

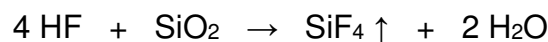
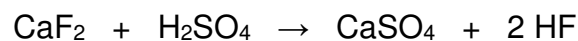
Nachweis der Halogenide Fluorid, Chlorid, Bromid und Iodid

Vorbetrachtung:

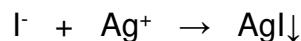
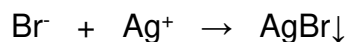
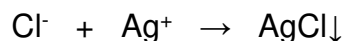
Der Nachweis von Substanzen ist eine Kernaufgabe der analytischen Chemie. Häufig werden Reaktionen genutzt, die eine Farbänderung oder einen Niederschlag hervorrufen. Im besten Fall kommt es nur zur Reaktion mit einem einzigen Analyten, der Nachweis gilt dann als spezifisch. Bei einem unspezifischen Nachweis reagieren mehrere Analyten mit dem Nachweisreagenz auf eine ähnliche Art und geben ähnliche Reaktionen, sodass eine eindeutige Zuordnung schwierig ist.

Aufgrund ähnlicher Reaktionen werden viele Ionen in Gruppen zusammengefasst, meist in Anlehnung an die Gruppeneinteilung im PSE. Eine solche Gruppe sind die Elemente der 7. Hauptgruppe: Die Halogenide Fluorid, Chlorid, Bromid und Iodid. Trotz der Ähnlichkeiten zeigen die Ionen häufig ein abgestuftes Reaktionsverhalten, z.B. in Bezug auf die Löslichkeit und das Redoxverhalten. Diese können genutzt werden, um die Ionen nacheinander nachzuweisen.

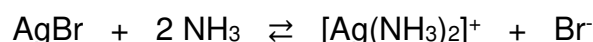
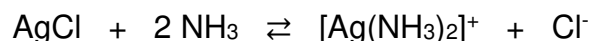
Aufgrund der besonderen Eigenschaften des Fluors, ist der Fluorid-Nachweis von den übrigen Halogeniden getrennt zu behandeln. Eine einfache Nachweisreaktion ist die Ätzprobe. Dabei wird das Fluorid mit Schwefelsäure versetzt, es kommt zur Bildung von Fluorwasserstoffsäure. Diese reagiert mit dem Glas eines Objektträgers und verätzt dieses.



Die übrigen Halogenide können als Gruppe mit Silbernitrat gefällt werden. Es bilden sich schwerlösliche Niederschläge von weißem Silberchlorid, weiß-gelbem Silberbromid und gelbem Silberiodid.

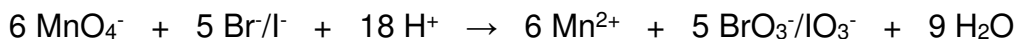


Wenn alle drei Ionen nebeneinander vorliegen, ist die einzelne Identifizierung anhand der Farben schwierig. Die Silberhalogenide zeigen aber unterschiedliche Löslichkeiten. Silberchlorid löst sich bereits in verdünntem Ammoniak unter Bildung eines Diamminsilber(I)-Komplexes. Für das Auflösen von Silberbromid ist bereits konzentrierter Ammoniak notwendig. Durch Zugabe von Salpetersäure kann die Reaktion umgekehrt werden.

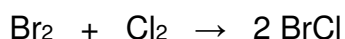
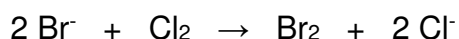
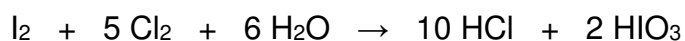
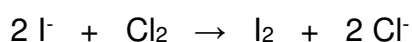


Um Silberiodid aufzulösen ist Ammoniak zu schwach, es wird ein stärkerer Ligand benötigt, der aber auch Silberchlorid und -bromid löst. Dafür kann z.B. Natriumthiosulfat genutzt werden, es bildet sich ein leicht löslicher Dithiosulfatoargentat(I)-Komplex.

Neben diesem Gruppennachweis gibt es noch Einzelnachweise, die mit entsprechender Vorbereitung durch die anderen Ionen nicht gestört werden. Um Störungen beim Chlorid-Nachweis durch Bromid und Iodid zu vermeiden, können diese mit Kaliumpermanganat zum Bromat, bzw. Iodat oxidiert werden. In der Lösung verbleiben die Chlorid-Ionen für die Reaktion mit Silbernitrat.



Für den Nachweis von Bromid und Iodid eignet sich die Oxidation mit Chlorwasser. Es kommt zur Bildung von Iod und Brom, die anhand ihrer Farbe eindeutig identifiziert werden können. Aufgrund des abgestuften Redoxverhaltens reagieren die Ionen nacheinander. Zunächst wird das Iodid zum violetten Iod oxidiert, bei weiterer Zugabe von Chlorwasser bildet sich farbloses Iodat. Im Anschluss wird Bromid zu braunem Brom oxidiert, bei weiterer Zugabe von Chlorwasser bildet sich gelbes Bromchlorid.



Testatfragen:

1. Welche Trends gibt es im Periodensystem der Elemente?
2. Welche Eigenschaften zeigen die Elemente der 7. Hauptgruppe im Allgemeinen?
3. Welche Sonderstellung nimmt das Fluor ein?
4. Wie lauten die Nachweise für Fluorid-, Chlorid-, Bromid- und Iodid-Ionen?
5. Welche Störungen sind bei den Nachweisen zu erwarten?

Aufgabe:

Untersuchen Sie die gegebenen Proben auf die Anwesenheit von Fluorid-, Chlorid-, Bromid- und Iodid-Ionen! Es handelt sich um eine Einstoffanalyse (nur ein Ion) und eine Mehrstoffanalyse (mehrere Ionen nebeneinander).

Durchführung:

Alle Arbeiten, bei denen gefährliche Dämpfe entstehen oder freigesetzt werden, sind unter dem Abzug durchzuführen. Dies sind insbesondere die Ätzprobe, Nachweise mit Chlorwasser, Chloroform oder Ammoniak

1. Einzelnachweise der Halogenide

a) *Nachweis von Fluorid mit der Ätzprobe:*

Auf einem sauberen Glasobjektträger wird etwas feste Probensubstanz gegeben und mit einem Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt. Die Lösung wird 5 min auf das Glas einwirken lassen. Danach wird die Lösung mit viel Wasser abgespült und der Objektträger wird mit Wasser gereinigt und getrocknet. Eine Verätzung oder Eintrübung des Glases zeigt einen positiven Nachweis.

b) *Nachweis von Chlorid mit Silbernitrat*

In einem Reagenzglas mit etwas wässriger Analysenlösung (leicht angesäuert mit 2 mol/L Salpetersäure) werden wenige Tropfen 0,1 mol/L Silbernitrat-Lösung gegeben. Ein weißer Niederschlag von Silberchlorid zeigt einen positiven Nachweis.

Silberchlorid kann mit verdünntem Ammoniak (2 mol/L) wieder aufgelöst und mit Salpetersäure erneut ausgefällt werden.

c) *Nachweis von Bromid mit Silbernitrat*

In einem Reagenzglas mit etwas wässriger Analysenlösung (leicht angesäuert mit 2 mol/L Salpetersäure) werden wenige Tropfen 0,1 mol/L Silbernitrat-Lösung gegeben. Ein weiß-gelber Niederschlag von Silberbromid zeigt einen positiven Nachweis.

Silberbromid kann mit konz. Ammoniak wieder aufgelöst und mit Salpetersäure erneut ausgefällt werden.

d) *Nachweis von Bromid mit Chlorwasser*

In einem Reagenzglas wird etwas wässrige Analysenlösung mit 2 mol/L Schwefelsäure angesäuert und mit etwa gleicher Menge Chloroform unterschichtet. Anschließend wird tropfenweise Chlorwasser zugegeben. Eine Braunfärbung des Chloroforms zeigt einen positiven Nachweis. Weitere Zugabe von Chlorwasser führt zu einer Gelbfärbung des Chloroforms.

e) *Nachweis von Iodid mit Silbernitrat*

In einem Reagenzglas mit etwas wässriger Analysenlösung (leicht angesäuert mit 2 mol/L Salpetersäure) werden wenige Tropfen 0,1 mol/L Silbernitrat-Lösung gegeben. Ein gelber Niederschlag von Silberiodid zeigt einen positiven Nachweis. Silberiodid kann mit Natriumthiosulfat wieder aufgelöst werden.

f) *Nachweis von Iodid mit Chlorwasser*

In einem Reagenzglas wird etwas wässrige Analysenlösung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Chloroform unterschichtet. Anschließend wird tropfenweise Chlorwasser zugegeben. Eine Violett-färbung des Chloroforms zeigt einen positiven Nachweis. Weitere Zugabe von Chlorwasser führt zu einer Entfärbung des Chloroforms.

2. Mehrstoffanalyse von F⁻, Cl⁻, Br⁻ und I⁻

a) *Nachweis von Fluorid*

Der Fluoridnachweis erfolgt mit der Ätzprobe wie oben beschrieben. Der Nachweis wird durch die anderen Halogenide nicht gestört. Das Aufsteigen von Dämpfen oder eine Farbänderung der Lösung geben einen Hinweis auf die Anwesenheit weiterer Halogenide. Durch die Schwefelsäure werden die Halogenide oxidiert und als Gase freigesetzt. Chlor ist gelblich, Brom ist braun und Iod ist violett.

b) *Nachweis von Chlorid, Bromid und Iodid*

Alle drei Halogenide können mit 0,1 mol/L Silbernitrat ausgefällt werden. Ihre abgestufte Löslichkeit in verdünntem Ammoniak, konzentriertem Ammoniak und Natriumthiosulfat kann genutzt werden, um die drei Ionen zu trennen.

Der Niederschlag der Gruppenfällung wird zunächst mit 2 mol/L Ammoniak behandelt, wobei sich nur Silberchlorid auflöst. Die Suspension wird zentrifugiert und die überstehende klare Lösung wird abdekantiert. Durch Zugabe von 2 mol/L Salpetersäure kann Silberchlorid erneut ausgefällt werden.

Aus dem verbleibenden Niederschlag kann mit konz. Ammoniak Silberbromid wieder gelöst werden. Die Suspension wird erneut abzentrifugiert und die überstehende klare Lösung abdekantiert. Durch Zugabe von 7 mol/L Salpetersäure kann Silberbromid erneut ausgefällt werden. Der Nachweis kann durch Anwesenheit von verbliebenen Chlorid-Ionen falsch positiv ausfallen.

Ein alternativer Nachweis für Chlorid-Ionen neben Bromid- und Iodid-Ionen ist die Oxidation von Br⁻ und I⁻ mit essigsaurer Kaliumpermanganat-Lösung. Dafür wird die neutrale wässrige Analysenlösung mit essigsaurer Kaliumpermanganat-Lösung versetzt und leicht erwärmt. Bromid und Iodid werden oxidiert, Chlorid bleibt in der Lösung und kann mit Silbernitrat ausgefällt werden.

Für den Nachweis von Iodid und Bromid eignet sich der Nachweis mit Chlorwasser. Es kommt zu einer abgestuften Reaktion. Die mit Schwefelsäure angesäuerte und mit Chloroform unterschichtete Lösung wird tropfenweise mit Chlorwasser versetzt. Eine Violettfärbung zeigt Iod an, eine anschließende Braunfärbung zeigt Brom an.