

# INHALTSÜBERSICHT

## Reaktionen der Kationen der 1. Gruppe des Trennungsganges

Silber	2
Blei	5
Quecksilber	8

## Reaktionen der Kationen der 2. Gruppe des Trennungsganges

Calcium	12
Barium	14

## Reaktionen der Kationen der 3. Gruppe des Trennungsganges

Kupfer	16
Antimon	19
Zinn	22

## Reaktionen der Kationen der 4. Gruppe des Trennungsganges

Eisen	25
Aluminium	29
Chrom	33

## Reaktionen der Kationen der 5. Gruppe des Trennungsganges

Zink	36
Mangan	39
Kobalt	42
Nickel	44

## Reaktionen der Kationen der 5. Gruppe des Trennungsganges

Natrium	46
Kalium	47
Ammonium	49
Magnesium	51

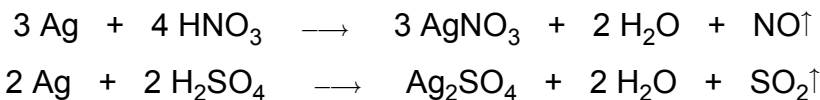
# SILBER

OZ: 47 M: 107,868 g/mol Smp.: 961,9 °C Sdp.: 2212 °C D: 10,50 g/cm<sup>3</sup> E<sup>0</sup>: 0,799 V

## Eigenschaften:

Silber ist ein weißes, glänzendes, sehr dehnbares Edelmetall, beständig gegen Luft, Wasser, nicht oxidierende Säuren und Alkalihydroxide. Es besitzt von allen Metallen die beste Leitfähigkeit für Wärme und elektrischen Strom.

Gelöst wird das Metall von oxidierend wirkenden Säuren wie Salpetersäure oder heißer, konzentrierter Schwefelsäure:



Silber tritt in seinen Verbindungen fast immer mit der Oxidationsstufe +1 auf, nur selten mit +2.

Das Silberion zeigt große Neigung zur Komplexbildung und besitzt in seinen Komplexen die Koordinationszahl 2.

Wegen seines edlen Charakters, lassen sich die meisten Silberverbindungen relativ leicht zum Metall reduzieren.

Viele Silberverbindungen sind lichtempfindlich und werden bei längerer Einwirkung von kurzwelligem Licht unter Bildung von metallischem Silber gespalten.

Das Ag<sup>+</sup>-Ion ist an sich farblos. Trotzdem zeigen eine Anzahl einfacher Silberverbindungen eine gewisse Eigenfarbe: Oxid schwarzbraun, Sulfid schwarz, Bromid gelblich, Iodid gelb, Carbonat blassgelb, Chromat braunrot, Arsenit gelb, Arsenat braun, Cyanoferrat(III) orangerot.

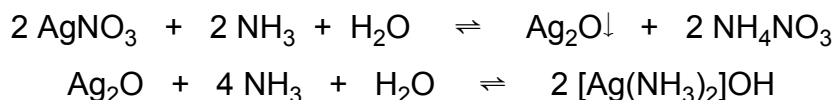
Von den wichtigen Silbersalzen sind nur das Nitrat, das Nitrit, das Fluorid, das Chlorat und das Perchlorat gut, das Sulfat und das Acetat mäßig in Wasser löslich.

## Reaktionen:

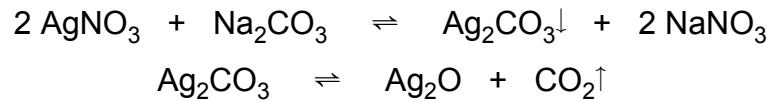
**Alkalihydroxide** fällen braunes Silberoxid, unlöslich im Überschuss des Fällungsmittels, aber löslich in verd. Salpetersäure, Ammoniak, Ammoncarbonat, Alkalicyanid und Alkalithiosulfat unter Komplexbildung.



**Ammoniak** fällen braunes Silberoxid, das sich im Überschuss des Fällungsmittels unter Bildung des Silberdiamminkomplexes wieder auflöst.



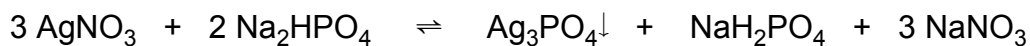
**Alkalicarbonate** fällen gelbliches Silbercarbonat, unlöslich im Überschuss des Fällungsmittels, löslich in den gleichen Reagenzien wie Silberoxid. Beim Kochen zerfällt das Silbercarbonat unter Braunfärbung zu Silberoxid und  $\text{CO}_2$ .



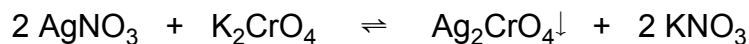
Größere Mengen an Ammonsalzen in der Lösung können die Carbonatfällung verhindern, weil sich dann sofort der Amminkomplex bildet.

**Ammoncarbonat** fällt zuerst ebenfalls gelbliches Silbercarbonat, das sich aber im Überschuss von Ammoncarbonat wieder auflöst.

**Alkaliphosphate** fällen gelbes Silberphosphat, löslich in verd. Salpetersäure, Ammoniak, Alkalicyanid und Alkalithiosulfat.

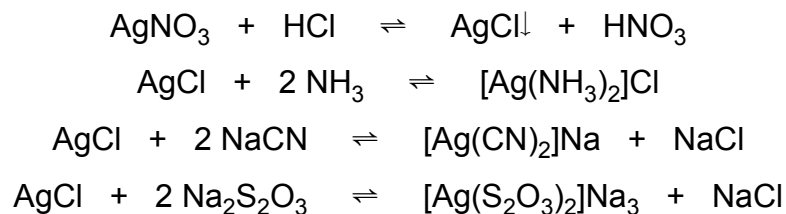


**Alkalichromate** bzw. **Alkalidichromate** fällen aus neutralen bis ganz schwach salpetersauren Lösungen braunrotes Silberchromat, löslich in mäßig verdünnter Salpetersäure und in Ammoniak unter Komplexbildung.



**Chloride, Bromide** und **Iodide** fällen auch aus stark sauren Lösungen die entsprechenden Silberhalogenidniederschläge:

**AgCl:** Weiß, käsigt, unlöslich in verd. Salpetersäure, löslich in Ammoncarbonat, verd. Ammoniak, Alkalicyaniden und Alkalithiosulfat unter Komplexbildung.



Beim Ansäuern aller dieser komplexen Lösungen fällt das weiße, käsige AgCl wieder aus.

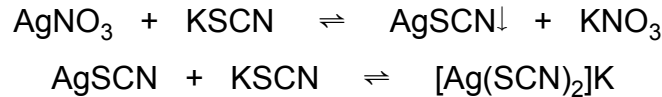
**AgBr:** Gelblich, käsigt, unlöslich in verd. Salpetersäure und in Ammoncarbonatlösung, löslich in konz. Ammoniak, in Alkalicyanid und Thiosulfatlösungen.

Beim Ansäuern zerfallen diese Komplexe wie oben.

**AgI:** Gelb, käsigt, unlöslich in verd. Salpetersäure, in Ammoncarbonat, in verd. oder konz. Ammoniak, löslich in Alkalicyanidlösung und Thiosulfatlösung.

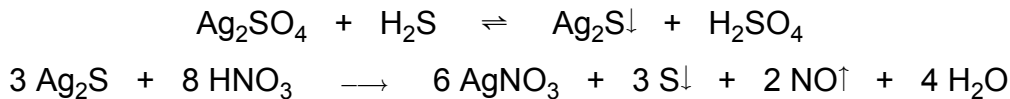
Beim Ansäuern zerfallen diese Komplexe wie oben.

**Alkalirhodanide** (Alkalithiocyanate) fallen auch aus stark sauren Lösungen weißes Silber-rhodanid, welches im Gegensatz zu den Silberhalogeniden nicht lichtempfindlich ist und daher nicht nachdunkelt. Der Niederschlag ist unlöslich in verd. Salpetersäure und in Ammoncarbonat-lösung, aber löslich in verd. Ammoniak, in Alkalicyanid, in Thiosulfatlösung und im Überschuss des Fällungsmittels unter Komplexbildung.



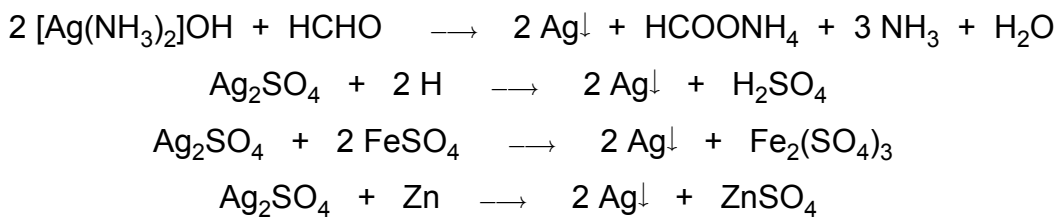
Beim Ansäuern aller dieser komplexen Lösungen fällt das weiße, käsige AgSCN wieder aus.

**Schwefelwasserstoff** und **Sulfide** fallen auch aus stark sauren Lösungen schwarzes Silbersulfid, unlöslich in verd. Säuren, Ammoncarbonat, Ammoniak und Thiosulfat, löslich in konz. Salpetersäure unter Oxidation und in konz. Cyanidlösung.



**Reduzierende Substanzen** wie Formaldehyd, Tartrate, Traubenzucker usw. reduzieren ammoniakalische Silberkomplexlösungen unter Abscheidung von metallischem Silber, was meist in Form eines Spiegelbelages erfolgt. (Eventuell etwas erwärmen!)

**Reduzierende Substanzen** wie naszierender Wasserstoff (aus unedlen Metallen wie z.B. Zink oder Aluminium und Schwefelsäure), Fe(II)-Salze usw. reduzieren in saurer Lösung zu metallischem Silber, welches in Form eines feinen dunklen Niederschlages abgeschieden wird. In schwachsauren, neutralen und ammonalkalischen Lösungen erfolgt bei Zugabe unedler Metalle die Ag-Abscheidung in direktem Austausch der Me-Atome (direkter Elektronenübergang), wobei sich der Ag-Niederschlag am unedlen Metall absetzt ("Auszementieren").



**BLEI**

OZ: 82 M: 207,19 g/mol Smp.: 327,5 °C Sdp.: 1751 °C D: 11,34 g/cm<sup>3</sup> E<sup>0</sup>: -0,126 V

**Eigenschaften:**

Blei ist ein weiches, bläulichweißes, auf frischer Schnittfläche glänzendes Metall, das an der Luft jedoch sehr bald matt anläuft. Bei Gegenwart von Luftsauerstoff wird Blei langsam von fast allen Säuren und auch von Wasser angegriffen. Hingegen löst es sich nicht in HCl oder Schwefelsäure bis etwa 80%. Erst in heißer, konz. Schwefelsäure geht es in Lösung. Das Beste Lösungsmittel für Blei ist heiße, verd. Salpetersäure.

In den meisten Verbindungen besitzt Blei die Oxidationsstufe +2, nur in relativ wenigen Verbindungen die Oxidationsstufe +4. (Für die Analyse kommt nur die zweiwertige Form in Frage, weil die Pb(IV)-Verbindungen fast alle recht schnell in das unlösliche Pb(IV)-Oxid übergehen.)

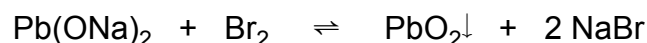
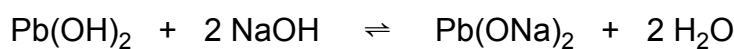
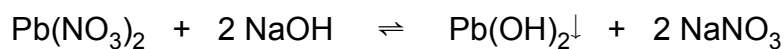
Einige Bleisalze sind in Wasser löslich (Nitrat, Nitrit, Acetat, Formiat, Chlorat und Perchlorat), die meisten anderen lösen sich in Salpetersäure (außer die Bleihalogenide). Die meisten Bleiverbindungen sind farblos, Blei(II)-oxid ist gelb, Blei(IV)-oxid und Bleisulfid sind schwarzbraun, Bleichromat und Bleiodid sind gelb, das Bleinitrit ist gelblich.

Blei besitzt amphotere Eigenschaften. In sehr stark alkalischen Lösungen bilden sich daher die Alkalisalze einer frei nicht existierenden Bleisäure, die sogenannten Plumbite (Plumbate(II)). Die Folge davon ist, dass fast alle Bleiniederschläge in konz. Laugen löslich sind.

**Fast alle Bleiverbindungen und das Metall selbst sind starke GIFTE !**

**Reaktionen:**

**Alkalihydroxide** fällen weißes Bleihydroxid, löslich in verd. Säuren und in starken Basen, sowie in konzentrierten Ammoniumacetat- oder Ammoniumtartratlösungen unter Komplexbildung. Beim Lösen in starken Basen erfolgt die Bildung von Plumbitanionen (= Hydroxoplumbat(II)-Ionen)  $(\text{Pb}(\text{ONa})_2 \dots \text{Na}_2\text{PbO}_2)$ . Kocht man die Plumbitlösung nach Zugabe von Bromwasser oder Wasserstoffperoxid, so bildet sich durch Oxidation ein dunkelbrauner Niederschlag von Bleidioxid. (= Blei(IV)-oxid).



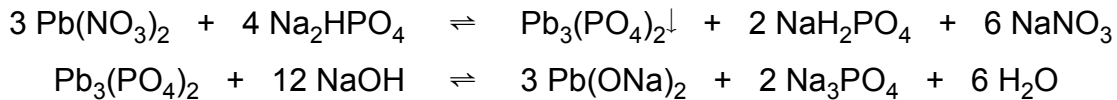
**Ammoniak** fällt weißes Bleihydroxid, löslich in Säuren, aber unlöslich im Überschuss des Fällungsmittels (keine Plumbitbildung!).



**Alkalicarbonate** fällen weißes, basisches Bleicarbonat, unlöslich im Überschuss des Fällungsmittels, löslich in verd. Säuren und in konz. Alkalihydroxidlösungen.

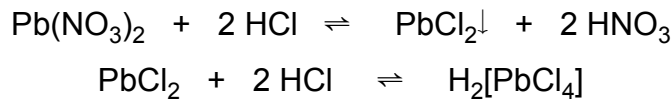


**Alkaliphosphate** fällen weißes Bleiphosphat, unlöslich in Essigsäure oder Ammoniak, löslich in verd. Salpetersäure oder in konz. Alkalihydroxidlösungen.



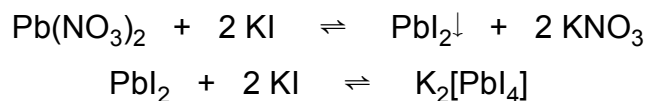
**Salzsäure** bzw. **Chloride** fällen in der Kälte weißes Bleichlorid. Dieses ist bei 20 °C zu ca. 1 % in Wasser löslich, bei Siedehitze zu ca. 3 %. Bei nicht zu hoher "Konzentration" löst sich der Niederschlag daher beim Kochen in Wasser auf und kristallisiert beim Erkalten in langen, glänzenden Nadeln wieder aus.

Bleichlorid löst sich auch in konz. HCl oder Alkalichloridlösungen unter Bildung von Chlorokomplexen, fällt aber beim Verdünnen wieder aus.



**Alkaliiodide** fällen auch aus sauren Lösungen gelbes Bleiiodid, das sich im Überschuss des Fällungsmittels unter Komplexbildung wieder auflöst, und aus diesen Lösungen durch starkes Verdünnen wieder ausgefällt wird.

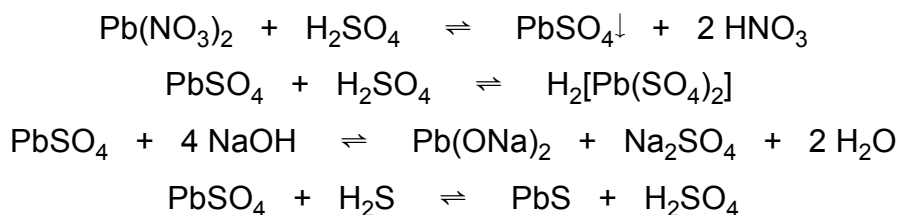
Wie das Chlorid ist auch das Bleiiodid in kochendem Wasser wesentlich besser löslich als in kaltem Wasser (20 °C: 0,08 %, 100 °C: 0,5 %). Beim Erkalten kristallisiert das Iodid aus der farblosen Lösung in Form von gelben, glänzenden Blättchen wieder aus.



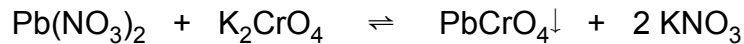
**Schwefelsäure** bzw. **Sulfate** fällen auch aus sauren Lösungen weißes, feines Bleisulfat, unlöslich in verd. Säuren, löslich in konz. Schwefelsäure unter Bildung eines Acidokomplexes (der beim Verdünnen wieder zerfällt).

Der Niederschlag ist ferner löslich in konz. Alkalihydroxidlösungen unter Plumbitbildung und in ammoniakalkalischen Tartrat- bzw. Acetatlösungen unter Komplexbildung.

Schwefelwasserstoff bzw. Sulfide reagieren mit dem Niederschlag unter Bildung von braunem Bleisulfid (Unterschied zu Ba-Sulfat !)

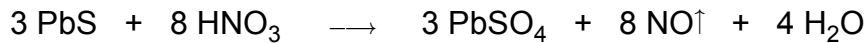
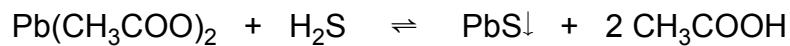


**Alkalichromate** bzw. **Alkalidichromate** fallen aus neutralen oder schwach sauren Lösungen gelbes, feines Bleichromat, unlöslich in Essigsäure, löslich in verd. Salpetersäure und in konzentrierteren Alkalihydroxiden. (Unterschied zu Ba-Chromat !)



**Schwefelwasserstoff** bzw. **Sulfide** fallen aus alkalischen, neutralen und nicht zu stark sauren Lösungen braunschwarzes Bleisulfid, unlöslich in Ammonium- oder Alkalisulfidlösungen bzw. Polysulfidlösungen und auch unlöslich in konz. Alkalihydroxidlösungen.

PbS löst sich in warmer verd. oder konz. Salpetersäure unter Oxidation des Sulfids zu Schwefel. Je nach Säurekonzentration bildet sich dabei durch Weiteroxidation auch mehr oder weniger Sulfat, wodurch wieder weißes Bleisulfat ausfällt.



### Flammenfärbung:

Färbt die Flamme schwach fahlblau, nicht sehr charakteristisch!

# QUECKSILBER

OZ: 80 M: 200,59 g/mol Smp.:  $-38,87^{\circ}\text{C}$  Sdp.:  $356,73^{\circ}\text{C}$  D:  $13,546\text{ g/cm}^3$   $E^{\circ}$ : 0,789 V

## Eigenschaften:

Quecksilber ist ein bei Raumtemperatur flüssiges, silberglänzendes Edelmetall, das gegen Luftsauerstoff beständig ist. Als Edelmetall wird es nur von stark oxidierenden Säuren wie Salpetersäure, konzentrierte Schwefelsäure oder Königswasser gelöst. Bereits bei Raumtemperatur reagiert es auch noch mit Schwefel oder Chlor unter Bildung von Quecksilber(II)-sulfid bzw. Quecksilber(I)-chlorid.

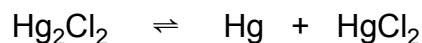
Quecksilber selbst löst zahlreiche Metalle und bildet mit diesen sogenannte Amalgame. Die meisten dieser Amalgame sind schon bei relativ geringen Anteilen des anderen Metalls fest. Beim stärkeren Erhitzen verdampft das Quecksilber und das vorher gelöste Metall bleibt zurück.

In seinen Verbindungen hat Quecksilber die Oxidationsstufen +1 und +2.

In den Hg(I)-Verbindungen treten jedoch stets zwei durch eine kovalente Bindung verbundene Hg-Atome auf ( $^+\text{Hg-Hg}^+$ ).

Von den **wichtigen Hg(I)-Verbindungen** sind nur das Nitrat, das Chlorat und das Perchlorat in Wasser leicht löslich. Die unlöslichen Salze lösen sich jedoch leicht in oxidierenden Säuren unter Bildung von Hg(II)-Salzen. Die Hg(I)-Salze neigen nur wenig zur Komplexbildung aber stark zur sogenannten Disproportionierung. Dabei spaltet sich die mittlere Oxidationsstufe +1 in die tiefere Oxidationsstufe 0 und die höhere Stufe +2 auf.

Je nach Konzentrationsverhältnissen ist dieser Vorgang auch umkehrbar, so dass das Gleichgewicht sowohl links als auch rechts liegen kann.



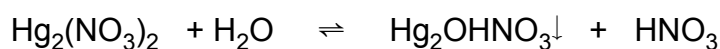
Von den **wichtigen Hg(II)-Verbindungen** sind zusätzlich auch noch das Chlorid, das Bromid und das Acetat in Wasser löslich. Die Lösungen der Hg(II)-Halogenide sind in Wasser praktisch nicht dissoziiert, so dass in der Lösung fast keine Hg(II)-Ionen vorhanden sind. Durch Zugabe von Halogenidionen wird Hg(II) daher maskiert.

Viele unlösliche Hg-Verbindungen sind intensiv gefärbt.

**Alle löslichen Quecksilberverbindungen und das Metall selbst sind starke GIFTE !**

## Reaktionen der Hg(I)-Verbindungen:

**Stärkeres Verdünnen** mit Wasser führt Hg(I)-Sauerstoffverbindungen leicht in schwerlösliche basische Salze über. Schwaches Ansäuern verhindert die Ausfällung.

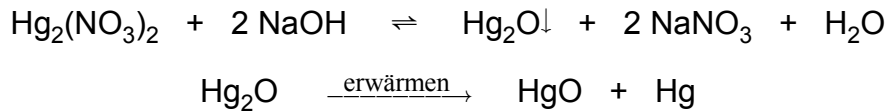


**Luftsauerstoff** oxidiert die gelösten Hg(I)-Salze leicht zu Hg(II)-Salzen. Verhindert werden kann das durch Zugabe von etwas metallischem Hg zur Lösung.

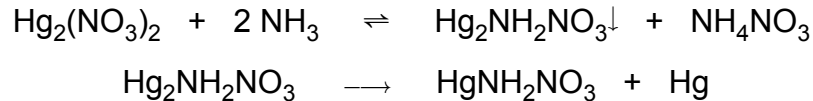


**Alkalihydroxide** fällen schwarzes Hg(I)-Oxid, das beim Erwärmen in gelbes Hg(II)-Oxid und Hg-Metall zerfällt (Disproportionierung). Der Niederschlag färbt sich dadurch grau.

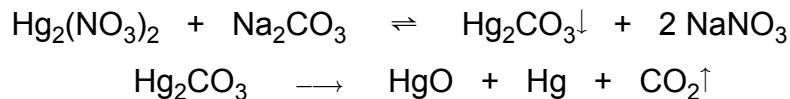
Beide Hg-Oxide sind in verd. Salpetersäure löslich.



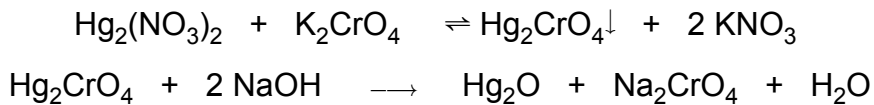
**Ammoniak** fällt vorerst schwarzes Hg(I)-Amidonitrat, welches bald in Hg(II)-Amidonitrat und Hg-Metall zerfällt. (Der Niederschlag wird grau.)



**Alkalicarbonate** fällen gelbes Hg(I)-Carbonat, das bald unter Bildung von HgO und Hg zerfällt und dabei dunkelgrau gefärbt wird.

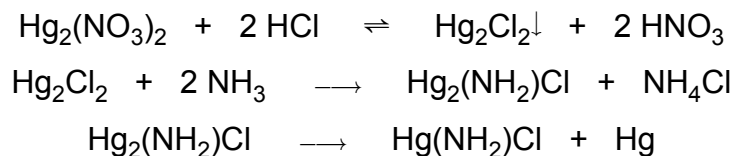


**Alkalichromate** bzw. **Alkalidichromate** fällen aus neutralen Lösungen in der Siedehitze rotes Hg(I)-Chromat, schwer löslich in verd. Salpetersäure. Der Niederschlag wird durch NaOH zu schwarzem Hg(I)-Oxid zersetzt.



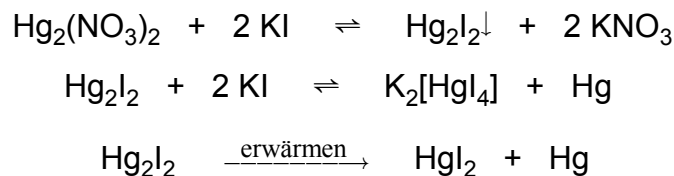
**HCl** bzw. **Chloride** fällen weißes Hg(I)-Chlorid, unlöslich in verd. Säuren, löslich in Königswasser unter Oxidation zu Hg(II)-Chlorid. Hg(I)-Chlorid bildet mit Ammoniak ein tiefschwarz gefärbtes Gemisch aus Hg(I)-Amidochlorid, Hg(II)-Amidochlorid und feinst verteiltem Hg (wichtigster Hg(I)-Nachweis!)

(Das Hg(I)-Chlorid wird nach dieser Reaktion als Kalomel . . . schönes Schwarz bezeichnet.)

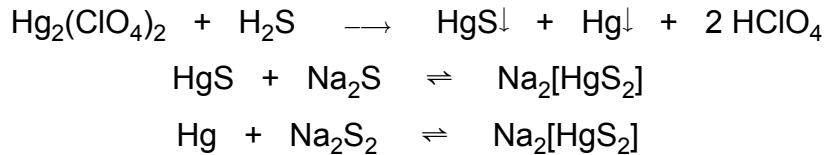


**Kaliumiodid** fällt gelbgrünes Hg(I)-Iodid, das sich im Überschoß von Kaliumiodid unter Abscheidung von Hg zu Kaliumtetraiodomercurat(II) löst.

Der gelbgrüne Niederschlag disproportioniert beim Erwärmen unter Schwarzfärbung und Bildung von Hg(II)-Iodid und Hg.



**Schwefelwasserstoff** bzw. **Alkalisulfide** fällen auch aus stark sauren Lösungen ein schwarzes Gemisch aus Hg(II)-Sulfid und Hg. Der Niederschlag löst sich in Königswasser unter Oxidation. Halbkonzentrierte Salpetersäure löst nur das Hg heraus, konzentrierte Alkalisulfidlösung löst das HgS aus dem Gemisch. Alkalipolysulfidlösung löst den gesamten Niederschlag auf. Beim Auflösen in Sulfid- bzw. Polysulfidlösung bilden sich die komplexen Thiomercurationen. (Ammonsulfid- bzw. Ammonopolysulfidlösung vermag weder HgS noch Hg zu lösen.) Beim Ansäuern der Thiomercuratlösungen fällt schwarzes HgS aus.

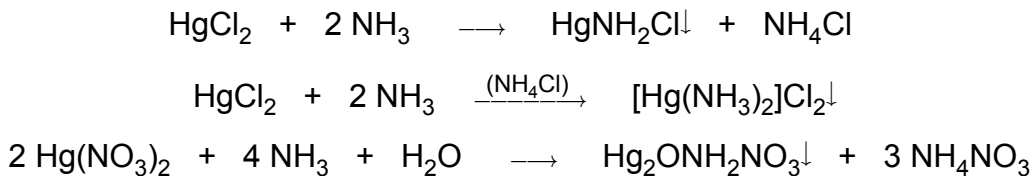


### Reaktionen der Hg(II)-Verbindungen:

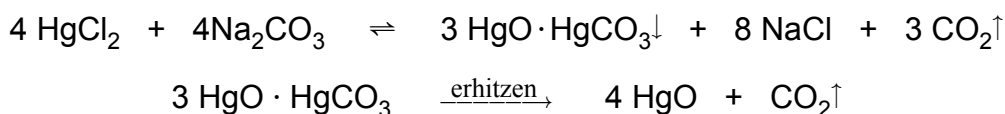
**Alkalihydroxide** fällen gelbes Hg(II)-Oxid, löslich in verd. Säuren.



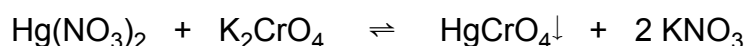
**Ammoniak** fällt gelblich-weißes Hg(II)-Amidosalz. Bei Anwesenheit von viel Ammonsalz entsteht ein schwerlöslicher Amminkomplex. Aus Hg(II)-Sauerstoffsalzen entstehen gelbliche Oxiamidverbindungen.



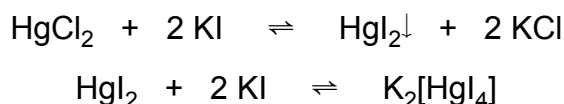
**Alkalicarbonate** fällen rotbraunes basisches Hg(II)-Carbonat, welches beim Erhitzen in gelbes HgO zerfällt.



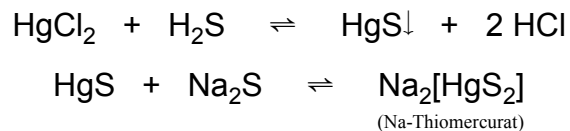
**Alkalichromate** und **Alkalidichromate** fällen aus Lösungen von dissoziierten Hg(II)-Salzen (nicht aus Halogenidlösungen!) gelbes Hg(II)-Chromat, das beim Kochen unter Bildung von basischen Hg(II)-Chromaten wechselnder Zusammensetzung hydrolysiert, wobei die Farbe nach Rot umschlägt.



**Kaliumiodid** fällt orangerotes Hg(II)-Iodid, welches sich im Überschuss von KI-Lösung unter Bildung des gelben Tetraiodomercuratkomplexanions wieder auflöst. (Dieser Komplex dient unter der Bezeichnung "Nesslers Reagenz" zum Ammoniaknachweis.)

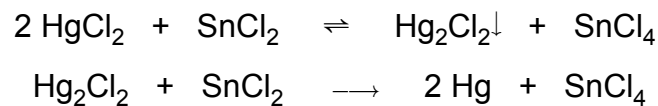


**Schwefelwasserstoff** bzw. **Alkalisulfide** fällen auch aus stark sauren Lösungen einen Niederschlag von schwarzem HgS, unlöslich in HCl oder HNO<sub>3</sub>. HgS ist löslich in Königswasser und in konz. Alkalisulfid- und Alkalipolysulfidlösungen, aber unlöslich in Ammonsulfid bzw. Ammonpolysulfidlösung. Beim starken Verdünnen der mit Alkalisulfid entstehenden Thiomercuratlösungen oder auch bei Zusatz von Ammonsalzen fällt wieder HgS aus. (Beim Einbringen von H<sub>2</sub>S in die Probenlösung entstehen zuerst oft weiße Niederschläge von sulfobasischen Hg-Salzen, (z.B. 2 HgS · HgCl<sub>2</sub>) die sich aber bald dunkel färben.)



### Allgemeine Hg-Reaktionen:

**Zinn(II)-Salze** reduzieren Hg(II)-Salze in der Kälte zu Hg(I)-Salzen. In der Wärme oder bei großem Sn(II)-Überschuss geht die Reduktion bis zum metallischen Hg weiter (schwarzer Ndg.).



**Unedlere Metalle** als Quecksilber reduzieren Hg-Lösungen zu metallischem Hg, welches das darunter liegende Metall amalgamiert.

Bringt man einen Tropfen einer nicht zu sauren Hg-Lösung auf ein blankes Kupfer- oder Messingblech, so bildet sich rasch ein grauer Amalgamfleck, welcher sich zu einem silberglänzenden Fleck polieren lässt. (Achtung! Nicht verwechseln mit einer nur von der Säure gereinigten Metalloberfläche!)

**Metallisches Quecksilber** (Oxidationsstufe 0) bildet beim Schütteln mit Hg(II)-Salzen die entsprechenden Hg(I)-Salze (Synproportionierung).



# CALCIUM

OZ: 20 M: 40,078 g/mol Smp.: 842 °C Sdp.: 1487 °C D: 1,55 g/cm<sup>3</sup> E<sup>0</sup>: -2,87 V

## Eigenschaften:

Calcium ist ein silberweißes, weiches, sehr unedles Metall, welches sich an der Luft schnell mit einer weißen Schicht aus Ca-Hydroxid bzw. Ca-Carbonat überzieht. Bei Raumtemperatur reagiert es nur langsam mit Luftsauerstoff oder Wasser, aber recht stürmisch mit fast allen Säuren unter Wasserstoffentwicklung. Bei höherer Temperatur reagiert es auch mit Wasser heftig unter Bildung von Wasserstoff und Ca-Hydroxid.

Metallisches Calcium lässt sich leicht entzünden und verbrennt an der Luft zum Oxid, wobei auch etwas Ca-Nitrid (Ca<sub>3</sub>N<sub>2</sub>) entsteht.

In seinen Verbindungen besitzt Ca immer die Oxidationsstufe +2.

Das Ca-Ion und damit die meisten Ca-Verbindungen sind farblos.

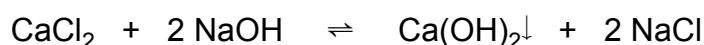
Ca-Hydroxid, das sich aus dem Oxid durch Reaktion mit Wasser bildet, ist eine ziemlich starke Base, aber in Wasser nur wenig löslich.

Auch Ca-Sulfat löst sich nur zu ca. 0,2%.

Ca-Carbonat, Ca-Phosphat, Ca-Oxalat, Ca-Tartrat, und Ca-Fluorid sind in Wasser unlöslich. Mit Ausnahme von Ca-Sulfat und Ca-Fluorid lösen sich alle Ca-Niederschläge in verdünnten Mineralsäuren.

## Reaktionen:

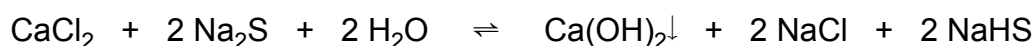
**Alkalihydroxide** (carbonatfrei!) fällen nur aus konzentrierteren Lösungen weißes Ca-Hydroxid, löslich in verd. Säuren.



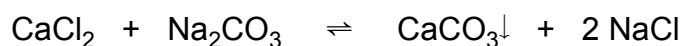
**Ammoniak** (carbonatfrei!) fällt nicht. Beim längeren Stehenlassen der Mischung wird aus der Luft CO<sub>2</sub> aufgenommen und es kommt zur Ausfällung von Ca-Carbonat.

**Schwefelwasserstoff** fällt nicht.

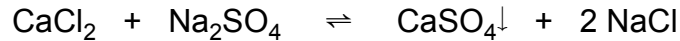
**Alkalisulfidlösungen** fällen nur aus sehr konzentrierten Ca-Lösungen weißes Ca-Hydroxid.



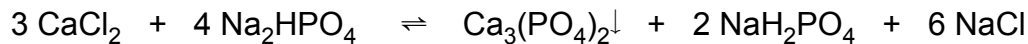
**Alkalicarbonate** und **Ammoncarbonat** fällen aus neutralen oder alkalischen Lösungen weißes Ca-Carbonat, leicht löslich in verd. Säuren. (Sind größere Mengen an Ammonsalzen vorhanden, stören diese die Fällung, und müssen daher vorher entfernt werden!)



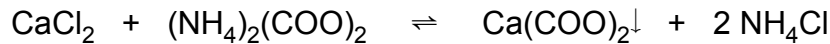
**Schwefelsäure** und **Sulfate** fällen aus nicht zu verdünnten sauren, neutralen oder alkalischen Lösungen weißes Ca-Sulfat. Aus verdünnteren Lösungen wird der Niederschlag erst nach Zusatz von Ethanol abgeschieden, weil dieser die Löslichkeit stark herabsetzt. Der Niederschlag ist merklich löslich in HCl und Chloridlösungen. Frisch gefällt löst er sich zum Unterschied von Sr- und Ba-Sulfat in 10%iger Ammonsulfatlösung.



**Alkaliphosphate** fällen aus neutralen oder alkalischen Lösungen einen weißen Niederschlag, der je nach pH-Wert aus einem Gemisch verschiedener Ca-Phosphate ( $\text{CaHPO}_4$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) besteht. Leicht löslich in verd. Säuren (auch in Essigsäure).



**Oxalate** fällen aus ammoniakalischen, neutralen oder schwach essigsäuren Lösungen weißes, feinkristallines Ca-Oxalat. Der Niederschlag ist löslich in verdünnten Mineralsäuren aber unlöslich in Essigsäure.



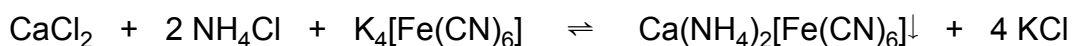
Liegt eine sehr stark saure Probenlösung vor, so erhöht man den pH-Wert am besten durch Zusatz von Na-Acetat.

**Kaliumhexacyanoferrat(II)** fällt aus schwach ammoniakalischen Lösungen bei Anwesenheit von überschüssigem Ammonchlorid einen weißen Niederschlag von Calciumammoniumhexacyanoferrat(II), löslich in verd. Mineralsäuren.

Strontium und Barium geben keine Niederschläge und stören daher nicht.

Magnesium gibt eine ähnliche Fällung und muss daher abwesend sein.

Bei Anwesenheit von Eisenspuren bildet sich eine grüne bis blaue Fällung.



Anmerkung: **Chromate** ergeben mit Calcium unter den üblichen Verhältnissen keine Fällung (nur aus konz. Lösungen).

### Flammenfärbung:

Die meisten Ca-Salze färben die Flamme ziegelrot. Die Färbung ist oft nur relativ kurz zu sehen und wird am deutlichsten sichtbar, wenn man die Probe mit konz. HCl versetzt.

Im Spektroskop sieht man eine rote Linie bei 622,0 nm und eine grüne Linie bei 553,3 nm.

Weniger gut zu sehen ist eine rote Linie bei 646,6 nm.

# B A R I U M

OZ: 56 M: 137,33 g/mol Smp.: 725 °C Sdp.: 1640 °C D: 3,61 g/cm<sup>3</sup> E<sup>0</sup>: -2,90 V

## Eigenschaften:

Barium ist ein ziemlich weiches, weißes, sehr unedles Metall, das sich an der Luft leicht selbst entzündet und zum Oxid verbrennt, wobei auch etwas Ba-Nitrid (Ba<sub>3</sub>N<sub>2</sub>) entsteht. Auch mit Wasser oder verdünnten Säuren reagiert es sehr heftig, wobei unter Wasserstoffentwicklung Ba-Hydroxid bzw. das jeweils entsprechende Salz entsteht.

In seinen Verbindungen besitzt Ba immer die Oxidationsstufe +2.

Die Ba-Ionen und damit die meisten Ba-Verbindungen sind farblos.

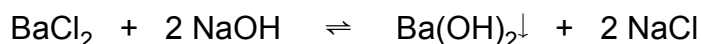
Ba-Hydroxid, das bei der Reaktion von Ba-Oxid mit Wasser entsteht, löst sich zu etwa 3,7% in Wasser und ist eine starke Base.

Außer Ba-Sulfat, Ba-Fluorid und Ba-Hexafluorosilikat (Ba[SiF<sub>6</sub>]), sind alle Ba-Verbindungen in Wasser oder verd. Mineralsäuren löslich.

**Achtung! Alle löslichen Ba-Verbindungen sind starke Gifte!** (ca. 0,4 g Ba tödlich)

## Reaktionen:

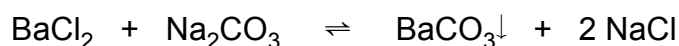
**Alkalihydroxide** (carbonatfrei!) fällen nur aus sehr konzentrierten Lösungen weißes Ba-Hydroxid, welches sich beim Verdünnen oder in verd. Säuren auflöst.



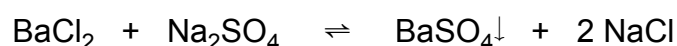
**Ammoniak** (carbonatfrei!) fällt nicht. Bei Einwirkung von Luftkohlendioxid kommt es nach einiger Zeit zur Ausfällung von Ba-Carbonat.

**Schwefelwasserstoff** und Alkalisulfide fällen nicht.

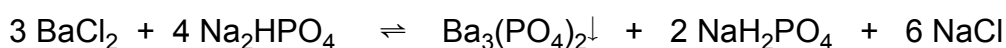
**Alkalicarbonate** und **Ammoncarbonat** fällen aus neutralen oder alkalischen Lösungen weißes Ba-Carbonat, löslich in verd. Säuren.



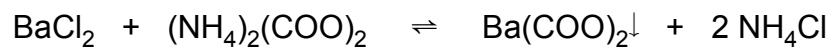
**Schwefelsäure** und **Sulfate** (auch Gipswasser!) fällen aus saurer, neutraler oder alkalischer Lösung feines, weißes Ba-Sulfat. Der Niederschlag ist unlöslich in verd. Mineralsäuren aber auch in konz. NaOH (wichtiger Unterschied zu Blei!).



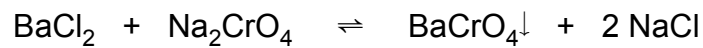
**Alkaliphosphate** fällen aus neutraler oder alkalischer Lösung einen weißen Niederschlag von Bariumphosphat, löslich in Essigsäure und verd. Mineralsäuren.



**Oxalate** fällen aus neutraler oder alkalischer Lösung feines, weißes Ba-Oxalat, löslich in verd. Mineralsäure und heißer, konz. Essigsäure.



**Chromate** fällen aus neutralen, alkalischen und essigsauren (Unterschied zu Sr!) Lösungen gelbes Ba-Chromat, unlöslich in verd. Essigsäure (Unterschied zu Sr!), löslich in verd. Mineralsäuren, unlöslich in konz. NaOH (wichtiger Unterschied zu Pb!).



### Flammenfärbung:

Die meisten Ba-Salze färben die Flamme fahl gelbgrün. Die Probe sollte dazu vorher mit konz. HCl versetzt werden. Im Spektroskop sieht man eine Anzahl grüner Linien, besonders deutlich bei 524,2 nm und bei 513,9 nm und einige rote Linien, besonders bei 654 nm.

# KUPFER

OZ: 29 M: 63,546 g/mol Smp.: 1083 °C Sdp.: 2567 °C D: 8,93 g/cm<sup>3</sup> E°: 0,337 V

## Eigenschaften:

Kupfer ist ein rötlich glänzendes, ziemlich weiches, sehr zähes und dehnbares Metall. An trockener Luft ist es beständig, beim Erhitzen wird die Oberfläche je nach Temperatur zu Cu(I)-Oxid bzw. Cu(II)-Oxid oxidiert.

Kupfer besitzt nach Silber die zweitbeste Fähigkeit zur Leitung von Wärme und elektrischen Strom. Technisch wichtig sind einige Cu-Legierungen: Messing (Cu/Zn), Bronze (Cu/Sn), Aluminiumbronze (Cu/Al), Monel (Cu/Ni).

Da Kupfer deutlich edler als Wasserstoff ist, wird es von nichtoxidierenden Säuren nicht angegriffen. In oxidierenden Säuren wie Salpetersäure, heißer konzentrierter Schwefelsäure, Königswasser sowie in nichtoxidierenden Säuren bei Zugabe eines Oxidationsmittels löst sich Kupfer leicht auf.

In seinen Verbindungen hat Cu die Oxidationsstufe +2, sehr viel seltener die Oxidationsstufe +1. Der Übergang zwischen der einwertigen und der zweiwertigen Form erfolgt relativ leicht, wobei die Cu(II)-Verbindungen wesentlich stabiler sind. Praktisch alle Analysenreaktionen werden mit Cu(II)-Verbindungen durchgeführt.

Die meisten Cu(I)-Verbindungen sind farblos oder nur blass gefärbt und in Wasser unlöslich. Gelöst werden sie durch Oxidation als Cu(II)-Salze.

Die Cu(II)-Salze aller starken Säuren sind in Wasser löslich. Bei Anwesenheit von Wasser (hydratisierte Cu-Ionen) sind sie blau bis grün gefärbt. Die wichtigsten in Wasser unlöslichen Cu(II)-Verbindungen sind das Oxid, das Hydroxid, das Carbonat, das Phosphat, das Sulfid und das Silikat. Mit Ausnahme des Sulfids sind diese in starken Mineralsäuren löslich; das Sulfid ist nur durch Oxidation zu lösen.

Kupfer neigt deutlich zur Bildung von Komplexen und besitzt in diesen die Koordinationszahl 4. Der amphotere Charakter ist nur recht schwach ausgebildet.

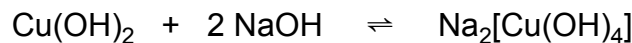
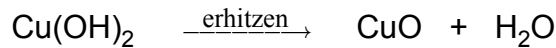
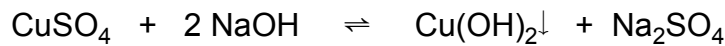
**Alle Kupferverbindungen sind mäßig GIFTIG !**

## Reaktionen:

**Alkalihydroxide** fällen blaugrünes Cu(II)-Hydroxid, das beim Erwärmen in schwarzes Cu(II)-Oxid übergeht. Cu(II)-Hydroxid ist ganz schwach amphoter und löst sich daher nicht nur in verd. Säuren sondern auch etwas in konzentrierten Alkalihydroxidlösungen, wobei sich Hydroxocuprat(II)-Ionen bilden. Weiters löst es sich in Ammoniak oder in Cyanidlösungen unter Komplexbildung.

Bei Anwesenheit von Weinsäure, Zitronensäure, Zuckern und anderen organischen Polyhydroxyverbindungen unterbleibt die Hydroxidfällung wegen Komplexbildung.





**Ammoniak** fällt zuerst blaugrünes Cu(II)-Hydroxid, das sich jedoch im Überschuss von Ammoniak zu einem tiefblauen Kupfertetramminkomplex auflöst.



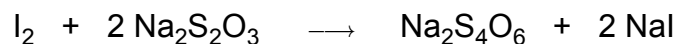
(Der entstehende Tetramminkomplex besitzt technische Bedeutung, weil er die Eigenschaft hat, Cellulose zu lösen.)

**Alkalicarbonate** fallen grünlich-blaue Niederschläge von basischen Cu(II)-Carbonaten, löslich in Ammoniak oder Ammoncarbonat und in verd. Säuren.

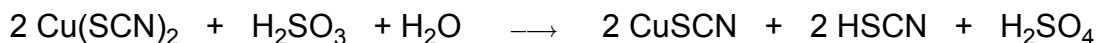
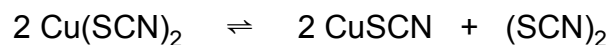
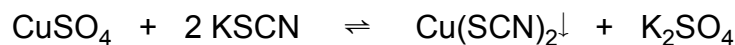


**Alkaliiodide** fällen aus neutralen oder sauren Lösungen unter Reduktion des Cu(II)-Ions zu Cu(I) und Abscheidung von Iod weißes Cu(I)-Iodid, dessen Farbe aber meist durch das ausgeschiedene Iod überdeckt wird. (Das Iod lässt sich durch Zugabe von etwas Thiosulfat oder Bisulfit entfernen, wodurch die Farbe des Niederschlags sichtbar wird.)

Der Niederschlag ist in einem größeren Überschuss des Fällungsmittels löslich.

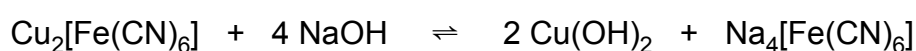
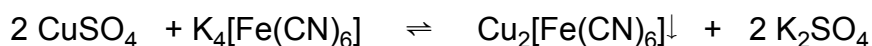


**Alkalithiocyanate** (Alkalirhodanide) erzeugen zuerst einen schwarzen Niederschlag von Cu(II)-Rhodanid, der beim Stehen ganz langsam in weißes Cu(I)-Rhodanid übergeht, wobei auch das giftige Gas Dirhodan entsteht. Bei Anwesenheit von Reduktionsmitteln wie schwefelige Säure erfolgt die Umwandlung sofort.



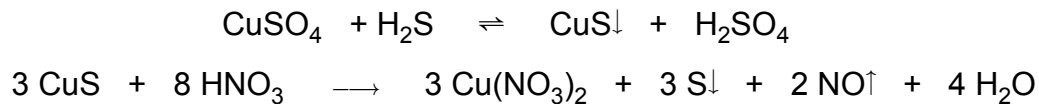
Das CuSCN ist in verd. Säuren unlöslich, aber löslich in Ammoniak.

**Kaliumhexacyanoferrat(II)** (Kaliumferrocyanid) fällt aus neutralen oder sauren Lösungen rotbraunes Kupfer(II)-hexacyanoferrat(II), unlöslich in verd. Säuren, löslich in Ammoniak zum blauen Tetramminkomplex. Alkalihydroxide zersetzen den Niederschlag unter Bildung von blaugrünem Cu(II)-Hydroxid.

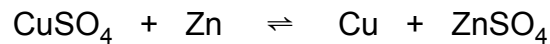


**Schwefelwasserstoff** oder **Sulfide** fällen aus saurer, neutraler oder alkalischer Lösung braunschwarzes Cu-Sulfid, unlöslich in verd. Mineralsäuren oder Ammoniak, löslich in Salpetersäure. Der Niederschlag ist auch ganz wenig löslich in Ammonpolysulfid unter Bildung von Thiosalzen, wodurch es im Verlauf des Trennungsganges zu einer Verunreinigung der Arsen-Zinn-Gruppe kommen kann.

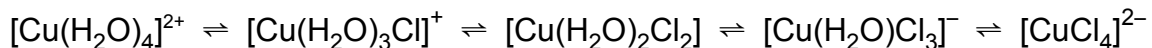
Der feuchte CuS-Niederschlag wird auch durch Luftsauerstoff relativ leicht zu wasserlöslichem Cu-Sulfat oxidiert. Beim Abtrennen und Auswaschen der Sulfidniederschläge während des Trennganges kann es daher zu einer Verschleppung von Cu in die folgenden Gruppen kommen.



**Uedle Metalle** wie Zn, Al, Fe usw. scheiden aus neutralen oder sauren Lösungen metallisches Kupfer ab, das sich meist auf der Metalloberfläche absetzt.



Beim **starken Ansäuern** von Cu(II)-Lösungen mit HCl verschiebt sich die blaue Farbe mit zunehmender HCl-Konzentration immer mehr nach Braungelb. Grund für diese Erscheinung ist der stufenweise Austausch der Hydratwassermoleküle durch Chloridionen.



#### **Borax- und Phosphorsalzperle:**

In der **oxidierenden** Flamme: in der Hitze grün – gelb, erkaltet hell grünblau

In der **reduzierenden** Flamme: in der Hitze farblos, erkaltet rotbraun

#### **Flammenfärbung:**

Bei Gegenwart von Halogenidionen leuchtet die Flamme grünblau bis gelbgrün.

Mit den meisten anderen Anionen kann die Färbung der Flamme sehr schwach werden.

# ANTIMON

OZ: 51 M: 121,76 g/mol Smp.: 630,7 °C Sdp.: 1750 °C D: 6,69 g/cm<sup>3</sup> E<sup>0</sup>: 0,152 V

## Eigenschaften:

Antimon ist ein silberweißes, glänzendes, nicht sehr hartes, aber sprödes Metall, das die Eigenschaft besitzt, die Härte bei anderen weichen Metallen wie Pb oder Sn wesentlich zu erhöhen. Bei Raumtemperatur ist es an der Luft und gegen Wasser beständig, beim Erhitzen verbrennt es an der Luft zu Antimontrioxid.

Mit Chlorgas reagiert es schon bei Raumtemperatur zum Antimonpentachlorid. Auch mit den anderen Halogenen sowie mit Schwefel und Phosphor reagiert es relativ leicht, besonders bei etwas höherer Temperatur.

Als edleres Metall wird Antimon von nicht oxidierenden Säuren wie HCl, verd. Schwefelsäure usw. nicht angegriffen. In oxidierenden Säuren wie Salpetersäure, heißer konz. Schwefelsäure oder Königswasser löst es sich zu den entsprechenden Sb(III)- oder Sb(V)-Verbindungen.

Antimon tritt in seinen Verbindungen mit den Oxidationsstufen +3 oder +5.

Es bildet daher zwei Oxide: Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. (Und auch noch ein gemischtes Oxid: Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.)

Antimontrioxid ist ein amphoteres Oxid, das mit Säuren Sb(III)-Salze bildet.

Mit Alkalien hingegen entstehen die Salze der antimonigen Säure, die Antimonite (= Antimonat(III) z.B. NaSbO<sub>2</sub> bzw. Na[Sb(OH)<sub>4</sub>]).

Die einfachen Antimon(III)-Salze hydrolysieren in Wasser sehr leicht und bilden Antimonylsalze (z.B. SbCl<sub>3</sub> → SbOCl) welche das Antimonylion SbO<sup>+</sup> enthalten. Durch einen Säureüberschuss ist die Hydrolyse zu verhindern. Es bilden sich dann Acidokomplexe z.B. H[SbCl<sub>4</sub>].

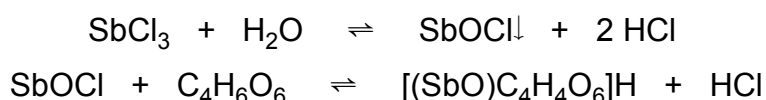
Antimon(V) bildet keine salzartigen Verbindungen mehr und daher auch keine Sb<sup>5+</sup>-Ionen! In stark saurer Lösung bilden sich Acidokomplexe wie z.B. H[SbCl<sub>6</sub>].

In alkalischer Lösung liegen die Anionen der Antimon(V)-säure vor (Antimonate wie z.B. Na[Sb(OH)<sub>6</sub>]). Bei mittleren pH-Werten fallen durch Hydrolyse basische Salze aus.

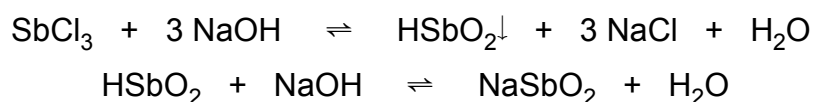
**Alle Antimonverbindungen sind starke GIFTE !**

## Reaktionen der Sb(III)-Verbindungen:

Wasser erzeugt beim Verdünnen schwach saurer Lösungen durch Hydrolyse einen weißen Niederschlag von Antimonylsalzen, löslich beim Ansäuern. Der Niederschlag löst sich ferner in Weinsäure zu Antimonyltartrat (Unterschied zu Wismut!)

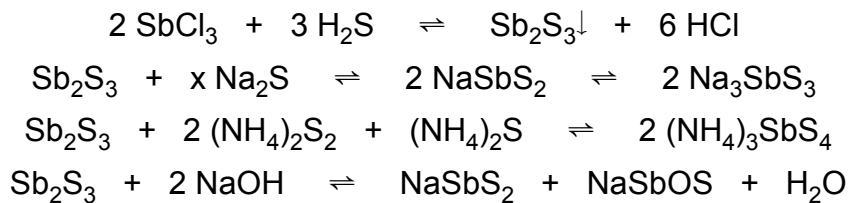


**Alkalihydroxide, Ammoniak** oder **Alkalicarbonate** fällen weiße, amorphe antimonige Säure, löslich in Mineralsäuren oder in Weinsäure, löslich in Alkalihydroxiden und beim Erhitzen auch in Sodalösung; kaum löslich in Ammoniak.



**Salpetersäure** bildet beim Eindampfen von Sb(III)- oder Sb(V)-Verbindungen zuerst weiße, schwerlösliche Antimonsäure, die beim weiteren Erhitzen zuerst in  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  und dann in  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  übergeht.  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  ist auch in starken Säuren unlöslich und nur durch einen Freiburger Aufschluss in Lösung zu bringen. (Achtung, beim Auflösen von Sb oder Sb-Verbindungen in konz. Salpetersäure bleibt daher immer mehr oder weniger Niederschlag ungelöst.)

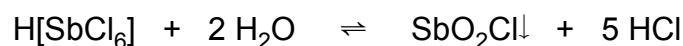
**Schwefelwasserstoff** bzw. **Sulfide** fallen aus nicht zu stark mineral-sauren Lösungen flockiges, orangerotes Antimontrisulfid. Der Ndg. ist in konz. HCl löslich. In der Hitze kann auch aus sehr stark salzsaure Lösung schwarzes, kristallines Antimontrisulfid ausfallen, das in HCl unlöslich ist. Das orangerote Sulfid löst sich in Ammonium- oder Alkalisulfidlösungen unter Bildung von Thioantimonat(III)-Ionen ( $\text{SbS}_2^-$  bzw.  $\text{SbS}_3^{3-}$ ), weiters in Polysulfidlösungen unter Oxidation und Bildung von Thioantimonat(V)-Ionen ( $\text{SbS}_4^{3-}$ ). In Alkalihydroxiden löst sich der Ndg. unter Bildung von Thioantimonat(III) und Thiooxoantimonat(III). In Ammoniak oder in Ammoncarbonat ist er praktisch unlöslich (Unterschied zu Arsen!).



Aus all diesen Lösungen wird durch Ansäuern wieder Antimonsulfid ausgefällt.

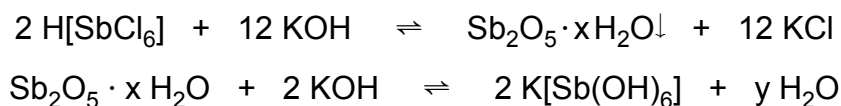
### Reaktionen der Sb(V)-Verbindungen:

**Wasser** hydrolysiert wie bei den Sb(III)-Salzen unter Fällung weißer, basischer Verbindungen, die in Mineralsäuren und in Alkalien löslich sind.

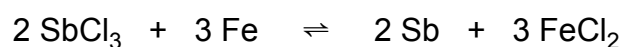


**Alkalihydroxide, Ammoniak** oder **Alkalicarbonate** reagieren ebenfalls analog zu den Sb(III)-Salzen, wobei Antimon(V)-säure ausfällt.

Diese löst sich in starkem Alkali (KOH) zu Antimonat(V). Bei Gegenwart von **Na-Ionen** bildet sich das schwer lösliche Na-Antimonat(V) als weißer Niederschlag.

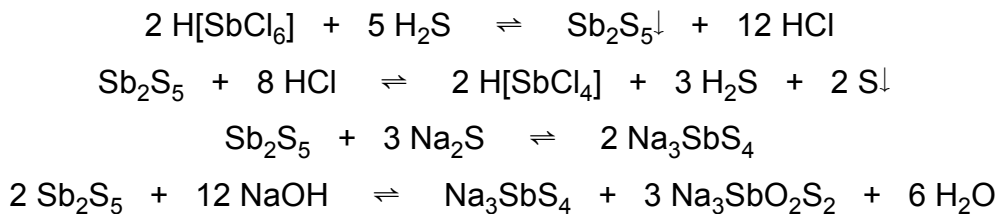


**Unedlere Metalle** wie Fe, Zn, Sn usw. scheiden aus nicht zu stark sauren Sb(III) oder Sb(V)-Lösungen schwarzes, metallisches Antimon ab. (Zum Unt. von Sn reduziert auch Fe !)



**Schwefelwasserstoff** bzw. **Sulfide** fallen aus sauren Lösungen je nach Fällungsbedingungen eine Mischung aus Antimonpentasulfid (orangerot), Antimontrisulfid und Schwefel. Antimonpentasulfid ist in konz. HCl unter Abspaltung von Schwefel löslich. Weiters ist es löslich in Alkali- und Ammonsulfidlösungen (bzw. -polysulfidlösungen) unter Bildung von Thioantimonat(V) und in Alkalihydroxiden unter Bildung von Gemischen aus Thioantimonat(V) und Thiooxoantimonat(V). Unlöslich ist der Niederschlag aber in Ammoniak oder Ammoncarbonat (Unterschied zu Arsen!).

Aus all diesen Lösungen wird durch Ansäuern wieder Antimonsulfid ausgefällt.



### Flammenfärbung:

Färbt die Flamme schwach fahlblau, nicht sehr spezifisch!

**Anmerkung:** Ammonpolysulfid bzw. Alkalipolysulfid entsteht durch Auflösen von elementarem Schwefel in Ammonsulfid- bzw. Alkalisulfidlösungen. Je nach Konzentrationsverhältnissen und zugesetzter Schwefelmenge lagern sich ein oder mehrere S-Atome an die Sulfidionen an. Die kräftig gelb gefärbten Lösungen oxidieren die Sulfide der Arsen-Zinn-Gruppe von einer niederen Oxidationsstufe zur höchsten Oxidationsstufe.



## Z I N N

OZ: 50 M: 118,71 g/mol Smp.: 232,0 °C Sdp.: 2270 °C D: 7,29 g/cm<sup>3</sup> E<sup>0</sup>: -0,136 V

### Eigenschaften:

Zinn ist ein silberweißes, glänzendes, sehr weiches und dehnbares Metall, das bei Raumtemperatur gegen Luft und Wasser beständig ist, und sich nur sehr langsam mit einer matten Oxidschicht überzieht. Bei höherer Temperatur wird es zu Zinn(IV)-oxid oxidiert.

In seinen Verbindungen tritt Zinn in den Oxidationsstufen +2 und +4 auf.

Zinn(II)-verbindungen gehen durch Oxidation sehr leicht in Zinn(IV)-verbindungen über und sind daher relativ starke Reduktionsmittel. Beide Oxidationsstufen besitzen amphotere Eigenschaften. Die möglichen Oxide (SnO bzw. SnO<sub>2</sub>) lösen sich in Säuren unter Bildung der entsprechenden Salze. In starken Alkalien bilden die Oxide Anionen, d.h. die Alkalisalze der frei nicht beständigen Zinnsäuren (Alkalistannat(II) . . . Alkalistannit Na<sub>2</sub>[Sn(OH)<sub>4</sub>] bzw. Alkalistannat(IV) . . . Alkalistannat Na<sub>2</sub>[Sn(OH)<sub>6</sub>] ).

Zinn(IV) bildet in saurer Lösung auch gerne komplexe Anionen, z.B.: Hexachlorostannat(IV):



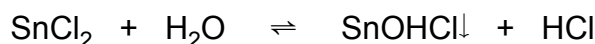
(Zinn(IV) lässt sich praktisch nur stark sauer oder stark alkalisch in Lösung halten. Bei mittleren pH-Werten fallen Oxidhydrate oder basische Salze aus.)

Metallisches Zinn wird von verd. Säuren nur langsam unter Bildung von Sn(II)-Salzen gelöst. Konz. HCl reagiert schneller. Konz. Salpetersäure bildet mit Zinn weißes, hydratisiertes Zinndioxid (sog. β-Zinnsäure), welches in Wasser, Säuren und Basen unlöslich ist. β-Zinnsäure wie auch gealtertes oder stark erhitztes SnO<sub>2</sub> sind nur durch einen sog. Freiburger Aufschluss wieder in Lösung zu bringen. (Dabei wird mit Soda + Schwefel 1:1 geschmolzen, wobei sich die entsprechenden Thiosalze bilden.)

Sn-Ionen sind an sich farblos und nur mit gewissen Anionen bilden sich farbige Verbindungen. Die Sn-Salze aller starken Mineralsäuren sind wasserlöslich, doch muss immer ein größerer Säureüberschuss vorhanden sein, um Hydrolyse zu verhindern.

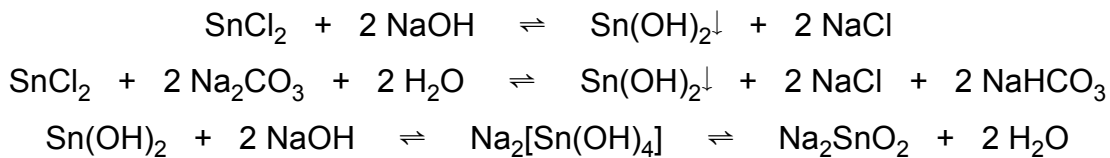
### Reaktionen der Sn(II)-Verbindungen:

Wasser hydrolysiert neutrale oder zu schwach saure Sn(II)-Lösungen teilweise unter Abscheidung von weißem basischen Zinnsalz, das sich bei Säurezusatz wieder auflöst. Weinsäure verhindert die Hydrolyse durch Komplexbildung.

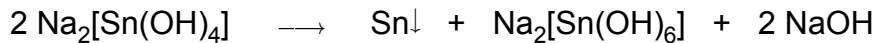


**Alkalihydroxide, Ammoniak** oder **Alkalicarbonate** fällen weißes Zinn(II)-hydroxid.

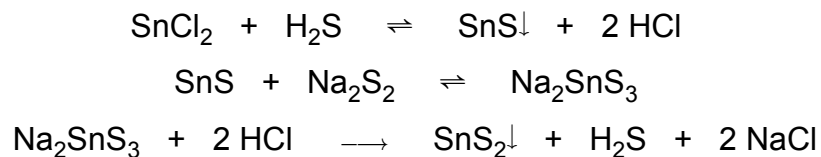
Tartrate verhindern diese Fällung. Der Niederschlag ist unlöslich im Überschuss von Ammoniak oder Carbonat, aber löslich in verd. Mineralsäuren und im Überschuss von Alkalihydroxid unter Bildung von Alkalistannat(II) (Stannit).



Beim Kochen einer stark alkalischen Stannat(II)-Lösung disproportioniert das Sn(II) zu Sn-Metall und Sn(IV). Das metallische Sn wird dabei als feiner, schwarzer Niederschlag ausgefällt.



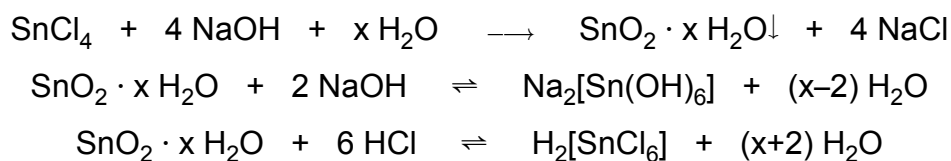
**Schwefelwasserstoff** bzw. **Sulfide** fällen aus nicht zu stark mineral-sauren Lösungen braunes SnS, löslich in konz. HCl oder in heißer halbkonzentrierter HCl, aber unlöslich in Ammoniak oder Ammoncarbonat (Unterschied zu Arsen!). Da Zinn(II) keine Thiosalze zu bilden vermag, löst sich SnS nicht in farblosen Alkali- oder Ammonsulfidlösungen. In (gelben) Alkali- oder Ammonpolysulfidlösungen wird es langsam zu Zinn(IV) oxidiert, und geht dann als Thiosalz (Thiostannat(IV)-ion) in Lösung. Beim Ansäuern dieser Lösung fällt gelbes Zinn(IV)-sulfid aus.



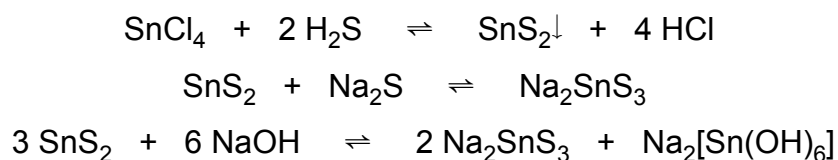
### Reaktionen der Sn(IV)-Verbindungen:

**Wasser** hydrolysiert in noch stärkerem Ausmaß als bei den Sn(II)-Salzen. Die Lösungen müssen noch stärker angesäuert werden, um sie stabil zu halten.

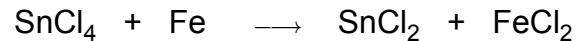
**Alkalihydroxide, Ammoniak** oder **Alkalicarbonate** fällen weißes, hydratisiertes Zinndioxid (sog.  $\alpha$ -Zinnsäure), das in einem Überschuss von Alkalihydroxid zu Stannat(IV)-Ionen löslich ist. Salzsäure löst den Niederschlag unter Bildung von Hexachlorostannat(IV)-Ionen. Wird der Niederschlag von  $\alpha$ -Zinnsäure einige Zeit gekocht, so geht er in  $\beta$ -Zinnsäure über, die weder in Alkalilaugen noch in Säuren löslich ist (Aufschluss!).



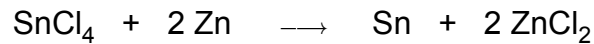
**Schwefelwasserstoff** bzw. **Sulfide** fällen aus nicht zu stark mineral-sauren Lösungen schmutziggelbes Sn(IV)-Sulfid, löslich in konz. HCl oder heißer halbkonz. HCl. SnS<sub>2</sub> ist ferner löslich in Alkali- oder Ammoniumsulfidlösungen unter Bildung von Thiostannat(IV)-Ionen und in Alkalilaugen oder Ammoniak, aber unlöslich in Ammoncarbonat (Unterschied zu Arsen!). Die Gegenwart von Oxalsäure verhindert die Fällung.



**Metallisches Eisen** reduziert Zinn(IV)-Verbindungen zu Zinn(II)-Verbindungen.



**Zink** oder **Aluminium** reduzieren sowohl Sn(II)- als auch Sn(IV)-Verbindungen zu metallischem Zinn.



**Leuchtprobe** (Lumineszenzprobe):

Man versetzt in einer Schale etwas Probenlösung mit der gleichen Menge konz. HCl (bei festen Proben nimmt man halbkonz. HCl), und gibt eine Zinkgranalie in die Mischung. Nach kurzer Reaktionszeit taucht man ein ca. halb mit kaltem Wasser gefülltes Reagenzglas in die Mischung und bringt die feuchte Probenröhre dann sofort in die nicht leuchtende Brennerflamme.

Bei Anwesenheit von Sn bildet sich an den benetzten Stellen ein blau leuchtender Saum. (Der Nachweis gelingt auch mit der Urprobe und versagt nur bei Anwesenheit großer Arsenmengen. Bei unlöslichen Verbindungen muss man länger reagieren lassen oder vorher aufschließen.)



# EISEN

OZ: 26 M: 55,847 g/mol Smp.: 1535 °C Sdp.: 2750 °C D: 7,87 g/cm<sup>3</sup> E<sup>0</sup>: -0,44 V

## Eigenschaften:

Eisen ist ein relativ unedles Metall und wird bereits von feuchter Luft angegriffen. Da die dabei gebildete Schicht aus Fe-Hydroxid und Fe-Oxid nicht dicht ist, kann der Oxidationsprozess bis zur vollständigen Zerstörung des Metalls weitergehen.

Von verdünnten Mineralsäuren wird Eisen unter Wasserstoffentwicklung gelöst.

Konzentrierte Schwefelsäure und Salpetersäure passivieren Eisen. Es bildet sich eine in den jeweiligen Säuren unlösliche Salzschiote, die vor weiteren Angriffen schützt. Bei Zusatz von Wasser erfolgt Auflösung.

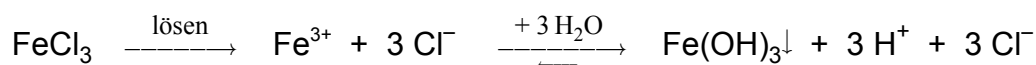
In seinen Verbindungen tritt Eisen in den Oxidationsstufen +2 und +3 auf, wobei die Oxidationsstufe +3 die stabilere Form darstellt. Fe(II) wird bereits durch Luftsauerstoff in Fe(III) übergeführt, zur Reduktion von Fe(III) zu Fe(II) sind Reduktionsmittel nötig.

Eisen bildet in beiden Oxidationsstufen sehr gerne Komplexe, in denen es meist die Koordinationszahl 6 besitzt. Viele dieser Komplexe sind so stabil (z.B. die mit Cyanid, Tartrat, Citrat), dass sie nicht mehr die üblichen analytischen Reaktionen des Eisens zeigen; das Fe-Ion ist "maskiert". Solche Komplexe müssen daher vor der Analyse (z.B. durch Abrauchen mit konz. Schwefelsäure) zerstört werden.

Wasserhaltige Fe(II)-Salze bzw. deren Lösungen sind blassgrün gefärbt. An der Luft ändert sich diese Farbe aber bald nach Gelb – Braun wegen der Oxidation zu Fe(III).

Fe(III)-Salze bzw. deren Lösungen sind meist gelbbraun gefärbt. (Saubere, kristallwasserhaltige Fe(III)-Salze besitzen oft eine rosaviolette Farbe, die allerdings beim Auflösen bald nach Gelbbraun umschlägt.)

Fe(III)-Hydroxid ist eine sehr schwache Base. Fe(III)-Salze hydrolysieren daher in wässriger Lösung stark, wobei das extrem schwer lösliche Fe(III)-Hydroxid abgeschieden wird.



Fe(III)-Salzlösungen reagieren daher deutlich sauer und müssen durch zugesetzte überschüssige Säure stabil gehalten werden. (Ab pH-Werten über 3 erfolgt bereits Hydroxidausscheidung!)

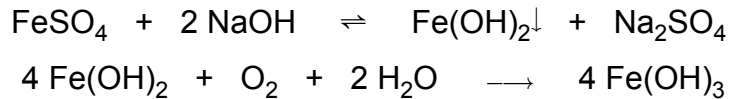
Fe(III)-Salze schwacher Säuren sind in Wasser unbeständig, wenn nicht durch Komplexbildung die Ausfällung von Fe(III)-Hydroxid verhindert wird.

Von den einfachen Eisenverbindungen sind die Oxide, die Hydroxide, das Carbonat, die Phosphate, sowie das Sulfid und das Fluorid in Wasser unlöslich. Sie sind aber löslich in verd. Mineralsäuren. Nur hoch erhitztes Fe-Oxid ist in Säuren unlöslich und lässt sich nur durch einen chem. Aufschluss in Lösung bringen. Durch Erhitzen auf sehr hohe Temperaturen entsteht ein Mischoxid (FeO · Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> . . . Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) vom Spinelltyp, welches gegen die meisten chemischen Angriffe beständig ist.

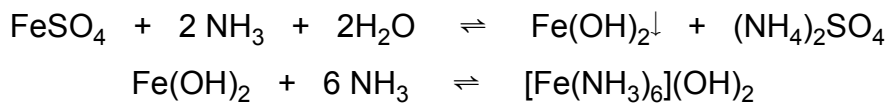
## Reaktionen der Fe(II)-Verbindungen:

**Achtung:** fast alle Fe(II)-Salze sind durch Fe(III)-Anteile verunreinigt !

**Alkalihydroxide** fällen weißes Fe(II)-Hydroxid, unlöslich im Überschuss des Fällungsmittels, leicht löslich in verd. Mineralsäuren. Durch Oxidation färbt sich der Niederschlag beim Stehen an der Luft sehr schnell grün bis schwarz, und geht dann langsam in braunes Fe(III)-Hydroxid über.

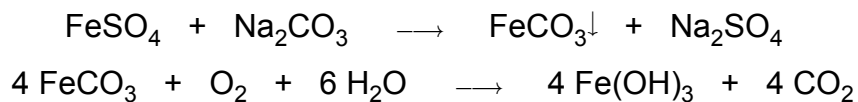


**Ammoniak** fällt weißes bis schwarzgrünes Fe(II)-Hydroxid, das sich im Überschuss unter Bildung des Eisenhexamminkomplexes auflöst. Bei Anwesenheit von größeren Mengen an Ammoniumsalzen kommt es wegen Komplexbildung zu keiner Fällung.

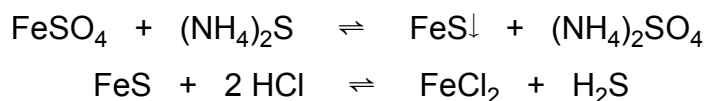


Wird bei dieser Reaktion Luftsauerstoff nicht ausgeschlossen, so wird sehr bald das nicht als Komplex lösliche Fe(OH)<sub>3</sub> ausgeschieden.

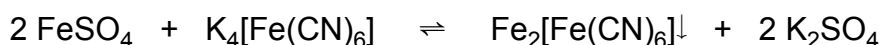
**Alkalicarbonate** fällen weißes Fe(II)-Carbonat, unlöslich im Überschuss, leicht löslich in verd. Säuren. Beim Stehen an der Luft färbt sich der Niederschlag infolge Oxidation und Bildung von Fe(III)-Hydroxid braun.



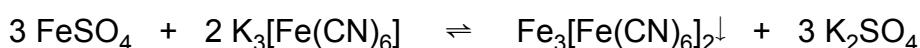
**Schwefelwasserstoff** und **Sulfide** fällen aus alkalischen (aber nicht aus sauren) Lösungen schwarzes Eisen(II)-sulfid, unlöslich im Überschuss von Sulfiden, leicht löslich in verdünnten Mineralsäuren.



**Kaliumhexacyanoferrat(II)** (Kaliumferrocyanid) fällt weißes Eisen(II)-hexacyanoferrat(II), welches aber meist durch Spuren von Fe(III) blau gefärbt ist und an der Luft rasch dunkelblau wird durch die Bildung von Berlinerblau.

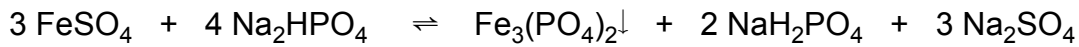


**Kaliumhexacyanoferrat(III)** (Kaliumferricyanid) bildet einen tiefblauen Niederschlag von Eisen(II)-hexacyanoferrat(III) (sog. Turnbells Blau), der in verd. Mineralsäuren unlöslich ist.



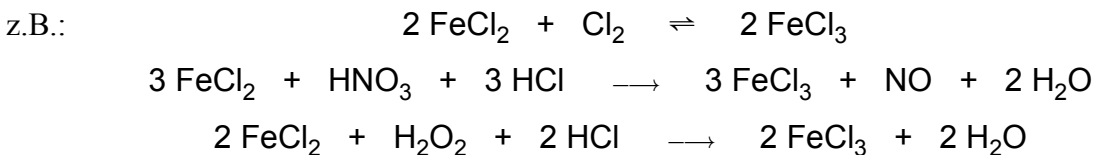
**Rhodanide** (Thiocyanate) zeigen mit Fe(II)-Ionen keine Reaktion !

**Phosphate** fällen aus neutralen Lösungen weißes Fe(II)-Phosphat, das sich an der Luft durch Oxidation bald grün und blau färbt.



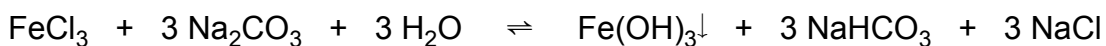
**Diacetyldioxim** (Dimethylglyoxim) bildet mit Fe(II)-Ionen in mit Weinsäure und Ammoniak versetzter Lösung eine rote aber lösliche Innerkomplexverbindung (ähnlich dem Ni). Mit dieser sehr empfindlichen Reaktion lassen sich auch kleine Mengen Fe(II) neben Fe(III) nachweisen. (Das Ammontartrat in der Lösung ist nötig, um Ausfällungen von Eisenhydroxid zu verhindern!)

**Oxidationsmittel** wie Chlor, Brom, Nitrate, Wasserstoffperoxid, Chromate usw. oxidieren Fe(II)-Verbindungen zu Fe(III)-Verbindungen. (Die meisten Fe-Nachweise erfolgen in dieser höheren Oxidationsstufe !)



## Reaktionen der Fe(III)-Verbindungen:

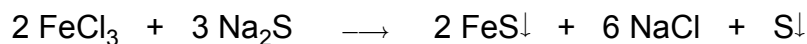
**Alkalihydroxide, Ammoniak** oder **Carbonate** fällen jeweils rotbraunes Fe(III)-Hydroxid (auch bei Anwesenheit großer Mengen von Ammonsalzen!). Der Niederschlag ist löslich in verd. Mineralsäuren und in alkalischen Lösungen von organischen Hydroxysäuren (z.B. Weinsäure).



**Schwefelwasserstoff** reduziert in saurer Lösung zu Fe(II), wodurch die gelbe Farbe der Lösung verschwindet. Es entsteht kein Sulfidniederschlag aber eine Schwefelausscheidung.



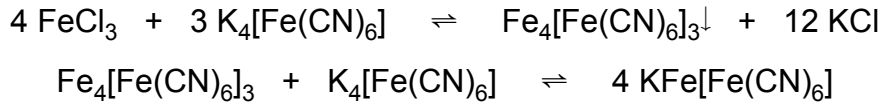
**Alkalisulfide** und **Ammonsulfid** fällen aus neutraler Lösung unter gleichzeitiger Reduktion schwarzes FeS, leicht löslich in verd. Mineralsäuren (wobei Schwefel zurückbleibt).



**Phosphate** fällen aus essigsaurer Lösung gelblichweißes Eisenphosphat, leicht löslich in verd. Mineralsäuren.



**Kaliumhexacyanoferrat(II)** (Kaliumferrocyanid) fällt aus neutralen oder sauren Lösungen einen tiefblauen Niederschlag von Eisen(III)-hexacyanoferrat(II) (dem sog. Berlinerblau). Der Niederschlag ist unlöslich in verd. Mineralsäuren, aber löslich in Oxalsäure und auch im großen Überschuss des Fällungsmittels unter Bildung von sog. "löslichem Berlinerblau". Alkalien zersetzen den Niederschlag zu  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .



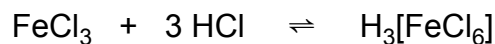
**Kaliumhexacyanoferrat(III)** (Kaliumferricyanid) fällt mit  $\text{Fe}(\text{III})$  keinen Niederschlag sondern bildet nur eine bräunliche Lösung.

**Rhodanide** (Thiocyanate) geben mit  $\text{Fe}(\text{III})$  in schwach saurer Lösung eine intensive Rotfärbung durch die Bildung von  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$  bzw.  $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$ . Die Färbung lässt sich mit Ether oder mit Amylalkohol ausschütteln.

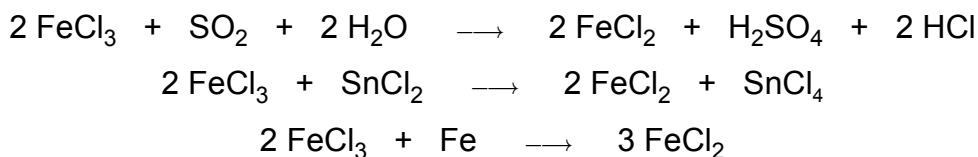


Die Reaktion wird gestört durch die Anwesenheit von  $\text{Co}(\text{II})$  bzw. von Nitrit, weil diese eine blaue bzw. rote Färbung mit Rhodanid bilden. Stoffe die  $\text{Fe}(\text{III})$  maskieren wie organische Hydroxysäuren, Fluorid, Phosphat und Borat verhindern die Färbung.  $\text{Hg}(\text{II})$ -Ionen binden die Rhodanidionen und stören daher ebenfalls.

**Konzentrierte Salzsäure** bildet mit  $\text{Fe}(\text{III})$ -Ionen unter Komplexbildung  $[\text{FeCl}_6]^{3-}$ -Anionen (Hexachloroferrat-anionen), die sich leicht mit Ether ausschütteln lassen. Diese Reaktion ist gut geeignet, um einen großen Eisenüberschuss aus Proben abzutrennen (z.B. bei der Analyse von Stahllegierungen).



**Reduktionsmittel** wie Schwefelwasserstoff, Schwefeldioxid, Zinn(II)-Salze, unedlere Metalle oder Wasserstoff reduzieren  $\text{Fe}(\text{III})$ -Salze zu  $\text{Fe}(\text{II})$ -Salzen:



### **Borax- oder Phosphorsalzperle:**

In der **oxidierenden** Flamme: in der Hitze rotbraun – gelb,  
beim Abkühlen wird die Perle blassgelb.

In der **reduzierenden** Flamme: schwach hellgrün.

# ALUMINIUM

OZ: 13 M: 26,982 g/mol Smp.: 660,4 °C Sdp.: 2467 °C D: 2,70 g/cm<sup>3</sup> E<sup>0</sup>: -1,66 V

## Eigenschaften:

Aluminium ist ein silberweiß glänzendes, sehr leichtes, relativ weiches und dehnbares Metall. Es besitzt relativ hohe mechanische Festigkeit und ein sehr gutes Leitvermögen für Wärme und Elektrizität. (Drittbesten Leiter nach Ag und Cu!)

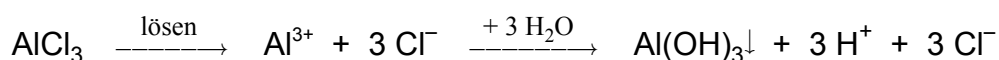
Aluminium ist sehr unedel und wird von fast allen verdünnten Säuren und Alkalien (auch von Sodalösung!) unter Wasserstoffentwicklung gelöst. Von Luft und Wasser wird es nur deshalb nicht weiter angegriffen, weil es sich schnell mit einer dünnen aber dichten Oxidschicht überzieht, die es vor weiteren Angriffen des Luftsauerstoffs oder des Wassers schützt.

Auch gegen kalte, konzentrierte Salpetersäure ist es aus diesem Grund beständig. Essigsäure greift Aluminium ebenfalls kaum an.

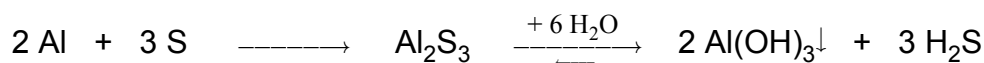
In seinen Verbindungen besitzt Aluminium immer die Oxidationsstufe +3.

Das Aluminiumion und damit die meisten einfachen Al-Verbindungen sind farblos.

Das Al-Hydroxid ist eine sehr schwache Base. Die Folge davon ist, dass Al-Salze in wässriger Lösung stark hydrolytisch gespalten sind. Die Lösungen von Al-Salzen starker Säuren reagieren daher deutlich sauer.



Aus Lösungen von Salzen mit schwachen Säuren kann sich bei stärkerer Verdünnung feinverteiltes Al-Hydroxid ausscheiden. D.h. solche Salze sind in wässriger Lösung nicht beständig. Mit sehr schwachen Säuren reagiert Al-Hydroxid in wässriger Lösung überhaupt nicht. Die entsprechenden Verbindungen lassen sich nur unter Ausschluss von Wasser herstellen. Z.B. erhält man Al-Sulfid nur durch Reaktion der beiden Elemente bei höherer Temperatur. Bei Einwirkung von Wasser zersetzt es sich zu Al-Hydroxid und Schwefelwasserstoff:



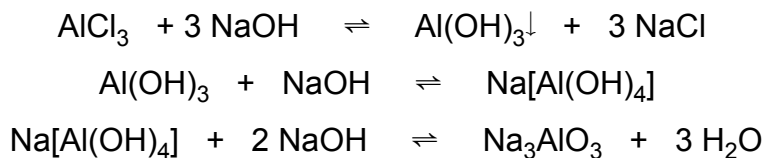
Aluminiumhydroxid ist nicht nur eine sehr schwache Base, sondern zeigt auch ausgeprägte amphotere Eigenschaften. In stärker alkalischen Lösungen bildet es das Alumination und geht als Alkalisalz in Lösung:



Von den einfachen Al-Verbindungen sind nur das Oxid, das Hydroxid, das Phosphat, das Silikat, das Fluorid und das Borat in Wasser schwer löslich. Sie sind aber löslich in verd. Mineralsäuren. Oxid, Hydroxid und Silikat altern mit der Zeit und werden dann immer schlechter in Säuren löslich. Geglühtes Al-Oxid oder Al-Silikat lässt sich nur mehr durch einen chem. Aufschluss in Lösung bringen.

**Reaktionen:**

**Alkalihydroxide** fällen weißes, gelatinöses Al-Hydroxid, welches sich frisch gefällt in verd. Mineralsäuren löst. Im Überschuss von Alkalihydroxid geht es als Hydroxoaluminat bzw. als Aluminat wieder in Lösung. Aus diesen Lösungen wird das Hydroxid durch Zusatz von Säure oder von Ammoniumsalzen wieder ausgefällt, weil der Alkaliüberschuss gebunden wird.

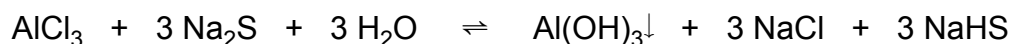


**Ammoniak** fällt auch bei Anwesenheit von viel Ammoniumsalzen weißes Al-Hydroxid. Der Niederschlag ist unlöslich im Überschuss von Ammoniak, aber löslich in verd. Mineralsäuren. Sind Tartrate in der Lösung, so verhindern diese die Fällung infolge Komplexbildung.

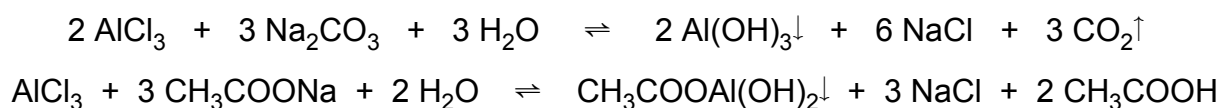


**Schwefelwasserstoff** fällt aus saurer Lösung keinen Niederschlag.

**Alkalisulfide** und **Ammonsulfid** fällen infolge Hydrolyse weißes Aluminiumhydroxid (kein Sulfid!).



**Alkalicarbonate, Alkaliacetate und andere Alkalisalze schwacher Säuren** bilden (eventuell erst beim Erwärmen) infolge Hydrolyse der betreffenden Al-Salze weiße Niederschläge von basischen Al-Salzen bzw. von Al-Hydroxid. Z.B.:



**Alkaliphosphate** fällen aus neutralen Lösungen weißes, voluminöses Al-Phosphat, löslich in verd. Mineralsäuren oder in Alkalihydroxiden, aber unlöslich in Essigsäure (Unt. zu Ca, Sr, Ba!).

**Bildung von Thenards Blau:**

Glüht man Al-Verbindungen gemeinsam mit Spuren von Co-Nitrat bzw. Co-Oxid in der oxidierenden Brennerflamme, so entsteht dabei ein blau gefärbtes Doppeloxid ( $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ).

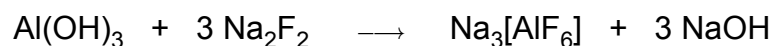
Zur **Ausführung** bringt man etwas Al-Hydroxidniederschlag auf das Ende einer Magnesiumrinne, befeuchtet den Niederschlag mit etwas 0,1%iger Kobaltnitratlösung und erhitzt und glüht dann einige Zeit kräftig in der nicht leuchtenden Brennerflamme.

Nimmt man dabei zuviel Co-Salz, so entsteht schwarzes Co-Oxid, und überdeckt die blaue Farbe. Auch andere anwesende Metalle können beim Glühen dunkle Oxide bilden und so den Nachweis stören.  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  und  $\text{B}_2\text{O}_3$  geben ähnliche Färbungen!

**Kryolith-Reaktion:**

Wird neutral gewaschenes Al-Hydroxid mit einer ebenfalls neutralen Lösung von Alkalifluorid vermischt, so bildet sich das sehr stabile komplexe Aluminiumhexafluoridanion. Ein Teil der Alkaliionen des eingesetzten Alkalifluorids bildet mit den Hydroxyionen des Al-Hydroxids Alkalihydroxid, wodurch der pH-Wert der Mischung stark ansteigt. Ein zugesetzter pH-Indikator schlägt daher in seine alkalische Form um.

Die Probe wird mit abzentrifugiertem Al-Hydroxid ausgeführt. Man wäscht den Niederschlag indem man ihn so lange mit Wasser gut durchschüttelt und jeweils abzentrifugiert, bis er neutral ist, d.h. mit aufgetropfter Phenolphthaleinlösung weiß bleibt. Dann gibt man auf den neutral gewaschenen Niederschlag etwas Alkalifluoridlösung. Bei Anwesenheit von Al-Hydroxid schlägt das noch im Niederschlag enthaltene Phenolphthalein durch die entstehende Lauge nach Rot um.

**Fluoreszenznachweis mit Morin:**

Der gelbe Pflanzenfarbstoff Morin bildet mit Aluminium eine stark gelbgrün fluoreszierende Innerkomplexverbindung. Die Fluoreszenz ist im Unterschied zu Be auch in essigsaurer Lösung beständig und verschwindet erst beim starken Ansäuern mit HCl (Unterschied zu Zr!).

Die Probenlösung wird mit KOH stark alkalisch gemacht und dann mit einigen Tropfen Morinlösung (gesättigte Lsg. in Methanol) versetzt. Die fluoreszierende Lsg. wird nun vorsichtig mit Essigsäure (am besten tropfenweise mit Eisessig) versetzt, bis sie deutlich sauer ist. Die kräftige gelbgrüne Fluoreszenz bleibt bei Anwesenheit von Al bestehen. (Fe, Sb und Ti stören!)

(Anmerkung: Die Fluoreszenz ist besonders gut bei Beleuchtung mit UV-Licht zu sehen.

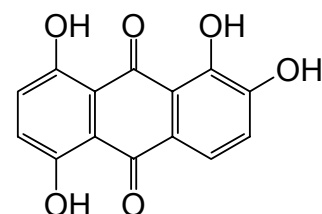
Die Verwendung von NaOH statt KOH ist nicht ratsam, weil NaOH meist eine starke Eigenfluoreszenz bewirkt. Eine parallel ausgeführte Blindprobe mit den verwendeten Chemikalien ist wegen der hohen Empfindlichkeit der Reaktion dringend anzuraten!)

**Farblackbildung mit Chinalizarin:**

Chinalizarin (1,2,5,8-Tetrahydroxianthrachinon) bildet mit Aluminium in schwach alkalischer Lösung einen rotvioletten Farblack, der, wenn er einmal entstanden ist, auch gegen Essigsäure stabil ist.

Man bringt einen Tropfen der sauren Probenlösung auf das mit Chinalizarin getränkte Papier und räuchert kurz über der Flasche mit konz. Ammoniak. Anschließend wird über der Flasche mit Eisessig geräuchert oder mit einem Tropfen verd. Essigsäure getüpfelt. Bei Anwesenheit von Al bleibt ein rotvioletter Fleck bestehen. Wegen der hohen Empfindlichkeit der Reaktion, muss man unbedingt eine Blindprobe mit den verwendeten Chemikalien durchführen.

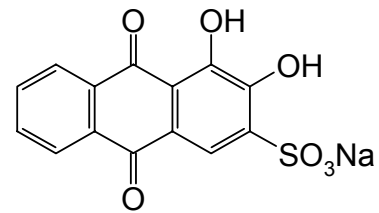
Chinalizarinpapier erhält man durch Tränken von Filterpapier mit einer Lösung von 10 mg Chinalizarin in 20 mL Aceton + 2 mL Pyridin und anschließendem Trocknen.



**Farblackbildung mit Alizarin S:**

Alizarin S (Na-Salz der Alizarin-3-sulfosäure) bildet mit Aluminium in schwach alkalischer Lösung einen roten Farblack, der, wenn er einmal entstanden ist, auch gegen Essigsäure stabil ist.

Man löst das Al-Hydroxid in möglichst wenig NaOH, gibt einige Tropfen 0,1%ige wässrige Alizarin S-Lösung zu und stellt dann durch Zusatz von Essigsäure sauer. Dadurch verschwindet die rote Farbe der Farbstofflösung. Bei Anwesenheit von Aluminium scheiden sich langsam rote Flöckchen ab. (Cr, Fe, Ti und Zr geben ähnlich gefärbte Ausflockungen!)



Der Nachweis lässt sich auch sehr gut als sogenannte **Tüpfelreaktion** ausführen, indem man einen Tropfen der sauren Probenlösung auf ein Stück Filterpapier bringt, einen Tropfen Farbstofflösung hinzufügt und über der Ammoniakflasche räuchert. Es bildet sich auch ohne Aluminium ein violetter Fleck. Man legt nun das Papier auf einem Uhrglas in etwas verd. Essigsäure ein. In Gegenwart von Aluminium bildet sich ein roter Fleck. (Ein Blindversuch mit den verwendeten Chemikalien ist ratsam !)



# CHROM

OZ: 24 M: 51,996 g/mol Smp.: 1857 °C Sdp.: 2672 °C D: 7,19 g/cm<sup>3</sup> E<sup>0</sup>: -0,75 V

## Eigenschaften:

Chrom ist ein bläulichweißes, glänzendes, hartes und sprödes Metall, welches trotz seines negativen Standardpotentials bei gewöhnlicher Temperatur weder von Luft noch von Wasser angegriffen wird. Es überzieht sich mit einer extrem dünnen Schutzschicht und verhält sich dann fast wie ein Edelmetall. Bei Anwesenheit dieser Schutzschicht wird es von Säuren kaum angegriffen. Wird diese Schicht z.B. mechanisch zerstört, so löst sich das relativ unedle Metall in nichtoxidierenden Säuren unter Wasserstoffentwicklung.

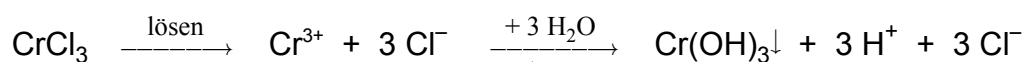
Salpetersäure passiviert die Chromoberfläche.

In seinen Verbindungen kann das Chrom die Oxidationsstufen +1 bis +6 annehmen. Technisch und analytisch besitzen allerdings nur die Oxidationsstufen +3 und +6 Bedeutung.

Chrom(III)-Salze neigen stark zur Komplexbildung, wobei dann das Chromatom meist die Koordinationszahl 6 besitzt. Die Farbe der Cr-Salze in wässriger Lösung hängt von den anderen anwesenden Ionen ab und liegt meist zwischen grün und grau violett.

Von den einfachen Cr(III)-Verbindungen sind das Oxid, das Hydroxid und das Phosphat in Wasser unlöslich, aber löslich in verd. Mineralsäuren (Ausnahme: erhitztes Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Chrom(III)-Hydroxid ist eine sehr schwache Base und die Salze mit schwachen Säuren sind daher in Wasser unbeständig und hydrolysieren unter Bildung von Hydroxid.

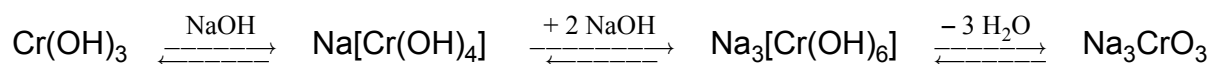
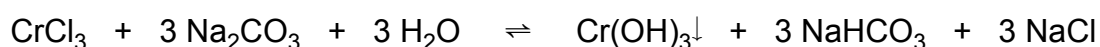


In Chrom(VI)-Verbindungen bildet das Cr-Atom das Zentralatom eines Säureanions. Die Chromsäure (H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>) zeigt ähnliche Eigenschaften wie die Schwefelsäure, wirkt darüber hinaus aber auch sehr stark oxidierend. Die Farbe der Chromate liegt je nach Kation und pH-Wert der Lösung zwischen gelb und orangerot. Die meisten Chromate sind in Wasser löslich, praktisch alle in verd. Mineralsäuren.

**Achtung! Chrom(VI)-Verbindungen sind starke Gifte!**

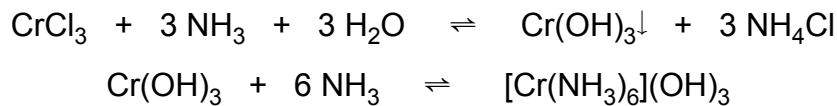
## Reaktionen der Cr(III)-Verbindungen:

**Alkalihydroxide** oder **Alkalicarbonate** fällen graugrünes Cr(III)-Hydroxid, löslich in verd. Mineralsäuren. Tartrate verhindern die Fällung durch Komplexbildung. Chromhydroxid ist ganz schwach amphoter und löst sich daher in konzentrierteren Laugen unter Bildung von Alkalinchromit bzw. Alkalihydroxochromit auf. Beim Verdünnen dieser Lösung fällt es wieder aus.



Bei längerem Stehen altert der Niederschlag und wird dann schlechter löslich.

**Ammoniak** fällt auch bei Anwesenheit von Ammonsalzen Cr(III)-Hydroxid aus. Sehr große Mengen an Ammonsalzen können bewirken, dass die Fällung kolloidal erfolgt und daher kaum gesehen oder filtriert werden kann. Bei Anwesenheit großer Mengen von Ammonsalzen ist der Niederschlag in der Kälte im Ammoniaküberschuss wegen der Bildung eines Hexamminkomplexes etwas löslich ( $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_3$ ). (In der Hitze zerfällt der Komplex.)

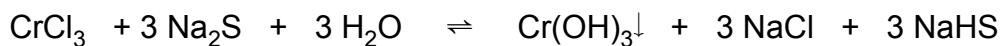


**Alkaliphosphate** fallen aus neutralen Lösungen grünes Chrom(III)-phosphat, leicht löslich in verd. Mineralsäuren und in Essigsäure.



**Schwefelwasserstoff** fällt aus sauren oder neutralen Lösungen keinen Niederschlag.

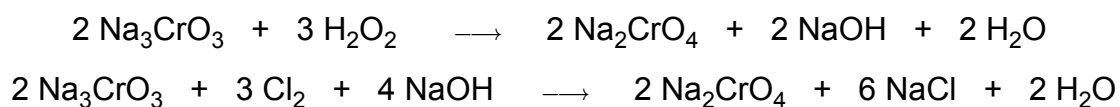
**Alkalisulfide** oder **Ammonsulfid** fallen aus neutralen Lösungen infolge Hydrolyse graugrünes Cr(III)-Hydroxid (kein Sulfid!).



### Oxidationsschmelze:

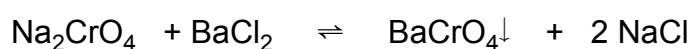
Beim Schmelzen beliebiger Cr(III)-Verbindungen mit einem Gemisch Soda/Salpeter bildet sich Chromat, welches die Salzsäuremelze deutlich gelb färbt. Das Schmelzen der trockenen Probe, die man dazu vorher mit der etwa 5-fachen Menge einer Mischung aus Soda/Kaliumnitrat 1 : 1 vermischt, erfolgt am besten auf einer Magnesiumrinne oder als Perlenreaktion am Magnesiastäbchen bzw. am Platindraht.

**Oxidationsmittel** wie Chlor, Brom, Hypochlorit, Wasserstoffperoxid usw. oxidieren in alkalischer Lösung zu Chromat, welches die Lösung gelb färbt. In saurer Lösung ist eine Oxidation zwar ebenfalls möglich (z.B. mit Persulfat oder Chlorat), aber wesentlich schwieriger.



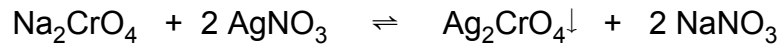
### Reaktionen der Cr(VI)-Verbindungen (der Chromate):

**Bariumchlorid** bzw. **Bleiacetat** fallen gelbes Ba-Chromat bzw. Pb-Chromat, löslich in verd. Mineralsäuren (Pb-Chromat auch in Alkalilauge), aber unlöslich in Essigsäure.



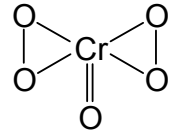
**Silbernitrat** fällt aus neutralen oder schwach sauren Lösungen braunrotes Ag-Chromat, löslich in stärkerer Salpetersäure oder in Ammoniak.

(Achtung! aus alkalischen Lösungen fällt braunes Ag-Hydroxid aus!)



**Wasserstoffperoxid** oxidiert Chromate in schwefelsaurer oder salpetersaurer Lösung zu blauem Chromperoxid ( $\text{CrO}_5$ ), welches nur in der Kälte beständig ist und sich mit Ether oder Amylalkohol ausschütteln lässt.

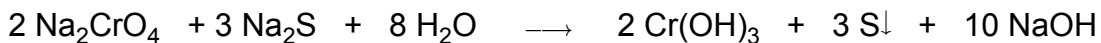
Zur **Ausführung** säuert man Wasserstoffperoxid an, überschichtet mit Ether, setzt die Probenlösung zu und schüttelt kräftig durch. Bei Anwesenheit von Chromat wird die Etherschicht blau angefärbt.



**Schwefelwasserstoff** reduziert in saurer Lösung zu Cr(III)-Salzen, wodurch die Lösung grün gefärbt wird und gleichzeitig eine Schwefelausscheidung erfolgt.



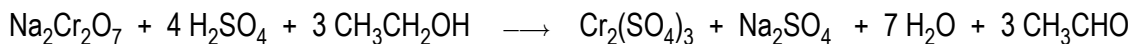
**Alkalisulfide** und **Ammonsulfid** reduzieren in neutraler oder alkalischer Lösung zu Cr(III), wobei es zur Ausfällung von Cr(III)-Hydroxid und zur Schwefelausscheidung kommt.



**Chromat - Dichromat - Gleichgewicht:** Durch pH-Werterniedrigung geht das gelbe Chromation in das orange gefärbte Dichromation über (reversibel!). Bei noch wesentlich saureren pH-Werten bilden sich noch wasserärmere Chromationen, wodurch sich der Farbton noch mehr in den orangefarbenen Bereich verschiebt.



**Leicht oxidierbare Stoffe** reduzieren Chromate in saurer Lösung zu Cr(III)-Ionen, wodurch die Farbe nach Grün umschlägt. Gut brauchbar zur Reduktion ist Ethanol, weil das entstehende Oxidationsprodukt (Acetaldehyd) durch Erwärmen leicht vertrieben werden kann.



**Borax- oder Phosphorsalzperle:**

Unter allen Verhältnissen smaragdgrün.

# Z I N K

OZ: 30 M: 65,39 g/mol Smp.: 419,6 °C Sdp.: 907 °C D: 7,14 g/cm<sup>3</sup> E<sup>0</sup>: -0,763 V

## Eigenschaften:

Zink ist ein bläulichweißes, unedles Metall, das sich an der Luft bald mit einer dünnen, grauen Schicht aus Oxid und Carbonat überzieht, welche das darunter liegende Metall vor weiterer Oxidation schützt.

In seinen Verbindungen tritt Zink immer in der Oxidationsstufe +2 auf. Die Zinkionen und damit die meisten einfachen Zinkverbindungen sind farblos. Bei den chemischen Eigenschaften besteht eine gewisse Ähnlichkeit mit Mg und Cd.

Zink ist sehr unedel und wird von den meisten verdünnten Säuren und Alkalien (auch von Sodalösung) unter Wasserstoffentwicklung gelöst.

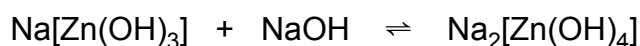
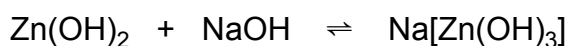
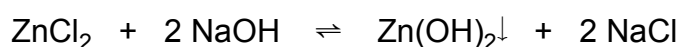
Zink besitzt deutlich **amphotere** Eigenschaften. Deshalb löst sich Zinkhydroxid in stärkeren Alkalien unter Bildung von Hydroxozinkatanionen bzw. Zinkatanionen (siehe Reaktionen mit Alkalihydroxiden).

Von den wichtigsten Zn-Verbindungen sind das Oxid, das Hydroxid, das Carbonat, das Sulfid und das Phosphat in Wasser unlöslich. Alle sind aber leicht löslich in verdünnten Mineralsäuren.

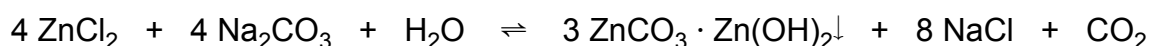
Zinkionen neigen auch sehr zur Bildung von Komplexen, besonders mit Ammoniak, Cyanid und organischen Säuren. In diesen Komplexen besitzt es die Koordinationszahl 4 oder 6.

## Reaktionen:

**Alkalihydroxide** fällen weißes, voluminöses Zn-Hydroxid, das sich im Überschuss von Alkalihydroxid unter Bildung von Hydroxozinkat bzw. von Zinkat wieder auflöst. Beim Verdünnen oder Kochen dieser Lösung fällt durch Hydrolyse wieder das Zn-Hydroxid aus. Sind Tartrationen in der Lösung, so verhindern sie die Fällung.

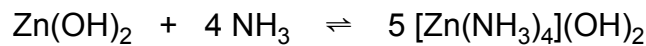
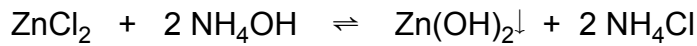


**Alkalicarbonate** und **Ammoncarbonat** fällen weißes, basisches Zn-Carbonat (eine Mischverbindung aus Zn-Carbonat und Zn-Hydroxid). Der Niederschlag ist in einem Überschuss von Ammoncarbonat und auch in Ammoniak löslich durch Komplexbildung. In Gegenwart von viel Ammoniak oder Ammoniumsalzen oder von Tartraten, bleibt die Fällung aus.

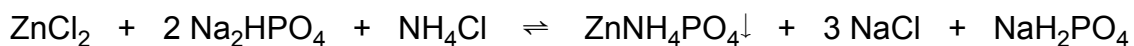
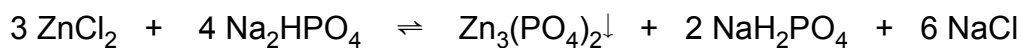


**Ammoniak** fällt aus ammoniumsalzfreien Lösungen weißes Zn-Hydroxid, das sich im Überschuss von Ammoniak unter Bildung von Zn-Tetramminkomplex oder auch von Zn-Hexamminkomplex wieder auflöst.

Bei Anwesenheit von viel Ammoniumsalzen, wird die Dissoziation von  $\text{NH}_4\text{OH}$  so weit zurückgedrängt, dass die  $\text{OH}^-$ -Ionenkonzentration zur Fällung von Zn-Hydroxid nicht mehr ausreicht; d.h. es erfolgt dann keine Fällung.

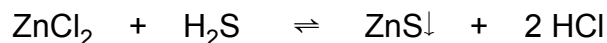
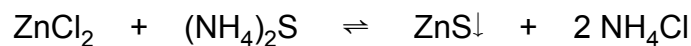


**Phosphate** fällen aus neutralen Lösungen weißes, voluminöses Zn-Phosphat, löslich in Ammoniak und in verd. Säuren. Bei Anwesenheit von Ammoniumsalzen fällt ein weißer, kristalliner Niederschlag von Zinkammonphosphat aus, der nicht nur in verd. Mineralsäuren sondern auch in stärkerem Ammoniak löslich ist (Unterschied zu Magnesium!).



**Schwefelwasserstoff** und **Sulfide** fällen aus alkalischen, neutralen oder nicht zu sauren Lösungen (über pH 2,6), weißes Zn-Sulfid, löslich in verd. Mineralsäuren.

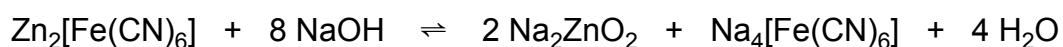
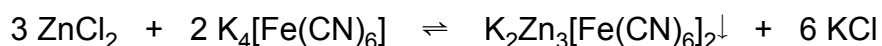
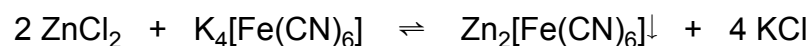
Die Fällung mit Schwefelwasserstoff kann unvollständig werden, wenn im Verlauf der Fällung die Lösung zu sauer wird.



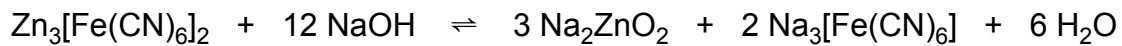
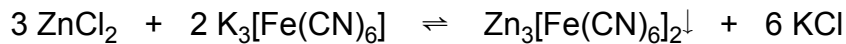
**Kaliumhexacyanoferrat(II)** (Kaliumferrocyanid) fällt auch bei Gegenwart von Ammoniak oder Ammonsalzen oder Tartraten einen schmutzigweißen Niederschlag von Zinkferrocyanid. In schwach essigsaurer Lösung bildet sich ein schmutzigweißer Niederschlag von Kaliumzinkferrocyanid, der meist erst beim Erwärmen ausfällt.

Die Niederschläge sind unlöslich in Essigsäure aber löslich in verd. Mineralsäuren oder auch halbkonzentrierter NaOH unter Zinkatbildung.

(Viele andere Kationen, bes.  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{Mn}^{2+}$  geben mit Kaliumferrocyanid ebenfalls Niederschläge, die aber meist stark gefärbt sind; sie stören daher.)



**Kaliumhexacyanoferrat(III)** (Kaliumferricyanid) fällt braungelbes Zinkferricyanid, unlöslich in verd. Mineralsäuren, löslich in halbkonzentrierter Natronlauge zu Zinkat.



### Bildung von Rinmanns Grün

Glüht man Zn-Verbindungen gemeinsam mit Spuren von Co-Nitrat oder Co-Oxid, in der oxidierenden Brennerflamme, so entsteht dabei ein grün gefärbtes Doppeloxid ( $\text{ZnO} \cdot \text{Co}_2\text{O}_3$ ).

Zur Ausführung bringt man etwas Zn-Hydroxid- oder Zinksulfidniederschlag auf das Ende einer Magnesiumrinne, befeuchtet den Niederschlag mit ganz wenig 0,1%iger Kobaltnitratlösung und erhitzt und glüht dann einige Zeit kräftig in der nichtleuchtenden Brennerflamme.

Nimmt man dabei zuviel Co-Salz, so entsteht schwarzes Co-Oxid, und überdeckt die grüne Farbe. Es ist daher besser, wenn man einen zu hell gefärbten Belag auf der Rinne erhält, nochmals mit etwas Co-Nitratlösung zu befeuchten und erneut einige Zeit zu glühen, als bei einer zu großen Co-Menge den Nachweis zu verderben. Auch andere anwesende Metalle können beim Glühen dunkle Oxide bilden und daher stören.

# M A N G A N

OZ: 25 M: 54,938 g/mol Smp.: 1244 °C Sdp.: 1962 °C D: 7,43 g/cm<sup>3</sup> E<sup>0</sup>: -1,18 V

## Eigenschaften:

Mangan ist ein silberweißes, sprödes Metall, das an der Luft gegen Oxidation ziemlich beständig ist, und sich nur mit einer dünnen Oxidschicht überzieht. Das relativ unedle Metall löst sich in verd. Säuren unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von Mangan(II)-Salzen.

Mangan kann in allen Oxidationsstufen von +1 bis +7 auftreten, wobei die Verbindungen in den einzelnen Oxidationsstufen meist eine sehr ausgeprägte Farbe zeigen.

Mangan bildet z.B. die folgenden Oxide:

Mn(II)-Oxid: MnO (grün), Mn(III)-Oxid: Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (schwarz), Mn(IV)-Oxid: MnO<sub>2</sub> (braun-schwarz), Mn(VII)-Oxid: Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (grünes Öl), Mn(II,IV)-Oxid Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (rot)

Mn(II)- und Mn(III)-Oxid verhalten sich basisch wie Metalloxide,

Mn(IV)-Oxid (Braunstein) verhält sich amphoter,

Mn(VII)-Oxid verhält sich wie ein Nichtmetalloxid und ist das Anhydrid der sehr starken Permangansäure (HMnO<sub>4</sub>).

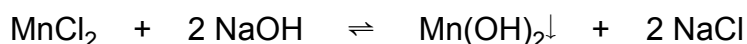
Außer MnO sind alle höheren Mn-Oxide starke Oxidationsmittel und können durch Reduktion leicht in Mn(II)-Salze übergeführt werden.

Technisch und für die Analyse wichtig sind nur die Oxidationsstufen +2, +4 und +7.

Mn(II)-Salze sind meist schwach rosa gefärbt. Das Mn<sup>2+</sup>-Ion zeigt analytisch große Ähnlichkeit mit dem Mg<sup>2+</sup>-Ion und kann bei unsauberer Abtrennung in der 5. H<sub>2</sub>S-Ganggruppe in der später folgenden 6. Gruppe leicht Mg vortäuschen! Auffallend ist seine leichte Oxidierbarkeit im alkalischen Bereich (bereits durch Luftsauerstoff).

## Reaktionen der Mn(II)-Verbindungen:

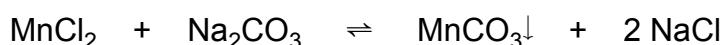
**Alkalihydroxide** fällen voluminöses, rosa Mn(II)-Hydroxid, unlöslich im Überschuss des Fällungsmittels. Bei Luftzutritt wird der Niederschlag relativ rasch braun wegen Oxidation zu MnO(OH)<sub>2</sub>. Mn(OH)<sub>2</sub> ist leicht löslich in verdünnten Säuren.



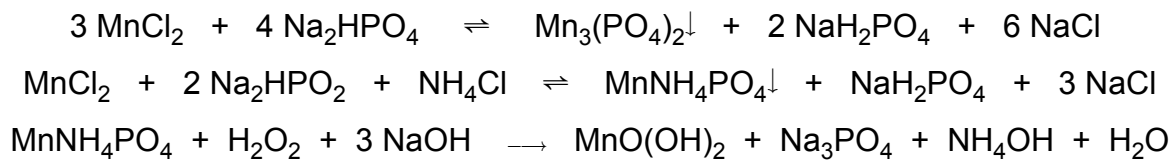
**Ammoniak** fällt unvollständig rosa Mn(II)-Hydroxid aus, das sich im Überschuss von Ammoniak nicht löst, aber leicht löslich ist in verdünnten Säuren.

Bei Anwesenheit von Ammoniumsalzen wird die Fällung noch unvollständiger oder bleibt ganz aus. Aus der alkalischen Lösung fallen bei Luftzutritt mit der Zeit braune Niederschläge aus, die aus MnO(OH)<sub>2</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und MnO<sub>2</sub> bestehen und durch langsame Oxidation des Mn(II)-Ions gebildet werden.

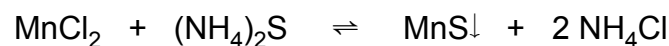
**Alkalicarbonate** und **Ammoncarbonat** fällen auch aus ammoniumsalzhaltigen Lösungen (Unterschied zu Mg !) weißes Mn-Carbonat, löslich in verd. Säuren. Der Niederschlag färbt sich bei Einwirkung von Luftsauerstoff wegen der Bildung von Mn(IV)-Verbindungen bald braun. Anwesende Tartrate verhindern die Fällung.



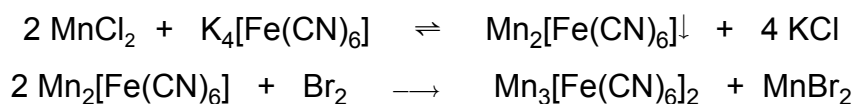
**Phosphate** fällen fast weißes flockiges Mn-Phosphat. Bei Anwesenheit von Ammoniumsalzen fällt ganz schwach rosa gefärbtes  $\text{MnNH}_4\text{PO}_4$  als kristalliner Niederschlag aus, das sich aber zum Unterschied vom gleichartigen Mg-Niederschlag bei Zugabe von alkalischer  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lsg. infolge Oxidation braun färbt. Beide Niederschläge sind in verd. Säuren löslich.



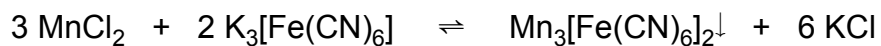
**Schwefelwasserstoff** und **Sulfide** fällen aus alkalischer Lösung ( $\text{NH}_3$ ) rosa Mn-Sulfid. Der Niederschlag, der sich leicht in verd. Mineralsäuren löst, färbt sich bei Einwirkung von Luft langsam braun.



**Kaliumhexacyanoferrat(II)** (Kaliumferrocyanid) fällt weißes Mangan(II)-cyanoferrat(II), unlöslich in Essigsäure, schwer löslich in verd. HCl. Durch Zusatz von Bromwasser wird der Niederschlag in braunes Mangan(II)-cyanoferrat(III) umgewandelt.



**Kaliumhexacyanoferrat(III)** (Kaliumferricyanid) fällt braunes Mangan(II)-cyanoferrat(III), unlöslich in Essigsäure, schwer löslich in verd. HCl.



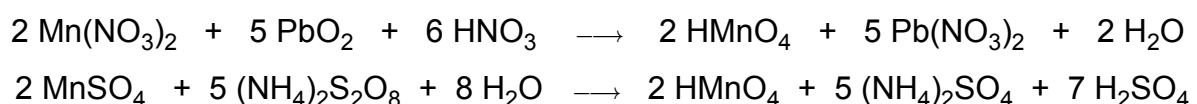
### Oxidation zu Permanganat

Sehr starke Oxidationsmittel wie Blei(IV)-Oxid in salpetersaurer Lösung oder Ammoniumperoxodisulfat in schwefelsaurer Lösung (bei Anwesenheit von  $\text{Ag}^+$ -Ionen als Katalysator) oxidieren Mn-Verbindungen unter Bildung des intensiv rotviolett gefärbten Permanganations. Reduzierende Substanzen sowie Chlorid-, Bromid- und Iodidionen müssen abwesend sein, weil sie mit den gebildeten Permanganationen reagieren würden. Notfalls werden die Nachweise mit den abgetrennten Hydroxid-, Carbonat- oder Phosphatniederschlägen ausgeführt.

Zur Oxidation mit  $\text{PbO}_2$  versetzt man etwas Probenlösung oder etwas Mn-Niederschlag mit 1–1,5 mL konz. Salpetersäure, dann mit etwas Bleidioxid, kocht einige Minuten, lässt etwas abkühlen, verdünnt dann mit Wasser und lässt absetzen.

Zur Oxidation mit Peroxodisulfat versetzt man die Probenlösung mit 1–1,5 mL konz. Schwefelsäure (Mn-Niederschläge vorher in 0,5 mL verd. Schwefelsäure lösen), gibt eine Spatelspitze festes Ammoniumperoxodisulfat zu und erwärmt nach Zugabe von einigen Tropfen Silbernitratlösung vorsichtig.

In beiden Fällen wird die Lösung bei Anwesenheit von Mn durch Bildung von  $\text{MnO}_4^-$ -ion rotviolett gefärbt.





### Oxidation zu Manganat ( $\text{MnO}_4^{2-}$ )

Beim Schmelzen von trockenen Mn-Verbindungen mit einem Gemisch aus Soda und Kaliumnitrat bei Rotglut auf einer Magnesiumrinne, wird die Schmelze wegen der Bildung von Natriummanganat ( $\text{Na}_2\text{MnO}_4$ ) grün gefärbt. Beim Auflösen der Schmelze in wenig Wasser entsteht eine grüne Lösung, die beim Ansäuern mit Schwefelsäure wegen der Bildung von Permanganat und Braunstein rotviolett wird.

Zur Ausführung mischt man einige mg trockene Probe mit der ca. 5-fachen Menge einer Mischung Soda/Salpeter 1 : 1 (alles fein verreiben) und glüht auf der Magnesiumrinne.

### Reaktionen des Permanganations:

Im Permanganation besitzt das Mn die Oxidationsstufe +7. Das Permanganation wirkt stark oxidierend und oxidiert nicht nur reduzierend wirkende Substanzen sondern auch Halogenide (außer Fluorid) und viele organische Substanzen.

Das 7-wertige Mn wird dabei zu niedrigeren Oxidationsstufen reduziert.

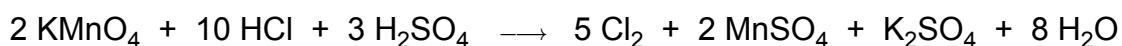
In **neutralen** und **alkalischen Lösungen** bildet sich bei dieser Reduktion die Oxidationsstufe +4; d.h. das Mn wird meist in Form von unlöslichem hydratisiertem Braunstein ( $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) aus der Lösung ausgefällt. z.B.:

**Sulfidionen** werden zu Schwefel oxidiert:

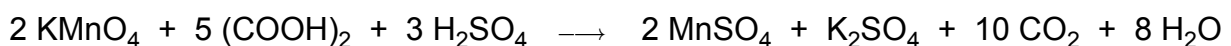


In **sauren Lösungen** wird das Mn(VII) bis zum Mn(II) reduziert und bleibt daher meist als  $\text{Mn}^{2+}$ -Ion in Lösung. z.B.:

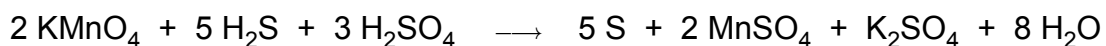
Aus **Halogeniden** wird das entsprechende Halogen freigesetzt:



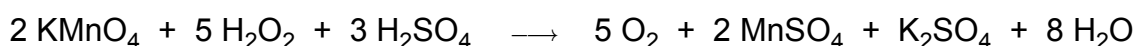
Aus **Oxalsäure** entstehen die Verbrennungsprodukte  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$ :



**Schwefelwasserstoff** (bzw. Sulfid) wird zu Schwefel und Wasser oxidiert:



**Wasserstoffperoxid** wird zu Sauerstoff oxidiert (d.h. der im  $\text{H}_2\text{O}_2$  enthaltene Sauerstoff mit der Oxidationsstufe -1 wird zu elementarem Sauerstoff mit der Oxidationsstufe 0 oxidiert):



Die im letzten Beispiel angeführte Reaktion ist sehr gut geeignet, um in Proben das Mn mit höherer Oxidationsstufe in 2-wertiges Mn überzuführen und dann als  $\text{Mn}^{2+}$ -Ion nachzuweisen, weil dadurch keine anderen störenden Stoffe in die Probenlösung gebracht werden.

### Borax- oder Phosphorsalzperle:

In der **oxidierenden** Flamme: amethystfarben (violett) durch Bildung von Mn(III)

In der **reduzierenden** Flamme: praktisch farblos

# K O B A L T

OZ: 27 M: 58,933 g/mol Smp.: 1495 °C Sdp.: 2880 °C D: 8,83 g/cm<sup>3</sup> E°: -0,277 V

## Eigenschaften:

Kobalt ist ein eisenähnliches, glänzendes, sehr zähes und hartes Metall. In kompaktem Zustand ist es gegen Luft und Wasser beständig. In verd. HCl und in verd. Schwefelsäure löst es sich nur sehr langsam. Wie Nickel löst es sich aber leicht in verd. Salpetersäure. Von konz. Salpetersäure wird es unter Bildung einer unlöslichen Oxid- und Nitratschicht passiviert.

In seinen einfachen Verbindungen besitzt Co meist die Oxidationsstufe +2, in Komplexverbindungen wird es jedoch leicht zur Oxidationsstufe +3 oxidiert.

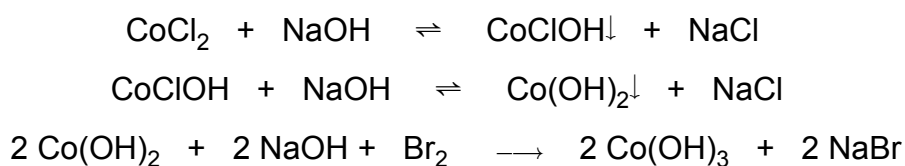
Wasserhaltige Co(II)-Verbindungen sind meist rosa – rot gefärbt, beim Entzug des Wassers geht die Farbe nach Blau über. Co(III)-Verbindungen und Komplexverbindungen zeigen großen Farbenreichtum.

Kobalt neigt noch stärker als Nickel zur Bildung von Komplexen und besitzt in diesen meistens die Koordinationszahl 6.

Von den einfachen Co(II)-Verbindungen sind die Oxide und Hydroxide, das Carbonat, das Phosphat und das Sulfid sowie die meisten Salze mit schwachen Säuren in Wasser unlöslich, mit Ausnahme des Sulfids aber löslich in verd. Mineralsäuren.

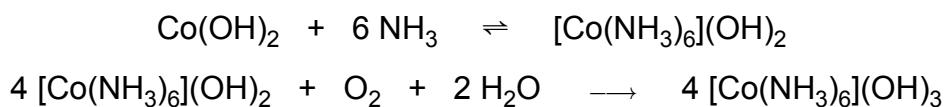
## Reaktionen:

**Alkalihydroxide** fallen in der Kälte zuerst einen blauen Niederschlag von basischen Co-Salzen, der beim Erhitzen in rotes Co-Hydroxid übergeht. Beim Erhitzen der alkalischen Fällung mit Oxidationsmitteln (Chlor- oder Bromwasser, Hypochlorit oder Wasserstoffperoxid) bildet sich schwarzes Co(III)-Hydroxid.



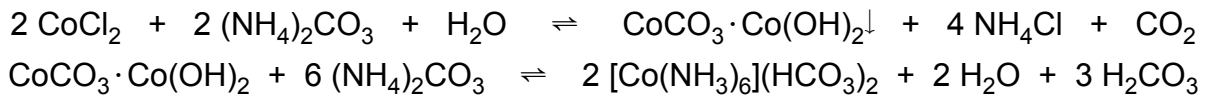
**Ammoniak** fällt ebenfalls zuerst blaue basische Salze aus, die an der Luft bald rötlich werden. Der Niederschlag löst sich im Überschuss von Ammoniak unter Bildung von Kobaltamminkomplexen auf. Die vorher gelbe Lösung wird rasch rot, weil das komplex gebundene Co zur Oxidationsstufe +3 oxidiert wird.

Bei Anwesenheit von Ammoniumsalzen unterbleibt die Fällung, bereits ausgefallter Niederschlag wird durch Zusatz von Ammonsalzen wieder gelöst. Die zunächst schmutziggelbe Lösung färbt sich durch Oxidation zu Co(III)-Komplexen bald rot. Aus Lösungen von Co(III)-Amminkomplexen fällt NaOH in der Kälte kein Hydroxid aus (Unterschied zu Ni!).



**Alkalicarbonate** oder **Ammoncarbonat** fällen je nach Konzentrationsverhältnissen bläuliche oder rötliche basische Carbonate mit wechselnder Zusammensetzung aus.

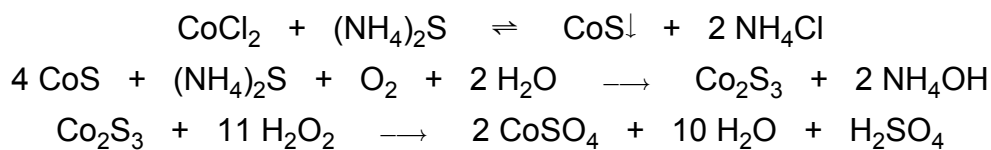
Der Niederschlag ist leicht löslich in verd. Säuren; die Fällung mit Ammoncarbonat ist auch im Überschuss des Fällungsmittels unter Komplexbildung löslich. Z.B.:



**Schwefelwasserstoff** oder **Sulfide** fällen aus saurer Lösung keinen Niederschlag.

Aus neutralen oder alkalischen Lösungen wird feines, schwarzes Co-Sulfid ausgefällt. Ist der Sulfidniederschlag aber einmal ausgefällt, so altert er sehr rasch und wird vermutlich auch zu Co(III)-Sulfid oxidiert. Er wird dadurch schon nach sehr kurzer Zeit in verd. HCl unlöslich. (Gegensatz zu MnS und ZnS !).

Löslich ist der Sulfidniederschlag dann nur mehr in oxidierend wirkenden Säuren wie Königswasser, konz. Salpetersäure oder in einer Mischung Essigsäure + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.



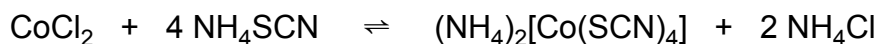
**Anm.:** Königswasser ist ein Gemisch aus 1 Teil konz. HNO<sub>3</sub> und 3 Teilen konz. HCl. In dieser Mischung bildet sich atomares Chlor und Nitrosylchlorid. Besonders das Chlor wirkt im naszierenden (atomaren) Zustand sehr stark oxidierend, und vermag so viele Stoffe anzugreifen, die von anderen Säuren (auch oxidierenden) nicht gelöst werden (z.B. Edelmetalle wie Gold). Das Gemisch ist aber nicht haltbar und muss immer frisch zubereitet werden!



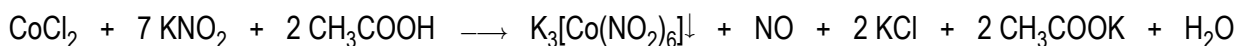
**Ammoniumrhodanid** bildet in neutraler oder saurer Lösung blau gefärbte, lösliche Komplexe (höhere Rhodanidkonzentration ist dabei günstig), welche sich mit Ether oder mit Amylalkohol ausschütteln lassen und dann die organische Schicht blau anfärben. Ni stört diesen Nachw. nicht!

Ist Eisen(III) vorhanden, dann würde es diesen Nachweis durch das dunkelrot gefärbte Fe(III)-Rhodanid stören. Durch Zusatz von festem Na-Fluorid oder von Weinsäure kann man das Eisen als Komplex binden und so die störende Rotfärbung unterbinden.

(Anm.: Statt der Lösung verwendet man besser etwas festes Ammonrhodanid.)



**Kaliumnitrit** fällt aus essigsaurer Lösung einen Niederschlag aus kleinen, gelben Würfeln. Die Essigsäure bildet mit dem Kaliumnitrit freie salpetrige Säure, welche das Co(II) zu Co(III) oxidiert. Das dreiwertige Co bildet mit den Nitritionen ein Komplexanion, welches mit den Kaliumionen ausfällt. Der Nachweis wird durch kein Ion der sechsten H<sub>2</sub>S-Ganggruppe gestört! Das ausgefallene gelbe Kaliumhexanitrokobaltat(III) löst sich nach dem Auswaschen in einigen Tropfen halbkonzentrierter HCl mit blauer Farbe.



**Diacetyldioxim** (Dimethylglyoxim, 1%ige Lösung in Ethanol) gibt mit Co keine Fällung sondern nur eine braunrote Färbung. (Unterschied zu Ni !) Nur bei gleichzeitiger Anwesenheit von Fe(III) kann es zu einer braunroten Fällung kommen.

### **Borax- oder Phosphorsalzperle:**

Auch sehr geringe Co-Mengen färben die **Oxidations-** und die **Reduktionsperle** tief blau.

# NICKEL

OZ: 28 M: 58,693 g/mol Smp.: 1453 °C Sdp.: 2732 °C D: 8,91 g/cm<sup>3</sup> E<sup>0</sup>: -0,250 V

## Eigenschaften:

Nickel ist ein silberweißes, stark glänzendes, zähes Metall. Gegen Luftsauerstoff ist es beständig, wird aber als unedles Metall von nichtoxidierenden Säuren wie verd. Salzsäure oder verd. Schwefelsäure unter Wasserstoffentwicklung langsam gelöst.

In verd. Salpetersäure löst sich Nickel recht schnell, von konz. Salpetersäure wird es unter Bildung einer unlöslichen Oxid- und Nitratschicht passiviert und nicht mehr weiter angegriffen.

In seinen Verbindungen besitzt Ni meistens die Oxidationsstufe +2, wesentlich seltener die Oxidationsstufe +3. (Auch einige Ni(I)- und Ni(IV)-Verbindungen sind bekannt.)

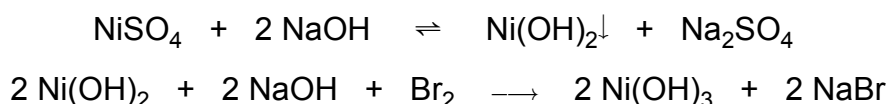
Wasserhaltige Ni(II)-Salze sind meist hellgrün gefärbt, wasserfreie meist gelb – braun.

Nickel bildet ähnlich dem Zink und Mangan sehr gerne Ammin- und Cyanokomplexe. In komplex gebundener Form kann Nickel in fast allen Farben auftreten.

Von den einfachen Nickelverbindungen sind nur die Oxide, das Hydroxid, das Carbonat, das Phosphat und das Sulfid sowie die meisten Salze mit schwachen Säuren in Wasser unlöslich, mit Ausnahme des Sulfids aber löslich in verdünnten Mineralsäuren.

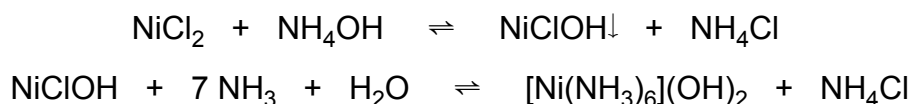
## Reaktionen:

**Alkalihydroxide** fällen hellgrünes Ni(OH)<sub>2</sub>, unlöslich im Überschuss von NaOH (Unt. zu Zn!). Starke Oxidationsmittel wie Cl<sub>2</sub> oder Br<sub>2</sub> (nicht aber H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) oxidieren den Ndg. zu schwarzem Ni(OH)<sub>3</sub> (evtl. erwärmen!). Tartrate in der Lösung verhindern die Hydroxidfällung.

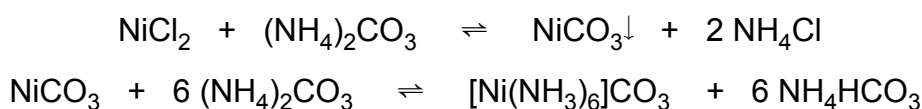


**Ammoniak** fällt einen hellgrünen Niederschlag aus basischen Nickelsalzen, der sich im Ammoniaküberschuss unter Komplexbildung mit blauvioletter Farbe löst.

Bei Anwesenheit von Ammoniumsalzen unterbleibt die Fällung, bereits ausgefallter Niederschlag wird durch Zusatz von Ammonsalzen wieder als Nickelhexamminkomplex gelöst.



**Alkalicarbonate** oder **Ammoncarbonat** fällen hellgrünes Ni-Carbonat. Der Ndg. ist leicht löslich in verd. Säuren. Die Fällung mit Ammoncarbonat ist auch in einem Überschuss von Ammoncarbonat unter Komplexbildung löslich (Ni-Hexammincarbonat).





# N A T R I U M

OZ: 11    M: 22,990 g/mol    Smp.: 97,7 °C    Sdp.: 880 °C    D: 0,97 g/cm<sup>3</sup>    E<sup>0</sup>: -2,71 V

## Eigenschaften:

Natrium ist ein silberweißes, wachswichtiges, sehr unedles Metall, das mit Wasser sehr lebhaft unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von NaOH reagiert. An der Luft überzieht es sich sehr schnell mit einer immer dicker werdenden Schicht aus Oxid, Hydroxid und Carbonat.

In seinen Verbindungen besitzt Natrium immer die Oxidationsstufe +1.

Fast alle Natriumverbindungen sind in Wasser leicht löslich, wodurch kaum Fällungsreaktionen möglich sind.

## Reaktionen:

**Perchlorsäure** bzw. **Perchlorate** geben keine Fällung. (Unterschied zu Kalium!).

**Uranylacetat** fällt einen feinen gelben Niederschlag von Na-Uranylacetat (mikrochemischer Nachweis mit einem Tropfen Probe unter Lupe oder Mikroskop).

Als Reagenzien verwendet man Lösungen von Uranylacetat in 6-molarer Essigsäure, oft gemischt mit Magnesiumacetat oder Zinkacetat.

Dementsprechend bilden sich die drei verschiedenen Doppel- bzw. Trippelsalze:

$\text{CH}_3\text{COONa} \cdot (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{UO}_2$  (hellgelbe Tetraeder) bzw.

$\text{CH}_3\text{COONa} \cdot (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mg} \cdot 3 (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{UO}_2 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  (gelbe Oktaeder + Tetraeder) bzw.

$\text{CH}_3\text{COONa} \cdot (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} \cdot 3 (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{UO}_2 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  (gelbe monokline Kristalle)

**Basisches Wismutnitrat** gelöst in konz. Schwefelsäure: beim Erhitzen entstehen schmale prismatische Nadeln (mikrochemischer Nachweis).

**Flammenfärbung:** intensiv gelb (gelbe Doppellinie bei 589,3 nm)

Auch Spuren von Natrium färben eine Flamme bereits gelb. Der Nachweis ist nur dann als positiv anzusehen, wenn die gelbe Flammenfärbung einige Zeit intensiv bestehen bleibt!

# KALIUM

OZ: 19 M: 39,098 g/mol Smp.: 63,5 °C Sdp.: 760 °C D: 0,86 g/cm<sup>3</sup> E<sup>0</sup>: -2,92 V

## Eigenschaften:

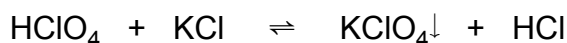
Kalium ist ein silberweißes, weiches, sehr unedles Metall, das mit Wasser noch lebhafter reagiert als Na, wobei Wasserstoff und KOH entsteht. An der Luft überzieht es sich sehr schnell mit einer immer dicker werdenden Schicht aus Oxid, Hydroxid und Carbonat.

In seinen Verbindungen besitzt Kalium immer die Oxidationsstufe +1 .

Die meisten Kaliumverbindungen sind in Wasser gut löslich, wodurch nur wenige Fällungsreaktionen möglich sind. Da auch das Ammoniumion die meisten dieser Fällungsreaktionen ergibt, müssen vorerst eventuell vorhandene Ammoniumverbindungen quantitativ entfernt werden. (Abrauchen oder längeres Auskochen einer stark alkalischen Lösung.)

## Reaktionen:

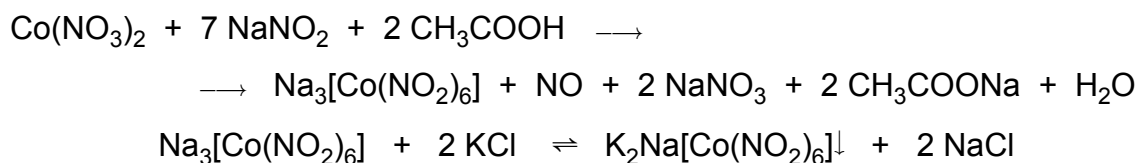
**Perchlorsäure** bzw. **Perchlorate** fällen aus kalten, nicht zu verdünnten Lösungen weißes, kristallines Kaliumperchlorat, das sich beim Erwärmen ganz oder teilweise löst (Löslichkeit: kalt ca. 2 %, kochend ca. 18 %). Ammoniumion wird nur aus sehr konz. Lösungen gefällt.



**Natriumhexanitrokobaltat(III)** (= Natriumkobalt(III)-hexanitrit  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ ) fällt aus schwach essigsaurer Lösung gelbes Dikalium-natriumhexanitrokobaltat(III).

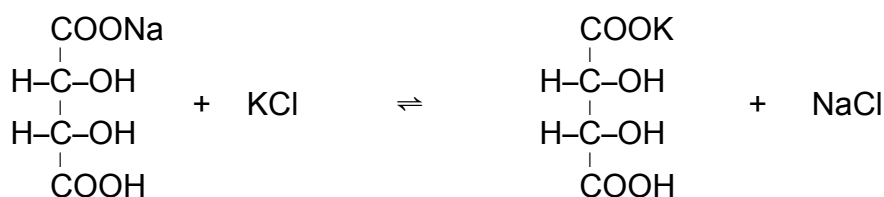
(Ammoniumsalze reagieren ähnlich.)

(Reagenz: 10%ige frische Lösung von Natriumhexanitrokobaltat(III) oder Mischung aus je 1 Vol.-Teil gesättigte Na-Nitritlsg. + 0,5-molare Kobaltnitratlsg. + verd. Essigsäure, die man einige Minuten stehen lässt.)

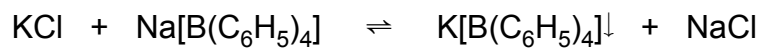


**Natriumhydrogentartrat** (oder eine Mischung aus Weinsäure und Na-acetat) fällt aus nicht zu verdünnten Lösungen weißes Kaliumhydrogentartrat. (Die Fällung wird manchmal etwas verzögert; evtl. reiben mit dem Glasstab an der Reagenzglaswand.)

Der Niederschlag löst sich bei Zugabe von Alkalien oder Mineralsäuren.

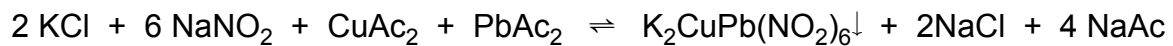


**Kalignost** (= Natriumtetraphenylborat  $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ ) fällt aus neutralen oder schwach sauren Lösungen weißes Kaliumtetraphenylborat. (Ammoniumsalze reagieren ähnlich.)



### Nachweis als Trippelnitrit

Eine Mischung aus Na-Nitritlösung mit etwas Cu-Acetat und Bleiacetat fällt aus neutralen oder schwach essigsauren Lösungen einen Niederschlag von feinen schwarzbraunen Würfeln aus  $\text{K}_2\text{CuPb}(\text{NO}_2)_6$  (Ammoniumsalze reagieren ähnlich).



### Flammenfärbung: violett

(rote Linien bei 769,9 nm und 766,5 nm; violette Linie bei 404,4 nm)

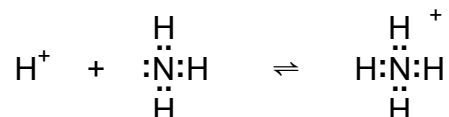
Neben Natrium ist die violette Flammenfärbung kaum zu sehen. Man beobachtet durch ein blaues Kobaltglas, welches die gelbe Flammenfarbe absorbiert, das rotviolette Kaliumlicht aber durchdringen lässt. (Möglichst mit einer Vergleichslösung Parallelversuche machen!)



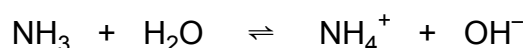
# AMMONIUM

## Eigenschaften:

Das Ammoniumion entsteht durch Anlagerung eines Protons (Wasserstoffions) an das freie Elektronenpaar des Ammoniakmoleküls:



Mit Wasser entsteht so in einer Gleichgewichtsreaktion Ammoniumhydroxid:



Das Gleichgewicht liegt dabei sehr weit links, so dass nur ein sehr geringer Anteil des gelösten Ammoniakgases als dissoziiertes Ammoniumhydroxid vorliegt. Deshalb verhält sich Ammoniak wie eine schwache Base. (Nicht dissoziiertes  $\text{NH}_4\text{OH}$  konnte bisher noch nie nachgewiesen werden, wird aber in Gleichungen gerne statt  $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$  geschrieben!)

Ammoniakgas ist in Wasser sehr gut löslich. 1 Liter Wasser löst bei  $0^\circ\text{C}$  ca. 1300 Liter und bei  $20^\circ\text{C}$  ca. 700 Liter Ammoniakgas auf. (Die Löslichkeit nimmt also wie bei jedem Gas mit steigender Temperatur ab!)

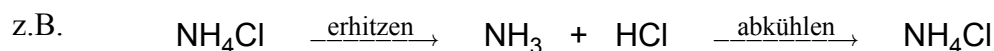
Die übliche konzentrierte Ammoniaklösung enthält ca. 25 % Ammoniak (ca. 13 mol/L) und hat eine Dichte von 0,906 g/mL.

## Reaktionen:

Das Ammoniumion weist bei fast allen Reaktionen große Ähnlichkeit mit dem Kaliumion auf und bildet mit den meisten Fällungsreagenzien für Kalium ebenfalls Niederschläge.

Vom Kalium unterscheidet es sich vor allem durch seine Flüchtigkeit, wodurch sich die Ammoniumsalze nachweisen bzw. entfernen lassen:

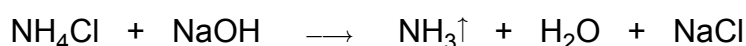
**Ammoniumsalze flüchtiger Säuren** zersetzen sich beim starken Erhitzen in Ammoniak und Säure, schlagen sich aber beim Abkühlen wieder als Salze nieder:



**Ammoniumsalze von nichtflüchtigen Säuren** zersetzen sich beim Erhitzen unter Ammoniakgasabspaltung:



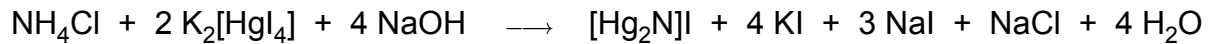
Versetzt man Ammoniumsalze **mit starken Basen** (z.B.  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), so wird die schwache Base Ammoniumhydroxid aus diesen Salzen verdrängt, zerfällt in Wasser und Ammoniak, welcher (beim Erwärmen) gasförmig entweicht:



**Alkalihydroxide** treiben beim Erwärmen Ammoniakgas aus.

Das Ammoniakgas ist am Geruch erkennbar, es färbt feuchtes Indikatorpapier blau, es bildet um einem mit konz. HCl befeuchteten Glasstab weiße Nebel, es färbt mit Hg(I)-chlorid imprägniertes Filterpapier dunkel.

**Nesslers Reagenz** (= stark alkalische Lösung von Kaliumtetraiodomercurat  $K_2[HgI_4]$ ) bildet mit Ammoniumsalzen eine Braunfärbung bzw. einen braunen Niederschlag von  $[Hg_2N]I$ .



Der **Nachweis** des Ammoniumions erfolgt **immer aus der Urprobe** durch Austreiben von Ammoniakgas mit starken Basen (NaOH). Das ausgetriebene Gas (evtl. etwas erwärmen) wird nach einer der unter Alkalihydroxide angegebenen Methoden identifiziert.

Zur **Entfernung von Ammoniumsalzen** (z.B. vor dem Kaliumnachweis) gibt es mehrere Möglichkeiten:

- Lösung stark alkalisch machen und  $NH_3$  längere Zeit auskochen. (Nachteil: man bekommt größere Salzmengen in die Probe!)
- Probe mit Königswasser eindampfen, wobei das Ammoniumion oxidiert wird, daran anschließend durch stärkeres Erhitzen die letzten Ammoniumsalzspuren abrauchen.
- Direktes Abrauchen der Ammoniumsalze durch stärkeres Erhitzen (dabei darf die Schale höchstens ganz schwach glühen!).

# MAGNESIUM

OZ: 12 M: 24,305 g/mol Smp.: 657 °C Sdp.: 1107 °C D: 1,74 g/cm<sup>3</sup> E<sup>0</sup>: -2,36 V

## Eigenschaften:

Magnesium ist ein silberweißes, weiches, sehr unedles Metall. Wenn man es entzündet verbrennt es an der Luft mit grellem, weißen Licht zu Magnesiumoxid.

An der Luft überzieht sich das Metall mit einer grau-weißen Oxidhaut, die es vor weiteren Angriffen durch Luft oder Wasser schützt.

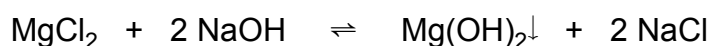
Magnesiummetall wird von allen Säuren unter Wasserstoffentwicklung und Bildung der entsprechenden Salze gelöst. Auch kochendes Wasser reagiert langsam unter Wasserstoff- und Magnesiumhydroxidbildung.

In seinen Verbindungen besitzt Magnesium immer die Oxidationsstufe +2. Das Mg-Ion und alle einfachen Mg-Verbindungen sind farblos. In Wasser praktisch unlöslich sind das Oxid, das Hydroxid, das Carbonat, das Phosphat und das Fluorid. (Sulfat und Chromat sind wasserlöslich!) Alle einfachen Mg-Verbindungen lösen sich in verdünnten Säuren.

## Reaktionen:

**Alkalihydroxide** fällen weißes, voluminöses Mg-Hydroxid, leicht löslich in verd. Säuren, unlöslich im Überschuss der Lauge (Unterschied zu Sn, Zn, Al!).

Bei Anwesenheit von viel Ammoniumsalz bildet sich der Niederschlag oft erst nach längerer Zeit, eventuell nach längerem Kochen.



**Ammoniak** fällt aus neutralen Lösungen weißes, voluminöses Mg-Hydroxid, unlöslich im Überschuss. Durch die Anwesenheit von Ammoniumsalzen wird die Fällung verhindert.

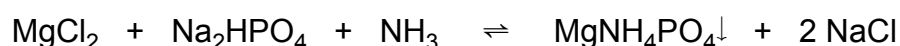


Bei Zugabe von viel Ammoniumsalz kann sich der Niederschlag wieder auflösen.

**Carbonate** fällen weißes, basisches Mg-Carbonat wechselnder Zusammensetzung. Anwesende Ammoniumsalze verhindern die Fällung.



**Alkaliphosphate** fällen aus ammoniakalischer, ammonsalzhaltiger Lösung weißes, kristallines Mg-Ammoniumphosphat, leicht löslich in verd. Säuren. Bei verdünnten Lösungen kann die Fällung etwas verzögert werden (reiben mit Glasstab innerhalb der Flüssigkeit beschleunigt!).



**Ammonoxalat** fällt bei Anwesenheit von Ammoniumsalzen keinen Niederschlag!  
(Unterschied zu Ca!) Nach längerer Stehzeit kann es aber bei höheren Konzentrationen zu einer Fällung kommen.

**Adsorptionsreaktionen:**

Magnesiumhydroxid hat die Eigenschaft manche Farbstoffe zu adsorbieren, wobei oft auch eine Farbänderung eintritt. Wird Mg-Hydroxid aus ammoniumsalzfreien Lösungen bei Anwesenheit solcher Farbstoffe mit NaOH ausgefällt, so ist der Niederschlag kräftig angefärbt.

**Ausführung:** Man gibt zur ammoniumsalzfreien Probelösung einige Tropfen Farbstofflösung und fällt dann durch Zugabe von etwas konz. NaOH das Hydroxid aus. Der ausgefällte, voluminöse Niederschlag ist dann kräftig gefärbt:

Titangelb: (0,2%ige Lösung in Wasser) gibt feuerrote Flocken.

Chinalizarin: (1,2,5,8-Tetrahydroxianthrachinon, 0,01%ige Lösung in Ethanol)  
gibt kornblumenblaue Flocken.

Durch die Ausfällung mit konz. NaOH werden die Hydroxidniederschläge von Zink oder Aluminium (falls man diese Metalle vorher nicht ordentlich abgetrennt hat) als Na-Salze in Lösung gehalten. Störungen ergeben sich vor allem durch schlecht abgetrenntes Calcium. Das ausgefällte Ca-Hydroxid wird ebenfalls kräftig angefärbt, ist aber pulverförmig.