

7. Woche

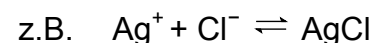
Gesamtanalyse (Vollanalyse) einfacher Salze

Qualitative Analyse anorganischer Verbindungen

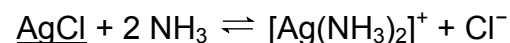
Die qualitative Analyse ist ein Teil der analytischen Chemie, der sich mit der qualitativen Zusammensetzung von Stoffen befasst. Gegenstand dieser Aufgabe ist die „klassische qualitative Analyse“. Sie bedient sich chemischer Reaktionen.

Analytisch brauchbare Reaktionen sind vor allem:

Fällungsreaktionen



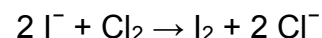
Komplexbildungsreaktionen



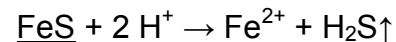
Neutralisationsreaktionen



Redoxreaktionen



Gasentwicklungsreaktionen



Analytische Reaktionen liefern einen charakteristischen Niederschlag oder führen zur Auflösung eines Niederschlags; sie bewirken eine charakteristische Farbänderung, eine Gasentwicklung oder einen deutlich wahrnehmbaren Geruch. Die angewendete Reaktion soll schnell, charakteristisch und empfindlich sein. **Charakteristisch** ist eine Reaktion wenn die beobachteten Änderungen nur mit ganz bestimmten Substanzen zu verursachen ist. **Empfindlich** ist eine Reaktion wenn zur Durchführung einer bestimmten Nachweisreaktion nur eine geringe Menge eines Stoffes notwendig ist oder der Stoff in einer geringen Konzentration vorliegen soll bei der die Reaktion noch positiv ist.

Je nach der Menge der Analysesubstanz, die zur Verfügung steht bzw. mit der die Reaktion durchgeführt wird, unterscheidet man verschiedene Methoden:

Methoden	Stoffmenge (mg)	Volumen (cm ³)
Makroanalyse	~ 100	~ 5
Halbmikroanalyse*	100 – 10	1 – 2
Tüpfelanalyse	~ 10	~0.03
Mikroanalyse	10 – 0.1	~ 0.01
Ultramikroanalyse	< 0.1	

*/ Auch „Reagenzglasanalyse“ genannt.

Die angegebenen Substanzmengen gelten als Richtwerte für eine Vollanalyse.

Man prüft zuerst mit *Klassenreagenten* auf die Anwesenheit bestimmter Kationenklassen. Entsprechend dem Ergebnis dieser Reaktionen benutzt man die angegebenen anderen Nachweisreaktionen. In der Literatur ist eine Vielzahl von Gruppen-Reaktionen und Analysengänge beschrieben. Wir beschränken uns auf Reaktionen und Analysengänge, mit denen seit vielen Jahrzehnten erfolgreich gearbeitet wird. Bewährt hat sich z.B. in der Ausbildung das sog. „Fresenius System“. Das System teilt die Kationen in fünf, die Anionen in vier Gruppen sog. Klassen auf.

Nach dem Nachweis der Kationen wird auf Anionen geprüft. Grund dafür ist dass in den meisten Fällen die Reaktionen der Kationen charakteristischer und empfindlicher (z.T. auch einfacher durchführbar) sind, als die Reaktionen der Anionen. Auch sind bei der Anionenanalyse die Reaktionsbedingungen (pH, Verdünnung, Temperatur usw.) erfahrungsgemäß schwieriger zu kontrollieren als bei der Kationenanalyse. Nach Bestimmung des Kations vereinfacht sich auch die Analyse des Anions (z.B. in einer wasserlöslichen Probe wird neben Ca²⁺ nicht für CO₃²⁻ geprüft, da CaCO₃ (Kalkstein) wasserunlöslich ist!)

Einteilung der Kationen

1. Klasse: Schwefelwasserstoff Klasse:

Zu dieser Klasse gehören Metalle, deren Kationen aus HNO_3 -saurer Lösung durch H_2S – als unlösliche Metallsulfide – ausgefällt werden, die in $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ unlöslich sind.

1.a. Klasse Salzsäureklasse

Die Elemente dieser Unterklasse bilden schwerlösliche Chloride:

z.B. **Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+}**

1.b. Klasse Die Elemente dieser Unterklasse bilden wasserlösliche Chloride:

z.B. **Hg^{2+} , Cu^{2+} , Bi^{3+} , Cd^{2+}**

2. Klasse: Schwefelwasserstoff / Ammoniumsulfid-Klasse (auch „Arsenklasse“ genannt)

Zu dieser Klasse gehören Metalle, deren Kationen aus HNO_3 -saurer Lösung durch H_2S – als unlösliche Metallsulfide – ausgefällt werden. Die Sulfide dieser Elemente werden durch $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ und Alkalilaugen aufgelöst:

z.B. **As(III) , As(V) , Sb(III) , Sb(V) , Sn(II) , Sn(IV)**

3. Klasse: Ammoniumsulfid-Klasse

Diese Klasse enthält alle Elemente, die in saurer Lösung mit H_2S keine, aber in neutraler od. in ammoniakalischer Lösung mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ schwerlösliche Sulfide oder Hydroxide bilden:

z.B. **Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Mn^{2+}**

4. Klasse Ammoniumcarbonat-Klasse

Die Carbonate dieser Elemente sind schwer löslich. Die Ionen können daher mit Ammoniumcarbonat $((\text{NH}_4)_2\text{CO}_3)$ als Klassenreagenz ausgefällt werden:

z.B. **Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}**

5. Klasse: Lösliche Klasse

Diese Klasse wird meist als „Lösliche Klasse“ zusammengefasst, weil es für sie kein gemeinsames Fällungsreagenz gibt:

z.B. **Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Li^+ , H^+**

Einteilung der Anionen

1. Klasse „Säure-Reagierende“ Klasse.

Diese Klasse enthält Anionen die nach Zugabe verdünnter Salzsäure eine gut wahrnehmbare Veränderung zeigen (Gasentwicklung oder Niederschlag Bildung):

z.B. CO_3^{2-} , HCO_3^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, S^{2-} , SiO_3^{2-} , ClO^-

2. Klasse Barium-ion Klasse.

Die Barium-Salze dieser Anionen sind in neutraler oder schwach alkalischer Lösung schwerlöslich:

z.B. SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , BO_3^{3-} , F^- , IO_3^- , BrO_3^-

3. Klasse Silber-Ion Klasse.

Diese Klasse enthält Anionen, die schwerlösliche Silber-Salze bilden:

Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , SCN^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$

4. Klasse: Lösliche Klasse

Diese Klasse enthält Anionen, die mit keinem der genannten Reagenzien Verbindungen bilden:

z.B. NO_2^- , NO_3^- , ClO_3^- , CH_3COO^- , OH^-

Durchführung der Vollanalyse einfacher Salze

Die Probe, meistens als Festphase vorhanden, wird erst beaugenscheinigt (Farbe, Geruch, Kristallform, usw.), dann in 30-40 cm³ Wasser gelöst. Ungefähr 1/3 – 1/3 der Stammlösung wird für die Kationanalyse bzw. Anionanalyse verwendet, 1/3 dient als Reserve. Es wird immer erst auf Kationen, dann auf Anionen geprüft.

Die nachfolgenden Tabellen helfen die das unbekannte Ion zu finden.

Ein Ion ist erst dann mit Sicherheit identifiziert worden, wenn es mindestens mit zwei unabhängigen Reaktionen nachgewiesen wurde!

Arbeitsgang der Kationenanalyse

(Dieser Schema kann angewendet werden wenn die Ursubstanz (=die unbehandelte Substanz) nur aus 1 Kation und 1 Anion besteht)

Probelösung	Reagenz	Beobachtung	Ion?
Stammlösung	HCl	weißer Niederschlag	Pb ²⁺ , Hg ₂ ²⁺
Stammlösung	NaOH	weißer Niederschlag	Pb ²⁺
		schwarzer Niederschlag	Hg ₂ ²⁺
Stammlösung	H ₂ S (HNO ₃ !)	gelber Niederschlag	As ³⁺
		schwarzer Niederschlag	Hg ²⁺ , Cu ²⁺
Stammlösung	NH ₃	weißer Niederschlag	Hg ²⁺
		blauer Niederschlag	Cu ²⁺
Stammlösung	(NH ₄) ₂ S	weißer Niederschlag	Zn ²⁺
		Schwarzer Niederschlag	Fe ²⁺ , Fe ³⁺
Stammlösung	NaOH	grüner Niederschlag	Fe ²⁺
		brauner Niederschlag	Fe ³⁺
Stammlösung	Na ₂ CO ₃	weißer Niederschlag	Ca ²⁺ , Mg ²⁺
Stammlösung	Flammenfärbung	ziegelrot	Ca ²⁺
		fahlgrün	Ba ²⁺
		Negativ	Mg ²⁺

Alle bisherigen Schritten erfolglos aber

	Flammenfärbung	gelb	Na ⁺
		schwach Violette	K ⁺
Stammlösung	Neßlers Reagenz	brauner Niederschlag	NH ₄ ⁺

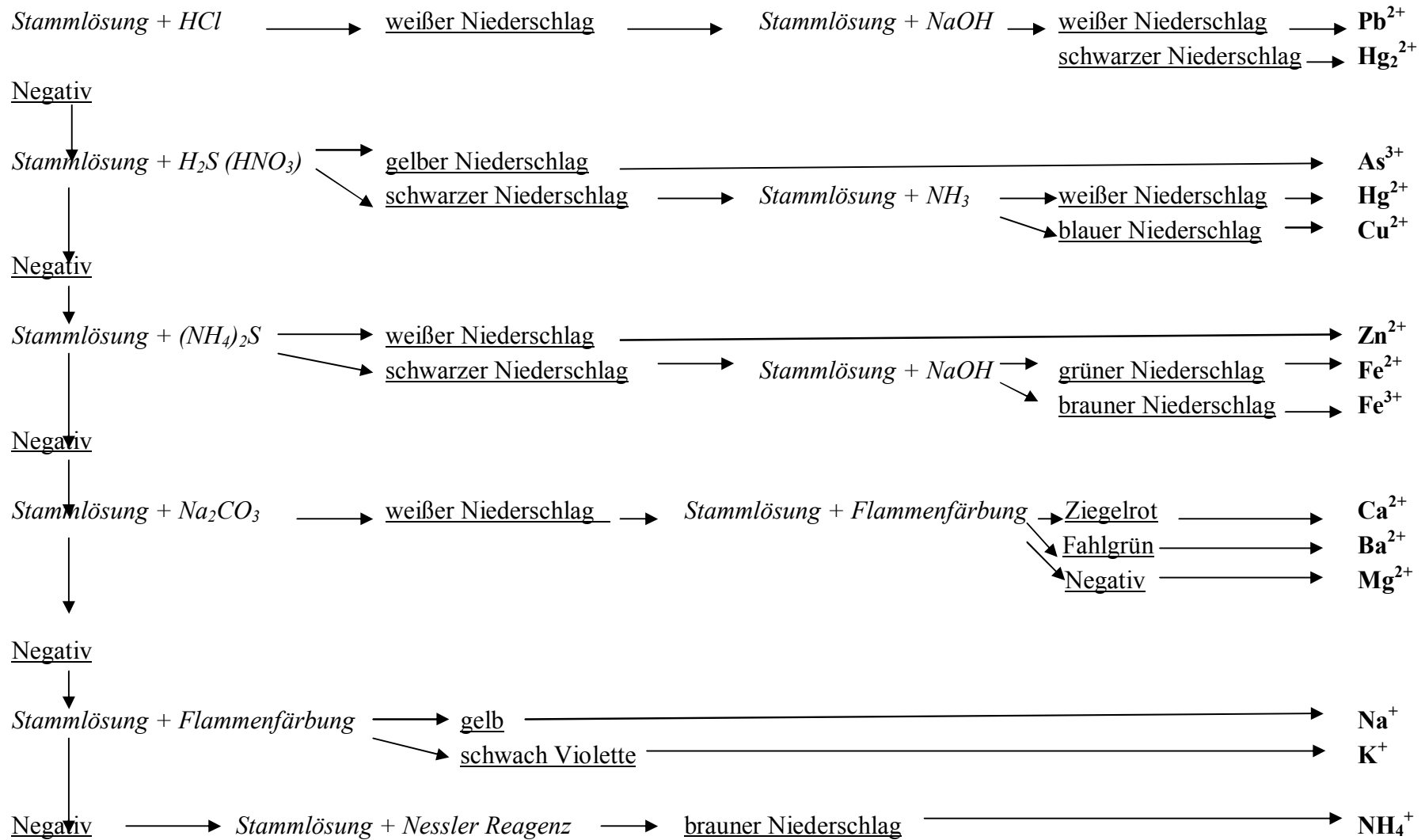
Arbeitsgang der Anionenanalyse

(Dieser Schema kann angewendet werden wenn die Ursubstanz (=die unbehandelte Substanz) nur aus 1 Kation und 1 Anion besteht)

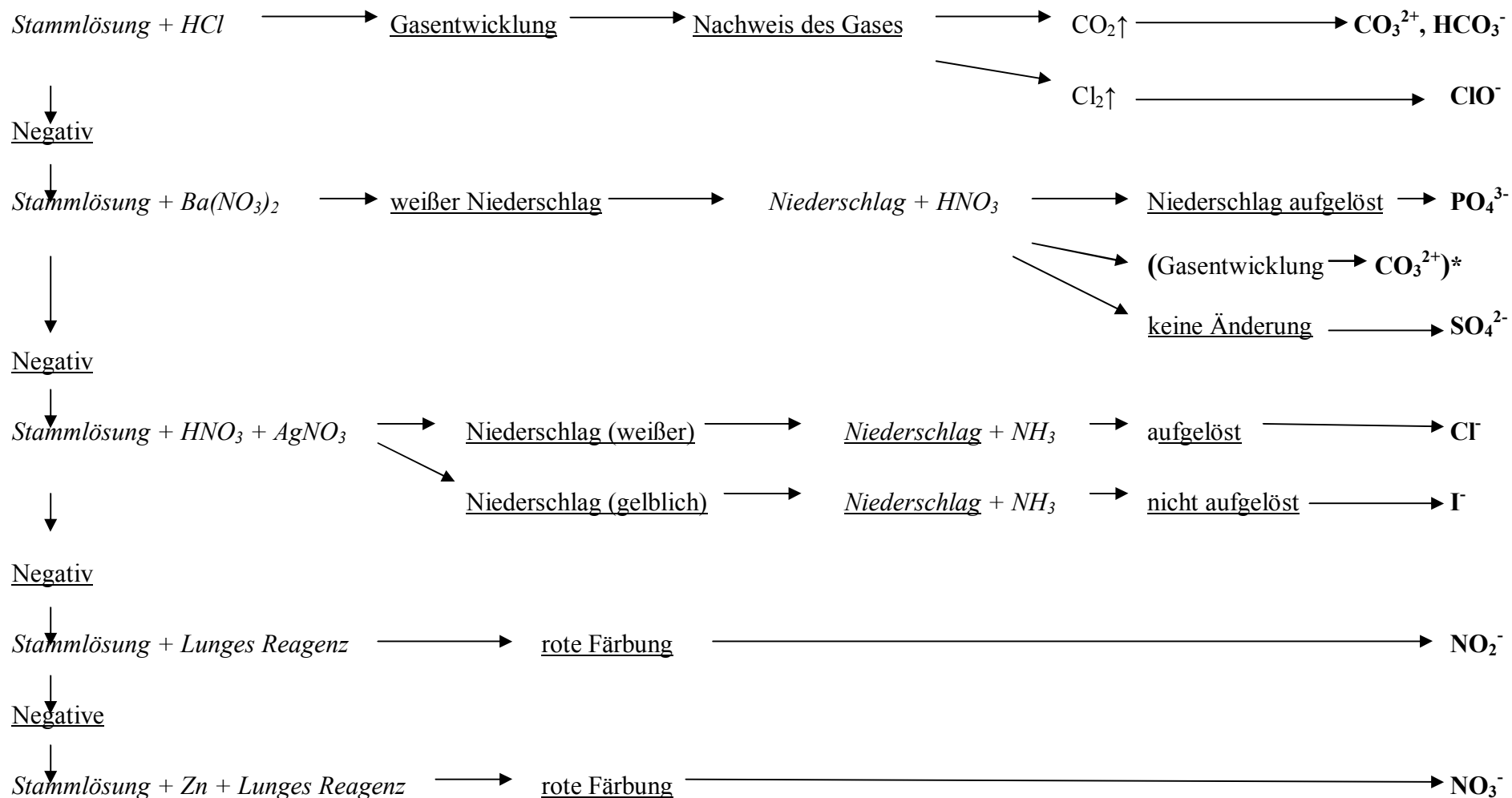
Probelösung	Reagenz	Beobachtung	Ion?
Stammlösung	HCl	Gasentwicklung	CO_3^{2-} , HCO_3^- ClO^-
		Wenn das Gas CO_2 ist	CO_3^{2-} , HCO_3^-
		Wenn das Gas Cl_2 ist	ClO^-
Stammlösung	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	weißer Niederschlag	SO_4^{2-} , PO_4^{3-} $(\text{CO}_3^{2-})^*$
Niederschlag	HNO_3	Niederschlag aufgelöst	PO_4^{3-}
		Bei Gasentwicklung	$(\text{CO}_3^{2-})^*$
		keine Änderung	SO_4^{2-}
Stammlösung	$\text{HNO}_3 + \text{AgNO}_3$	Niederschlag	Cl^- , I^-
Niederschlag	NH_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Niederschlag aufgelöst	Cl^-
Niederschlag	nur $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Niederschlag aufgelöst	I^-
Stammlösung	Lunges Reagenz	rote Färbung	NO_2^-
Stammlösung	Zn + Lunges Reagenz	rote Färbung	NO_3^-

* / Falls in der I. Klasse nicht nachgewiesen wurde (z.B. aus zu verdünnter Lösung).

Arbeitsgang der Kationenanalyse (Zusammengestellt von Dr.Z. Matus)



Arbeitsgang der Anionenanalyse



*/ Falls in der I. Klasse nicht nachgewiesen wurde (z.B. aus zu verdünnter Lösung).

