spitze eines zuvor ausgeglühten Magnesiastäbchens wird zuerst in die Salzsäure getaucht und anschließend in eines der drei Salze (**NICHT MISCHEN!!!**). Danach wird die Spitze des Stäbchens an den inneren Kegel der nicht leuchtenden Bunsenbrennerflamme gefahren.

$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Gruppe (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+})

Zur Ammoniumcarbonat-Gruppe, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Gruppe, gehören hauptsächlich die Ionen der Erdalkalimetalle, von denen Calcium- Ca^{2+} , Strontium- Sr^{2+} und Barium-Kationen Ba^{2+} stellvertretend diskutiert werden sollen. Wie im Falle der Alkalimetalle der Löslichen Gruppe können auch hier Aussagen über unbekannte Proben durch Vorproben mittels Flammenfärbung getroffen werden. Für die thermische Anregung reicht die Flamme des Bunsenbrenners teilweise nicht aus. Hierfür behilft man sich mit Magnesium-Pulver, das durch seine Verbrennung die Temperatur steigert. In dem so aufblitzenden „Magnesium-Licht“ können die Emissionslinien der Erdalkalimetalle im Spektroskop erkannt werden. Calciumatome ergeben eine ziegelrote, während Strontium eine rote und Barium eine grüne Flamme hervorrufen. Die zugehörigen Wellenlängen sind in [Tabelle 2](#) angegeben.

Tabelle 2: Wellenlängen der Emissionslinien für Calcium, Strontium und Barium mit entsprechenden Farben.

Metall	Wellenlängen der Emissionslinien in [nm]
Calcium (Ca)	622,0 (rot), 553,3 (grün)
Strontium(Sr)	mehrere rote Linien, 604,5 (orangefarben), 460,7 (blau)
Barium (Ba)	524,2 (grün), 513,7 (grün)

Der Name der Gruppe ist auf die gemeinsame Eigenschaft der Erdalkalimetallionen schwerlösliche Carbonate zu bilden zurückzuführen. Dies wird zugleich auch als Nachweismethode genutzt, sodass die Zugabe von Soda Na_2CO_3 oder Pottasche K_2CO_3 zu entsprechenden Lösungen weiße Niederschläge hervorrufen. Die Gleichung für das Beispiel mit Ca^{2+} lautet:



Ebenso schwer lösen sich Sulfate von Erdalkalimetallen in wässrigen Lösungen. Versetzt man eine leicht saure Bariumchlorid-Lösung mit Natriumsulfat, so fällt ein weißer Feststoff von Bariumsulfat aus.



Es ist zu beachten, dass Sulfate von Erdalkalimetallen für Spektralanalyse vorher reduziert werden müssen.

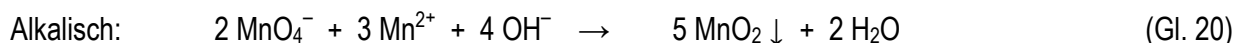
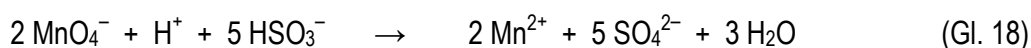
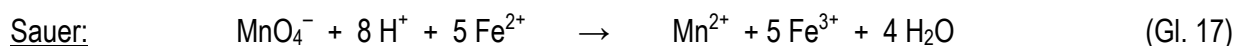
Versuch 10 – Nachweis von Erdalkalimetall-Kationen über Flammenfärbung (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+})

Auf der Tüpfelplatte werden analog zum Versuch mit Alkalimetallen die drei Salze Calciumchlorid, Bariumchlorid und Strontiumchlorid aufgetragen (**Beschriftung!**) und in eine vierte Aussparung etwas verdünnte Salzsäure gegeben. In eine fünfte Mulde wird eine Spatelmenge Magnesium gebracht. Ein Magnesiastäbchen wird nun zuerst in die Salzsäure, danach ins Magnesium und schließlich in eines der drei Salze getaucht. Danach wird das Stäbchen an den inneren Kegel der nicht leuchtenden Flammen des Bunsenbrenners gehalten. **Vorsicht! Sehr helle Blitze! Magnesium verbrennt mit einer sehr hellen Flamme!** Beobachte durch ein Spektroskop!

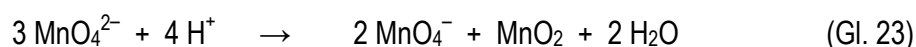
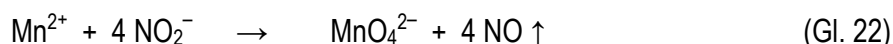
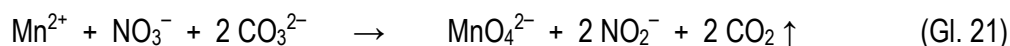
Urotropin-Gruppe (Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+})

Die sogenannte Urotropin-Gruppe, auch **Ammoniumsulfid-Gruppe** genannt, setzt sich aus den 3d-Übergangsmetallen Chrom, Mangan, Eisen, Cobalt, Nickel und Zink sowie dem Hauptgruppenelement Aluminium zusammen. Ihre einzelnen Nachweise beruhen meist auf Komplexbildung mit geeigneten anorganischen oder organischen Liganden, die schließlich durch eine charakteristische Farbe oder durch Fluoreszenz den Hinweis auf das gesuchte Kation geben.

Da Chrom-Kationen in der Regel über Oxidation zu Chromat CrO_4^{2-} und Dichromat $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ nachgewiesen werden, von denen beiden eine krebserregende Eigenschaft zugesprochen wird, wird das Element Chrom in diesem Skript nicht näher behandelt. Weit ungefährlicher dagegen erweisen sich die Nachweisreaktionen für Mn^{2+} , das zu violetterm Permanganat MnO_4^- oxidiert wird sowie für Mn^{7+} , das umgekehrt entweder unter basischen Bedingungen zu Braunstein MnO_2 oder unter sauren Bedingungen zu Mn^{2+} reduziert wird. Hier einige Beispielreaktionen zur Reduktion:



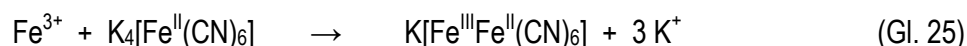
Letztere stellt eine **Komproportionierung** dar. Die Oxidation wird üblicherweise in der Schmelze durchgeführt. So führen Mn^{2+} -Ionen mit Nitrat NO_3^- oder Nitrit NO_2^- zu Manganat MnO_4^{2-} , das nach Auflösen der Oxidationsschmelze unter Säurezugabe in violettes Permanganat und Braunstein **disproportioniert**.



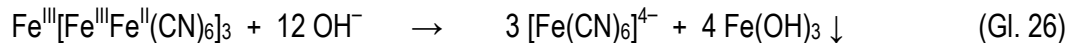
Bei Eisen-Kationen muss zwischen den Oxidationsstufen +II und +III unterschieden werden. Fe^{2+} ist an Luft meist instabil und leicht oxidierbar. Zum einfachen Nachweis eignet sich die Herstellung von *Berliner Blau*, auch als *Turnbulls Blau* bezeichnet. Durch Zugabe von rotem Blutlaugensalz, Kaliumhexacyanidoferrat(III) $\text{K}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$, zu einer wässrigen Lösung eines Eisen(II)-Salzes bildet sich ein tiefblauer Niederschlag, gemäß:



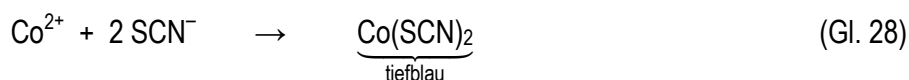
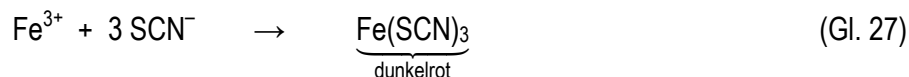
Versetzt man das Eisen(II)-Salz mit gelbem Blutlaugensalz, Kaliumhexacyanidoferrat(II) $\text{K}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$, so lässt sich die Entstehung eines weißen bis hellblauen Feststoffs beobachten. Analog hierzu erhält man beim Vermischen einer Eisen(III)-Salzlösung mit rotem Blutlaugensalz eine braune Färbung, während man mit bei Zufügen von gelbem Blutlaugensalz wieder zum Pigment *Berliner Blau* gelangt.



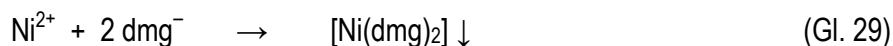
Bei einem Überschuss an Fe^{3+} -Ionen können die restlichen Kalium-Kationen K^+ ersetzt und das Farbstoffpigment als näherungsweise $\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$ ausgefällt werden, was in Säuren zwar schwer löslich ist, durch Basen aber wieder zersetzt werden kann.



Dreiwertige Eisen-Ionen Fe^{3+} reagieren wie auch Co^{2+} unter einer auffallenden Farbänderung der Lösung mit Thiocyanat SCN^- .



Liegen im Gemisch beide Ionen nebeneinander vor, so kann Fe^{3+} mit einem Überschuss an Natriumfluorid NaF **maskiert** werden. Nickel(II)-Kationen werden in der Regel mithilfe von Dimethylglyoxim (Diacetyldioxim) dmg in einem sogenannten **Komplex** gebunden, das als roter Feststoff aus wässrigen Lösungen ausfällt.



Die Strukturformel von Dimethylglyoxim dmg und der resultierenden Koordinationsverbindung mit Ni^{2+} ist in *Abbildung 5* dargestellt.

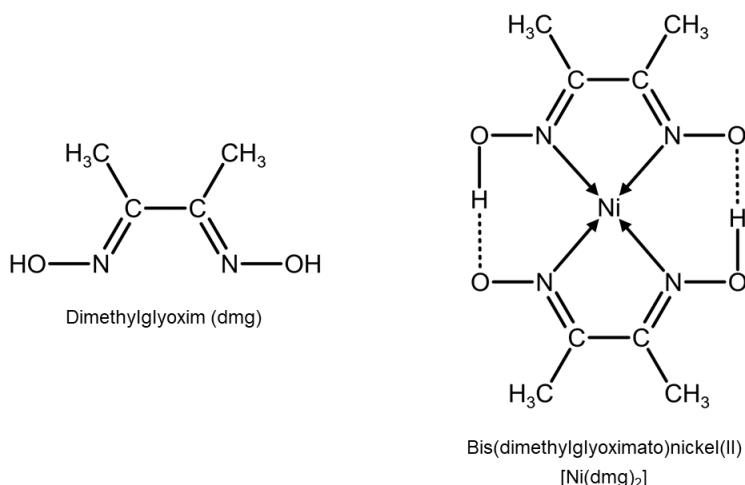
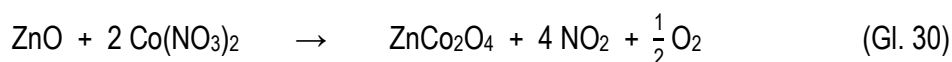
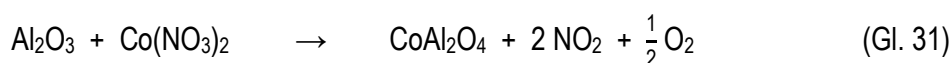


Abbildung 5: Strukturformel von Dimethylglyoxim (dmg) und Bis(dimethylglyoximato)nickel(II) [Ni(dmg)₂].

Glüht man Zink-Ionen Zn^{2+} mit einer sehr verdünnten Cobaltnitrat-Lösung in der Flamme des Bunsenbrenners, so erhält man ein grünes Farbpigment, das den Namen *Rinmanns Grün* trägt.



In analoger Weise reagiert Al^{3+} mit $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ zu *Thénards Blau*:



Allerdings bietet der fluoreszierende Komplex aus Morin und Aluminium-Ionen einen deutlicheren Nachweis. Die zugehörige Strukturformel ist in *Abbildung 6* wiedergegeben.

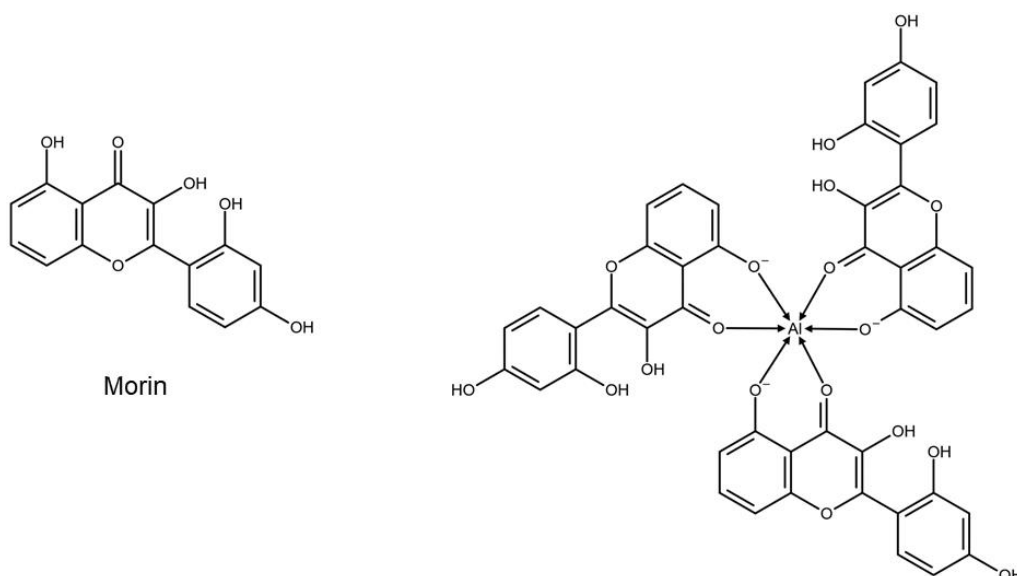


Abbildung 6: Strukturformel von Morin und der Koordinationsverbindung aus Morin und Al^{3+} .

Versuch 11 – Nachweis von Fe^{3+} mit Kaliumthiocyanat KSCN

In einem Reagenzglas wird wenig (eine Spatelspitze) Eisen(III)-chlorid Hexahydrat, in einem zweiten Reagenzglas eine Spatelspitze Kaliumthiocyanat in etwa 2 mL destilliertem Wasser gelöst. Die beiden Lösungen werden miteinander vereinigt. Was beobachtest Du?

Versuch 12 – Nachweis von Co^{2+} mit Kaliumthiocyanat KSCN

In einem Reagenzglas wird wenig (eine Spatelspitze) Cobalt(II)-chlorid Hexahydrat, in einem zweiten Reagenzglas eine Spatelspitze Kaliumthiocyanat in etwa 2 mL destilliertem Wasser gelöst. Die beiden Lösungen werden miteinander vereinigt. Was ist nun zu sehen?

Versuch 13 – Nachweis von Fe^{2+} mit Rotem Blutlaugensalz $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

In einem Reagenzglas wird wenig (eine Spatelspitze) Eisen(II)-sulfat Heptahydrat, in einem zweiten Reagenzglas eine Spatelspitze des Roten Blutlaugensalzes in etwa 2 mL destilliertem Wasser gelöst. Die beiden Lösungen werden miteinander vereinigt.

Versuch 14 – Nachweis von Fe^{3+} mit Gelbem Blutlaugensalz $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

In einem Reagenzglas wird wenig (eine Spatelspitze) Eisen(III)-chlorid Hexahydrat, in einem zweiten Reagenzglas eine Spatelspitze des Gelben Blutlaugensalzes in etwa 2 mL destilliertem Wasser gelöst. Die beiden Lösungen werden miteinander vereinigt. Notiere Deine Beobachtungen und vergleiche mit Versuch 13!

Versuch 15 – Nachweis von Ni^{2+} mit Dimethylglyoxim (dmg)

In einem Reagenzglas wird wenig Nickel(II)-chlorid Hexahydrat in etwa 2 mL destilliertem Wasser gelöst und mit einigen Tropfen konzentrierter Ammoniak-Lösung basisch gemacht. Danach wird eine in 96%-igem Ethanol gesättigte Dimethylglyoxim-Lösung (**Lösung bereits hergestellt!**) tropfenweise hinzugefügt.

Versuch 16 – Nachweis von Al^{3+} mit Morin

In einem Reagenzglas wird Aluminium(III)-chlorid Hexahydrat in etwa 2 mL destilliertem Wasser gelöst und die Lösung mit einigen Tropfen Essigsäure angesäuert. Danach wird eine gesättigte methanolische Lösung von Morin (**Lösung bereits hergestellt!**) hinzugegeben. Das Reagenzglas mit Komplexlösung wird unter eine UV-Lampe gehalten. Was kannst Du erkennen?

Versuch 17 – Nachweis von Zn^{2+} als *Rinmanns Grün* (ZnCo_2O_4)

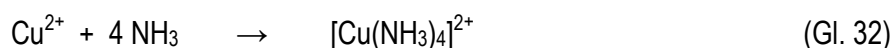
Auf einer Magnesiarinne wird eine Spatelspitze Zinkoxid mit einem Tropfen sehr verdünnter, wässriger Cobalt(II)-nitrat-Lösung (max. 0,1%, **Lösung ist selbst herzustellen!**) versetzt und in der Flamme des Bunsenbrenners erhitzt. (**Zum Erhitzen Tiegelzange verwenden!**)

Versuch 18 – Nachweis von Mn^{2+} als Permanganat MnO_4^-

Einige Milligramm Mangan(II)-sulfat Monohydrat werden mit der drei- bis sechsfachen Menge einer Mischung aus gleichen Teilen Na_2CO_3 und KNO_3 feinst verrieben und in einer Magnesiarinne solange auf Rotglut erhitzt, bis die Gasentwicklung aufhört. Die abgekühlte Schmelze wird auf einem Uhrglas mit wenig Wasser gelöst und angesäuert, indem man einen Tropfen Essigsäure vom Rand her in die Lösung fließen lässt. Was beobachtest Du? Vielleicht kann statt Uhrglas auch ein Reagenzglas verwendet werden. Probiere es aus!

Schwefelwasserstoff-Gruppe (Cu^{2+} , As^{3+} , Ag^+ , Cd^{2+} , Sn^{2+} , Sb^{3+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+})

Zu den Bestandteilen der Schwefelwasserstoff-Gruppe, H_2S -Gruppe, zählen in erster Linie Kupfer, Arsen, Silber, Cadmium, Zinn, Antimon, Quecksilber, Blei und Bismut. Sie werden zum Nachweis als Sulfide gefällt, von denen einige bereits eine charakteristische Farbe aufweisen. So erscheint Cadmiumsulfid CdS als intensiv gelb, Antimonsulfid Sb_2S_3 hingegen als orangefarben. Aufgrund der Toxizität vieler dieser Elemente beschränken wir uns in diesem Abschnitt ausschließlich auf Kupfer, dessen zweiwertige Form gerade mit einem Überschuss an Ammoniak NH_3 deutlich sichtbar gemacht werden kann.



Es bildet sich ein tiefblauer Komplex, bei dem die vier Ammin-Liganden (NH_3) quadratisch-planar an das Kupfer-Kation binden. Die entsprechende Strukturformel ist in [Abbildung 7](#) zu sehen.

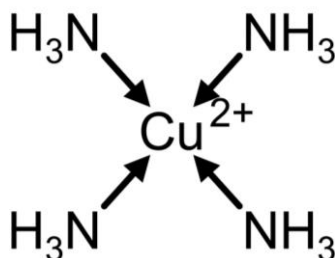


Abbildung 7: Strukturformel von Tetraamminkupfer(II) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

Versuch 19 – Nachweis von Cu^{2+} mit Ammoniak NH_3

In einem 50 mL-Becherglas wird Kupfersulfat Pentahydrat (zwei Spatelmengen) in 10 mL destilliertem Wasser gelöst. Anschließend wird die Lösung unter Rühren mit Rührstäbchen tropfenweise (Pasteurpipette!) mit konzentrierter Ammoniak-Lösung bis zur Auflösung des weißen Niederschlages versetzt.

Trennungsgang von Kationen

Treten Kationen in einem Gemisch auf, so müssen sie durch spezielle Verfahren voneinander getrennt werden, damit sie nach den im vorangehenden Kapitel besprochenen Einzelanalysen nachgewiesen werden können. Die Abfolge verschiedener Methoden, um Kationen einer Gruppe, Schwefelwasserstoff- oder Urotropin-Gruppe beispielsweise, gezielt zu isolieren, wird als **Trennungsgang** bezeichnet. In diesem Abschnitt werden wir uns vorzugsweise dem Trennungsgang der Ammoniumsulfid-Urotropin-Gruppe widmen. Für die Kationentrennung in der H_2S -Gruppe wird an dieser Stelle auf das Lehrbuch „Jander-Blasius“ verwiesen, in dem die entsprechende Vorgehensweise ausführlich erörtert ist.

Voraussetzung für den Beginn der Auftrennung eines Gemischs der Elemente der Ammoniumsulfid-Urotropin-Gruppe (Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+}) ist, dass sie nebeneinander in Lösung vorliegen. Hierfür sind möglicherweise im Vorfeld sogenannte **Aufschlüsse** notwendig, die schwer lösliche Salze in lösliche überführen. Danach können die im Folgenden Schritt für Schritt erläuterten Stufen des Trennungsganges durchgeführt werden.

1. Die Lösung wird mit etwas festem Ammoniumchlorid NH_4Cl versetzt, erwärmt und bis zur alkalischen Reaktion Ammoniak oder Urotropin (Strukturformel: siehe [Abbildung 8!](#)) zugefügt. Anschließend wird ein kleiner Überschuss von Ammoniumsulfid $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ zugegeben und die Lösung erneut ein wenig erwärmt. Dabei bildet sich ein Niederschlag aus $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, CoS , NiS , MnS und ZnS . Die Lösung enthält, sofern zusätzlich im Gemisch vorhanden, nur noch Ionen der Alkali- und Erdalkalimetalle.

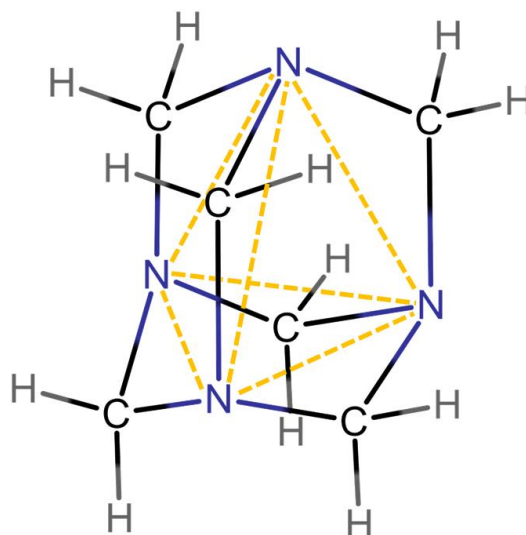


Abbildung 8: Strukturformel von Urotropin. Die Stickstoffatome (blau gekennzeichnet) stellen die Ecken eines Tetraeders dar.

2. Der isolierte Feststoff wird nun mit kalter, 2 molarer Salzsäure unter Rühren versetzt. Durch Entweichen von Schwefelwasserstoff H_2S (**ACHTUNG: H_2S stinkt nach faulen Eiern und ist in hohen Dosen giftig!**) lösen sich Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , und Zn^{2+} , während Cobalt(II)- und Nickel(II)-Kationen als Sulfide im Niederschlag verbleiben.

- Der Feststoff aus CoS und NiS wird mit Essigsäure angesäuert und mit 30%-igem H_2O_2 vermischt. Der sich hierbei bildende Schwefel wird abfiltriert und die gelösten Kationen Co^{2+} und Ni^{2+} nebeneinander nachgewiesen.
- Zur Lösung aus Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , und Zn^{2+} werden zunächst wenige Tropfen konzentrierter Salpetersäure HNO_3 gegeben, danach wird mit Natriumcarbonat Na_2CO_3 neutralisiert und schließlich eine 30%-ige Mischung aus gleichen Teilen Natriumhydroxid NaOH und 3%-igem Wasserstoffperoxid H_2O_2 zur Lösung hinzugefügt. Dabei fällt ein Niederschlag von $\text{Fe}(\text{OH})_3$ und MnO_2 / $\text{MnO}(\text{OH})_2$ aus.
- Der durch Zentrifugieren abgetrennte Feststoff wird in etwas verdünnte Salzsäure HCl aufgenommen und für kurze Zeit gekocht. Die gelösten Kationen Fe^{3+} und Mn^{2+} können nebeneinander einzeln nachgewiesen werden.
- Das Filtrat mit CrO_4^{2-} , $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ und $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^-$ wird mit HCl wieder neutralisiert und mit etwas Ammoniak schwach basisch gemacht um $\text{Al}(\text{OH})_3$ als Niederschlag abzuscheiden.
- Schließlich wird die übrige Lösung mit Essigsäure angesäuert und Chromat mit Bariumchlorid als gelbes BaCrO_4 gefällt. Die gelösten Zink-Kationen können als Rinmanns Grün nachgewiesen werden.

Einen allgemeinen Überblick über den Kationentrennungsgang der Ammoniumsulfid-Urotropin-Gruppe gibt [Abbildung 9](#).

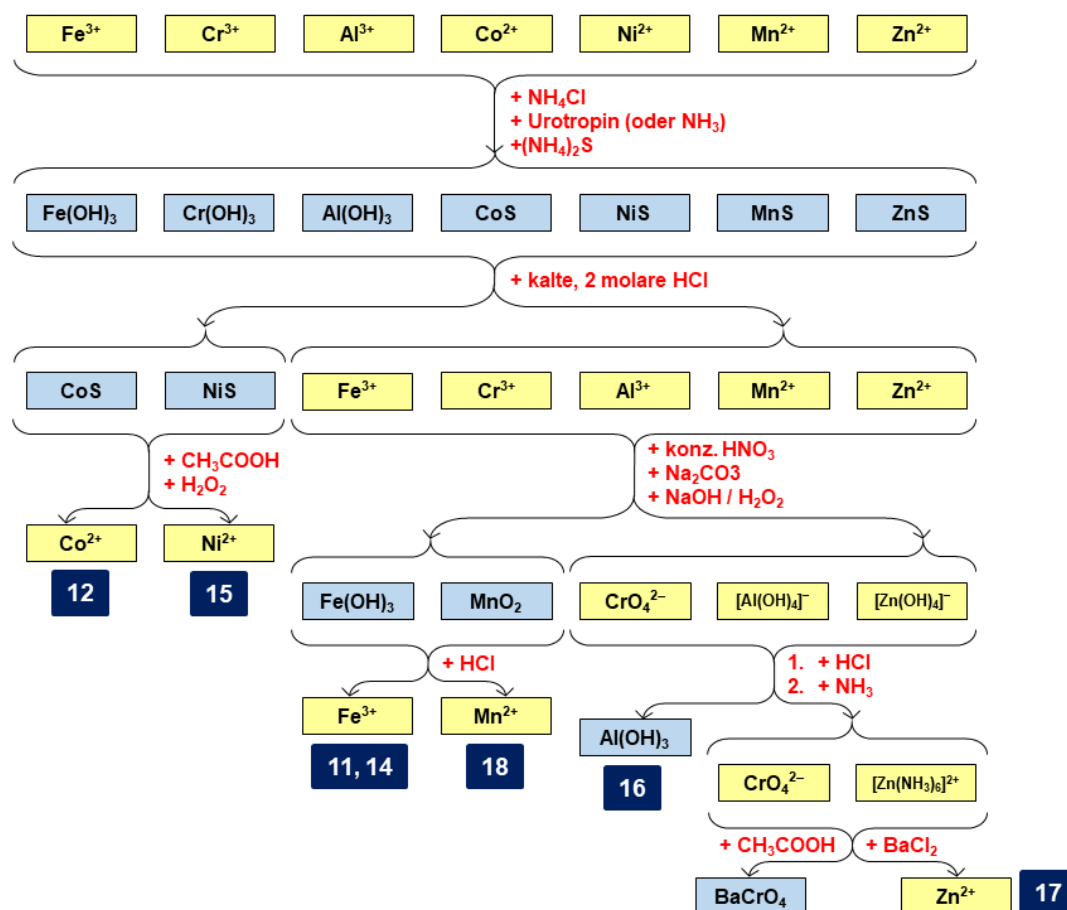


Abbildung 9: Übersicht über den Trennungsgang der Kationen der $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Urotropin-Gruppe.

Prüfungsanalyse

Du erhältst im Folgenden zwei unbekannte Proben. Eine der beiden ist für eine sogenannte **Einzelanalyse** vorgesehen. Das heißt es handelt sich um eine konkrete Verbindung, entweder als ionische Verbindung, sprich als Salz, oder in elementarer Form, als Metall. Folgende Elemente und Ionen kommen für die Einzelanalyse in Frage:

Elemente: Al, Zn, Fe, Cu

Kationen: NH_4^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+}

Anionen: Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , SO_4^{2-}

Für die Angabe der Ergebnisse ist unbedingt darauf zu achten, dass die richtige Oxidationsstufe des Kations ermittelt wird, wie im Falle von Eisen. Darüber hinaus können in Einzelsanalysen Doppelsalze vorkommen, zu denen insbesondere Alaune mit der allgemeinen Summenformel $\text{M}^{\text{III}}\text{M}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ zählen. M steht hierbei für Metall. Auch das Mohr'sche Salz $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ gehört zu ebendiesen Verbindungen. Folglich ist zu berücksichtigen, dass sobald Sulfat als Anion identifiziert worden ist, Vorsicht geboten ist. Neben der richtigen Oxidationsstufe ist auch die richtige Summenformel ausschlaggebend für die Wertung des Analyseergebnisses. Wird also für Natriumsulfat „ NaSO_4 “ geschrieben statt korrekterweise „ Na_2SO_4 “, gilt die Angabe als falsch!

Die zweite Probe ist eine Mischung aus Kationen und Anionen. Für die **Mischanalyse** werden insgesamt zwischen vier und sieben Ionen (Kationen und Anionen zusammen) vermengt. Die gefundenen Kationen und Anionen werden getrennt im Analyseergebnis aufgelistet. Als Beispiel:

Kationen: K^+ , Ba^{2+} , Al^{3+} ,

Anionen: Cl^- , SO_4^{2-}

Auch hier ist die korrekte Angabe der Oxidationsstufen und Ladungen der Ionen erforderlich, sonst gilt die Angabe als falsch! Die Prüfungsanalyse wird als **bestanden** gewertet, wenn die **Einzelanalyse als richtig** erfasst wird und **in der Mischanalyse mindestens vier Ionen korrekt** angegeben sind.

Viel Erfolg wünschen,

Gergely Rozsa und Stefan Lebernegg