

— Nachweise der Anionen —

VON WERNER SCHWALBACH

Auszug aus der 3. Veröffentlichung* von „ACI Praktikum – Kolloquiumsscript“

Im Anorganische Chemie 1 Praktikum können sich die folgenden Anionen in den zu untersuchenden Proben befinden:



In diesem Kapitel werden für jedes dieser Anionen ein bis zwei Nachweise und der theoretische Hintergrund dazu aufgeführt. Die theoretischen Grundlagen wurde mit Hilfe von „Qualitative Anorganische Analyse“ von E. Gerdes erarbeitet. In der 3. Veröffentlichung sind nunmehr Schritt für Schritt Anleitungen für die am geeignetsten Nachweise hinzugefügt worden. Das Symbol \diamond dient als Platzhalter für ein Element. So ist $\diamond \text{CO}_3$ ein beliebiges Carbonat. Am Rand wird durch SA und US gekennzeichnet, ob der Nachweis aus dem Sodauszug oder aus der Ursubstanz erfolgt.

1 Herstellen eines Sodauszugs

- Schritt 1** Die Ursubstanz wird, wenn dies nötig und möglich zu sein scheint, zermörsert.
- Schritt 2** Eine Probe der Ursubstanz wird mit der 3-5fachen Menge an Natriumcarbonat¹ Na_2CO_3 (Trivialname Soda) vermischt und auf etwa 15 - 20ml mit destilliertem H_2O aufgeschlämmt.
- Schritt 3** Dieses Gemisch wird etwa 15 - 20min bis zum Sieden erhitzt². Dies ist ohne Probleme in einem 50ml Becherglas möglich, wobei ab und an mit einem Glasstab umgerührt werden sollte.
- Schritt 4** Nach etwa 15 - 20min wird der Sodauszug zum Abkühlen bei Seite gestellt und anschließend der Bodensatz³ abfiltriert. Der Sodauszug ist nun für Anionenachweise heranziehbar.

Theorie

Der Sodauszug dient dazu alle gebunden Anionen freizusetzen, indem deren Kationen in Carbonate überführt werden. Die Überführung der Kationen in Carbonate ist wichtig, da viele Kationen Anionenachweise stören. So ist der Nachweis von Cl^- mit AgNO_3 als AgCl bei Anwesenheit von Ag^+ nicht sicher möglich. Das zugegebene Na_2CO_3 liefert Carbonat-, Hydrogencarbonat- und Hydroxidionen, mit denen fast alle Kationen gefällt werden. Es wird ein großer Überschuss an Na_2CO_3 verwendet, da auf diesem Wege auch schwerlösliche Verbindungen überführt werden können. Das Prinzip von *le Chatelier*⁴ ist der theoretische Hintergrund hierfür.

*Die 3. Veröffentlichung noch nicht erschienen. Sobald dies der Fall ist, wird dieses Dokument von der Homepage entfernt werden.

¹Es sind auch andere basisch reagierende Carbonate wie $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ verwendbar, aber am gängigsten ist die Verwendung von Na_2CO_3 .

²Auf einem Beheizbaren Magnetrührer sind 150 bis 200°C angemessen

³= Niederschlag, schwerlösliche Verbindungen ...

⁴Auch als Prinzip des kleinsten Zwangs bekannt. Ein System versucht immer einem äußeren Zwang auszuweichen. Ein Überschuss von Carbonat (Zwang) führt zur Bildung von Carbonaten und somit zur Verringerung des Überschusses. Die Reaktion wird demnach auf die Produktseite verschoben.

Anmerkungen und Hinweise

- Der Ansatz des Sodaauszug muss nicht 50% der Ursubstanz umfassen. Es reichen 3 μ -Spatel aus um eine ausreichende Menge an Sodaauszug zu erhalten. In diesem Fall ist noch genug Ursubstanz übrig um eventuell noch Nachweise anzufertigen, die nicht funktioniert haben.
- Der Sodaauszug wird vor seiner Verwendung angesäuert um das noch vorhandene Carbonat zu vertreiben. Hierbei wird die Säure verwendet, die auch im Anionennachweis ihre Anwendung findet. Generell ist eine verdünnte Säure vorzuziehen, da durch das entstehende CO_2 der Sodaauszug leicht überläuft.
Achtung: Niemals den gesamten Sodaauszug am Anfang mit HCl ansäuern. Dies macht den Cl^- Nachweis unmöglich, da dieser in diesem Fall naturgemäß immer positiv wäre
- Aus dem Sodaauszug wird kein Carbonat mehr nachgewiesen. Dieser Nachweis verläuft immer positiv, da ein Sodaauszug mit Na_2CO_3 hergestellt wird.

2 Bromid Br^- und Iodid I^-

SA

Schritt 1 Der Sodaauszug wird mit Chloroform (oder einem anderen organischen Lösungsmittel wie Toluol⁵ unter- oder überschichtet. Es ist *nicht* nötig den Sodaauszug anzusäuern.

Schritt 2 Zu dem überschichteten Sodaauszug wird Chlorwasser getropft. Es ist folgender Farbablauf sichtbar, wenn beide Ionen vorliegen:

violett (I_2) farblos (IO_3^-) braun (Br_2)

Liegt nur eines der Ionen vor, so ist nur die entsprechende Färbung der organischen Schicht zu sehen.

Theorie

Durch das Chlorwasser werden Br^- und I^- zu Br_2 und I_2 oxidiert. Diese lösen sich gut in der Schicht aus organischem Lösungsmittel unter einer charakteristischen Färbung. Zunächst entsteht und löst sich Iod, welches durch einen Überschuss an Chlorwasser zu IO_3^- überführt wird.

3 Carbonat CO_3^{2-}

US

Der Carbonatnachweis ist ein sehr ungenauer und *nicht* eindeutiger Nachweis. Er sollte im Zweifelsfall mehrmals wiederholt werden.

Schritt 1 Eine kleine Probe der Ursubstanz (eine abgestrichene Spatelspitze der gut vermischten und zermörserten Ursubstanz reicht aus) wird auf ein Uhrglas⁶ gegeben.

Schritt 2 Auf die gebogene Seite eines weiteren Uhrglases wird ein Tropfen Bariumhydroxid $\text{Ba}(\text{OH})_2$ gegeben. Diese Lösung ist selbst durch Mischen von BaCl_2 und NaOH anzusetzen.

Achtung: $\text{Ba}(\text{OH})_2$ reagiert schnell mit dem Kohlendioxid CO_2 der Luft und muss daher schnell und frisch hergestellt werden. Am geschicktesten ist es direkt BaCl_2 und NaOH an der Unterseite des Uhrglases zu mischen.

Schritt 3 Zur Ursubstanz wird etwas verd. HCl getropft und beobachtet, ob sich der Tropfen aus $\text{Ba}(\text{OH})_2$ trübt. Ist dies der Fall, so ist in der Ursubstanz Carbonat enthalten.

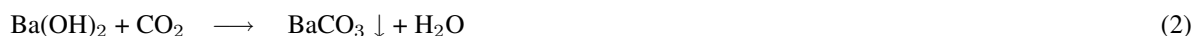
Achtung: Niemals darf die Probe auf Carbonat aus dem Sodaauszug gemacht werden. Dieser wurde mit Na_2CO_3 hergestellt und enthält mit 100%iger Sicherheit Carbonat.

⁵Dieser Nachweis gelingt besser unter Verwendung von Chloroform.

⁶Eine kleine Kristallisierschale ist oft geeigneter.

Theorie

Durch die Zugabe von HCl zur Ursubstanz wird CO_2 frei. Das Bariumhydroxid $\text{Ba}(\text{OH})_2$ bildet mit CO_2 wieder ein schwerlösliches Carbonat, das ausfällt und somit den Tropfen trübt.

**4 Chlorid Cl^-**

Der Nachweis des Chlorid-Ions kann auf zwei Methoden erfolgen. Einerseits gibt eine Fällung mit AgNO_3 auf Grund der Farbe den ersten Hinweis und andererseits andererseits kann mittels KMnO_4 durch Reduktion von Br^- und I^- eine klare Aussage über die Anwesenheit von Cl^- gemacht werden.

4.1 Nachweis als AgCl mit AgNO_3

- Schritt 1** Eine Probe des Sodauszugs wird mit HNO_3 angesäuert und das enthaltene CO_3^{2-} als CO_2 vertrieben.
- Schritt 2** Zu dem angesäuerten Sodauszug wird AgNO_3 gegeben und somit Cl^- als AgCl gefällt. Dies ist als weißer, „käsiger“ Niederschlag sichtbar. Ein gelblicher bis gelber Niederschlag deutet auf die Anwesenheit von Br^- und / oder I^- .
- Schritt 3** Es wird verdünnter NH_3 zugegeben. Löst sich der Niederschlag auf, so handelt es sich (eindeutig) um AgCl . Löst er sich nur in konzentriertem NH_3 , so sollte die alternative Nachweisreaktion mit KMnO_4 herangezogen werden, da sich auch das ähnlich gefärbte BrCl in konzentriertem NH_3 löst. Ein weiterer Hinweis auf AgCl ist die Alterung des Niederschlages. Unter Einwirkung von Licht zersetzt sich AgCl wieder in Ag^+ und Cl^- , wodurch das Silber in der Lösung fein verteilt vorliegt. Dies hat zur Folge, dass die Lösung gräulich erscheint.

SA

Theorie

Das ansäuern ist nötig um das CO_3^{2-} , das sich noch im Sodauszug befindet, zu vertreiben, damit das Carbonat nicht seinerseits mit dem Ag^+ des AgNO_3 reagiert. Zum ansäuern wird HNO_3 verwendet, da als Fällungsreagenz Silbernitrat dient.



Es können folgende unerwünschte Reaktionen ebenfalls auftreten:



Ein gelber Niederschlag lässt auf die Anwesenheit von I^- schließen, aber die Anwesenheit von Cl^- und Br^- kann nicht ausgeschlossen werden, da die gelbe Färbung des AgI , die des AgBr und AgCl überdeckt.

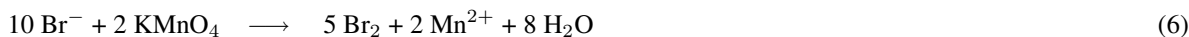
4.2 Nachweis durch Reduktion von Störionen

- Schritt 1** Der Sodauszug wird mit KMnO_4 versetzt. Ein ansäuern ist nicht nötig.
- Schritt 2** Anschließend wird AgNO_3 zugegeben. Fällt ein weißer Niederschlag aus, so ist Cl^- vorhanden.

SA

Theorie

Ist bei der Fällung mit AgNO_3 ein gelblicher bis gelber Niederschlag entstanden, so sind vermutlich Br^- und / oder I^- vorhanden. Um gezielt auf Cl^- prüfen zu können, müssen diese beiden Ionen reduziert werden, bevor gefällt werden kann. Dies gelingt durch das Oxidationsmittel Kaliumpermanganat KMnO_4 .



5 Nitrat NO_3^-

Der gängigste und „verlässlichste“ Nitratnachweis⁷ ist die Ringprobe. Weitere Nachweise sind mittels Devarda-Legierung⁷ und Lungereagenz⁸ möglich.

5.1 Ringprobe

Schritt 1 Eine Probe des Sodauszugs wird mit verdünnter H_2SO_4 angesäuert.

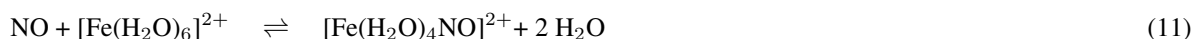
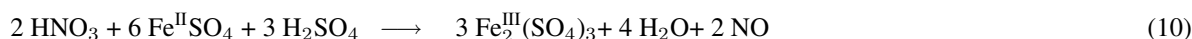
Schritt 2 Der angesäuerte Sodauszug mit FeSO_4 -Lösung versetzt und leicht vermischt.

Schritt 3 Schließlich wird mit konzentrierter H_2SO_4 unterschichtet⁹. Ist an der Phasengrenze eine klare braunfärbung zu erkennen, so ist NO_3^- vorhanden. Ist allerdings der Ring lila bis violett, so kann Nitrat anwesend sein, aber der Nachweis durch die Halogenide Br^- und I^- gestört werden. Im Zweifelsfall, sollte angenommen werden, dass Nitrate vorhanden sind und / oder ein weiterer Nachweis herangezogen werden.

SA

Theorie

Die konzentrierte H_2SO_4 setzt aus Nitraten HNO_3 frei (9). Das FeSO_4 reduziert den Nitratstickstoff der Salpetersäure und es kommt zur Bildung von NO (10) und damit verbunden zur Oxidation von Fe^{II} zu Fe^{III} . Das nicht oxidierte Fe^{II} bildet den Hexaaquaeisen(II)-Komplex $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (8). Das NO bildet mit dem Fe^{II} den Pentaquanonitrosyleisen(II)-Komplex $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4\text{NO}]^{2+}$, wodurch ein brauner Ring sichtbar wird (11). Die H_2SO_4 begünstigt die Bildung des Komplexes, da Sie das verdrängte H_2O aus dem $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Komplex aufnehmen kann.



5.2 Nachweis mit Devarda Legierung

Schritt 1 Etwa 1-2g dieser Legierung werden mit einer Spatelspitze Ursubstanz vermischt und anschließend mit einigen Tropfen (ca 5) NaOH versetzt.

Schritt 2 Ein Stück angefeuchtetes Indikatorpapier wird an der Unterseite eines Uhrglases befestigt und über die Substanz gehalten.

Schritt 3 Eine gleichmäßige Blaufärbung deutet auf die Anwesenheit von NO_3^- , da durch die Zugabe von NaOH NH_3 entstanden ist, der die Färbung des Indikatorpapiers verursacht.

Achtung: Ist in der Ursubstanz NH_4^+ vorhanden, so kann dieses ebenfalls durch Zugabe von NaOH als NH_3 freigesetzt werden.

SA

⁷Unter Devarda Legierung ist ein Gemisch bekannt, das aus etwa 50% Kupfer, 45% Aluminium und 5% Zinkstaub besteht.

⁸Lungereagenz setzt sich aus zwei Teilen zusammen. Zum einen aus Sulfanilsäure und zum anderen auf 1-Naphthylamin. Abbildungen sind im Gerdes auf S.205 zu finden.

⁹Das ansäuern mit verd. H_2SO_4 ist nötig, damit beim Unterschichten der Probe mit konz. H_2SO_4 diese nicht durch die schnelle Entwicklung von CO_2 aus dem CO_3^{2-} nicht aus dem Reagenzglas spritzt.

Theorie

NO_3^- wird von Metallen, die sich in Säure unter H_2 -Bildung lösen, zu NH_3 reduziert. Dieser Ammoniak steigt auf und wird mit dem pH-Papier nachgewiesen. Dieser Nachweis kann durch NH_4^+ und NO_2^- gestört werden.

5.3 Nachweis mit Lunges Reagenz

SA

- Schritt 1** In einem Reagenzglas wird Lungesreagenz (1 und 2) vorgelegt.
- Schritt 2** Auf einen Filter wird Zn gegeben und dieser über dem Reagenzglas (z.B. unter Verwendung eines Trichters) befestigt.
- Schritt 3** Es wird der Sodauszug mit verdünnter HAc versetzt in auf den Filter gegeben. Ist eine rote Färbung sichtbar, so ist dies der Nachweis für NO_3^- .

Theorie

Zn reduziert NO_3^- zu NO_2^- , welches durch die Protonen der HAc zu salpetriger Säure HNO_2 reagiert. HNO_2 wiederum reagiert mit primären, aromatischen Aminen, wie der Sulfanilsäure des Lunges-Reagenz, zu Diazoniumsalzen. Diese Diazoniumsalzen bilden in saurem Milieu mit Aminen, wie dem 1-Naphthalamin des Lunges-Reagenz, einen roten Azofarbstoff.

**6 Phosphat PO_4^{3-}**

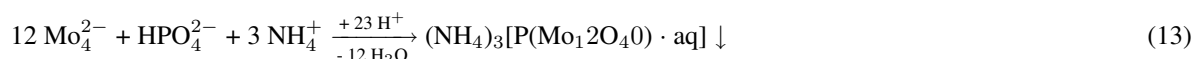
US

Der Nachweis erfolgt mit $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$.

- Schritt 1** Die Analysesubstanz wird mit HNO_3 versetzt bis keine braunen nitrosen Gase mehr ausdampfen.
- Schritt 2** Zu ca 10 Tropfen salpetersaurer Lösung werden nunmehr 20 Tropfen Ammoniummolybdatlösung, 4 Tropfen konzentrierte HNO_3 und 2 Tropfen NH_3 gegeben.
- Schritt 3** Fällt ein feinkristalliner, gelber Niederschlag aus, so ist PO_4^{3-} anwesend.¹⁰

Theorie

PO_4^{3-} bildet mit MoO_4^{2-} und NH_4^+ das gelbe Ammoniummolybdophosphat.

**7 Sulfat SO_4^{2-}**

SA

Dieser Nachweis erfolgt aus dem Sodauszug als BaSO_4 .

- Schritt 1** Der Sodauszug wird mit verd. HCl angesäuert, um noch enthaltenes CO_3^{2-} als CO_2 zu vertreiben.
- Schritt 2** Es wird BaCl_2 zum angesäuerten Sodauszug gegeben. Dadurch bildet sich BaSO_4 , welches als feiner weißer Niederschlag zu erkennen ist. Anders gesagt: Die Lösung wird weißlich. Dies kann einige Zeit dauern, wobei das Kratzen mit einem Glasstab am Reagenzglasrand den Kristallisationsvorgang beschleunigt.

¹⁰Anmerkung: Die Tropfenangaben sind als π · Daumen anzusehen. Es bildet sich bei einem positiven Nachweis ein klar erkennbarer, stark gelber Niederschlag¹¹. Der Vorteil dieses Nachweises ist, dass er aus der Ursubstanz durchführbar ist.

Theorie

Das SO_4^{2-} fällt als BaSO_4 :

**8 Sulfid S^{2-}**

US

Der Nachweis von S^{2-} erfolgt als H_2S -Gas.

Schritt 1 Zu einer Probe der US Ein Geruch nach „faulen Eiern“ bestätigt die Anwesenheit von H_2S und der Nachweis ist als PbS möglich. Hierzu wird die Analysesubstanz mit einigen Tropfen HCl in ein nicht zu hohes Becherglas gegeben. Dieses wird mit einem in PbAc (Bleiacetat) getränkten Filterpapier überdeckt. Färbt sich das Papier braun bis schwarz, so ist PbS entstanden, welches als Nachweis für die Anwesenheit von S^{2-} .

Theorie: Das aufsteigende H_2S -Gas reagiert mit dem Pb des PbAc_2 zu braunem PbS.

