

1. Analyse

Na^+

K^+

NH_4^+

Mg^{2+}

lösliche Gruppe

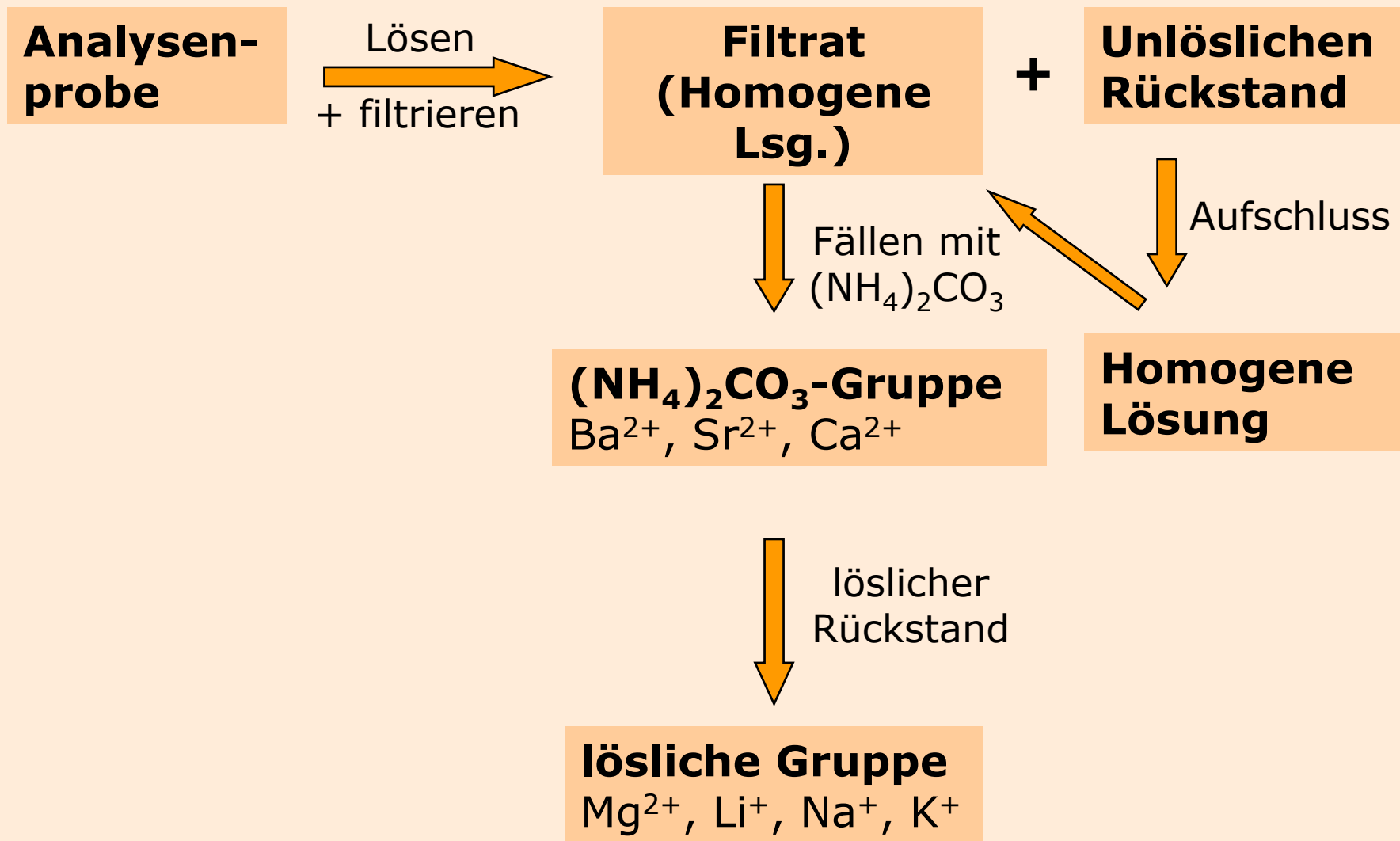
Ca^{2+}

Sr^{2+}

Ba^{2+}

Ammonium-Carbonat-Gruppe

Die Kationentrennung im Überblick



Vorgehen

Prüfung auf Ammoniumsalze aus der Ursubstanz, wenn positiv, Ammoniumsalze abrauchen, nicht zu heiß auch Kaliumsalze verflüchtigen sich gegebenfalls (kleine Mengen Ammoniumsalze stören nicht!).

Analyse lösen in Wasser, Essigsäure, verd. Salzsäure

(später konzentriertere Säuren, möglichst keine Salpetersäure verwenden, lieber Wasserstoffperoxid-Lösung)

Zusatz von Schwefelsäure - Fallen Sulfate?

Zusatz von ammoniakalischer Oxalat-Lösung - Fallen Oxalate?

wenn positiv, Ammoniumcarbonat-Trennungsgang kochen

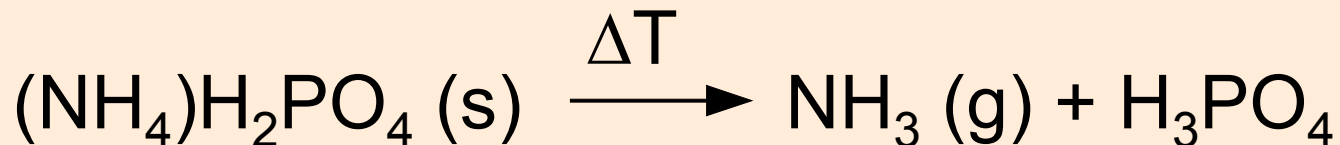
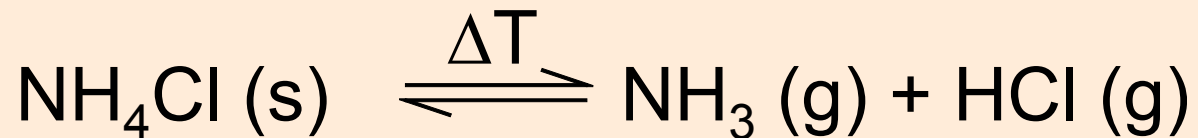
Ammonium-Kation

Ionenradius: $\text{NH}_4^+ = 143 \text{ pm}$, $\text{K}^+ = 138 \text{ pm}$, $\text{Na}^+ = 97 \text{ pm}$

Nachweis von NH_3

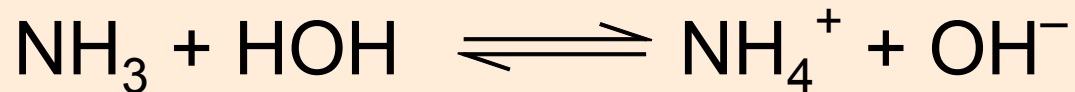
- direkt aus der Ursubstanz
- erst Austreiben mit Basen

Ammoniumsalze zersetzen sich beim Erhitzen



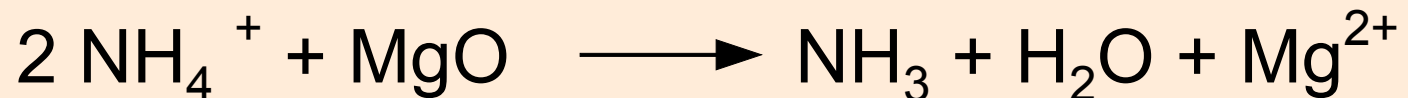
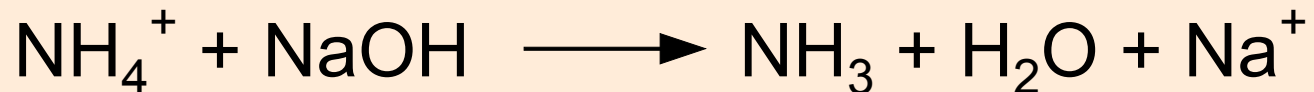
Ammonium-Kation, Darstellung von Ammoniak

Ammoniak reagiert als Base:



Gleichgewicht liegt auf der linken Seite: eine 0.1 molare wässrige Ammoniak-Lösung ist zu weniger als 1% in die Ionen dissoziiert.

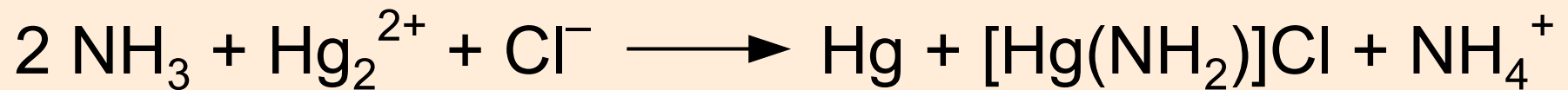
Durch Zusatz von Basen zu Ammonium-Salzen lässt sich daher Ammoniak darstellen!



Ammonium-Kation, Nachweis als Ammoniak

Nachweis von Ammoniak:

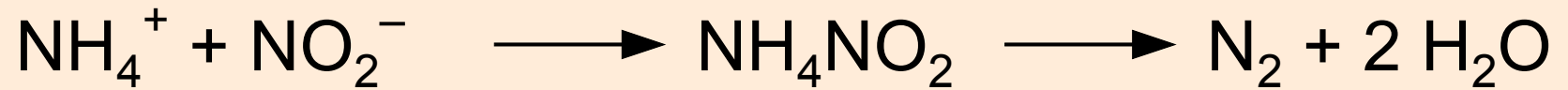
- Geruch
- Säure-Base-Reaktion mit konzentrierter Salzsäure (Nebel)
- Farbumschlag eines Indikators (Lackmuspapier färbt sich blau)
- Disproportionierung von Quecksilber(I)-Salzen



Quecksilber(I)chlorid, Hg_2Cl_2 = Kalomel (schönes Schwarz)

Nachweis Ammonium-Kation

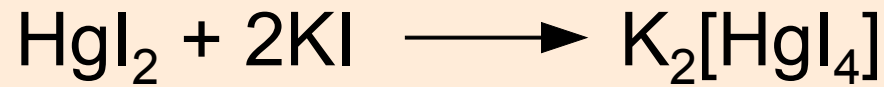
Entwicklung von elementarem Stickstoff aus NH_4^+ -Salzen



Nachweis Ammonium-Kation

Neßlers Reagenz

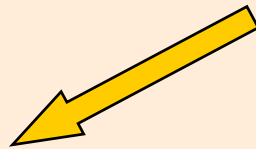
Komplexsalz von Quecksilber



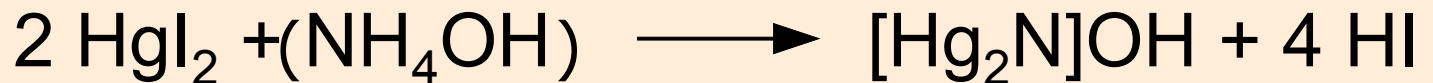
unlöslich Überschuss



orange bis braun



Iodid-Salz der Millonschen Base



Ammoniumcarbonat-Trennungsgang

Zusatz von Ammoniumcarbonat-Lösung und tropfenweise Ammoniak: Fällung der Erdalkalicarbonate (kochen!)

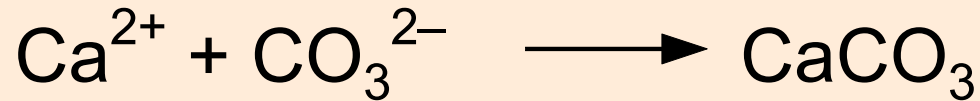
Carbonatniederschlag wird abfiltriert, mit heißem Wasser gewaschen, Filtrat Alkali und Magnesium

Ein Teil des Carbonatniederschlages wird spektralspektroskopisch untersucht

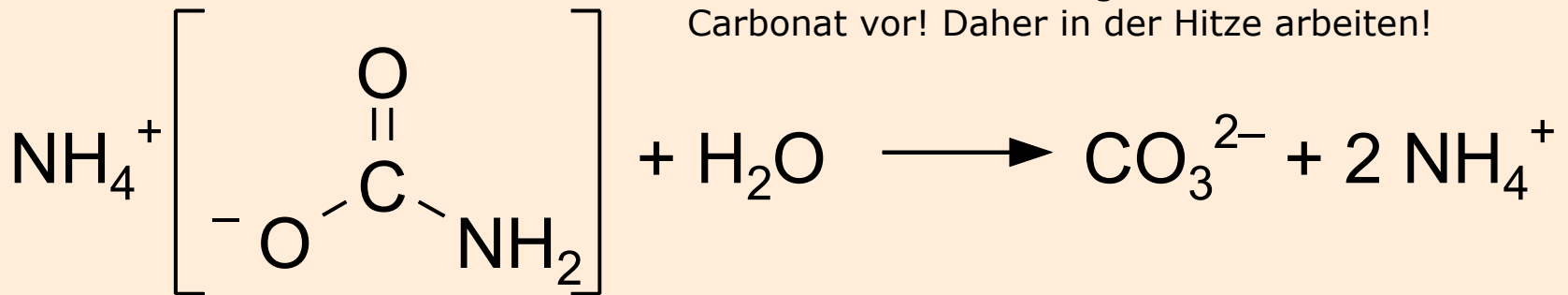
Rest wird in Essigsäure gelöst und weiter analysiert

Carbonat-Fällung

Beispiel: Calciumcarbonat



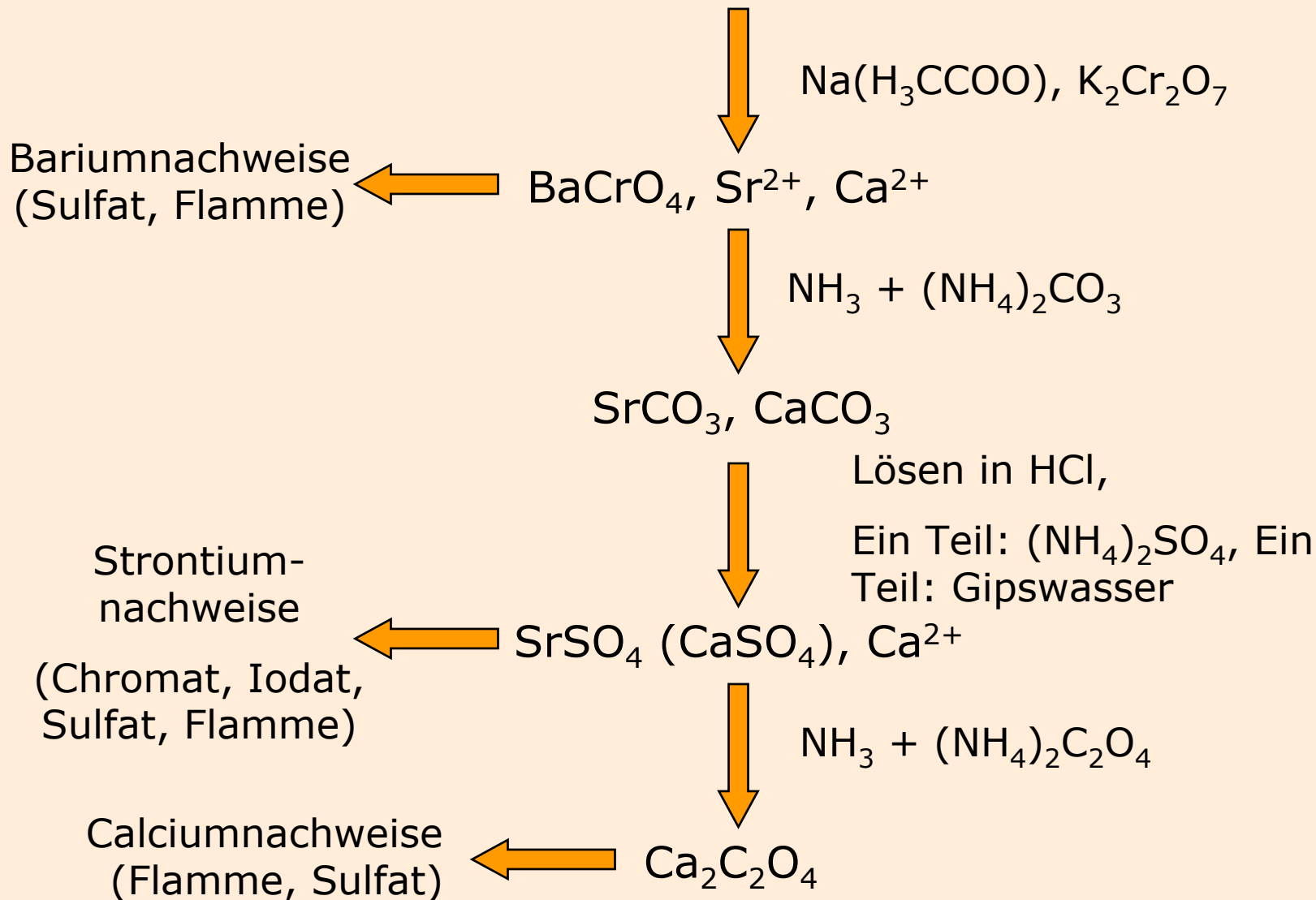
Fällung mit Natriumcarbonat oder Ammoniumcarbonat aus neutraler bis schwach ammoniakalischer Lösung in der **Hitze** (bei zu „saurem Arbeiten“ bildet sich lösliches Calciumhydrogencarbonat und die Fällung ist nicht quantitativ).



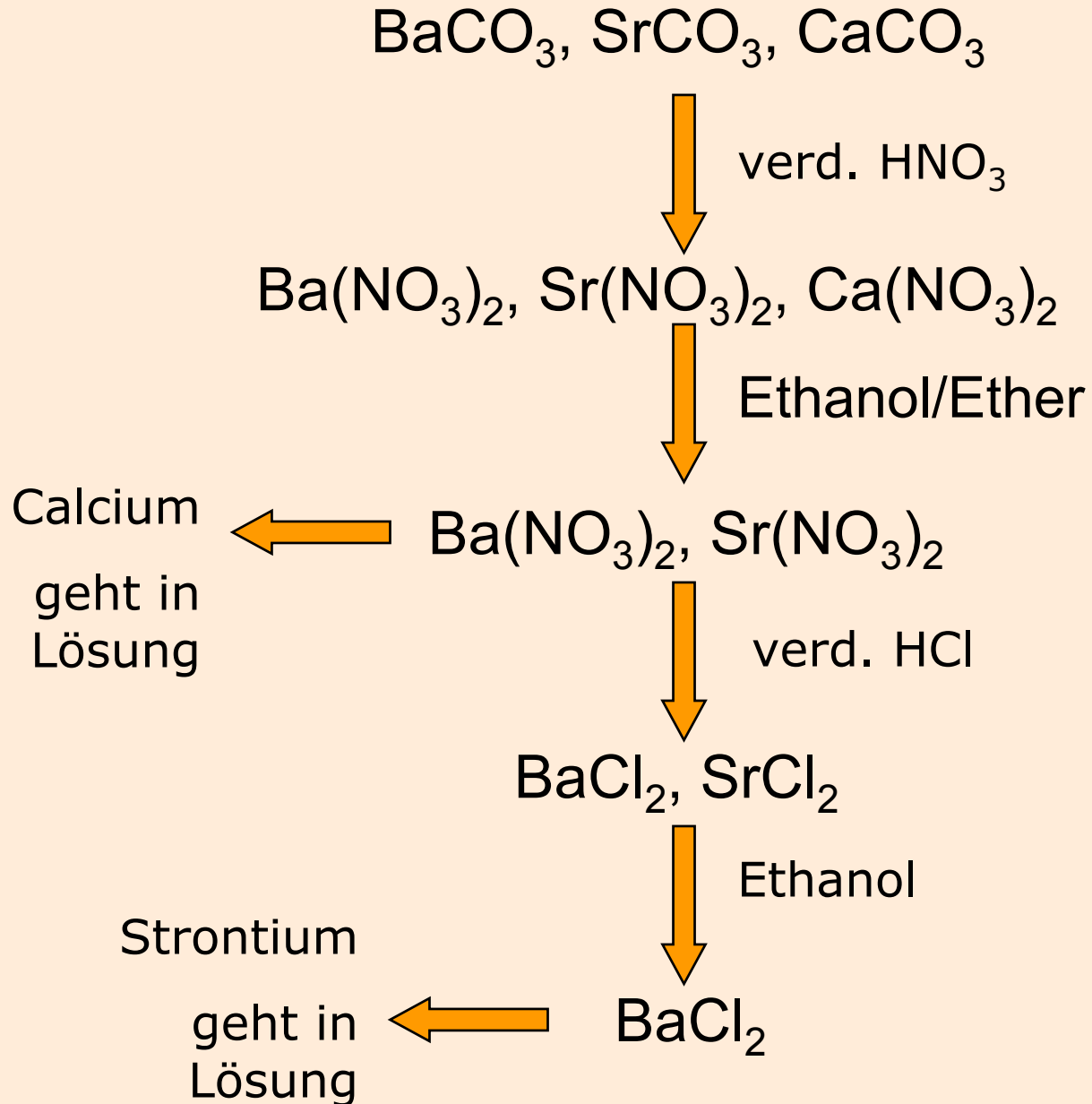
Amidocarbonat-Anion

Chromat-Sulfat-Verfahren

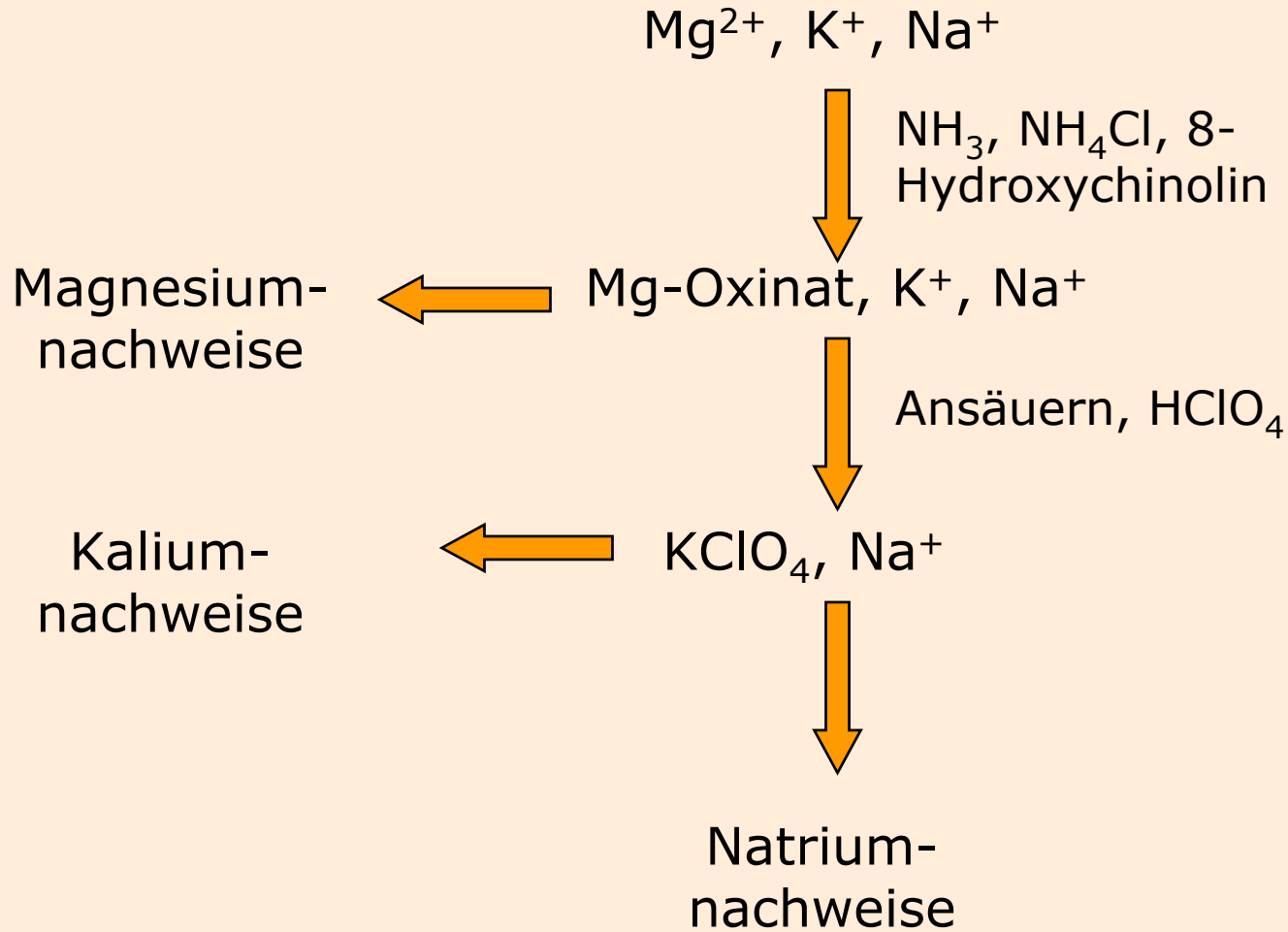
Essigsäure Lösung von Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}



Ether-Ethanol-Verfahren

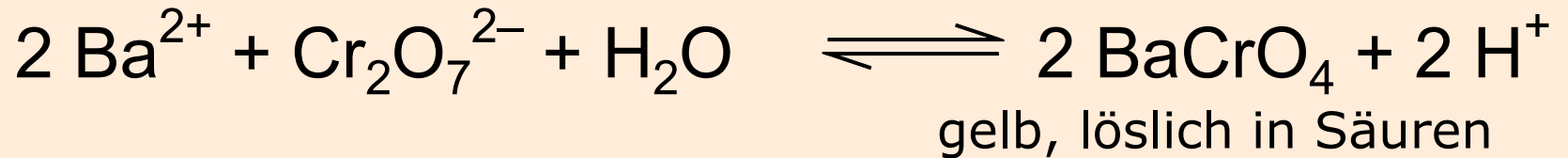
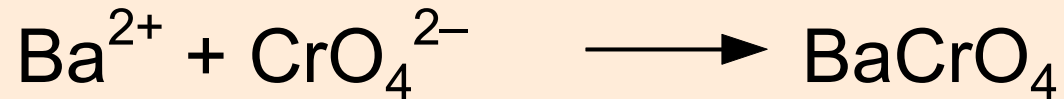


Lösliche Gruppe



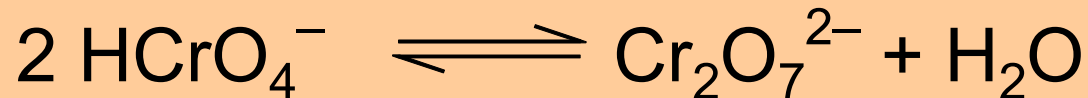
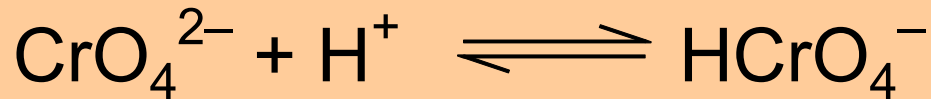
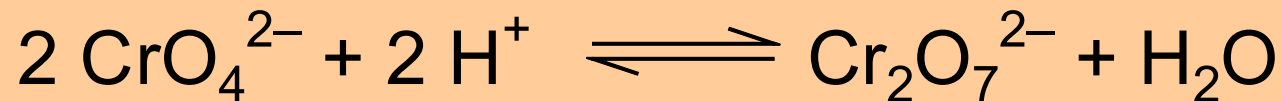
Nachweis Barium

Bariumchromat



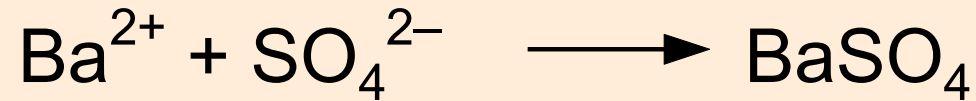
neutral-essigsauer, Strontiumchromat fällt nicht unter $\text{pH} < 7$

Chromat-Dichromat-Gleichgewicht:



Nachweis Barium

Bariumsulfat



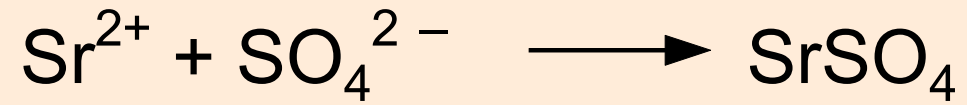
Störungen: Blei-, Silber-, Strontium-, Calcium-Kationen und Hexafluorosilicat-Anionen

Schwerlösliche Salze müssen aufgeschlossen werden:

BaSO_4 , SrSO_4 , BaF_2 , SrF_2 , CaF_2

Nachweis Strontium

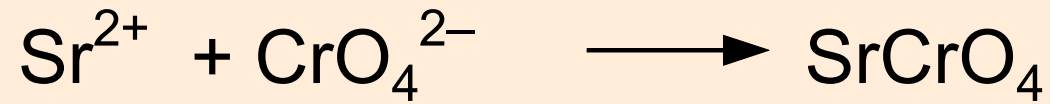
Strontiumsulfat



Störungen: Barium-Kationen

Nachweis Strontium

Strontiumchromat

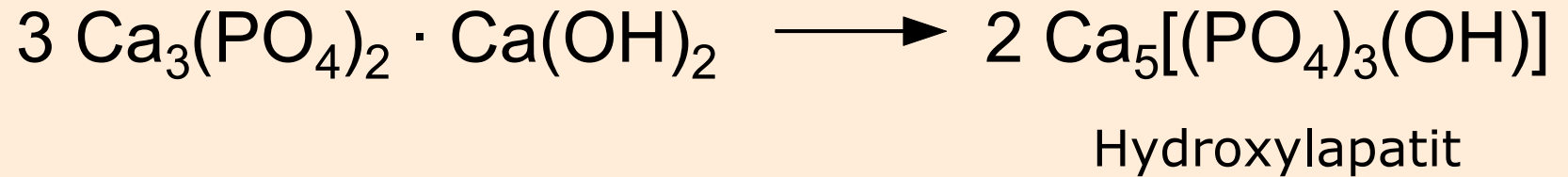
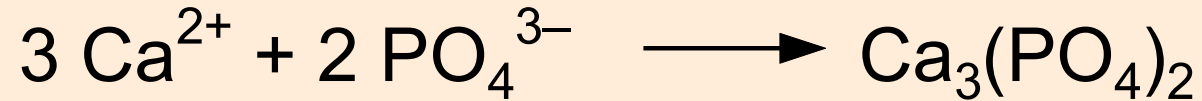


gelb

Störungen: Calcium- und Barium-Kationen

Nachweis Calcium

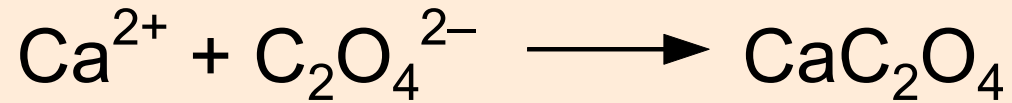
Calciumphosphat



Löslich in Salzsäure!

Nachweis Calcium

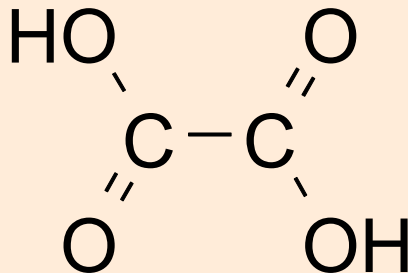
Calciumoxalat



schwerlöslich in Essigsäure, löslich in starken Säuren

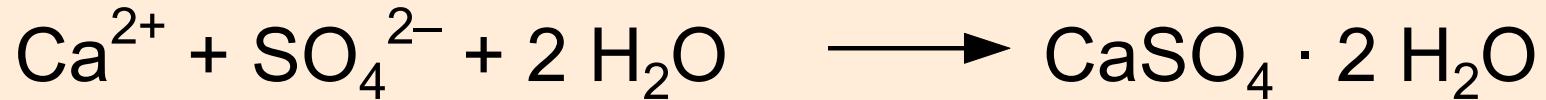
Störungen: Strontium- und Barium-Kationen (Ausfällung als Sulfate)

Oxalate heißen die Salze der Oxalsäure



Nachweis Calcium

Calciumsulfat-dihydrat (Gips)



weiße Nadeln, SrSO_4 , BaSO_4 , sind dagegen feinkristallin

Löst sich in Ammoniumsulfat-Lösung, konzentrierter Schwefelsäure und Salzsäure.

Daher Abtrennung von Sr^{2+} und Ba^{2+} in Form der Sulfate möglich.

Magnesium

Sulfate und Chromate leicht löslich

Hydroxid mittelschwer löslich

Phosphate, Carbonate und Fluoride schwer löslich

Störung aller Nachweise durch Schwermetallkationen und teilweise auch durch Erdalkalimetall-Kationen.

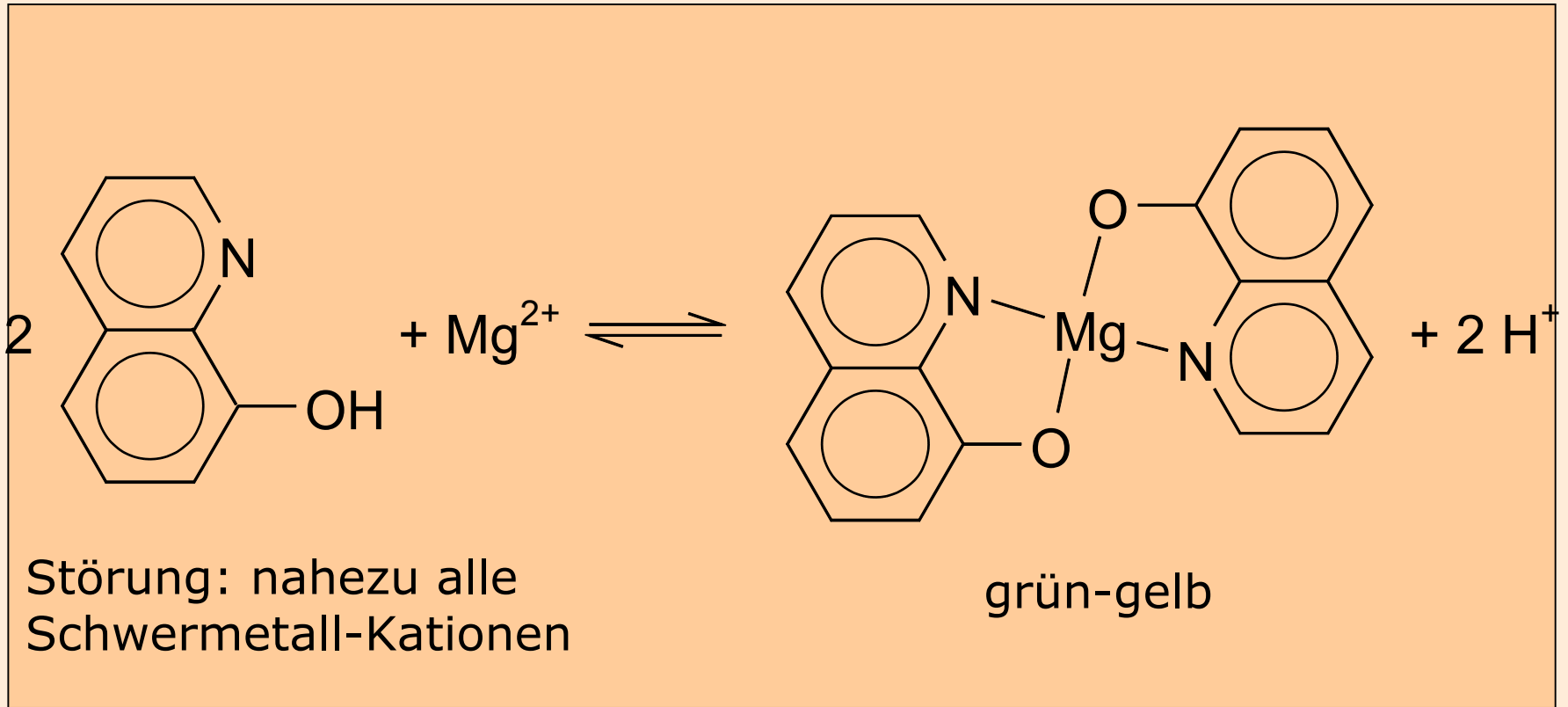
Nachweise nur mit Alkali-Kation-haltigen Lösungen (außer Lithium-Kation)

Keine Färbung der Flamme

Magnesium

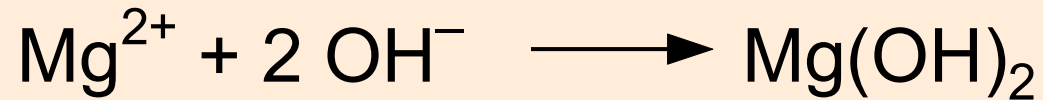
Abtrennung von den Alkali-Kationen

mit 8-Hydroxychinolin (Oxin) als Oxinat:



Magnesium

Magnesiumhydroxid



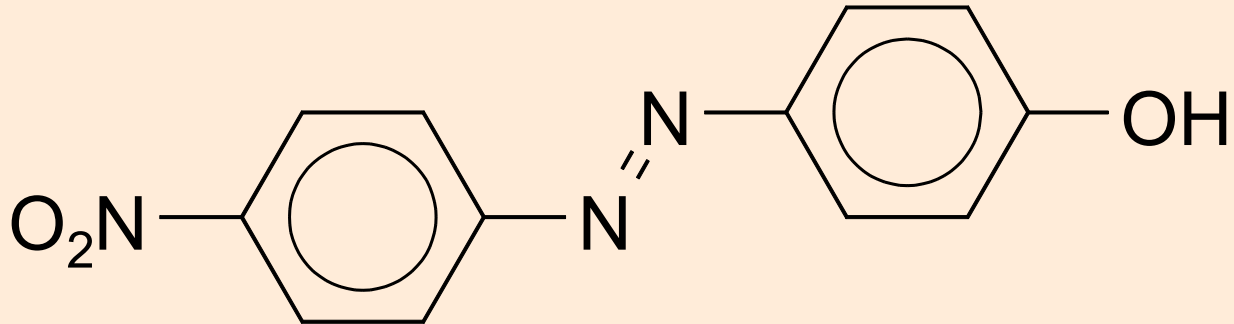
Ammoniumsalze behindern die Fällung und müssen vorher entfernt werden. Wird mit NH_3 ausgefällt, ist die Fällung nicht quantitativ (geringe Konzentration an OH^{-} -Ionen).

In Gegenwart von Ammoniak oder Ammoniumchlorid fällt kein Magnesiumhydroxid:

- Pufferwirkung von NH_4Cl (Reduktion der OH^{-} -Konzentration)
- Komplexbildung mit NH_3 (Reduktion der Mg^{2+} -Konzentration)

Nachweis Magnesium

Magneson-Farblack

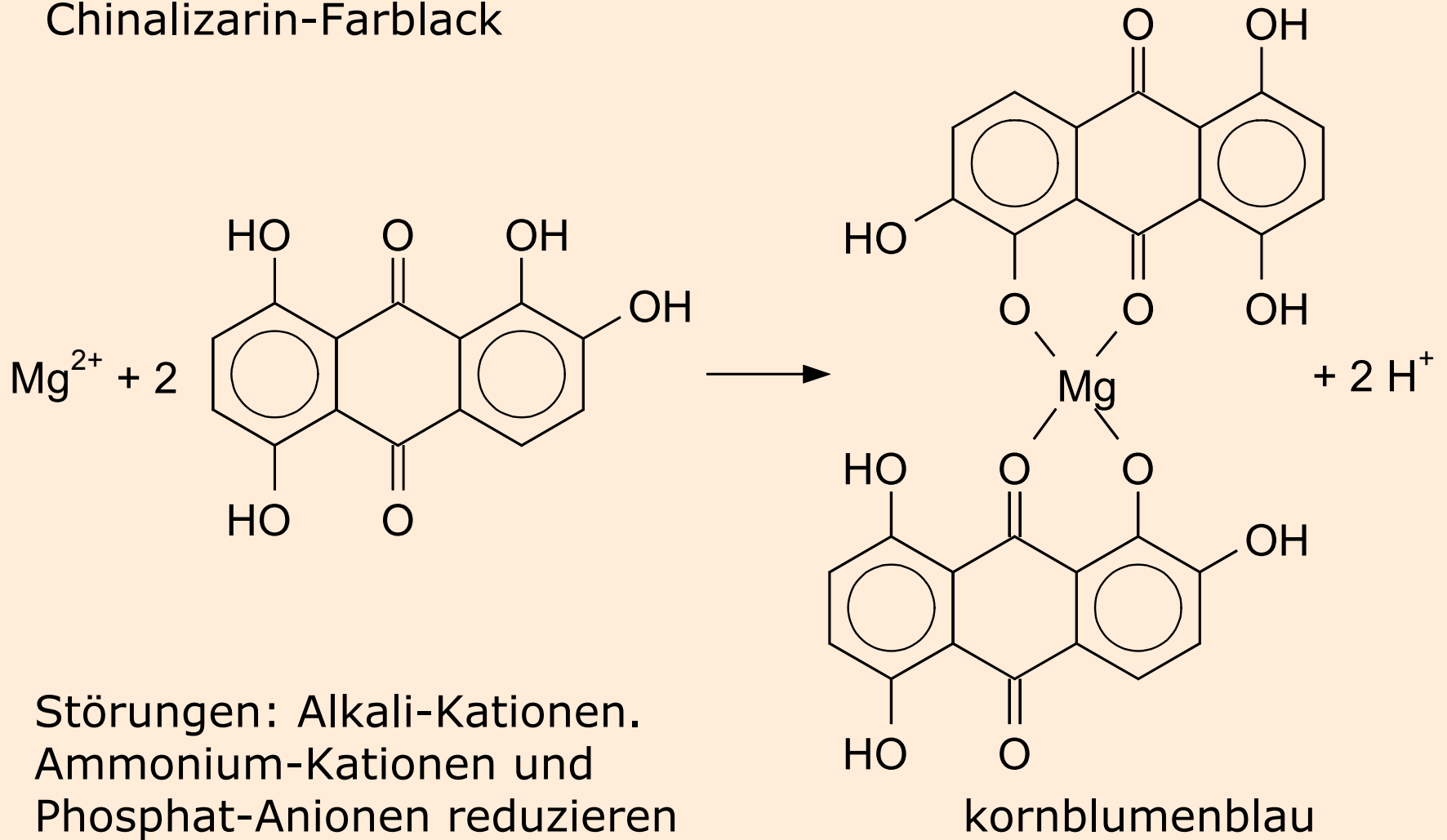


Magnesium-Komplex ist tiefblau gefärbt

Störungen: Schwermetallionen, Al³⁺, Be²⁺, Ca²⁺

Nachweis Magnesium

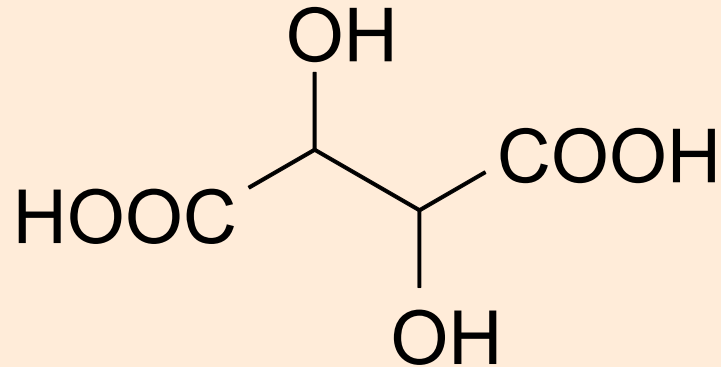
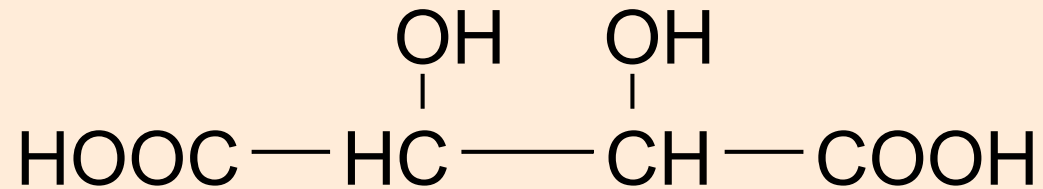
Chinalizarin-Farblack



Störungen: Alkali-Kationen.
Ammonium-Kationen und
Phosphat-Anionen reduzieren
Empfindlichkeit

Nachweise für Kalium

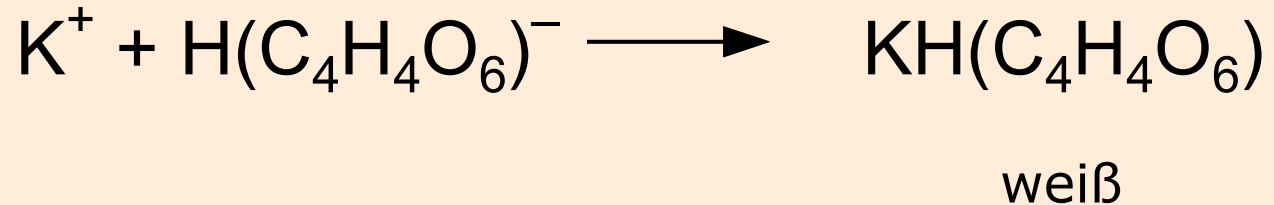
Kaliumhydrogentartrat (Weinstein):



Tartrate sind die Salze der Weinsäure

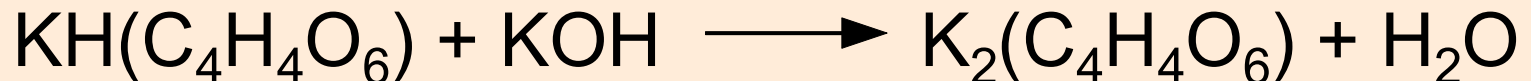
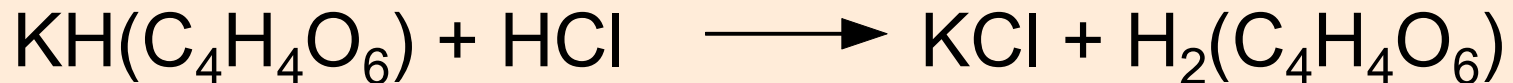
Nachweise für Kalium

Kaliumhydrogentartrat (Weinstein):



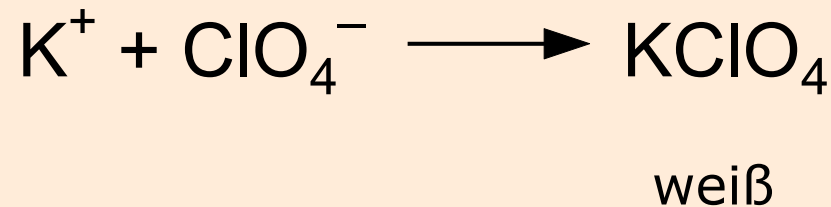
Störungen: Ammonium-Kationen geben die gleiche Reaktion!

Weinstein löst sich leicht in Säuren und in Basen!

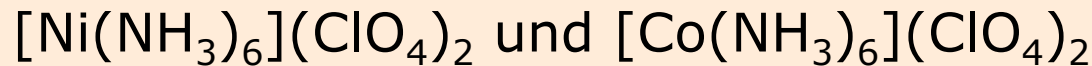


Nachweise für Kalium

Kaliumperchlorat



Störungen: Ammoniumperchlorat ist wasserlöslich, Nickel und Cobalt bilden unlösliche Komplexsalze:



Perchlorate sind die Salze der Perchlorsäure

Sauerstoffsäuren des Chlors

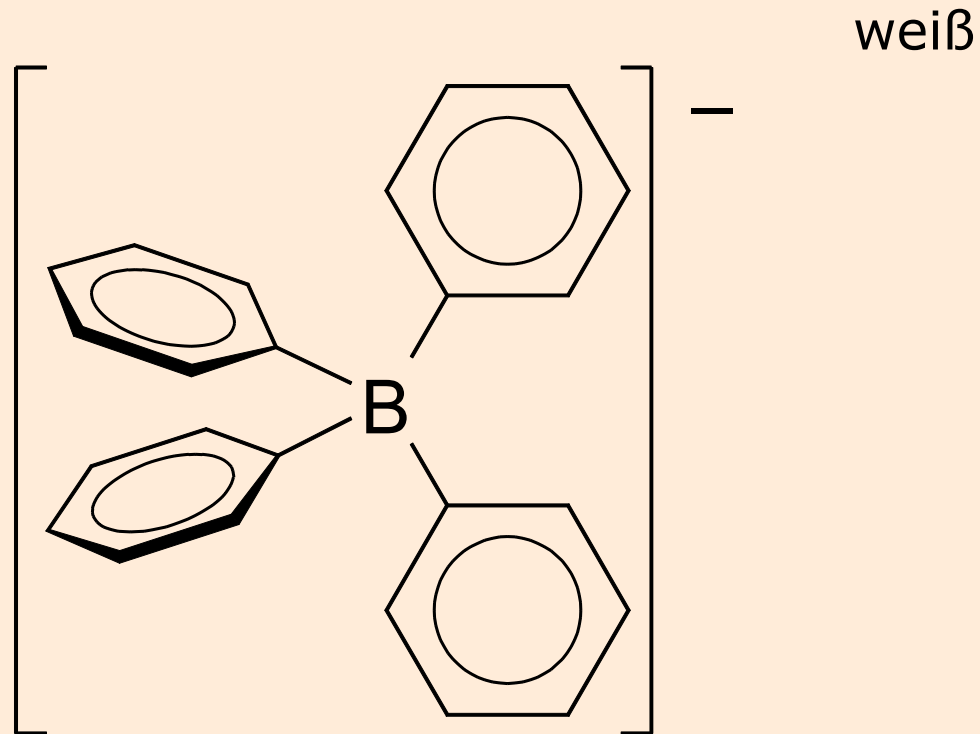
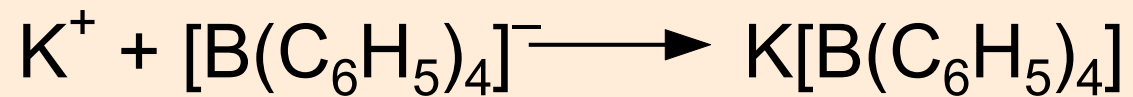
Von Chlor gibt es **vier** Sauerstoffsäuren:

- die Hypochlorige Säure HOCl
- die Chlorige Säure HClO_2
- die Chlorsäure HClO_3
- die Perchlorsäure HClO_4

Alle besitzen eine **starke** Oxidationswirkung

Nachweise für Kalium

Kaliumtetraphenylborat (Kalignost)



Störung: Ammonium-Kationen.

Allgemeines

Alle Alkalimetalle bilden Basen.

Mit steigender Ordnungszahl nimmt der basische Charakter zu.

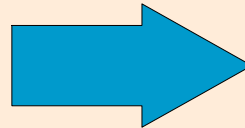
Wenige schwerlösliche Verbindungen, daher am besten **spektroskopischer Nachweis**.

Magnesium und Lithium bilden schwerlösliche Carbonate und Phosphate (Schrägbeziehung).

Schrägbeziehungen im Periodensystem

Das **Ladungs-zu-Radius-Verhältnis** der Kationen ist vergleichbar! Ein vergleichbares Verhältnis von Ladung zu Radius bedeutet ähnliche chemische Eigenschaften !

3 Li 6.941	4 Be 9.0122	5 B 10.811	6 C 12.011
11 Na 22.990	12 Mg 24.305	13 Al 26.982	14 Si 28.086



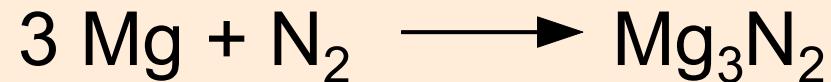
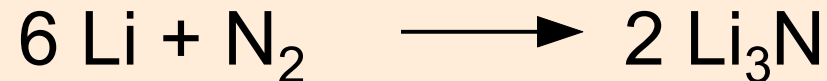
Li⁺ 1.32	Be²⁺ 4.44	B³⁺ 11.10	C⁴⁺ 25.00
Na⁺ 0.98	Mg²⁺ 2.77	Al³⁺ 5.55	Si⁴⁺ 10.00

(Ladung/Radius [pm] · 10²)

Schrägbeziehung Lithium-Magnesium

Lithium reagiert als einziges Alkalimetall mit dem Element Stickstoff.

Auch Magnesium bildet ein Nitrid:



Lithium und Magnesium $\xrightarrow{\text{Luft}}$ Oxide

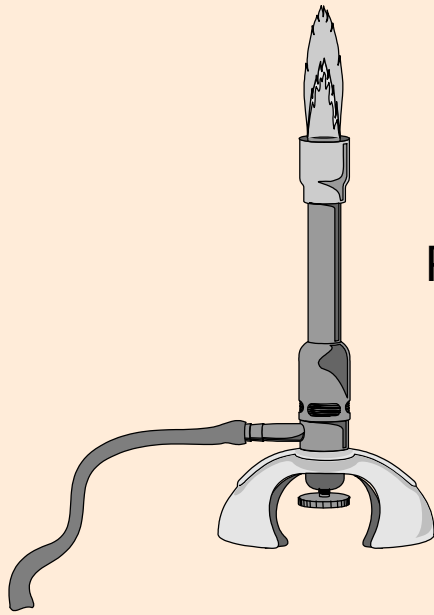
Natrium $\xrightarrow{\text{Luft}}$ Peroxid

Carbonate, Phosphate von Li und Mg in Wasser schwerlöslich.
Natriumcarbonat und -phosphat in Wasser leicht löslich.

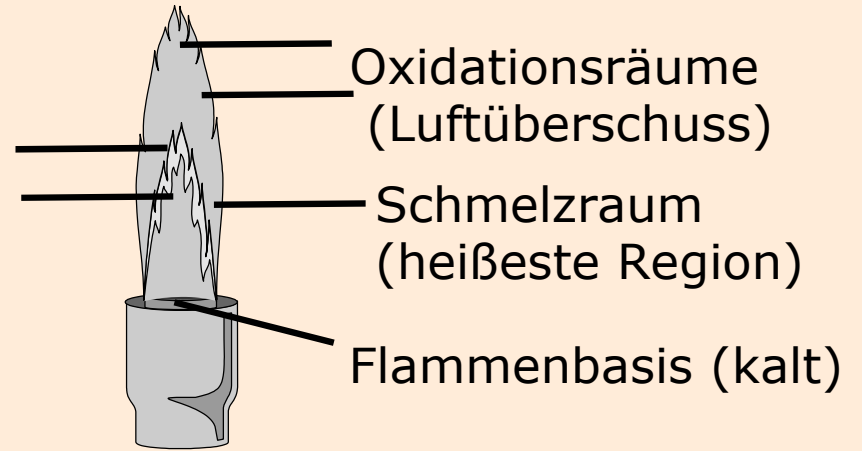
Nachweis von Alkalimetallen und Erdalkalimetallen

Am besten durch Flammenfärbung
oder durch Spektroskopie
(Ausnahme Magnesium)

Bunsenbrenner



Reduktionsräume

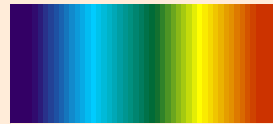


Oxidationsräume
(Luftüberschuss)

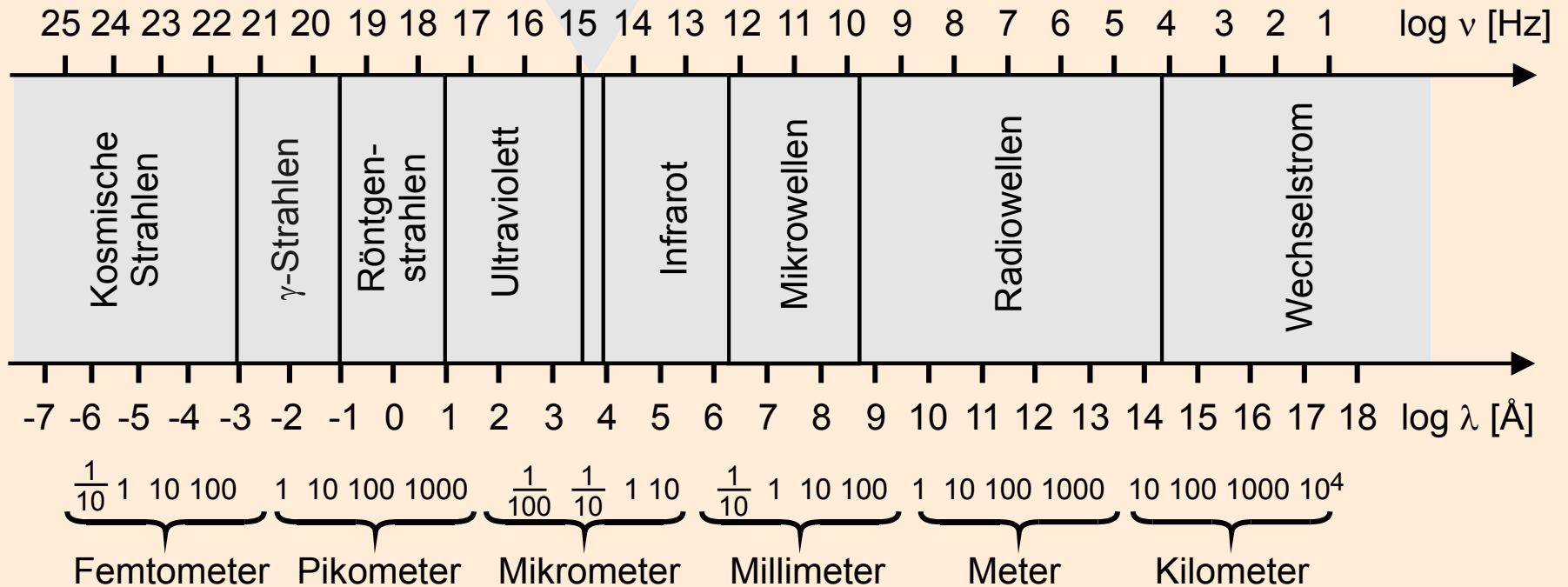
Schmelzraum
(heißeste Region)

Flammenbasis (kalt)

Das elektromagnetische Spektrum



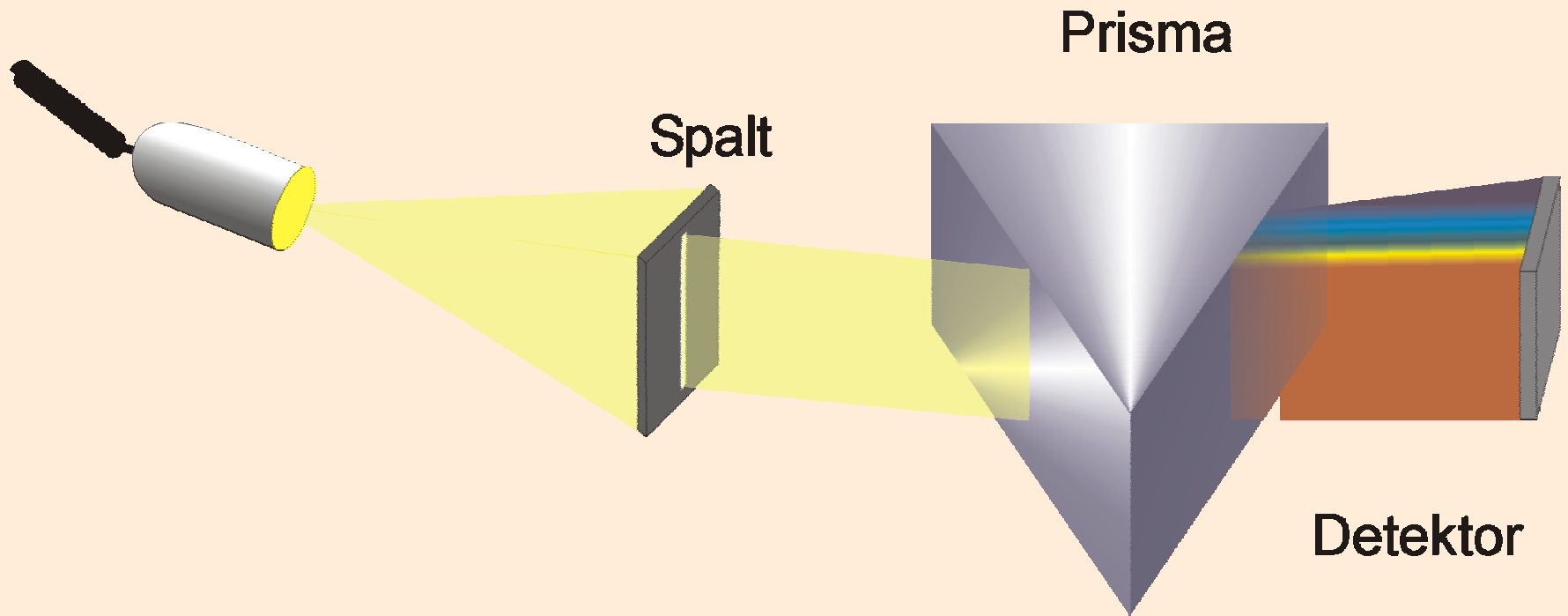
sichtbares
Licht



Das sichtbare Licht

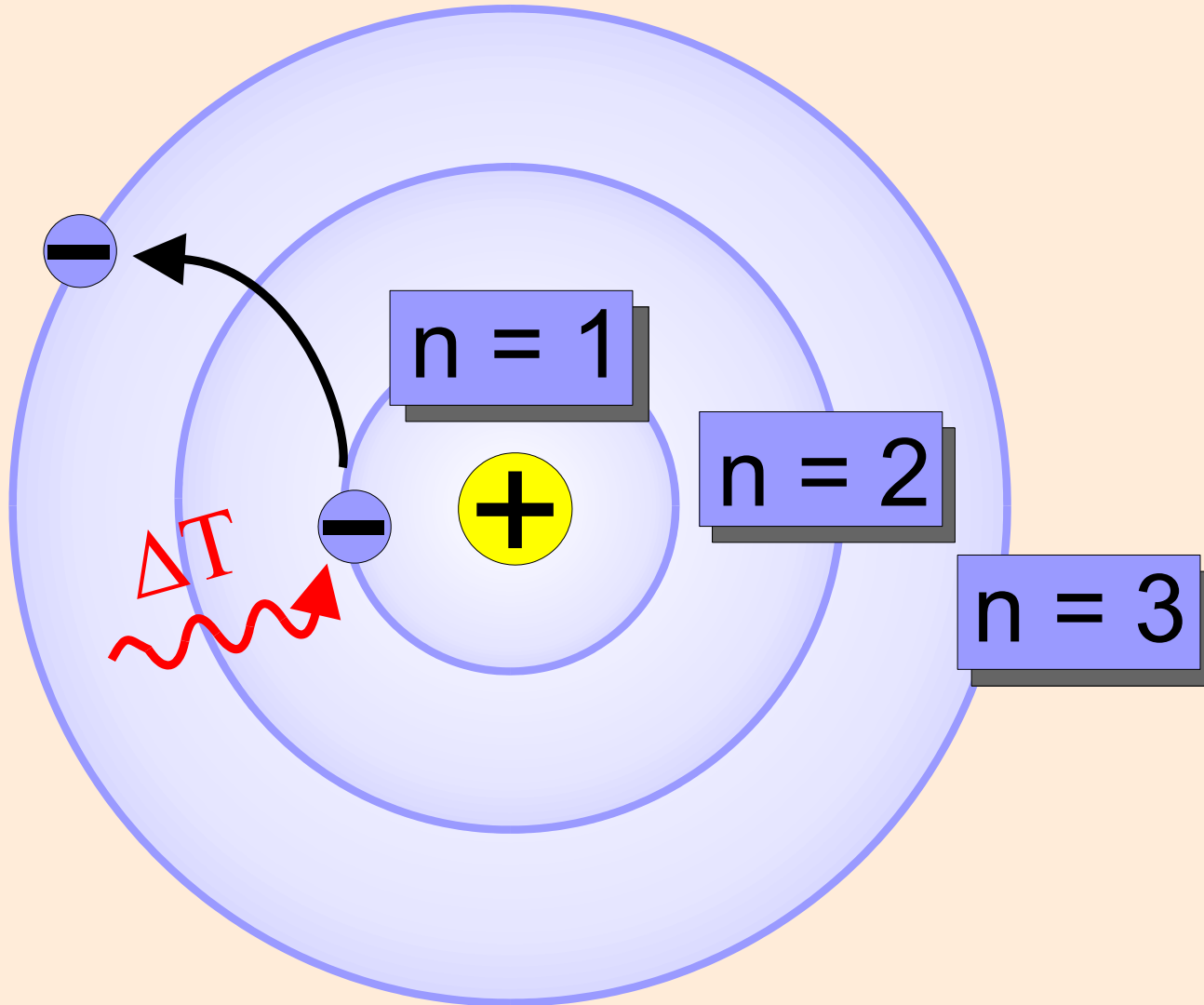
Farbe	Wellenlänge [nm]	Wellenzahl [cm ⁻¹]	Energie [kJ/ mol Photonen]	Komplementärfarbe
ultraviolett	350	28600	342	weiß
violett	400	25000	299	gelbgrün
blau	450	22200	266	orange gelb
blaugrün	500	20000	239	rot
grün	550	18200	218	purpur
gelb	600	16700	199	blau
orangerot	650	15400	184	blaugrün
rot	700	14300	171	blaugrün
dunkelrot	750	13300	160	blaugrün
infrarot (ultrarot)	800	12500	150	schwarz

Aufspaltung von sichtbarem Licht durch ein Prisma



Kontinuierliches Spektrum von Sonnenlicht

Thermisch angeregte Elektronenübergänge

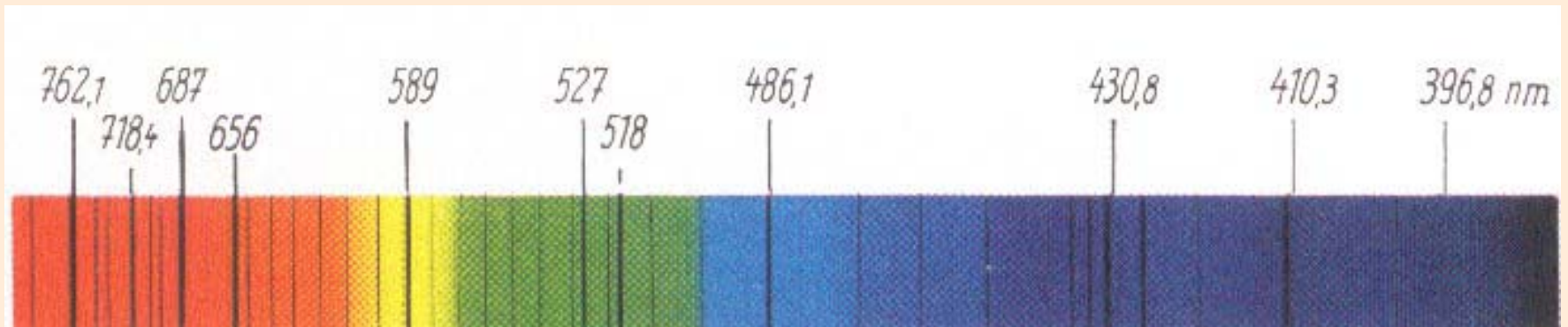


Natrium

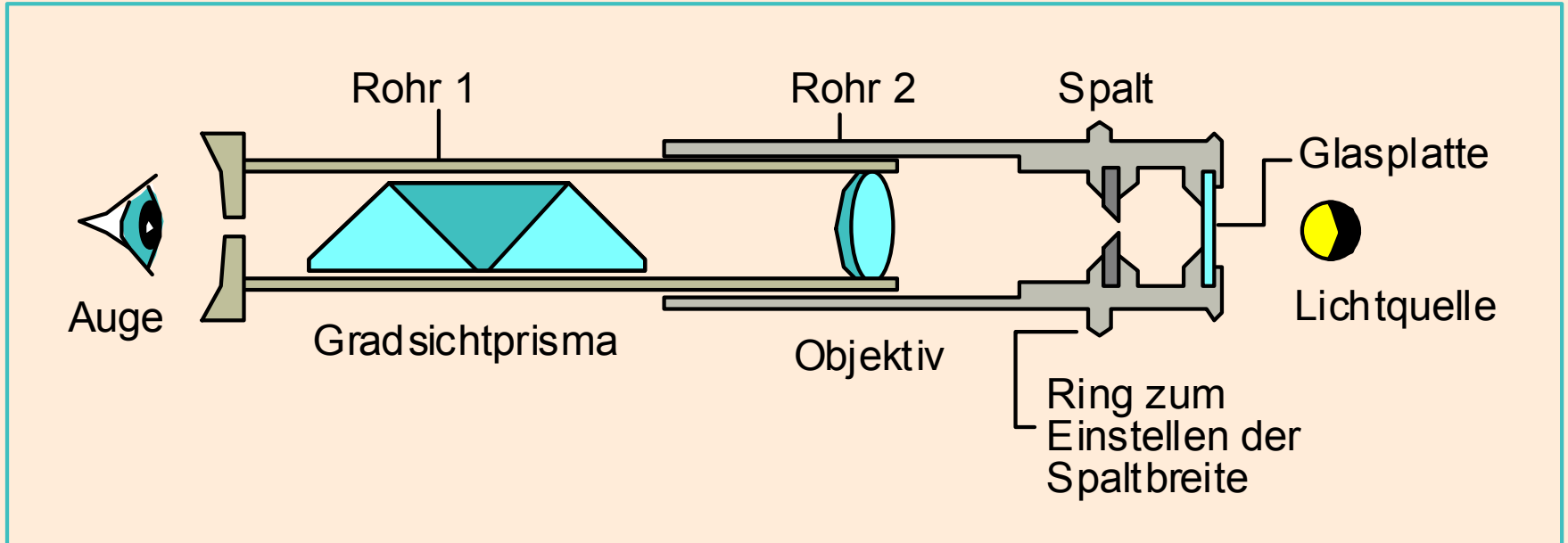
Flammenfärbung:

gelb, 589 nm

Platindraht oder Magnesia-Stäbchen gründlich ausglühen !



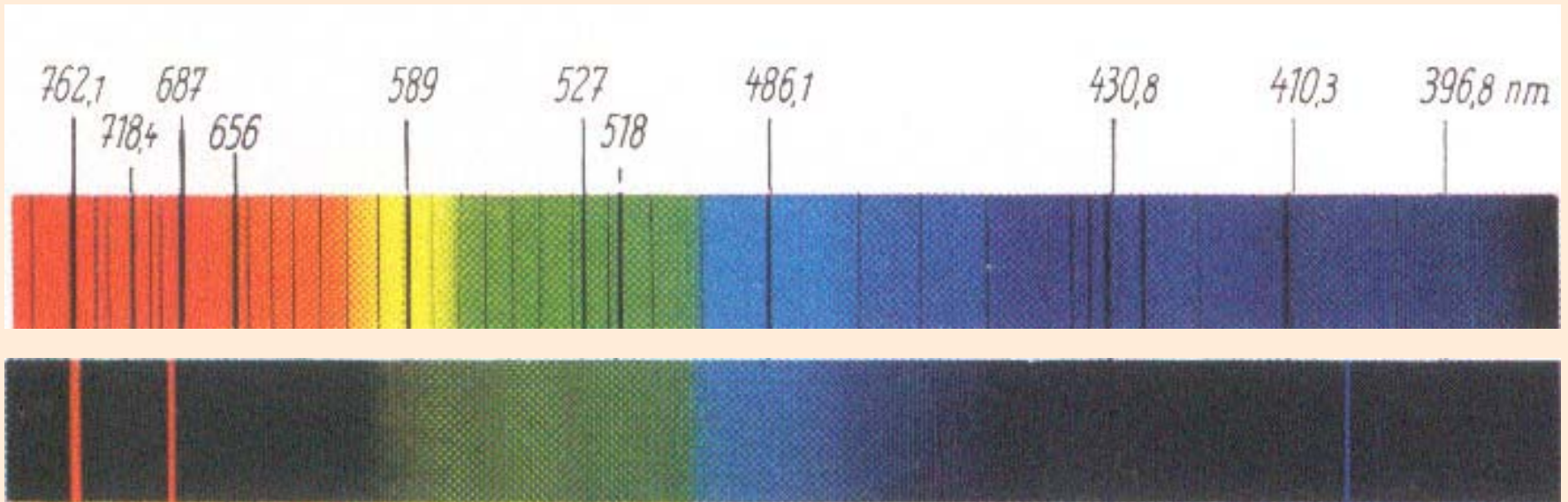
Spektroskop



Kalium

Flammenfärbung:

rotviolett, 768.2 und 404.4 nm



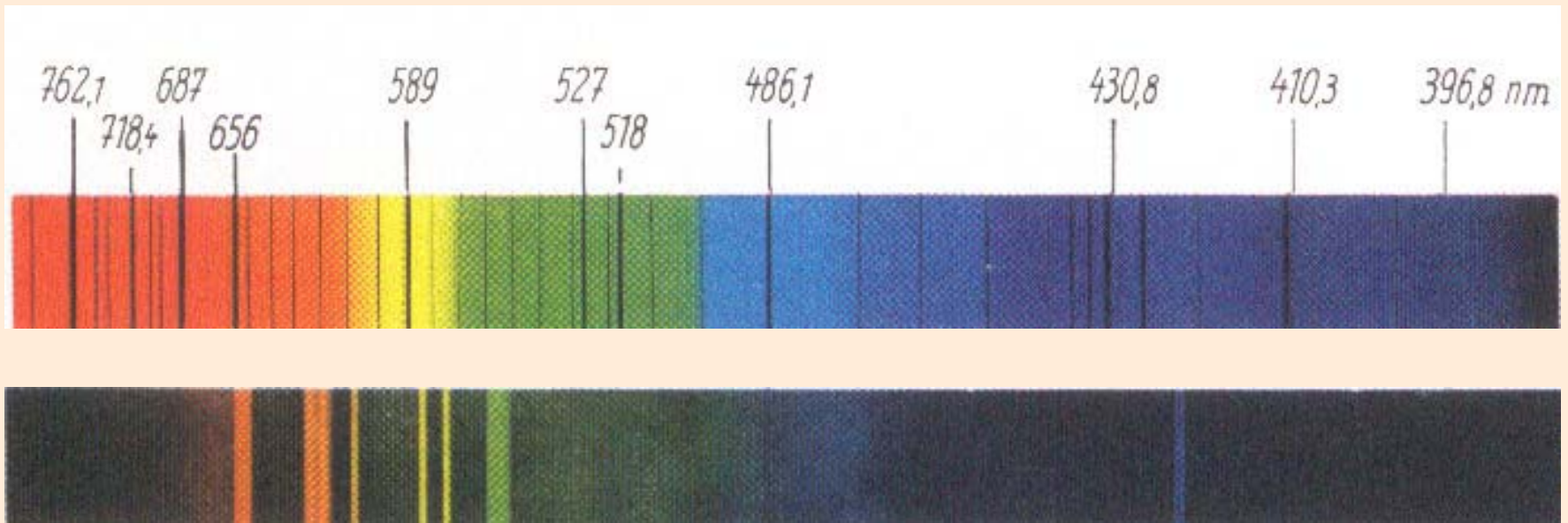
Cobaltglas, Herausfiltern der gelben Natriumlinie

Nachweis Calcium

Flammenfärbung:

ziegelrot

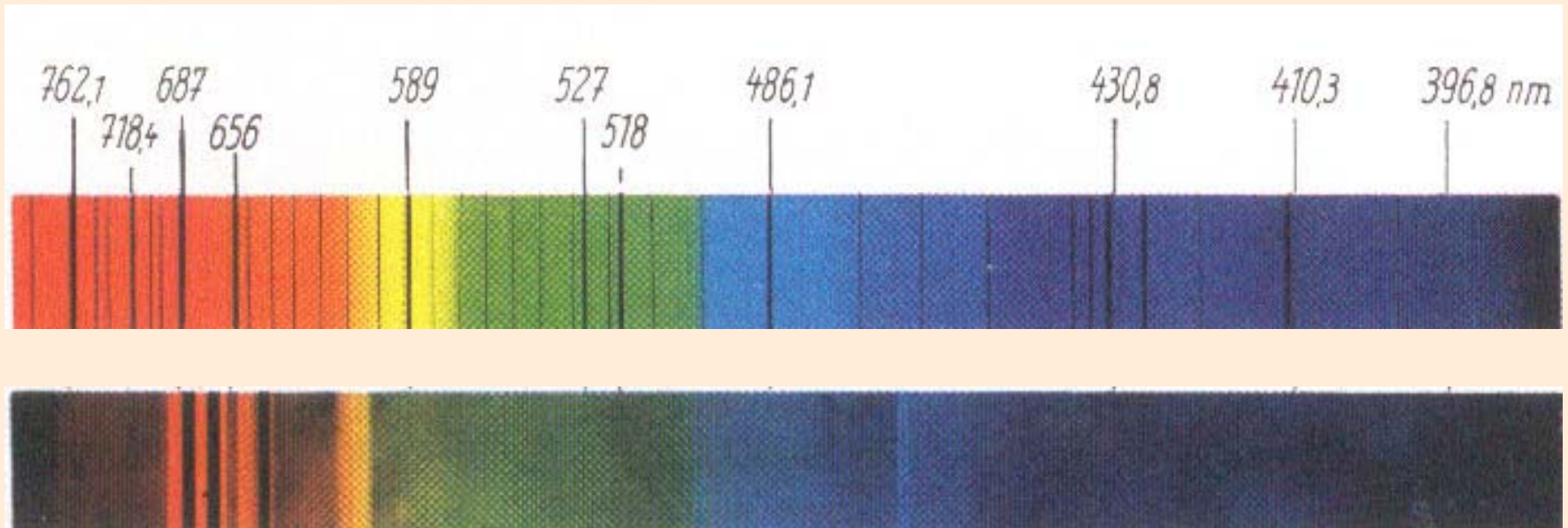
rot 622.0 nm und grün 553.3 nm



Nachweis Strontium

Flammenfärbung:

rot: 650 - 600 nm), blaue Linie: 460.7 nm (schlecht sichtbar)



Nachweis Barium

Flammenfärbung:

grün: 524.2 nm, 513.9 nm

