Eberhard Ehlers

Analytik I

Kurzlehrbuch
Qualitative Pharmazeutische Analytik

11. Auflage

Deutscher
Apotheker Verlag

Eberhard Ehlers
Analytik I – Kurzlehrbuch

Eberhard Ehlers

Analytik I

Kurzlehrbuch
Qualitative Pharmazeutische Analytik

Eberhard Ehlers, Hofheim/Taunus

11., aktualisierte und erweiterte Auflage

Mit 25 Abbildungen und 18 Tabellen

Deutscher
Apotheker Verlag

Anschrift des Autors
Professor Dr. Eberhard Ehlers
Lorsbacher Str. 54B
65719 Hofheim

Zuschriften an
lektorat@dav-medien.de

Die in diesem Buch aufgeführten Angaben wurden sorgfältig geprüft. Dennoch können Autor und Verlag keine Gewähr für deren Richtigkeit übernehmen.

Ein Markenzeichen kann markenrechtlich geschützt sein, auch wenn ein Hinweis auf etwa bestehende Schutzrechte fehlt.

Bibliographische Information der Deutschen Bibliothek
Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliographie; detaillierte bibliographische Daten sind im Internet unter https://portal.dnb.de abrufbar.

Jede Verwertung des Werkes außerhalb der Grenzen des Urheberrechtsgesetzes ist unzulässig und strafbar. Das gilt inbesondere für Übersetzungen, Nachdrucke, Mikroverfilmungen oder vergleichbare Verfahren sowie für die Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen.

11., überarbeitete Auflage 2018
ISBN 978-3-7692-6968-0 (Print)
ISBN 978-3-7692-7213-0 (E-Book, PDF)

© 2018 Deutscher Apotheker Verlag
Birkenwaldstr. 44, 70191 Stuttgart
www.deutscher-apotheker-verlag.de
Printed in Germany

Satz: primustype R. Hurler GmbH, Notzingen
Druck und Bindung: Kösel, Krugzell
Umschlaggestaltung: deblik, Berlin

Vorwort

Die novellierte Approbationsordnung für Apotheker (AAppO) vom 14. Dezember 2000 sieht im Ersten Abschnitt des Pharmazeutischen Staatsexamens eine schriftliche Prüfung über die **Grundlagen der Pharmazeutischen Analytik** vor, die sich in folgende Abschnitte untergliedert:

- Klassische qualitative Analyse
- Klassische quantitative Verfahren zur Analyse von Arzneistoffen, Hilfs- und Schadstoffen
- Instrumentelle Pharmazeutische Analytik

Dabei sind Arzneibuch-Methoden ausdrücklich in die Prüfungsanforderungen aufgenommen worden (Anlage 13 AAppO).

Das vorliegende Kurzlehrbuch „**Analytik I**“ befasst sich in drei Kapiteln mit den „**Grundlagen der klassischen qualitativen Analyse**“, während in „Analytik II“ die beiden anderen Themenbereiche behandelt werden. Die Gliederung der „Analytik I“ in die Abschnitte

- Grundlagen und allgemeine Arbeitsweisen der qualitativen anorganischen Analyse
- Anorganische Bestandteile
- Organische Bestandteile

lehnt sich an den aktuellen Gegenstandskatalog an.

Alle Kapitel der vorliegenden Auflage wurden komplett überarbeitet und an die aktuellen Prüfungsthemen angepasst. Die Kommentierung nahezu aller Prüfungsfragen aus dem Band „**Analytik I – Prüfungsfragen bis Herbst 2011**“ ist in den vorliegenden Text eingefügt und durch Querweise über die MC-Fragennummer kenntlich gemacht worden. Zwei neue Kapitel über „*Lösungen*“ und über „*Viskosität*“ ergänzen den bisherigen Text über die Themen aus dem Bereich der qualitativen Analytik.

In den einzelnen Abschnitten zu Nachweisen für pharmazeutisch relevante Anionen, Kationen oder für organische Stoffklassen werden auch die analytischen Methoden und Verfahren des Arzneibuches (Identitätsprüfungen, Grenzprüfungen) beschrieben. Wenn nur Arzneibuch oder *Ph. Eur.* genannt wird, beziehen sich diese Methoden auf das **Europäische Arzneibuch 9. Auflage**, **Grundwerk 2017**. Zur Vertie-

fung und Ergänzung des Grundwissens wird deshalb ausdrücklich auf den Kommentar zum Europäischen Arzneibuch verwiesen. Dort finden sich auch die entsprechenden Hinweise auf die Primärliteratur.

Deutlich erweitert wurde der Abschnitt über die Analytik ausgewählter Wirkstoffe. Dies soll dazu dienen, anhand vorgegebener chemischer Strukturen den Blick für die qualitativen aber auch quantitativen Nachweis- und Bestimmungsmöglichkeiten pharmazeutischer Wirkstoffe zu schärfen. Solche Fragen sind in zunehmendem Maße Gegenstand der jüngsten MC-Prüfungen.

Mein Dank gilt vielen Kollegen und Studenten für wertvolle Anregungen zur Überarbeitung des Kommentartextes. Besonders danken möchte ich Herrn Dr. Michael Ring (Universität des Saarlandes) für viele wichtige Hinweise. Mein Dank gilt aber auch dem Lektorat Pharmazie des Deutschen Apotheker Verlags für die gute, vertrauensvolle Zusammenarbeit und die tatkräftige Unterstützung bei der rechtzeitigen Fertigstellung dieses Kurzlehrbuchs.

Ich hoffe, dass die neue Auflage der Analytik I den Studierenden der Pharmazie bei ihren Prüfungsvorbereitungen wertvolle Dienste leisten kann und wünsche allen Studenten für die anstehenden Prüfungen und den weiteren Verlauf ihres Studiums viel Erfolg.

Hofheim, im Sommer 2018 Eberhard Ehlers

Inhaltsverzeichnis

Vorwort V

QUALITATIVE ANALYTIK

1 Grundlagen und allgemeine Arbeitsweisen der qualitativen anorganischen Analyse 3

1.1 Grundbegriffe, Validierung 3
1.1.1 Spezifität und Selektivität 3
1.1.2 Grenzkonzentration und Nachweisgrenze 4
1.1.3 Richtigkeit und Robustheit 5

1.2 Vorproben 5
1.2.1 Flammenfärbung (Spektralanalyse) 6
1.2.2 Perlreaktionen (Phosphorsalzperle, Boraxperle) 9
1.2.3 Erhitzen im Glührohr 10
1.2.4 Oxidationsschmelze 11
1.2.5 Leuchtprobe 11
1.2.6 Marshsche Probe 11
1.2.7 Verhalten gegenüber Ammoniak und Laugen 12
1.2.8 Verhalten gegenüber Säuren 14
1.2.9 Verhalten gegenüber Oxidationsmitteln und Reduktionsmitteln 18

1.3 Lösungen 18
1.3.1 Lösungen und ihre Eigenschaften 18
1.3.2 Löslichkeit von Stoffen und ihre Beeinflussung 19
1.3.3 Der Auflöseprozess 20

1.4 Alkalicarbonatauszug 22

1.5 Aufschlüsse ... **23**
1.5.1 Aufschluss mit Alkalihydrogensulfaten (Disulfatschmelze) ... 24
1.5.2 Soda-Pottasche-Aufschluss ... 25
1.5.3 Oxidationsschmelze ... 26
1.5.4 Freiberger-Aufschluss ... 27
1.5.5 Aufschluss von Bleisulfat ... 27
1.5.6 Kjeldahl-Aufschluss ... 27

2 Anorganische Bestandteile ... **29**

2.1 Analyse nichtionischer Stoffe ... **29**
2.1.1 Kohlenstoff und medizinische Kohle ... 29
2.1.2 Sauerstoff ... 29
2.1.3 Schwefel ... 30
2.1.4 Stickstoff ... 30
2.1.5 Iod ... 31
2.1.6 Kohlenmonoxid ... 32
2.1.7 Kohlendioxid ... 32
2.1.8 Distickstoffmonoxid (Lachgas) ... 33
2.1.9 Stickstoffmonoxid ... 33
2.1.10 Wasserstoffperoxid ... 34
2.1.11 Ammoniak ... 35
2.1.12 Hydrazin ... 35

2.2 Analyse von Anionen ... **36**
2.2.1 Gruppenreaktionen (Vorproben auf Anionengruppen) ... 37
2.2.2 Anionentrennungsgänge ... 40
2.2.3 Nachweis pharmazeutisch relevanter Anionen ... 41
2.2.4 Reihenfolge der Anionen-Nachweise ... 93

2.3 Analyse von Kationen ... **94**
2.3.1 Trennungsgänge ... 94
2.3.2 Nachweis pharmazeutisch relevanter Kationen ... 114
2.3.3 Prüfungen des Arzneibuches ... 170

3 Organische Bestandteile ... **175**

3.1 Siedetemperatur und Siedebereich ... **178**
3.1.1 Bestimmung des Destillationsbereiches (Ph. Eur.) ... 178
3.1.2 Bestimmung der Siedetemperatur (Ph. Eur.) ... 180
3.1.3 Bestimmung der Siedetemperatur (DAB) ... 180
3.1.4 Bestimmung von Wasser durch Destillation (Ph. Eur.) ... 182

3.2 Schmelztemperatur ... **184**
3.2.1 Kapillarmethode (Ph. Eur.) ... 185

3.2.2 Steigschmelzpunkt – Methode mit offener Kapillare (Ph. Eur.) 187
3.2.3 Sofortschmelzpunkt (Ph. Eur.) 187
3.2.4 Schmelztemperatur – Instrumentelle Methode (Ph. Eur.) 188
3.2.5 Bestimmung des Tropfpunkts (Ph. Eur.) 189
3.2.6 Bestimmung der Erstarrungstemperatur (Ph. Eur.) 192
3.2.7 Sublimieren 194
3.2.8 Schmelzen von Mischungen (Mischschmelzpunkt) 194
3.2.9 Schmelzdiagramme – eutektische Gemische 195

3.3 Relative Dichte 200
3.3.1 Ethanolgehalt (Ph. Eur.) 204

3.4 Viskosität 207
3.4.1 Definition der Viskosität 207
3.4.2 Abhängigkeiten der Viskosität 208
3.4.3 Messung der Viskosität (Messverfahren) 209
3.4.4 Pharmazeutische Anwendungen 211

3.5 Analyse von Elementen 211
3.5.1 Nachweis von Elementen in organischen Verbindungen 211
3.5.2 Ermittlung der Summenformel 218

3.6 Chemische Analyse funktioneller Gruppen 220
3.6.1 Hinweis auf hydrolysierbare Verbindungen 220
3.6.2 Hinweis auf Oxidationsmittel und Reduktionsmittel 220
3.6.3 Nachweis pharmazeutisch relevanter funktioneller Gruppen 223
3.6.4 Identitätsreaktionen und Grenzprüfungen des Arzneibuchs 321

3.7 Prüfung auf anorganische Bestandteile 354

ANHANG

Verzeichnis der Wortabkürzungen 356
Verzeichnis der Zeichen und Symbole 359
Sachregister 363
Der Autor 405

Qualitative Analytik

1 Grundlagen und allgemeine Arbeitsweisen der qualitativen anorganischen Analyse

1.1 Grundbegriffe, Validierung

Unter **Validierung** versteht man den Nachweis und die Dokumentation der Zuverlässigkeit eines Verfahrens. Die Validierung umfasst alle Tätigkeiten, die belegen, dass ein Verfahren reproduzierbar zu dem gewünschten Ergebnis führt. Dabei ist die Validierung nicht nur auf den Herstellungsprozess eines Produktes ausgerichtet, sondern schließt *alle notwendigen Aktionen* ein, die bei der Gewinnung eines Produktes angewendet werden. Dies umfasst auch *alle* während des Herstellungsprozesses eingesetzten *analytischen Verfahren* und durchgeführten Kontrollen (siehe auch Ehlers, **Analytik II**, ▸ Kap. 4.5 „Validierung von Verfahren").

Im Rahmen der *Validierung einer Analysenmethode* werden vor allem die kritischen Schritte der Methode überprüft, wobei im Allgemeinen als Kriterien zur Beurteilung der Methode die in den nachfolgenden Abschnitten genannten Qualitätsmerkmale herangezogen werden. Anzumerken ist, dass die in den Pharmakopöen beschriebenen Analysenvorschriften validiert sind.

1.1.1 Spezifität und Selektivität

Als **spezifisch** bezeichnet man Reaktionen und Reagenzien, wenn sie unter bestimmten Bedingungen für eine einzige Substanz oder ein einziges Ion eindeutig beweisend sind. Meistens wird man sich jedoch mit **selektiven** Reaktionen oder Reagenzien begnügen müssen, d. h. mit Nachweisen, die nur mit wenigen Stoffen positiv ausfallen.

- Eine Methode ist **spezifisch,** wenn sie die zu bestimmende Komponente ohne Verfälschung durch andere in der Analysenprobe vorhandenen Komponenten erfasst.
- Eine Methode ist **selektiv,** wenn sie verschiedene, nebeneinander zu bestimmende Komponenten ohne gegenseitige Störung erfasst. Selektivität ist eine Grundvoraussetzung für die Richtigkeit einer Methode.

Die Selektivität eines Analyseverfahrens kann sich auf Elemente, Moleküle, Elementspezies in unterschiedlichen Wertigkeitsstufen oder auf funktionelle Gruppen beziehen [vgl. **MC-Frage Nr. 3**].

Durch Wahl geeigneter Versuchsparameter (pH-Wert, Maskierung, usw.) kann die Selektivität vieler Reaktionen gesteigert werden bis hin zur Spezifität.

Wichtige *Strategien des Arzneibuches zur Erhöhung der Selektivität* sind [vgl. **MC-Frage Nr. 4**]:

- Kombination verschiedener Nachweisreagenzien,
- Trennung der Reaktionsräume zweier aufeinander folgender Nachweisreaktionen,
- Ausschluss ähnlich reagierender Stoffe durch zusätzliche Reaktionen.

Die Kombination verschiedener Reagenzien kann mit der gemeinsamen Verwendung von *Maskierungsmitteln* und Nachweisreagenzien erklärt werden. Hierbei bilden zum Beispiel die störenden Bestandteile mit dem Maskierungsmittel so stabile Komplexe, dass eine Anzeige durch das Nachweisreagenz ausbleibt. Das zu bestimmende Ion reagiert dagegen *nicht* mit dem Maskierungsmittel und kann mit dem eingesetzten Reagenz nachgewiesen werden.

Die beiden anderen Strategien sollen am *Nachweis von Carbonaten* erläutert werden. Hierzu werden die Carbonate ($MeCO_3$) in einem Reagenzglas (*Reaktionsraum 1*) mit starken Säuren behandelt. Es bildet sich Kohlendioxid (CO_2), das als Gas entweicht und in einem Gärröhrchen (*Reaktionsraum 2*) mit Bariumhydroxid-Lösung (*Barytwasser*) [$Ba(OH)_2$] aufgefangen wird. Es fällt schwer lösliches Bariumcarbonat ($BaCO_3$) aus. Der Nachweis wird durch *Sulfite* ($MeSO_3$) gestört, die mit starken Säuren Schwefeldioxid (SO_2) bilden, was zur Fällung von Bariumsulfit ($BaSO_3$) führen würde. Dies kann man verhindern, in dem man *zuvor* die Sulfite mit Wasserstoffperoxid (H_2O_2) zu Sulfaten oxidiert, aus denen unter den Analysenbedingungen *kein* Gas freigesetzt wird [vgl. **MC-Frage Nr. 839**].

$$MeCO_3 + \text{Säure} \xrightarrow{\text{Reagenzglas}} CO_2 + Ba^{2+} \xrightarrow{\text{Gärröhrchen}} BaCO_3\downarrow$$

$$MeSO_3 + H_2O_2 \rightarrow MeSO_4 + \text{Säure} \rightarrow \text{keine Gasentwicklung}$$

1.1.2 Grenzkonzentration und Nachweisgrenze

Zur Festlegung der **Empfindlichkeitsgrenze** einer Nachweisreaktion verwendet man folgende Begriffe:

- Grenzkonzentration (GK),
- Nachweisgrenze bzw. Empfindlichkeit.

Die **Grenzkonzentration** bezeichnet die minimale Konzentration eines Stoffes, bei welcher der Nachweis noch positiv ausfällt, der Stoff also gerade noch zuverlässig nachzuweisen ist. Die Grenzkonzentration wird auf 1 g des Stoffes bezogen und das Lösungsvolumen wird in mL angegeben.

Beispielsweise bedeutet die Angabe, dass die Grenzkonzentration für einen Nachweis 10^{-4} g/mL (entsprechend 100 ppm) sei, dass mit

$$GK = 1 \text{ g Stoff}/10^4 \text{ mL Lösungsmittel} = 10^{-4} \text{ g/mL}$$

die Reaktion positiv ausfällt, wenn mindestens 10^{-4} g der Substanz in 1 mL oder mindestens 1 g Substanz in 10^4 mL gelöst sind [vgl. **MC-Fragen Nr. 1, 2**].

Der negative dekadische Logarithmus der Grenzkonzentration wird als Empfindlichkeitsexponent oder **pD-Wert** bezeichnet [pD = –lg GK]. Man unterscheidet zwischen absoluten, in reinem Lösungsmittel gemessenen pD-Werten und relativen, in Anwesenheit von Begleitstoffen bestimmten Exponenten. Für das obige Beispiel ist pD = 4.

Die **Nachweisgrenze** gibt die kleinste Menge (Masse) des gesuchten Stoffes an, die **qualitativ** noch erfasst werden kann. Die Nachweisgrenze wird gewöhnlich in Mikrogramm (μg) angegeben. Im Gegensatz zur Grenzkonzentration ist die Nachweisgrenze abhängig vom Arbeitsvolumen.

1.1.3 Richtigkeit und Robustheit

Die **Richtigkeit** eines Analyseverfahrens ist ein Maß für die Abweichung des Ergebnisses vom richtigen (wahren) Wert aufgrund von *systematischen Fehlern* (systematische Abweichungen). Systematische Abweichungen entstehen durch störende, nicht erwartete Einflüsse oder eine fehlerhafte Messtechnik. Daher ist das Fehlen systematischer Fehler eine der Grundvoraussetzungen für die Richtigkeit einer Analysenmethode. Systematische Abweichungen können durch Vergleichsmessungen, aber nicht durch Wiederholungsmessungen entdeckt werden. Eine weitere Voraussetzung für die Richtigkeit eines Analyseverfahrens ist, dass eine selektive Analysenmethode zur Anwendung kommt.

Die **Präzision** ist ein Maß für die Abweichung eines Analysenergebnisses durch *zufällige Fehler* (zufällige Abweichungen). Zufällige Abweichungen sind unvermeidbar und nicht charakterisierbar. Zufällige Fehler addieren sich.

Richtigkeit und Präzision zusammen bestimmen die **Genauigkeit** des Analyseverfahrens. Ein Ergebnis ist genau, wenn es frei ist von zufälligen und systematischen Fehlern (siehe auch Ehlers, **Analytik II**, ▸Kap. 4.4.1 „Unsicherheiten, Fehler“).

Eine Methode ist robust, wenn durch Änderung der Testbedingungen das Ergebnis nicht oder nur unwesentlich verfälscht wird. Als Maß für die **Robustheit** (Störanfälligkeit, Belastbarkeit) wird der Mengenbereich genannt, in dem das Analysenergebnis von der Änderung eines oder mehrerer äußerer Parameter (Lösungsstabilität, Temperatur-, Licht-, Temperatur-, Feuchtigkeitseinflüsse, usw.) unabhängig ist.

1.2 Vorproben

Es existieren Vorproben für Kationen und Anionen. Vorproben haben aber noch keine Beweiskraft, sondern geben lediglich brauchbare Hinweise auf die Zusammensetzung einer Substanz oder die Inhaltsstoffe eines Substanzgemischs. Vorproben versetzen den Analytiker in die Lage, den Gang einer Analyse so zu wählen, dass sich die Bestandteile einer unbekannten Probe zweifelsfrei ermitteln lassen. Wichtige Vorproben der klassischen qualitativen Analyse sind nachfolgend aufgeführt.

1.2.1 Flammenfärbung (Spektralanalyse)

Viele Elemente senden im *atomaren* gasförmigen Zustand bei höheren Temperaturen oder nach elektrischer Anregung ihres Elektronensystems *Licht bestimmter Farbe* aus [vgl. **MC-Frage Nr. 13**].

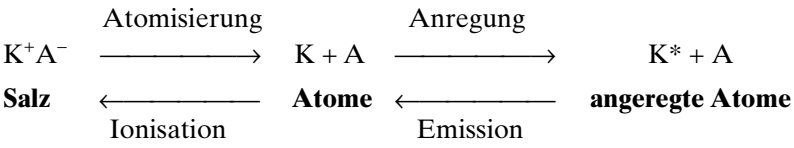
Die Zahl der emittierten Linien, das Linienmuster sowie die absolute Lage der Spektrallinien sind das für jeweilige Element charakteristisch und können analog einem Fingerabdruck zu seiner Identifizierung herangezogen werden.

Bei gleichzeitiger Anwesenheit von zwei und mehr Elementen beobachtet man ein additives Verhalten, sodass die Flammenfärbung auch zur Analyse von Substanzgemischen nutzbar ist. Zum vertiefenden Verständnis über die Vorgänge bei der Spektralanalyse wird auf Ehlers, **Analytik II**, ▸Kap. 11.4 „Grundlagen der Atomemissionsspektroskopie" verwiesen.

Die bei einer Spektralanalyse ablaufenden Vorgänge lassen sich wie folgt zusammenfassen: Zunächst findet in der Flamme nach dem Verdampfen eine **Atomisierung** des Salzes zu Atomen statt, deren *Valenzelektronen* im gasförmigen Zustand thermisch angeregt werden. Die angeregten Atomen werden allgemein mit einem Stern (*) gekennzeichnet.

Angeregte Atome besitzen als Zustände höherer Energie nur eine begrenzte Lebensdauer. Nach kurzer Zeit kehren die Elektronen angeregter Atome unter **Lichtemission** in einen energetisch günstigeren Zustand zurück. Dabei entspricht jedem Elektronenübergang eine charakteristische **Spektrallinie**, deren Frequenz (ν) [Wellenlänge (λ)] für die Energiedifferenz (ΔE) zweier Elektronenzustände im betreffenden Element steht. Es gilt die Planck-Einstein-Beziehung, worin (c) die Lichtgeschwindigkeit bedeutet:

$$\mathbf{\Delta E = h \cdot \nu = h \cdot c/\lambda}$$



Liegen die Wellenlängen der Emissionslinien im sichtbaren Spektralbereich (Vis-Bereich von λ = 400–800 nm), dann ist das emittierte Licht *farbig*, kann mit dem Auge erkannt werden und erteilt einer Bunsenflamme eine charakteristische Farbe (*Flammenfärbung*).

Zum Beispiel beruht die *gelbe* **Natrium-D-Linie** bei der Wellenlänge λ = 589,3 nm auf der Rückkehr gasförmiger, angeregter Natriumatome in den Grundzustand [Na*(g) → Na(g)]. Dies entspricht einem Elektronenübergang vom angeregten 3p-Niveau in den 3s-Grundzustand [vgl. **MC-Frage Nr. 849**].

Die erforderlichen Anregungsbedingungen sind für die einzelnen Elemente sehr verschieden. Für die Verbindungen der **Alkali-** und **Erdalkalielemente**, des **Kupfers** und des **Bors** genügt die Temperatur der nichtleuchtenden Bunsenflamme (siehe ⚬Abb. 1.1). Von den Erdalkalielementen ergibt *Magnesium keine* Flammenfärbung. Atome von Schwermetallen erfordern im Allgemeinen hohe Anregungstemperatu-

ren, z. B. einige tausend Grad Celsius im elektrischen Lichtbogen oder in einem Funken. Solche Metalle werden daher bei der Spektralanalyse in einer Bunsenflamme nicht erkannt [vgl. **MC-Fragen Nr. 11, 12, 850**].

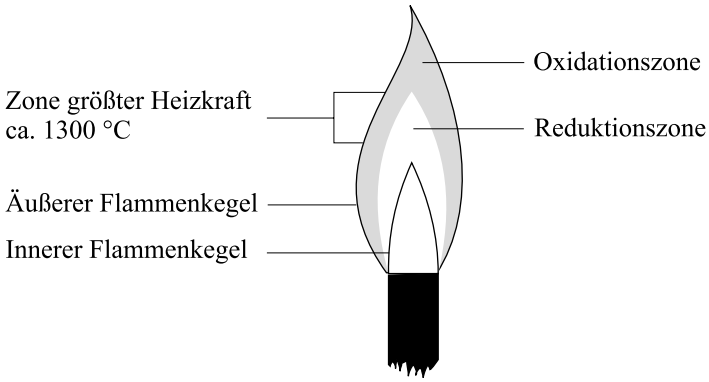


Abb. 1.1 Heizzonen einer Bunsenflamme

Tab. 1.1 Flammenfärbung ausgewälter Elemente

Element	Farbe der Flamme	Charakteristische Linien (nm)
Li	Rot	**670,8** (rot); 610,4 (orange)
Na	Gelb	**589,5; 589,0** (gelbe Doppellinie, meist nicht aufgelöst)
K	Violett	**768,2** (rot); 766,5 (rot), 694 (rot); **404,4** (violett)
Rb	Violett	780 (rot); **421** (violett)
Cs	Blau	**458** (blau)
Ca	Ziegelrot	647 (rot); **622,0** (rot); 553,3 (grün); 422,7 (violett)
Sr	Rot	**660–690** (mehrere rote Linien); **604,5** (orange); **460,7** (blau)
Ba	Grün	**524,2** (grün); 513,7 (grün); 455,4 (blau)
Tl	Grün	**535,0** (grün)
Cu	Grün	Kupferhalogenide, Kupfer(II)-nitrat
B	Grün	als Borsäuretrimethylester [$B(OCH_3)_3$]

Charakteristische Flammenfärbungen geben besonders die leichtflüchtigen Chloride von Lithium, Natrium, Kalium, Calcium, Strontium und Barium sowie die Kupferhalogenide. *Kupfer*(II)-*sulfat* erteilt dagegen der Flamme praktisch keine Färbung. Auch *Erdalkalisulfate* und *-phosphate* sind nicht ausreichend flüchtig, um eine Flammenfärbung hervorzurufen; sie müssen zuvor mit Magnesium-Pulver reduziert werden. Tab. 1.1 informiert über die Flammenfärbung einiger analytisch wichtiger Elemente und Abb. 1.2 zeigt die dazugehörigen Spektrallinienmuster [vgl. **MC-Fragen Nr. 5–12, 14, 417, 864, 888**].

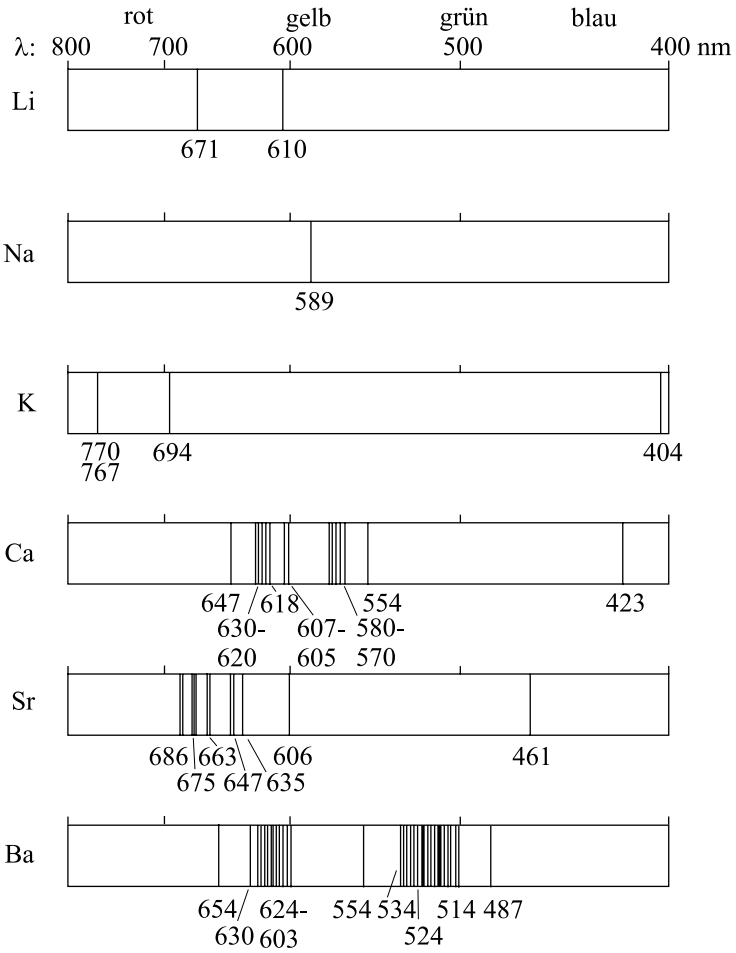


Abb. 1.2 Spektrallinienmuster ausgewählter Elemente

Sind mehrere Elemente im Gemisch vorhanden, so resultiert für das Emissionslicht eine Mischfarbe, die nicht mehr zugeordnet werden kann. Sind Natriumverbindungen anwesend, so überdeckt die Natriumflamme meistens alle anderen Färbungen. In diesen Fällen verwendet man zur Spektralanalyse ein **Handspektroskop**, mit dem das Emissionsspektrum besser beobachtet werden kann. Dabei wird zur Erzeugung eines Spektrums das von einer Lichtquelle (Probe) emittierte Licht zunächst durch eine schmalen *Spalt* geleitet. Besteht das untersuchte Licht nur aus Strahlen einer Wellenlänge, so entsteht durch die Optik das Spaltbild als eine farbige Linie. Setzt sich hingegen das emittierte Licht aus Strahlen unterschiedlicher Wellenlängen zusammen, so entstehen durch ein in den Strahlengang gebrachtes dreiteiliges *Geradsichtprisma* (Amici-Prisma) aufgrund unterschiedlicher Brechung zahlreiche verschiedenfarbige Spaltbilder. Man bezeichnet sie als *Spektrallinien*. Ein parallel angebrachtes Okularrohr mit einer Wellenlängenskala und deren Kalibrierung mit Strahlen bekannter

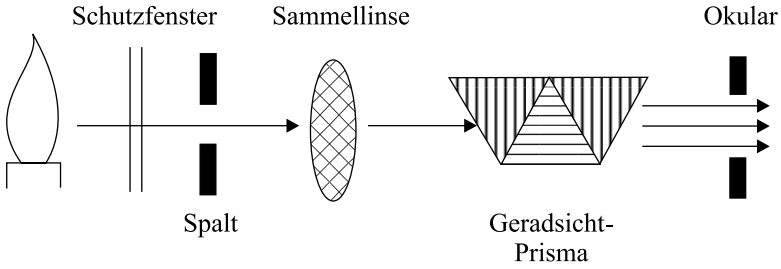


Abb. 1.3 Schematischer Aufbau eines Handspektroskops

Wellenlänge erlauben es, den einzelnen Spektrallinien exakte Wellenlängen zuzuordnen. Dadurch wird das Linienmuster und somit das zu bestimmende Element identifizierbar. Abb. 1.3 zeigt in vereinfachter Form den Aufbau eines solchen Handspektroskops [vgl. **MC-Fragen Nr. 15–17**].

Liegen Kalium- und Natriumverbindungen zusammen vor, so kann zum Erkennen der Kaliumflamme ein *Kobaltglas* verwendet werden. Das Kobaltglas absorbiert das gelbe Na-Licht und erleichtert das Erkennen der blauvioletten Kaliumflamme.

1.2.2 Perlreaktionen (Phosphorsalzperle, Boraxperle)

Schmilzt man *Natriumammoniumhydrogenphosphat* ($NaNH_4HPO_4$) zusammen mit einem Schwermetallsalz, so können beim Erkalten der Schmelze charakteristische Färbungen durch *Schwermetallphosphate* auftreten, die zum Nachweis der betreffenden Metallionen herangezogen werden.

Dabei vermag das primär gebildete Metaphosphat ($NaPO_3$) in der Hitze nicht nur Schwermetalloxide zu lösen, sondern kann aus den Salzen auch leichter flüchtige Säuren freisetzen.

$$NaNH_4HPO_4 \xrightarrow{\Delta} NaPO_3 + NH_3\uparrow + H_2O\uparrow$$

$$2\ NaPO_3 + CoCl_2 \rightarrow Co(PO_3)_2 + 2\ NaCl$$

$$NaPO_3 + CoSO_4 \rightarrow NaCoPO_4 + SO_3\uparrow$$

$$3\ NaPO_3 + 3\ CuSO_4 \rightarrow Na_3PO_4 + Cu_3(PO_4)_2 + 3\ SO_3\uparrow$$

In analoger Weise reagiert *Natriumtetraborat* ($Na_2B_4O_7 \cdot 10\ H_2O$, *Borax*) unter Bildung von *Schwermetallmetaboraten* [vgl. **MC-Frage Nr. 24**].

$$Na_2B_4O_7 + CoSO_4 \rightarrow 2\ NaBO_2 + Co(BO_2)_2 + SO_3\uparrow$$

Gearbeitet wird in der Praxis in der Oxidations- oder Reduktionsflamme (Abb. 1.1), weil Schwermetalle in unterschiedlichen Oxidationsstufen verschiedene Färbungen hervorrufen können. Darüber hinaus sind die Färbungen abhängig von der Menge an eingesetzter Substanz und der Glühdauer. Die Auswertung der Perlreaktion ist *schwierig*, wenn mehrere Schwermetalle nebeneinander vorliegen und Mischfarben auftreten. Tab. 1.2 gibt Auskunft über die Perlreaktionen ausgewählter Schwermetalle und die dabei auftretenden Färbungen.

Tab. 1.2 Phosphorsalzperle analytisch wichtiger Schwermetalle

Element	Oxidationsflamme	Reduktionsflamme
Ni	Gelb (h), braun (k)	Grau (h, k)
Co	Blau (h, k)	Blau (h, k)
Mn	Violett (h, k)	Farblos (h)
Fe	Farblos bis gelb (1) Gelbrot bis braunrot (2)	Grünlich (h, k) (1)
Cr	Grün (h, k)	Grün (h, k)
Cu	Gelb (h), braun (k)	Farblos (h), rotbraun (k)

[h = heiß; k = kalt; (1) = bei schwacher Sättigung; (2) = bei starker Sättigung]

Tab. 1.3 Im Glührohr entstehende Gase

Gas	Farbe	Geruch	Gas stammt aus
O_2	Farblos	Geruchlos	Peroxide, Chlorate, Bromate
CO_2	Farblos	Geruchlos	Carbonate, org. Verbindungen
CO	Farblos	Geruchlos	Oxalate, org. Verbindungen
$(CN)_2$	Farblos	Bittere Mandeln	Cyanide
SO_2	Farblos	Stechend	Sulfide (unter Luftzutritt), Sulfite, Thiosulfate
HCl	Farblos	Stechend	Chloride
Cl_2	Gelbgrün	Stechend	Chloride + Oxidationsmittel
Br_2	Braun	Erstickend	Bromide + Oxidationsmittel
I_2	Violett	Erstickend	Iodide + Oxidationsmittel
NO_2	Braun	Erstickend	Nitrite, Nitrate
NH_3	Farblos	Stechend	Ammoniumsalze
Kakodyloxid	Farblos	Unangenehm	Arsenverbindungen + Acetat

1.2.3 Erhitzen im Glührohr

Beim Erhitzen einer trockenen Analysenprobe im Glührröhrchen kann

- eine Farbänderung der Substanz eintreten,
- sich ein **Gas** oder Wasser entwickeln,
- ein Sublimat entstehen bzw.
- sich ein Metallspiegel bilden.

Tab. 1.3 informiert über die bei der Glührohrprobe gebildeten Gase, ihren Geruch und ihre Farbe sowie über die Verbindungen, aus denen diese Gase beim Glühen (trockenem Erhitzen) freigesetzt werden [vgl. **MC-Frage Nr. 29**].

Ein **Metallspiegel** kann auf Cadmium (in Anwesenheit von Oxalaten) oder auf Quecksilber (aus Quecksilber(II)-Verbindungen) hinweisen. Ein im Glührröhrchen verbleibender **schwarzer Rückstand** kann von der Verkohlung organischer Materie herrühren. Ein **weißes Sublimat** spricht für anwesende Ammoniumsalze, Quecksilberhalogenide oder Arsenoxide; ein **gelber Belag** deutet auf das Vorhandensein von Arsen(III)-sulfid, Quecksilber(II)-iodid oder auf elementaren Schwefel hin [vgl. **MC-Frage Nr. 28**].

1.2.4 Oxidationsschmelze

Die Oxidationsschmelze dient zum Nachweis von **Chrom-** und **Mangansalzen**. Hierzu wird die fein gepulverte Analysenprobe mit einer Mischung aus gleichen Teilen Soda (Na_2CO_3) und Natrium- oder Kaliumnitrat (KNO_3) verschmolzen. Bei Anwesenheit von Mangansalzen entsteht eine *grüne* Färbung von **Manganat(VI)** (Na_2MnO_4), verschiedentlich auch eine blaugrüne Schmelze. Der gelegentlich auftretende blaue Farbton der Schmelze ist auf die Bildung von Manganat(V) (Na_3MnO_4) zurückzuführen [vgl. **MC-Fragen Nr. 18–20, 32, 364**].

$$Mn^{2+} + 2\,NO_3^- + 2\,CO_3^{2-} \rightarrow MnO_4^{2-} + 2\,NO_2^- + 2\,CO_2\uparrow$$
$$Mn^{2+} + 4\,NO_2^- \rightarrow MnO_4^{2-} + 4\,NO\uparrow$$

Löst man die erkaltete Schmelze in wenig Wasser und säuert mit Essigsäure an, so disproportioniert Manganat(VI) zu *rotviolettem Permanganat* (MnO_4^-) und *Braunstein* (MnO_2), der sich nach einiger Zeit abscheidet.

$$3\,MnO_4^{2-} + 4\,H_3O^+ \rightarrow 2\,MnO_4^- + MnO_2\downarrow + 6\,H_2O$$

Bei der Oxidation von *Chrom(III)-Salzen* entsteht *gelbes Chromat* (CrO_4^{2-}). Da keine anderen Substanzen unter diesen Bedingungen zu einer gelben Lösung führen, ist die Reaktion *spezifisch* für Chromverbindungen [vgl. **MC-Fragen Nr. 21, 22, 33, 93, 97, 454, 458**].

$$Cr_2O_3 + 3\,NO_3^- + 2\,CO_3^{2-} \rightarrow 2\,CrO_4^{2-} + 3\,NO_2^- + 2\,CO_2\uparrow$$

Chromeisenstein ($FeCr_2O_4$), ein Mischoxid aus FeO und Cr_2O_3, kann ebenfalls durch eine Oxidationsschmelze aufgeschlossen werden, wobei neben der Oxidation von Cr(III) zu Cr(VI) auch eine Umwandlung von Fe(II) zu Fe(III) stattfindet [vgl. **MC-Fragen Nr. 23, 90, 91**].

$$2\,FeCr_2O_4 + 4\,CO_3^{2-} + 7\,NO_3^- \rightarrow Fe_2O_3 + 4\,CrO_4^{2-} + 7\,NO_2^- + 4\,CO_2\uparrow$$

1.2.5 Leuchtprobe

Die Leuchtprobe ist eine empfindliche Nachweisreaktion auf **Zinnverbindungen**. Taucht man ein mit kaltem Wasser gefülltes Reagenzglas in eine salzsaure *Zinn*(II)*-Salzlösung* ein und hält das Glas anschließend in die nichtleuchtende Bunsenflamme, so zeigt sich an der benetzten Stelle des Reagenzglases eine *blaue Fluoreszenz*, wahrscheinlich von *Zinn*(II)*-chlorid* ($SnCl_2 \cdot H_2O$) herrührend. Für die Entstehung der blauen Fluoreszenz existieren mehrere Theorien [vgl. **MC-Fragen Nr. 27, 31**].

Zinn(IV)-Verbindungen wie *Zinnstein* (SnO_2) müssen zuvor mit metallischem Zink in salzsaurer Lösung zu Sn(II) reduziert werden. Bei Anwesenheit von sehr viel Arsen kann der sonst spezifische Zinn-Nachweis versagen.

1.2.6 Marshsche Probe

Sie dient zum Nachweis von **Arsen-** und **Antimonverbindungen**. Diese werden mittels naszierendem Wasserstoff (aus Zn/HCl) zu *Arsin* (Arsenwasserstoff) [AsH_3] bzw. *Stibin* (Antimonwasserstoff) [SbH_3] reduziert. Beide Wasserstoffverbindungen zerset-

zen sich in der Hitze und schlagen sich als Arsen- bzw. Antimon-Metallspiegel nieder [vgl. **MC Fragen Nr. 25, 26, 30, 34, 60, 345–348**].

$$As_2O_3 + 6\,Zn + 12\,H_3O^+ \rightarrow 2\,AsH_3\uparrow + 6\,Zn^{2+} + 15\,H_2O$$
$$2\,AsH_3 \rightarrow 2\,As\downarrow + 3\,H_2\uparrow$$

Zur Unterscheidung von Arsen und Antimon behandelt man den Metallspiegel mit ammoniakalischer Wasserstoffperoxid-Lösung oder einer frisch zubereiteten Natriumhypochlorit-Lösung. Arsen löst sich spontan auf unter Bildung von farblosem *Arsenat* (AsO_4^{3-}), während die Auflösung von Antimon erst nach längerem Einwirken des Oxidationsmittels erfolgt [vgl. **MC-Fragen Nr. 25, 26, 351**].

$$2\,As + 5\,H_2O_2 + 6\,NH_3 \rightarrow 2\,AsO_4^{3-} + 6\,NH_4^+ + 2\,H_2O$$

1.2.7 Verhalten gegenüber Ammoniak und Laugen

Zahlreiche Kationen bilden mit Alkalihydroxiden in Wasser *schwer lösliche*, zum Teil gefärbte *Metallhydroxide*; einige dieser Hydroxide sind amphoter und lösen sich im Reagenzüberschuss unter Bildung von *Hydroxo-Anionen*. In ◘ Tab. 1.4 sind einige analytisch wichtige schwer lösliche Hydroxide aufgelistet und ◘ Tab. 1.5 gibt Auskunft über Hydroxide mit amphoterem Charakter [vgl. **MC-Fragen Nr. 35–41, 45, 72, 73**].

Beim Versetzen von Metallsalzlösungen mit Ammoniak fallen primär ebenfalls die Hydroxide des betreffenden Metalls aus; eine Reihe dieser Hydroxide sind jedoch in einem Überschuss von Ammoniak – besonders in Gegenwart von Ammonium-Ionen – als Amminkomplexe löslich [siehe letzte Spalte der Tabellen 1.4 und 1.5 und **MC-Fragen Nr. 42–47**].

$$Fe^{3+} + 3\,H_2O + 3\,NH_3 \rightarrow 3\,NH_4^+ + Fe(OH)_3\downarrow \xrightarrow{+\,NH_3} + \text{ keine Reaktion}$$

$$Cu^{2+} + 2\,H_2O + 2\,NH_3 \rightarrow 2\,NH_4^+ + Cu(OH)_2\downarrow \xrightarrow{+\,2\,NH_3} [Cu(NH_3)_4]^{2+} + 2\,H_2O$$

Die meisten *Amminkomplexe* sind farblos, einige sind jedoch intensiv und charakteristisch gefärbt, sodass ihre Bildung zum analytischen Nachweis genutzt werden kann. *Farbige Amminkomplexe* bilden: Cu(II) (tiefblau), Ni(II) (blau), Co(II) (schmutzig gelb) und Co(III) (rot) [vgl. **MC-Frage Nr. 45**].

Auch beim Versetzen einer Analysenlösung mit *Natriumcarbonat* (Soda) im Überschuss können aufgrund der alkalischen Reaktion einer wässrigen Soda-Lösung Metallhydroxide ausfallen bzw. Oxoanionen von Sauerstoffsäuren gebildet werden. Unter diesen Bedingungen entstehen mit zahlreichen Kationen auch schwer lösliche Carbonate, sofern die betreffenden Hydroxide nicht vorher ausfallen. [Bezüglich des allgemeinen Verhaltens einer Analysenprobe gegenüber Soda siehe ▸Kap. 1.4 *„Alkalicarbonatauszug“* und ▸Kap. 1.5.2 *„Soda-Pottasche-Aufschluss“* sowie **MC-Fragen Nr. 70, 71, 73**].

$$Na_2CO_3 + H_2O \rightarrow 2\,(Na^+)_{aq} + \mathbf{(CO_3^{2-})_{aq}} \xrightarrow{+\,H_2O} HCO_3^- + \mathbf{HO^-}$$
$$Fe^{3+} + 3\,HO^- \rightarrow Fe(OH)_3\downarrow$$
$$Al^{3+} + 4\,HO^- \rightarrow [Al(OH)_4]^-$$
$$Sn^{2+} + 2\,HO^- \rightarrow [Sn(OH)_3]^-$$
$$As^{3+} + 3\,HO^- \rightarrow H_3AsO_3 \xrightarrow{+\,3\,HO^-} AsO_3^{3-} + 3\,H_2O$$
$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow CaCO_3\downarrow$$

Tab.1.4 Nichtamphotere Hydroxide

Metallion	Zusammensetzung des Hydroxids	Farbe	Zusatz von Ammoniak und Ammonium-Ionen
Mg^{2+}	$Mg(OH)_2$	Weiß	$[Mg(NH_3)_2]^{2+}$
Ni^{2+}	$Ni(OH)_2$	Grün	$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$
Co^{2+}	$Co(OH)_2$	Rosenrot	$[Co(NH_3)_6]^{2+}$
			Ox.↓ Luft
	Basische Hydroxide	Blau	$[Co(NH_3)_6]^{2+}$
Mn^{2+}	$Mn(OH)_2$	Weiß	$[Mn(NH_3)_6]^{2+}$
	Ox.↓Luft		
	$MnO(OH)_2$	Braun	
Fe^{2+}	$Fe(OH)_2$	Weiß	$[Fe(NH_3)_6]^{2+}$
	[Fe(III)-Spuren]	[Braun]	
Fe^{3+}	$Fe(OH)_3$	Rotbraun	$Fe(OH)_3$
Hg^{2+}	HgO	Gelb	$HgNH_2X$ (X = Cl, NO_3)
Hg_2^{2+}	HgO + Hg	Schwarz	$Hg + HgNH_2X$
Bi^{3+}	$Bi(OH)_3$	Weiß	$Bi(OH)_3$
	$-H_2O$ ↓ Hitze		
	BiO(OH)	Weiß	BiO(OH)
Cd^{2+}	$Cd(OH)_2$	Weiß	$[Cd(NH_3)_6]^{2+}$
Cu^{2+}(*)	$Cu(OH)_2$	Bläulich	$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$
	$-H_2O$ ↓ Hitze		
	CuO	Schwarz	
Cu^{+}	CuOH	Rot	$[Cu(NH_3)_4]^{+}$
	$-H_2O$ ↓ Hitze		
	Cu_2O	Rot	
Ag^{+}	AgOH	Weiß	$[Ag(NH_3)_2]^{+}$
	$-H_2O$ ↓ Hitze		
	Ag_2O	Braun	

(*) Frisch gefälltes $Cu(OH)_2$ und CuO lösen sich teilweise in überschüssiger NaOH-Lösung.

Tab.1.5 Amphotere Hydroxide

Metallion	Zusammensetzung des Hydroxids	Farbe	Überschuss an Lauge	Zugabe von Ammoniak
Zn^{2+}	$Zn(OH)_2$	Weiß	$[Zn(OH)_3]^{-}$	$[Zn(NH)_3)_4]^{2+}$
Al^{3+}	$Al(OH)_3$	Weiß	$[Al(OH)_4]^{-}$	$Al(OH)_3$
Pb^{2+}	$Pb(OH)_2$	Weiß	$[Pb(OH)_4]^{2-}$	$Pb(OH)_2$
Sb^{3+}	$Sb(OH)_3$	Weiß	$[Sb(OH)_4]^{-}$	Sb(OH)
	$-H_2O$ ↓ Hitze			
	Sb(OH)	Weiß		
Sn^{2+}	$Sn(OH)_2$	Weiß	$[Sn(OH)_3]^{-}$	$Sn(OH)_2$
Cr^{3+}	$Cr(OH)_3$	Graugrün	$[Cr(OH)_6]^{3-}$	$[Cr(NH_3)_6)^{3+}$

1.2.8 Verhalten gegenüber Säuren

1.2.8.1 Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure

Behandelt man eine Analysenprobe mit konzentrierter Schwefelsäure, so beobachtet man häufig eine *Gasentwicklung*. Diese rührt von der Bildung undissoziierter, flüchtiger Säuren (HCN, H_2S, u.a.) oder der Zersetzung von Substanzen zu flüchtigen Oxiden (NO, NO_2, SO_2, CO_2, u.a.) her. Dadurch werden einzelne Ionen einem weiteren Nachweis entzogen.

Einige der gebildeten Gase bzw. Dämpfe sind *gefärbt* (I_2, Br_2, NO_2, Cr_2OCl_2) oder besitzen einen typischen *Geruch* (SO_2, HCN). Einige Gase (CO, CO_2) sind farb- und geruchlos. Über die Art und Herkunft des jeweils gebildeten Gases informiert ◘ Tab. 1.6 [vgl. **MC-Fragen Nr. 48–52**].

Die *Ursachen für die Gasentwicklung* sind unterschiedlicher Natur. Zum Beispiel setzt Schwefelsäure als *starke Säure* schwächere, in freier Form instabile Säuren (HNO_2, H_2SO_3, $H_2S_2O_3$, u.a.) frei. Diese instabilen Säuren spalten spontan Wasser ab unter Bildung gasförmiger Säureanhydride (NO, NO_2, SO_2, CO_2, u.a.) [vgl. **MC-Fragen Nr. 48, 54–56, 880**].

$$2\,NO_2^- + H_2SO_4 \rightarrow SO_4^{2-} + 2\,(HNO_2) \rightarrow H_2O + \mathbf{NO}\uparrow + \mathbf{NO_2}\uparrow$$

$$CO_3^{2-} + H_2SO_4 \rightarrow SO_4^{2-} + (H_2CO_3) \rightarrow H_2O + \mathbf{CO_2}\uparrow$$

$$SO_3^{2-} + H_2SO_4 \rightarrow SO_4^{2-} + (H_2SO_3) \rightarrow H_2O + \mathbf{SO_2}\uparrow$$

$$S_2O_3^{2-} + H_2SO_4 \rightarrow SO_4^{2-} + (H_2S_2O_3) \rightarrow H_2O + S\downarrow + \mathbf{SO_2}\uparrow$$

Fängt man die gebildeten *sauren Gase* in einem Gärröhrchen auf, das eine verdünnte, alkalisch reagierende Natriumcarbonat-Lösung enthält, die durch *Phenolphthalein* gerade *rot* gefärbt ist, so tritt Neutralisation ein. Man beobachtet eine Entfärbung des Säure-Base-Indikators (der Lösung) [vgl. **MC-Frage Nr. 53**].

Auch die *oxidierenden Eigenschaften* von *konzentrierter* Schwefelsäure spielen eine Rolle. Dies belegt die Freisetzung von Brom (Br_2) und Iod (I_2) aus Bromiden bzw. Iodiden beim Behandeln mit konz. H_2SO_4.

$$2\,Br^- + H_2SO_4 \rightarrow SO_3^{2-} + H_2O + \mathbf{Br_2}\uparrow \text{ (braun)}$$

$$2\,I^- + H_2SO_4 \rightarrow SO_3^{2-} + H_2O + \mathbf{I_2}\uparrow \text{ (violett)}$$

Auf der *wasserentziehenden Wirkung* von konzentrierter Schwefelsäure beruht z. B. der Zerfall von *Oxalsäure* ($H_2C_2O_4$) oder ihren Salze in ein Gemisch aus Kohlendioxid (CO_2) und Kohlenmonoxid (CO). Das giftige CO (Abzug!) brennt mit *blauer* Flamme. *Tartrate* reagieren ähnlich [siehe auch ▸ Kap. 3.6.3.17 und **MC-Fragen Nr. 51, 52**].

$$H_2C_2O_4 \rightarrow H_2O + \mathbf{CO_2}\uparrow + \mathbf{CO}\uparrow$$

Sind *unedle Metalle* in der Analysenprobe zugegen, so werden sie – sofern keine Passivierung beobachtet wird – unter Bildung von Wasserstoff gelöst. Die Entwicklung von Wasserstoff, der durch Anzünden nachgewiesen werden kann, tritt vor allem in *verdünnter* Schwefelsäure auf, während unedle Metalle, wie Zink, heiße konzentrierte H_2SO_4 in Schwefeldioxid (SO_2) oder elementaren Schwefel umwandeln. *Edlere*

Tab. 1.6 Gasentwicklung in konzentrierter Schwefelsäure

Gas	Herkunft
H_2	Unedle Metalle*
CO_2	Carbonate*
CO	Cyanide
$CO + CO_2$	Tartrate, Oxalate
HCN	Cyanide
H_2S	Lösliche Sulfide*
SO_2	Sulfite*, Thiosulfate* oder aus der zugesetzten Schwefelsäure selbst, falls Metalle, Sulfide, Schwefel, Kohle und andere Reduktionsmittel zugegen sind
Cl_2	Hypochlorite*, Chloride + Oxidationsmittel
Br_2, HBr	Bromide
I_2	Iodide
HF	Fluoride
HF, SiF_4	Fluorosilicate
Cr_2OCl_2	Chloride + Chromat
NO_2	Nitrite*, Nitrate

(*) Die Gasentwicklung tritt bereits beim Behandeln mit *verdünnter* Schwefelsäure ein.

Metalle (Cu, Ag, Hg) reduzieren konzentrierte Schwefelsäure nur zu SO_2 [vgl. **MC-Frage Nr. 49**].

$$Fe + H_2SO_4 \rightarrow FeSO_4 + \mathbf{H_2}\uparrow$$

$$Zn + 2\ H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + 2\ H_2O + \mathbf{SO_2}\uparrow$$

$$2\ Zn + SO_2 + 2\ H_2SO_4 \rightarrow 2\ ZnSO_4 + 2\ H_2O + \mathbf{S}\downarrow$$

$$Cu + 2\ H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + 2\ H_2O + \mathbf{SO_2}\uparrow$$

Tritt während des Erhitzens der Analysensubstanz mit konzentrierter H_2SO_4 Verkohlung ein, so ist dies ein Hinweis auf *organische Bestandteile*. Der Verkohlungsprozess wird an der Verfärbung der Lösung über braun nach schwarz sowie am Entstehen eines brenzligen Geruchs erkannt.

Als weitere Nachweisreaktionen in konz. H_2SO_4, die auch als Vorproben dienen können, seien genannt:

Ätzprobe: Wird eine Analysenprobe, die **Fluorid-Ionen** enthält, mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen, so entwickelt sich *Fluorwasserstoff* (HF), der Glas ätzt.

$$2\ F^- + H_2SO_4 \rightarrow 2\ HF + SO_4^{2-}$$

Bei Anwesenheit eines Überschusses an Kieselsäure oder Boraten wird *Siliciumtetrafluorid* (SiF_4) bzw. *Bortrifluorid* (BF_3) gebildet. Beide Gase greifen Glas *nicht* an, sodass bei Anwesenheit von Kieselsäure, Borsäure und deren Salze der Nachweis von Fluorid-Ionen mittels Ätzprobe misslingen kann [vgl. **MC-Fragen Nr. 138, 143**].

$$4\ HF + SiO_2 \rightarrow SiF_4\uparrow + 2\ H_2O$$

Kriechprobe: Hierzu wird die zu analysierende Substanz in einem trockenen Reagenzglas mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzt. Sind **Fluorid-Ionen** anwesend, wird Fluorwasserstoff gebildet, der ölartig die Glaswand emporkriecht und diese ätzt. Beim Umschütteln fließt Schwefelsäure wie Wasser an einer fettigen Unterlage ab. Infolge Ätzung des Glases durch Fluorwasserstoff wurde dessen Oberfläche so verändert, dass sie von Schwefelsäure nicht mehr benetzt werden kann.

Wassertropfenprobe: Sie dient als Vorprobe oder als Nachweisreaktion zur Identifizierung von **Fluoriden** und **Silicaten.**

Hierzu erhitzt man die trockene Analysensubstanz, die SiO_2 (bzw. ein Silicat) *und* Calciumfluorid (bzw. ein anderes Fluorid) enthält, in einem Bleitiegel mit einigen Millilitern konz. H_2SO_4. Gegebenenfalls muss zuvor der jeweils fehlende Reaktionspartner hinzugefügt werden. Der Tiegel wird mit einem durchbohrten Deckel verschlossen, wobei die Bohrung mit einem *feuchten*, schwarzen Filterpapier abgedeckt wird.

Aus Calciumfluorid (CaF_2) oder einem anderen Fluorid entsteht in stark schwefelsaurem Milieu Fluorwasserstoff (HF), der mit dem Silicat (SiO_2) zu gasförmigem *Siliciumtetrafluorid* (SiF_4) abreagiert. Dieses hydrolysiert mit Wasser auf dem Filterpapier zu gallertartiger *Kieselsäure* und Fluorwasserstoff. Zur Erhöhung der Spezifität des Nachweises wird das Filterpapier anschließend verascht. Dabei bleibt ein weißer Fleck von SiO_2 zurück.

$$CaF_2 + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + 2\ HF$$
$$4\ HF + SiO_2 \rightarrow SiF_4\uparrow + 2\ H_2O$$
$$SiF_4 + (n+2)\ H_2O \rightarrow \mathbf{(SiO_2 \cdot n\ H_2O)}\downarrow + 4\ HF$$

Beim *Nachweis von Silicaten* ist ein größerer Überschuss von CaF_2 zu vermeiden, da sich dann anstelle von SiF_4 die nicht gasförmige *Hexafluorokieselsäure* (H_2SiF_6) bilden kann. Auch die Wassertropfenprobe wird durch Borsäure und Borate gestört, weil BF_3 entsteht, das bei der Hydrolyse in Fluorwasserstoff und lösliche Borsäure zerfällt.

$$6\ HF + B_2O_3 \rightarrow 2\ BF_3\uparrow + 3\ H_2O$$
$$BF_3 + 3\ H_2O \rightarrow B(OH)_3 + 3\ HF$$

1.2.8.2 Erhitzen mit Salpetersäure

Salpetersäure (HNO_3) ist sowohl eine starke Säure als auch ein starkes Oxidationsmittel. Die oxidierenden Eigenschaften treten vor allem in der konzentrierten, die sauren Eigenschaften vor allem in der verdünnten Säure auf.

Bei den Oxidationsreaktionen mit HNO_3 entsteht in der Regel *kein* Wasserstoff. Salpetersäure wird vielmehr – in Abhängigkeit von der Säurekonzentration, der Temperatur und der Natur des zu oxidierenden Stoffes – zu verschiedenen Stickstoffverbindungen niederer Oxidationsstufe reduziert. Meistens wird ein Gemisch mehrerer Produkte erhalten, häufig ist jedoch *Stickstoffmonoxid* (NO) das Hauptprodukt, wenn man *verdünnte* Salpetersäure einsetzt, und *Stickstoffdioxid* (NO_2) wird gebildet, wenn man *konzentrierte* Salpetersäure verwendet. Mit starken Reduktionsmitteln wie Zink kann die Reduktion der Salpetersäure (oder von Nitraten) bis zur Stufe von *Ammoniak* (NH_3) erfolgen [vgl. **MC-Frage Nr. 60**].

$4\ Zn + NO_3^- + 9\ H_3O^+ \rightarrow 4\ Zn^{2+} + NH_3 + 12\ H_2O$

HNO_3 oxidiert die Mehrzahl der **Nichtmetalle,** wobei vielfach Oxide und Oxosäuren in den höchsten Oxidationsstufen entstehen. Beispielsweise können *Sulfide* unter Oxidation zu Sulfaten gelöst werden, sodass *Blei(II)-sulfat* ($PbSO_4$) ausfallen kann. Einige lösliche Sulfide wie *Zinksulfid* (ZnS) reagieren unter Bildung von Schwefelwasserstoff (H_2S), wobei die stärkere Säure (HNO_3) die schwächere Säure (H_2S) aus ihren Salzen freisetzt [vgl. **MC-Fragen Nr. 62, 64**].

$PbS + 8\ HNO_3 \rightarrow PbSO_4\downarrow + 8\ NO_2\uparrow + 4\ H_2O$
$ZnS + 2\ HNO_3 \rightarrow Zn(NO_3)_2 + H_2S\uparrow$

Von den **Metallen** werden nur *Gold* und einige *Platinmetalle nicht* von HNO_3 angegriffen. *Eisen*, *Chrom* und *Aluminium* sind infolge Ausbildung oxidischer Schutzschichten *(Passivierung des Metalls)* praktisch unlöslich in kalter konzentrierter Salpetersäure. *Kupfer*, *Silber* und *Quecksilber* lösen sich dagegen in konzentrierter Salpetersäure unter Freisetzung von Stickstoffmonoxid [vgl. **MC-Frage Nr. 62**].

$3\ Ag + NO_3^- + 4\ H_3O^+ \rightarrow 3\ Ag^+ + NO\uparrow + 6\ H_2O$
$3\ Cu + 2\ NO_3^- + 8\ H_3O^+ \rightarrow 3\ Cu^{2+} + 2\ NO\uparrow + 12\ H_2O$

Je nach Temperatur und Säurekonzentration unterschiedlich verhält sich elementares *Zinn*. In der Kälte entsteht mit verdünnter HNO_3 *Zinn(II)-nitrat* [$Sn(NO_3)_2$]. Konzentrierte Salpetersäure oxidiert Zinn dagegen zu schwer löslichem *Zinndioxidhydrat* [$SnO(OH)_2$]. Somit kann Zinn in der Analyse beim Behandeln mit konzentrierter Salpetersäure in den unlöslichen Rückstand gelangen [vgl. **MC-Fragen Nr. 62–64**].

$Sn + 4\ HNO_3 \rightarrow SnO_2\downarrow + 4\ NO_2\uparrow + 2\ H_2O$
$SnCl_2 + 2\ HNO_3 \rightarrow SnO_2\downarrow + 2\ NO_2\uparrow + 2\ HCl\uparrow$

Lösliche Eisen(II)-, Arsen(III)- und Antimon(III)-Verbindungen werden von konzentrierter Salpetersäure zu Eisen(III)-, Arsen(V)- bzw. Antimon(V)-Verbindungen oxidiert.

In Salpetersäure unlöslich sind Salze wie Silberchlorid (AgCl), Erdalkalisulfate (z. B. $BaSO_4$) und Quecksilber(II)-sulfid (HgS), während sich Nickel(III)-sulfid (Ni_2S_3) und Cobalt(III)-sulfid (Co_2S_3) in konzentrierter Salpetersäure lösen.

$3\ Ni_2S_3 + 16\ HNO_3 \rightarrow 6\ Ni(NO_3)_2 + 4\ NO\uparrow + 9\ S\downarrow + 8\ H_2O$

Als starke Säure scheidet konz. HNO_3 aus Silicat-Lösungen amorphe Kieselsäure ab [vgl. **MC-Frage Nr. 63**].

1.2.8.3 Verhalten gegenüber Salzsäure

Salzsäure vermag als starke Mineralsäure schwächere Säuren aus ihren Salzen (konjugierten Basen) in Freiheit zu setzen (siehe hierzu auch ▸Kap. 1.3 *„Lösungen“*). Die nach dem Ansäuern vorliegenden Verbindungen können sich aufgrund ihrer Flüchtigkeit oder ihrer Instabilität dem weiteren Nachweis entziehen. Beispiele hierfür sind Carbonate, Cyanide, Sulfide, Sulfite und Thiosulfate. Bei Thiosulfaten tritt zudem eine Trübung durch ausfallenden Schwefel auf [vgl. **MC-Fragen Nr. 66, 68, 69**].

$CO_3^{2-} + 2\ H^+ \rightarrow (H_2CO_3) \rightarrow CO_2\uparrow + H_2O$
$CN^- + H^+ \rightarrow HCN\uparrow$
$S^{2-} + 2\ H^+ \rightarrow H_2S\uparrow$
$SO_3^{2-} + 2\ H^+ \rightarrow (H_2SO_3) \rightarrow SO_2\uparrow + H_2O$
$S_2O_3^{2-} + 2\ H^+ \rightarrow (H_2S_2O_3) \rightarrow SO_2\uparrow + S\downarrow + H_2O$

Auch *Arsen(III)-chlorid* ($AsCl_3$) ist in heißer HCl flüchtig [vgl. **MC-Fragen Nr. 68, 69**].

Säuert man den *Sodaauszug* mit konzentrierter Salzsäure an, so können während des Ansäuerns Niederschläge – insbesonderes von amphoteren Hydroxiden – auftreten, die sich jedoch bei Erhöhung der H^+-Ionenkonzentration wieder auflösen. *Silicat-Ionen* bilden hingegen bleibende Niederschläge, wobei aus konzentrierten Silicat-Lösungen durch Mineralsäuren polymere Kieselsäuren ausfallen [vgl. **MC-Fragen Nr. 63, 67, 72**].

$n\ (H_2SiO_4)^{2-} + 2\ n\ H^+ \rightarrow \mathbf{(H_2SiO_3)_n\downarrow} + n\ H_2O$

Enthält die Analysenlösung starke Oxidationsmittel, wie z. B. Permanganat (MnO_4^-), so kann in *stark* salzsaurer Lösung – besonders in der Wärme – Chlorid zu elementarem Chlor oxidiert werden.

$2\ MnO_4^- + 10\ Cl^- + 16\ H_3O^+ \rightarrow 2\ Mn^{2+} + 5\ Cl_2\uparrow + 24\ H_2O$

1.2.9 Verhalten gegenüber Oxidationsmitteln und Reduktionsmitteln

In den voranstehenden Abschnitten wurde bereits über das Verhalten fester Analysensubstanzen gegenüber starken Oxidantien (HNO_3, H_2SO_4, $KMnO_4$) berichtet. Eine Reihe weiterer Reaktionen – insbesondere von Anionen – mit Oxidations- und Reduktionsmitteln werden nachfolgend im Abschnitt *„Analyse von Anionen"* in den ▸Kap. 2.2.1.6 bis ▸Kap. 2.2.1.8 diskutiert.

1.3 Lösungen

Nachweise und Identitätsprüfungen von Stoffen setzen im Allgemeinen voraus, dass der Analyt in gelöster Form vorliegt. Daher sollen in den nachfolgenden Abschnitten einige Aspekte des Auflösens von Substanzen näher betrachtet werden [siehe hierzu auch Ehlers, **Chemie I**, ▸Kap. 1.8.7].

1.3.1 Lösungen und ihre Eigenschaften

Lösungen sind homogene Gemische, die aus mindestens zwei Komponenten bestehen. Eine Lösung besteht aus dem gelösten Stoff (fest, flüssig, gasförmig) oder Stoffgemisch, dem *Solvat,* und einem Lösungsmittel, dem *Solvens.* In einer Lösung sind die gelösten Stoffe mit Lösungsmittelmolekülen umhüllt, sie sind *solvatisiert.* In wässriger Lösung spricht man von *Hydratation.*

Im Allgemeinen bezeichnet man als Lösungsmittel die Komponente einer Lösung, die im Überschuss eingesetzt wird. In der qualitativen Analytik bevorzugt man *wäss-*

rige Lösungen. Die Herstellung einer Lösung, d.h. das Auflösen eines Stoffes ist ein physikalischer Vorgang.

Die Eigenschaften von Lösungen hängen von beiden Komponenten ab, dem Solvat und dem Solvens. Die meisten, auch analytisch wichtigen Eigenschaften von Lösungen sind von der *Konzentration des gelösten Stoffes* abhängig. Das gilt beispielsweise für die Farbintensität von Lösungen oder für andere physikalische Daten von Lösungen wie die Viskosität, das elektrische Leitvermögen oder den Brechungsindex.

Die gelösten Stoffe sind in einer Lösung als Moleküle, Ionen oder Atome homogen und statistisch im betreffenden Lösungsmittel verteilt. Die gelösten Stoffe können *nicht* durch Filtration abgetrennt werden.

Steht eine Lösung mit dem *Bodenkörper* des gelösten Stoffes in einem dynamischen Gleichgewicht, so spricht man von einer **gesättigten Lösung**. Gesättigte Lösungen spielen für die Bewertung der in der qualitativen Analyse wichtigen *Fällungsreaktionen* eine bedeutsame Rolle.

1.3.2 Löslichkeit von Stoffen und ihre Beeinflussung

Manche Stoffe sind wie Wasser und Schwefelsäure oder wie Methanol bzw. Ethanol und Wasser in jedem Verhältnis miteinander mischbar. Die meisten Stoffe besitzen aber in einem Lösungsmittel nur eine *begrenzte Löslichkeit.*

Die Löslichkeit hängt von den Eigenschaften des Solvens und des Solvats ab. Es gilt die Regel, dass sich *polare* Stoffe gut in polaren Lösungsmitteln und *unpolare* Stoffe gut in unpolaren Lösungsmitteln auflösen.

Darüber hinaus ist die Löslichkeit eines Stoffes abhängig von der Temperatur. In der Regel lösen sich Stoffe mit zunehmender Temperatur der Lösung besser. Einige Stoffe wie *Natriumchlorid* zeigen nur eine sehr geringe *Temperaturabhängigkeit* ihrer Löslichkeit in Wasser, andere Stoffe wie *Calciumcitrat* sind sogar in heißem Wasser schlechter löslich als in kaltem Wasser.

Darüber hinaus beeinflusst die *Partikelgröße* die Löslichkeit eines Stoffes. Fein pulverisierte Stoffe sind besser löslich als grobkörnige Substanzen. Auch der pH-Wert und die Anwesenheit von Fremdelektrolyten haben Einfluss auf das Ausmaß der Löslichkeit.

Für quantitative Vergleiche der Löslichkeit nutzt man folgende Mengenangaben:

- Massenkonzentration ($g \cdot L^{-1}$)
- Massenanteile [*Massenprozent*] (g/g, meistens bezogen auf 100 g Lösung)
- Stoffmengenkonzentration ($mol \cdot L^{-1}$)

Danach kann man die Löslichkeit von Stoffen grob wie folgt klassifizieren: Unter 0,1 $mol \cdot L^{-1}$ an gelöstem Stoff bezeichnet man ihn als *schwer löslich,* zwischen 0,1–1,0 $mol \cdot L^{-1}$ als *mäßig löslich* und bei einer Löslichkeit größer als 1 $mol \cdot L^{-1}$ ist der Stoff *leicht löslich* in dem betreffenden Lösungsmittel.

Für die *Löslichkeit von Salzen* gibt man sehr häufig das **Löslichkeitsprodukt** (K_L) an, das sich aus der Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf einen Löse- oder Fällungsvorgang ergibt. Anstelle des Löslichkeitsproduktes (K_L) kann auch der *Löslichkeitsexponent* (pK_L) [$pK_L = -\log K_L$] als quantitatives Maß verwendet werden. Es gelten folgende Regeln [siehe auch Ehlers, **Chemie I**, ▸ Kap. 1.10.4.2]:

- Ein Salz ist umso schwerer löslich, je kleiner der Zahlenwert seines Löslichkeitsproduktes oder je größer der Zahlenwert des pK_L- Wertes ist.
- Je kleiner das Löslichkeitsprodukt ist, desto früher setzt die Fällung einer Substanz ein.
- Ein schwer lösliches Salz wird nur dann aus einer Lösung gefällt, wenn sein Löslichkeitsprodukt überschritten wird.
- Die Fällung eines Ions kann in etwa als vollständig angesehen werden, wenn die Ionenkonzentration in der Lösung auf $c \leq 10^{-5}$ mol·L^{-1} gesunken ist.

Die Löslichkeit eines Salzes wird in der Regel durch die Anwesenheit solcher Ionen *erniedrigt,* die durch die Dissoziation des schwer löslichen Salzes gebildet werden **(gleichionige Zusätze)**. So besitzt *Silberchlorid* (AgCl) in einer Ag^+-Ionen oder Cl^--Ionen enthaltenden Lösung eine geringere Löslichkeit als in Wasser [vgl. **MC-Frage Nr. 876**].

Durch *Komplexbildung* kann sich jedoch die Löslichkeit eines Stoffes deutlich ändern, wie z.B. das Auflösen von AgCl in konzentrierter Salzsäure.

$$AgCl + HCl + H_2O \rightarrow [AgCl_2]^- + H_3O^+$$

Sofern die Bildung löslicher Komplexe auszuschließen ist, erhöht bei Fällungsreaktionen ein Überschuss an Fällungsreagenz den Fällungsgrad.

Auch **fremdionige Zusätze** haben Einfluss auf die Löslichkeit eines Salzes. So beeinflussen die Fremdionen über die Ionenstärke der Lösung die Aktivität eines Salzes und *erhöhen* im Allgemeinen dessen Löslichkeit. Eine wässrige Lösung von *Aluminiumnitrat* [$Al(NO_3)_3$] besitzt im Vergleich zu einer gleichkonzentrierten Lösung von Natriumnitrat [$NaNO_3$] eine größere Ionenstärke; die Löslichkeit von AgCl ist deshalb in einer $Al(NO_3)_3$-Lösung höher [vgl. **MC-Frage Nr. 876**].

1.3.3 Der Auflöseprozess

Wie bereits ausgeführt setzen die Nachweisreaktionen für Anionen und Kationen die Lösung der Analysenprobe voraus. Je nach Art der Substanz oder des Substanzgemischs muss man hierfür verschiedene Lösungsmittel verwenden. Eine allgemein gültige Regel zur Wahl des besten Lösungsmittels gibt es nicht. Der geeignetste Löseweg ist in Vorversuchen zu ermitteln.

Zunächst versucht man es mit **Wasser**. Ist nämlich die Analysenprobe in Wasser löslich, so können – insbesondere bei Kenntnis der vorhandenen *Anionen* und unter Berücksichtigung der *Farbe* der Lösung – schon wichtige Rückschlüsse auf die Zusammensetzung des Analysengemischs gezogen werden.

Für die Durchführung des Kationentrennungsganges, der auf der pH-abhängigen Änderung der Sulfid-Ionenkonzentration beruht, muss hingegen eine *saure Lösung* ($c = 2$ mol·L^{-1}) vorliegen. Bei Verwendung von *Schwefelsäure* ist mit der Bildung von schwer löslichen Blei- und Erdalkalisulfaten zu rechnen. Auch *Salpetersäure* ist als

Lösungsmittel nicht geeignet, weil die Säure Schwefelwasserstoff (H_2S) oder Thioacetamid (CH_3CSNH_2) zu elementarem Schwefel oxidiert.

$$3\ H_2S + 2\ HNO_3 \rightarrow 3\ S\downarrow + 2\ NO\uparrow + 4\ H_2O$$

Deshalb wird man im Allgemeinen die Analysenprobe in **Salzsäure** ($c = 2\ mol \cdot L^{-1}$) zum Sieden erhitzen, wobei jedoch Quecksilber(I)-chlorid (Hg_2Cl_2) und Silberchlorid (AgCl) als farblose (weiße) Niederschläge ausfallen können [vgl. **MC-Frage Nr. 65**].

Hat sich die Analysenprobe in verdünnter Salzsäure ($c = 2\ mol \cdot L^{-1}$) nicht vollständig gelöst, dann dekantiert man die überstehende Lösung ab und wiederholt den Lösevorgang nochmals. Den dann vorliegenden Rückstand versucht man in konzentrierter Salzsäure zu lösen. Zwei Lösungsversuche mit Salzsäure sind erforderlich, weil z. B. die Löslichkeit von Bariumchlorid ($BaCl_2$) in konzentrierter Salzsäure stark zurückgedrängt ist und *Konzentrationsniederschläge* auftreten können.

Zu beachten ist, dass sich frisch gefälltes *Silberchlorid* (AgCl) unter Bildung des komplexen Anions $[AgCl_2]^-$ in konzentrierter Salzsäure lösen kann. Beim Verdünnen mit Wasser fällt dann erneut AgCl aus. Konzentrierte Salzsäure ist erforderlich, um Bismut(III)-oxid (Bi_2O_3), Arsen(III)-oxid (As_2O_3), Antimon(III)-oxid (Sb_2O_3), Antimon(III)-sulfid (Sb_2S_3), Antimon(V)-sulfid (Sb_2S_5), Zinn(II)-sulfid (SnS), Zinn(IV)-sulfid (SnS_2), Cadmiumsulfid (CdS), Bleisulfid (PbS), Kobalt(III)-sulfid (Co_2S_3), Nickel(III)-sulfid (Ni_2S_3) und partiell auch Eisen(III)-oxid (Fe_2O_3) zu lösen. Zum Lösen von Fe_2O_3 ist häufig ein längeres Erhitzen notwendig.

$$AgCl + HCl \rightarrow H^+ + [AgCl_2]^-$$

Erst wenn sich die Analysenprobe nicht oder nur teilweise in konz. HCl löst, nimmt man nacheinander verdünnte und dann konzentrierte *Salpetersäure* bzw. *Königswasser*. Bei Verwendung von HNO_3 als Lösungsmittel ist die Säure nach dem Lösevorgang möglichst weitgehend durch Eindampfen mit HCl zu entfernen. Hierbei sind manche Quecksilber-, Arsen- und Antimonverbindungen flüchtig und können sich bei zu langem und zu kräftigem Abrauchen dem weiteren Nachweis entziehen.

Ist der in konzentrierter Salzsäure unlösliche Rückstand *weiß*, so kann es sich um Silberchlorid (AgCl), Quecksilber(I)-chlorid (Hg_2Cl_2), Bleichlorid ($PbCl_2$), Bleisulfat ($PbSO_4$), Zinn(IV)-oxid (SnO_2), Aluminiumoxid (Al_2O_3), Calciumsulfat ($CaSO_4$), Strontiumsulfat ($SrSO_4$) oder Bariumsulfat ($BaSO_4$) handeln. Hiervon ist nur Quecksilber(I)-chlorid (Hg_2Cl_2) unter Oxidation in Königswasser löslich.

$$Hg_2Cl_2 + \text{„}Cl_2\text{“} \rightarrow 2\ HgCl_2$$

Grüne Rückstände lassen auf Chrom(III)-oxid (Cr_2O_3) oder wasserfreies Chrom(III)-sulfat [$Cr_2(SO_4)_3$] schließen, die beide in Königswasser unlöslich sind.

Als *farbige* in Königswasser lösliche Rückstände sind zu nennen: Silbersulfid (AgS) [schwarz], Quecksilber(II)-sulfid (HgS) [schwarz, rot], Bismut(III)-sulfid (Bi_2S_3) [braun], Kupfer(I)-sulfid (Cu_2S) [schwarz], Bleisulfid (PbS) [schwarz], Arsen(III)-sulfid (As_2S_3) [gelb], Arsen(V)-sulfid (As_2S_5) [gelb] und Quecksilber(II)-iodid (HgI_2) [rot].

Zusammenfassend ist für das Lösen einer Analysensubstanz folgendes stufenweise Vorgehen hinsichtlich der Anwendung von Lösungsmitteln zu empfehlen:

Wasser – verdünnte Salzsäure – konzentrierte Salzsäure, gegebenenfalls unter Zusatz von Wasserstoffperoxid-Lösung – Salpetersäure – Königswasser

Der nicht lösliche Rückstand muss aufgeschlossen werden. Über die Aufschlussverfahren unlöslicher Rückstände informiert ▸Kap. 1.5.

1.4 Alkalicarbonatauszug

Der Nachweis der Anionen erfolgt teilweise aus der Ursubstanz und teilweise aus dem **Sodaauszug** (SA). Mitunter werden Anionen auch aus dem Rückstand des Sodaauszuges oder dem salzsäureunlöslichen Rückstand identifiziert. Der Sodaauszug wird vor allem für diejenigen Anionen durchgeführt, deren Nachweise durch Kationen gestört werden.

Wie bereits im ▸Kap. 1.2.7 beschrieben wurde, bilden – mit Ausnahme der Alkalielemente – die meisten Kationen beim Behandeln mit **Natriumcarbonat** (Na_2CO_3, *Soda*) *schwer lösliche* **Hydroxide** oder **Carbonate**. Zum Teil entstehen auch basische Carbonate. All diese Verbindungen werden als **Rückstand des Sodaauszuges** abgetrennt.

Zur Durchführung des Sodaauszuges wird die Ursubstanz mit der zwei- bis fünffachen Menge an Na_2CO_3 versetzt, in Wasser aufgeschlemmt und zum Sieden erhitzt. Dabei gehen nahezu alle Anionen in Lösung und liegen als Natriumsalze vor. Aus Ammoniumsalzen entweicht Ammoniak (NH_3). Der unlösliche Rückstand, der die schwer löslichen Carbonate wie Calciumcarbonat ($CaCO_3$) und die schwer löslichen, nichtamphoteren Hydroxide wie Eisen(III)-hydroxid [$Fe(OH)_3$] enthält, wird abgetrennt. Im Filtrat prüft man auf die betreffenden Anionen oder Anionengruppen mit den im ▸Kap. 2.2 genannten Nachweisreaktionen. Formelmäßig lässt sich das Geschehen bei der Herstellung des Sodaauszuges für zweiwertige Kationen (Me) mit folgenden Gleichungen beschreiben [vgl. **MC-Fragen Nr. 70, 73**]:

$$Na_2CO_3 + H_2O \rightarrow NaHCO_3 + NaOH$$
$$MeX_2 + Na_2CO_3 \rightarrow MeCO_3\downarrow + 2\,NaX$$
$$MeX_2 + 2\,NaOH \rightarrow Me(OH)_2\downarrow + 2\,NaX$$
$$NH_4X + NaOH \rightarrow NH_3\uparrow + NaX$$

Im *Rückstand des Sodaauszuges* ist auf Silicate, Schwermetallsulfide, Phosphate, Borate, Fluoroborate und Fluorosilicate zu prüfen. Diese Verbindungen können im Allgemeinen durch Kochen mit Soda-Lösung nur schwer in lösliche Salze umgewandelt werden.

Demgegenüber kann – bei *Anwesenheit von Erdalkalisulfaten* – Sulfat im Sodaauszug nachgewiesen werden, weil in der konzentrierten Natriumcarbonat-Lösung teilweise Bariumsulfat ($BaSO_4$) in Bariumcarbonat ($BaCO_3$) umgewandelt wird und dabei soviel an Sulfat in Lösung geht, dass sich Sulfat im SA nachweisen lässt. Umgekehrt gehen auch Barium-Ionen in ausreichender Konzentration in Lösung und kön-

nen mit verdünnter Schwefelsäure nachgewiesen werden [siehe auch Monographie „**Bariumsulfat**“ (*Ph.Eur.*) und **MC-Frage Nr. 74**].

$BaSO_4 + CO_3^{2-} \rightarrow BaCO_3\downarrow + SO_4^{2-} \rightarrow$ Sulfat-Nachweis

Barium-Nachweis: $BaCO_3 + H_2SO_4 \rightarrow BaSO_4\downarrow + H_2O + CO_2\uparrow$

Da eine wässrige Soda-Lösung *stark alkalisch* reagiert, können *amphotere Substanzen* als *Oxoanionen* gelöst vorliegen. Es sind dies vor allem die Hydroxide von Al(III), As(III), As(V), Pb(II), Sb(III), Sb(V), Sn(II), Sn(IV) und Zn(II), die lösliche Hydroxo-Komplexe bilden. Beim Neutralisieren des Sodaauszuges fallen einige Hydroxide wieder aus und können abfiltriert werden. Einige Oxoanionen wie *Arsenit* (AsO_3^{3-}) oder *Arsenat* (AsO_4^{3-}) verbleiben in der Lösung. Von den genannten Kationen stören lediglich Zinn(II)- und Zinn(IV)-Ionen einige Nachweise [vgl. **MC-Fragen Nr. 70–73**].

$As^{3+} + 6\,HO^- \rightarrow AsO_3^{3-} + 3\,H_2O$

$$Al^{3+} + 3\,HO^- \rightarrow Al(OH)_3 \underset{+\,H^+}{\overset{+\,HO^-}{\rightleftharpoons}} [Al(OH)_4]^-$$

Thiosalze von Arsen- und Antimonverbindungen gelangen gleichfalls unter Bildung von Thiooxo-Salzen (AsO_2S^{3-}, $AsOS_2^{3-}$) in den Sodaauszug. Beim Ansäuern fallen die charakteristisch gefärbten Arsen- und Antimonsulfide wieder aus; sie müssen abgetrennt werden. Durch Zugabe von Cadmiumacetat ist sicherzustellen, dass kein Sulfid mehr in der Lösung vorhanden ist.

$As_2S_3 + 6\,HO^- \rightleftharpoons AsO_2S^{3-} + AsOS_2^{3-} + 3\,H_2O$
$Cd(CH_3COO)_2 + S^{2-} \rightarrow CdS\downarrow + 2\,CH_3COO^-$

Sind *Permanganat* (MnO_4^-) oder *Chromat* (CrO_4^{2-}) zugegen, so ist der Sodaauszug gefärbt. Beide Ionen stören viele Nachweise und müssen entfernt werden. Zweckmäßigerweise geschieht dies durch Kochen mit *Ethanol* (CH_3CH_2OH), der dabei zu Acetaldehyd ($CH_3CH{=}O$) oxidiert wird [vgl. **MC-Frage Nr. 254**].

$2\,MnO_4^- + 5\,CH_3CH_2OH + 6\,H_3O^+ \rightarrow 2\,Mn^{2+} + 5\,CH_3CH{=}O + 14\,H_2O$
$2\,CrO_4^{2-} + 2\,H_3O^+ \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + 3\,H_2O$
$Cr_2O_7^{2-} + 3\,CH_3CH_2OH + 8\,H_3O^+ \rightarrow 2\,Cr^{3+} + 3\,CH_3CH{=}O + 15\,H_2O$

1.5 Aufschlüsse

Die Identifizierung einer Substanz setzt im Allgemeinen voraus, dass sie in gelöster Form vorliegt. Viele Verbindungen sind aber weder mit Säuren noch durch Komplexbildung in Lösung zu bringen; sie müssen aufgeschlossen werden. *Ziel* eines jeden Aufschlusses ist, die Substanz in eine lösliche Form zu überführen.

Tab. 1.7 Aufschluss schwer löslicher Rückstände

Unlöslicher Rückstand	Aufschlussmittel
Silberhalogenide AgCl (weiß), AgBr (gelblich), AgI (gelb)	Zink/Schwefelsäure Schmelzen mit Soda/Pottasche Lösen in warmem konz. Ammoniak bzw. Auslaugen mit $Na_2S_2O_3$- oder KCN-Lösung
Erdalkalisulfate, Silicate	Schmelzen mit Soda/Pottasche
Hochgeglühte Oxide Al_2O_3 (weiß), TiO_2 (weiß) Fe_2O_3 (rotbraun), MgO (weiß) Cr_2O_3 (grün), $FeCr_2O_4$ (schwarz) SnO_2 (weiß)	Schmelzen mit Kaliumhydrogensulfat (Al_2O_3 auch durch Schmelzen mit Soda/ Pottasche) Schmelzen mit Soda/Kaliumnitrat (Oxidationsschmelze) Schmelzen mit NaOH/Kaliumcyanid Schmelzen mit Soda/Schwefel (Freiberger-Aufschluss)
Komplexe Cyanide, schwer lösliche Fluoride $CrCl_3$ (violett) $PbSO_4$ (weiß)	Abrauchen mit konz. Schwefelsäure Kochen mit Zink/HCl Behandeln mit heißer ammoniakalischer Tartrat-Lösung

In Tab. 1.7 sind einige schwer lösliche Substanzen zusammen mit den betreffenden Aufschlussreagenzien aufgelistet. Die Art des Aufschlusses richtet sich nach der Zusammensetzung des unlöslichen Rückstandes, die man durch entsprechende Vorproben ermitteln kann.

Die einzelnen Aufschlüsse können unabhängig voneinander mit jeweils neuem Rückstand durchgeführt werden. Steht nur wenig Substanz zur Verfügung, ist die Reihenfolge – saurer und basischer Aufschluss/Oxidationsschmelze/Freiberger Aufschluss –, mit dem Rückstand aus dem jeweils vorher durchgeführten Aufschluss günstig.

1.5.1 Aufschluss mit Alkalihydrogensulfaten (Disulfatschmelze)

Durch einen **Pyrosulfat-Aufschluss** (*Disulfatschmelze*) werden Oxide wie Eisen(III)-oxid (Fe_2O_3), Titan(IV)-oxid (TiO_2) oder Aluminium(III)-oxid (Al_2O_3) in lösliche Verbindungen umgewandelt. Al_2O_3 wird allerdings nur unvollständig aufgeschlossen. Auch hochgeglühtes Magnesiumoxid (MgO) muss mehrere Stunden mit $KHSO_4$ behandelt werden.

Beim *sauren Aufschluss* schmilzt man den unlöslichen Rückstand in einem Nickel-, Platin- oder Quarztiegel mit überschüssigem *Kaliumhydrogensulfat* ($KHSO_4$). Das saure Sulfat verliert beim Erhitzen auf 210 °C Wasser unter Bildung von *Kaliumdisulfat* (Kaliumpyrosulfat) [$K_2S_2O_7$], das bei 300 °C schmilzt und sich unter SO_3-Freisetzung in Kaliumsulfat (K_2SO_4) umwandelt. *Schwefeltrioxid* (SO_3) ist das eigentliche Agens der Disulfatschmelze.

$$2\ KHSO_4 \xrightarrow{-H_2O} K_2S_2O_7 \rightarrow K_2SO_4 + SO_3\uparrow$$

Porzellantiegel werden von der Disulfatschmelze angegriffen, wobei teilweise Aluminium herausgelöst wird. Auch Bleitiegel sind für den Aufschluss *nicht* geeignet [vgl. **MC-Fragen Nr. 87, 88**].

Der Schmelzkuchen des Disulfat-Aufschlusses wird in verdünnter H_2SO_4 (oder in Wasser) gelöst und filtriert. Anschließend führt man im Filtrat die üblichen Nachweisreaktionen durch.

Mit der Disulfatschmelze werden schwer lösliche Oxide in wasserlösliche **Sulfate** übergeführt. Aufgrund der *oxidierenden* Eigenschaften der Schmelze wird dabei Fe(II) in Fe(III) umgewandelt, jedoch reicht die Oxidationskraft der Schmelze nicht aus, um Cr(III), Mn(IV) oder Metalle wie Pt(0) zu oxidieren [vgl. **MC-Fragen Nr. 85, 86, 90, 91**].

$$Fe_2O_3 + 6\ KHSO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + 3\ K_2SO_4 + 3\ H_2O$$
$$TiO_2 + 2\ KHSO_4 \rightarrow [TiO]SO_4 + K_2SO_4 + H_2O$$

1.5.2 Soda-Pottasche-Aufschluss

Man kann den *basischen Aufschluss* mit **Natriumcarbonat** (*Soda,* Na_2CO_3, Schmp. 854 °C) oder **Kaliumcarbonat** (*Pottasche,* K_2CO_3, Schmp. 897 °C) durchführen. Ein Gemisch aus Soda und Pottasche mit den Stoffmengenanteilen von 45% : 55% ist jedoch vorteilhafter, weil ein solches *eutektisches Gemisch* einen tieferen Schmelzpunkt (712 °C) besitzt als die reinen Komponenten [vgl. **MC-Frage Nr. 75**].

Mit der Soda-Pottasche-Schmelze werden Erdalkalisulfate, Bleisulfat, hochgeglühte Oxide, Silicate und Silberhalogenide aufgeschlossen, während Zinnstein (SnO_2) beim basischen Aufschluss unverändert bleibt [vgl. **MC-Fragen Nr. 76, 77, 90–92, 94–96, 887**].

Der Aufschluss wird in einem Porzellan- oder Platintiegel durchgeführt. Allerdings ist ein Porzellantiegel zum Aufschluss von Al_2O_3 oder Silicaten *nicht* geeignet, da hierbei stets auch etwas *Aluminiumsilicat* aus dem Tiegelmaterial herausgelöst wird und dadurch die entsprechenden Nachweise verfälscht werden.

Erdalkalisulfate [aber auch *Bleisulfat* ($PbSO_4$)] werden durch die Schmelze in wasserunlösliche Carbonate umgewandelt. Deshalb wird nach dem Erkalten der pulverisierte Schmelzkuchen in wenig Säure, z. B. warmer Essigsäure oder Salzsäure, gelöst; im Filtrat wird dann auf Barium, Strontium und Calcium nach den bekannten Methoden geprüft [vgl. **MC-Fragen Nr. 76–79, 82, 83, 92, 95, 887**].

$$BaSO_4 + Na_2CO_3 \rightleftharpoons BaCO_3 + Na_2SO_4$$

Ein **hochgeglühtes Oxid** wie Al_2O_3 bildet unter den Bedingungen des basischen Aufschlusses *Natriumaluminat* ($NaAlO_2$), das sich in Wasser zu *Tetrahydroxoaluminat* $[Al(OH)_4]^-$ löst. Aus diesen Lösungen fällt *Aluminiumhydroxid* $[Al(OH)_3]$ bei Zugabe von Ammoniumsalzen aus [vgl. **MC-Fragen Nr. 78, 79, 887**].

$$Al_2O_3 + Na_2CO_3 \rightleftharpoons 2\ NaAlO_2 + CO_2\uparrow$$
$$AlO_2^- + 2\ H_2O \rightarrow [Al(OH)_4]^- \xrightarrow{+NH_4^+} Al(OH)_3\downarrow + NH_3\uparrow + H_2O$$

Siliciumdioxid und **Silicate** werden durch den Aufschluss in lösliche Silicate, z. B. Oxoanionen vom Typ (SiO_4^{4-}), übergeführt. Für ein *Calciumaluminiumsilicat* ergeben sich folgende Bruttogleichungen, je nachdem ob man die Bildung eines Orthosilicats (SiO_4^{4-}) oder eines Metasilicats (SiO_3^{2-}) zugrunde legt [vgl. **MC-Fragen Nr. 76, 78, 81, 84, 94, 96, 247, 887**]:

$$CaAl_2Si_2O_8 + 5\ Na_2CO_3 \rightarrow 2\ Na_4SiO_4 + CaCO_3 + 2\ NaAlO_2 + 4\ CO_2\uparrow$$
$$CaAl_2Si_2O_8 + 3\ Na_2CO_3 \rightarrow 2\ Na_2SiO_3 + CaCO_3 + 2\ NaAlO_2 + 2\ CO_2\uparrow$$

Der pulverisierte Schmelzkuchen wird mit warmem Wasser ausgelaugt. Die wässrige Lösung wird anschließend mit konz. HCl eingedampft. Das zunächst gelöste Silicat liegt danach als SiO_2 vor, das in Salzsäure (2 mol·L^{-1}) *nicht* mehr löslich ist. Macht man das salzsaure Filtrat nun ammoniakalisch, so fällt – falls ein *Aluminiumsilicat* aufgeschlossen wurde – $Al(OH)_3$ aus.

Aus **Silberhalogeniden** entsteht beim basischen Aufschluss elementares Silber und das betreffende Halogenid-Ion, das sich dann im Filtrat nachweisen lässt [vgl. **MC-Fragen Nr. 76, 78–80, 90, 91, 887**].

$$2\ AgBr + Na_2CO_3 \rightleftharpoons Ag_2CO_3 + 2\ NaBr$$
$$Ag_2CO_3 \rightarrow 2\ Ag + CO_2\uparrow + 1/2\ O_2\uparrow$$

Günstiger ist es, Silberhalogenide mit Zink in schwefelsaurer Lösung zu reduzieren, wobei neben *metallischem Silber* auch *Wasserstoff* als Reaktionsprodukt auftritt. Nach Abtrennung des abgeschiedenen Silbers kann im Filtrat das betreffende *Halogenid-Ion* nachgewiesen werden. Das abgetrennte Silber wird durch Behandlen mit konzentrierter Salpetersäure als Silbernitrat ($AgNO_3$) wieder gelöst [vgl. **MC-Fragen Nr. 98, 147, 164, 315**].

$$Zn + 2\ H_3O^+ \rightarrow Zn^{2+} + 2\ H_2O + H_2\uparrow$$
$$2\ Ag^+ + Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2\ Ag\downarrow$$
$$3\ Ag + NO_3^- + 4\ H_3O^+ \rightarrow 3\ Ag^+ + NO\uparrow + 6\ H_2O$$

Darüber hinaus können Silberhalogenide auch mit einer konzentrierten Natriumthiosulfat- oder Kaliumcyanid-Lösung unter Bildung der entsprechenden Komplexe aufgeschlossen werden.

$$AgX + 2\ S_2O_3^{2-} \rightarrow [Ag(S_2O_3)_2]^{3-} + X^-$$
$$AgX + 2\ CN^- \rightarrow [Ag(CN)_2]^- + X^-$$

1.5.3 Oxidationsschmelze

Die Oxidationsschmelze wurde bereits bei den *Vorproben* beschrieben (siehe ▸Kap. 1.2.4). Anstelle von Alkalinitraten kann auch *Natriumperoxid* (Na_2O_2) als Oxidationsmittel verwendet werden. Die Schmelze dient zum Aufschluss von **Chrom(III)-oxid** (Cr_2O_3) und **Chromeisenstein** ($FeCr_2O_4$). Da die Oxidationsschmelze aufgrund des Alkalicarbonat-Anteils basisch reagiert, werden auch Substanzen wie Bariumsul-

fat ($BaSO_4$) oder Aluminiumoxid (Al_2O_3) aufgeschlossen. Hierfür sind aber längere Reaktionszeiten erforderlich. Zinn(IV)-oxid [Zinndioxid] (SnO_2) wird von der Oxidationsschmelze nicht angegriffen [vgl. **MC-Fragen Nr. 21–23, 33, 90, 91, 93, 97**].

$$Cr_2O_3 + 3\ Na_2O_2 \rightarrow 2\ Na_2CrO_4 + Na_2O$$

1.5.4 Freiberger-Aufschluss

Der Freiberger-Aufschluss ist für schwer lösliche Oxide von Elementen geeignet, die lösliche Thiosalze bilden. Der Aufschluss wird durch andere Rückstände nicht beeinträchtigt. Zum Aufschluss wird der zu lösende Rückstand mit einem Gemisch von *Soda* (oder Pottasche) und *Schwefel* verschmolzen. Der resultierende Schmelzkuchen wird mit Wasser ausgelaugt. Die Reaktionsgleichung für **Zinnstein** [Zinndioxid, Zinn(IV)-oxid] lautet [vgl. **MC-Fragen Nr. 89, 90, 887**]:

$$2\ SnO_2 + 2\ Na_2CO_3 + 9\ S \rightarrow 2\ Na_2SnS_3 + 3\ SO_2\uparrow + 2\ CO_2\uparrow$$

Nach neueren Befunden liegt das als SnS_3^{2-} formulierte Thioanion in dimerer Form als $Sn_2S_6^{4-}$-Ion vor. Aus diesen Thiostannat-Lösungen fällt beim Ansäuern mit HCl gelbes *Zinn(IV)-sulfid* (SnS_2) aus.

$$SnS_3^{2-} + 2\ H_3O^+ \rightarrow SnS_2\downarrow + H_2S\uparrow + 2\ H_2O$$

1.5.5 Aufschluss von Bleisulfat

Bleisulfat ($PbSO_4$) kann alkalisch mit Soda/Pottasche aufgeschlossen werden. Des Weiteren löst sich $PbSO_4$ in konzentrierter Natronlauge unter Bildung von Hydroxoplumbaten. Aus solchen Lösungen fällt bei Zugabe von Ammoniumsulfid *schwarzes Bleisulfid* (PbS) aus. Auch in konzentrierter Schwefelsäure löst sich Bleisulfat unter Komplexbildung.

$$PbSO_4 + 4\ HO^- \rightarrow [Pb(OH)_4]^{2-} + SO_4^{2-}$$
$$[Pb(OH)_4]^{2-} + S^{2-} + 4\ NH_4^+ \rightarrow PbS\downarrow + 4\ NH_3\uparrow + 4\ H_2O$$
$$PbSO_4 + H_2SO_4 \rightarrow H_2[Pb(SO_4)_2]$$

Ebenso ist Bleisulfat in ammoniakalischer Tartrat- oder Ammoniumacetat-Lösung unter Komplexbildung löslich. Dabei bildet Pb(II) mit Tartrat-Ionen einen ähnlich gebauten Komplex wie Cu(II)-Ionen im „Fehling-Reagenz" [siehe auch ▸ Kap. 3.5.3.11 und **MC-Fragen Nr. 79, 83, 90, 91, 330**].

Die Löslichkeit von $PbSO_4$ in Ammoniumtartrat-Lösung bzw. in konzentrierter Natriumhydroxid-Lösung eignet sich zur Unterscheidung und Abtrennung von **Bariumsulfat** ($BaSO_4$), das in beiden Reagenzlösungen unlöslich ist [vgl. **MC-Fragen Nr. 305–307, 330**].

1.5.6 Kjeldahl-Aufschluss

Beim Kjeldahl-Aufschluss wird *organisch gebundener Stickstoff* in konz. H_2SO_4 unter Zusatz von Katalysatoren in **Ammoniak** (NH_3) [bzw. Ammoniumsulfat $(NH_4)_2SO_4$] umgewandelt. Dem Reaktionsgemisch werden *Alkalisulfate* (Na_2SO_4, K_2SO_4) zur

Erhöhung der Schmelztemperatur sowie *Kupfer*(II)-*sulfat* und *Selen* zur Verkürzung der Aufschlusszeit zugesetzt [siehe auch Ehlers, **Analytik II**, ▸Kap. 6.2.4.7 und **MC-Frage Nr. 91**].

2 Anorganische Bestandteile

2.1 Analyse nichtionischer Stoffe

2.1.1 Kohlenstoff und medizinische Kohle

Medizinische Kohle (*Carbo activatus*) wird aus pflanzlichen Materialien (Holz, Torf, Cellulose) durch geeignete Verkohlungsverfahren gewonnen und besteht zu 80–95% aus Kohlenstoff. *Aktivkohlen* sind hydrophob; deshalb entfalten sie ihre Adsorptionseigenschaften vor allem in Wasser oder in mit Wasser mischbaren Flüssigkeiten. Im Allgemeinen lassen die Arzneibücher neben der Prüfung des Adsorptionsvermögens (gegenüber *Phenazon*) noch folgende Identitätsprüfung durchführen:

- *Zur Rotglut erhitzt, verbrennt die Substanz langsam ohne Flamme.*

Das bei der Verbrennung an der Luft aus Kohlenstoff gebildete *geruchlose* Gasgemisch aus *Kohlenmonoxid* (CO) und *Kohlendioxid* (CO_2) kann aufgrund seines CO_2-Anteils durch Einleiten in eine Calciumhydroxid- [$Ca(OH)_2$] oder Bariumhydroxid-Lösung [$Ba(OH)_2$] nachgewiesen werden. Es entsteht eine *weiße* Trübung von schwer löslichem **Calciumcarbonat** ($CaCO_3$) bzw. **Bariumcarbonat** ($BaCO_3$). Beide Carbonate lösen sich (unter Aufbrausen) in Essigsäure [siehe auch ▸Kap. 2.1.7 und **MC-Frage Nr. 99**].

$$Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3\downarrow + H_2O$$
$$Ba(OH)_2 + CO_2 \rightarrow BaCO_3\downarrow + H_2O$$

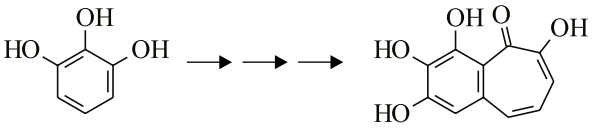
Weitere Nachweisreaktionen für Kohlenstoff werden im ▸Kap. 3.5.1.1 vorgestellt.

2.1.2 Sauerstoff

Sauerstoff (O_2) ist ein farb-, geruch- und geschmackloses Gas mit stark oxidierenden Eigenschaften. Es ist nahezu mit allen anderen Gasen mischbar und bildet mit brennbaren Dämpfen und Gasen explosive Gemische. Sauerstoff ist nur mäßig in Wasser löslich. Sauerstoff unterstützt alle Verbrennungsvorgänge. Als Diradikal ist Sauerstoff *paramagnetisch*. Zu seiner Identifizierung kann folgendes, wenig charakteristisches Verhalten herangezogen werden [vgl. **MC-Frage Nr. 100**]:

- *Ein glühender Holzspan flammt in Gegenwart von Sauerstoff auf.*
- *Das Gas wird beim Schütteln mit einer alkalischen Pyrogallol-Lösung absorbiert. Die Lösung färbt sich dunkelbraun.*

Die aus Pyrogallol entstehenden Oxidationsprodukte wie **Purpurogallin** sind bisher nur zum Teil in ihrer Struktur aufgeklärt worden.



Pyrogallol **Purpurogallin**

Darüber hinaus wird Sauerstoff in alkalischer Lösung von *Dithionit* ($S_2O_4^{2-}$) reduziert unter Bildung von Sulfat (SO_4^{2-}) und Sulfit (SO_3^{2-}).

$$S_2O_4^{2-} + O_2 + 2\,HO^- \rightarrow SO_4^{2-} + SO_3^{2-} + H_2O$$

2.1.3 Schwefel

Elementarer Schwefel ist ein geruchloses, *gelbes* Pulver, das bei äußerlicher Anwendung auf der Haut in bakteriostatisch wirkende Sulfide bzw. Schwefelwasserstoff umgewandelt wird. Unter Normalbedingungen kristallisiert Schwefel in der *orthorhombischen Modifikation*, die aus nichtplanaren, kronenförmigen S_8-Molekülen besteht und die sich bei 94,5 °C in die *monokline* Form umwandelt. Schwefel schmilzt bei 119 °C und ist in Schwefelkohlenstoff löslich. Zur Identifizierung von Schwefel sind folgenede Prüfungen geeignet [vgl. **MC-Fragen Nr. 101–103, 880**]:

- *Schwefel verbrennt an der Luft mit schwach blauer Flamme unter Bildung von Schwefeldioxid (SO_2), das als Anhydrid der Schwefligen Säure angefeuchtetes blaues Lackmuspapier rot färbt.*

  $$S + O_2 \rightarrow SO_2\uparrow + H_2O \rightarrow (H_2SO_3)\ \text{(saure Reaktion)}$$

- *Eine wässrige Brom-Lösung (Br_2) [Bromwasser] oxidiert Schwefel zu Sulfat (SO_4^{2-}), das nach Zusatz von Bariumchlorid-Lösung als schwer lösliches weißes Bariumsulfat ($BaSO_4$) nachgewiesen wird.*

  $$S + 3\,Br_2 + 12\,H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 6\,Br^- + 8\,H_3O^+ \rightarrow BaSO_4\downarrow$$

Weitere Nachweisreaktionen für Schwefel wie die *Lassaigne-Probe* werden im ▸Kap. 3.5.1.4 beschrieben

2.1.4 Stickstoff

Stickstoff (N_2) ist ein farb-, geschmack- und geruchloses Gas, das sich schlecht in Wasser löst. Stickstoff ist weder brennbar wie Wasserstoff, noch unterhält es wie Sauerstoff Verbrennungsvorgänge. Lebewesen ersticken in einer Stickstoffatmosphäre. Deshalb muss beim Verdampfen größerer Mengen an flüssigem Stickstoff beim Betre-

ten eines Raumes der Sauerstoffgehalt der Atemluft überprüft werden (!). Zur Prüfung auf Identität nutzt man folgende Eigenschaften:

- *In einem mit Stickstoff gefüllten Erlenmeyer-Kolben erlischt die Verbrennung eines glühenden Holzspans sofort.*
- *Erhitzt man Stickstoff mit Magnesiumspänen und leitet das Probengas in eine Vorlage mit verdünnter NaOH-Lösung ein, so bildet sich Ammoniak, der angefeuchtetes rotes Lackmuspapier blau färbt.*

Stickstoff reagiert mit metallischem Magnesium zu salzartigem *Magnesiumnitrid* (Mg_3N_2), das in Wasser zu Magnesiumhydroxid und Ammoniak (NH_3) hydrolysiert. Letzteres wird durch seine alkalische Reaktion mit Lackmuspapier nachgewiesen.

$$N_2 + 3\,Mg \rightarrow Mg_3N_2$$
$$Mg_3N_2 + 6\,H_2O \rightarrow 3\,Mg(OH)_2 + 2\,NH_3\uparrow$$

2.1.5 Iod

Iod (I_2) bildet bei Raumtemperatur spröde, *grauviolette* und metallisch glänzende Schuppen und Plättchen. Iod ist flüchtig und sublimiert bei gelindem Erwärmen [Fp = 113,6 °C; Kp = 185,2 °C]. Auf der Haut bildet Iod rotbraune Flecken, die man mit Thiosulfat-Lösung ($S_2O_3^{2-}$) entfernen kann, das zu Tetrathionat ($S_4O_6^{2-}$) oxidiert wird.

$$I_2 + 2\,S_2O_3^{2-} \rightarrow 2\,I^- + S_4O_6^{2-}$$

Zur Identitätsprüfung von Iod werden gemäß Arzneibuch folgende Reaktionen genutzt:

- *Beim Erhitzen der Substanz entweichen violette Dämpfe, die ein blauschwarzes, kristallines Sublimat bilden.*
- *Gesättigte Iod-Lösungen färben sich auf Zusatz von Stärke-Lösung blau. Die Farbe verschwindet beim Erhitzen (auf etwa 70 °C) und tritt beim Abkühlen wieder auf.*

Die intensive Blaufärbung der **Iod-Stärke-Reaktion** beruht auf der Einlagerung des Pentaiodid-Anions (I_5^-) in die Amylose-Helix. Die blaue Farbe wird durch Licht, UV- und Röntgenstrahlung sowie bei Zugabe von Ethanol oder durch Erhitzen geschwächt, weil die Helix-Struktur der Amylose stark vom Lösungsmittel, dem pH-Wert und der Temperatur abhängt (siehe Ehlers, **Analytik II,** ▸Kap. 7.2.3.2).

Lösungen: Iod löst sich nur schwer in Wasser mit *gelblich-brauner* Farbe. Durch Zusatz von Kaliumiodid (KI) unter Bildung von I_3^--Ionen wird die Löslichkeit von Iod in Wasser erheblich gesteigert. In *organischen Lösungsmitteln* löst sich Iod mit unterschiedlichen Farben. I_2-Lösungen in Aceton, Benzen, Diethylether oder Ethanol sind *braun* gefärbt. Die braune Färbung beruht auf Wechselwirkungen der Elektronenhülle des Iods mit Lösungsmittelmolekülen. Lösungen von Iod in Chloroform, Schwefelkohlenstoff oder Tetrachlorkohlenstoff sind *violett* gefärbt und enthalten Iod-Moleküle (siehe auch ▸Kap. 2.2.3.4).

Die Verwendung von elementarem Iod zum Gruppennachweis auf reduzierende Substanzen wird in den ▸Kap. 2.2.1.7 und ▸Kap. 2.2.1.9 vorgestellt. Die Bildung von

Iod aus Iodid, die nach Arzneibuch ein Gruppennachweis für oxidierende Substanzen darstellt, wird im ▸Kap. 2.2.1.6 beschrieben.

2.1.6 Kohlenmonoxid

Kohlenmonoxid (CO) ist ein farb-, geruch- und geschmackloses Gas, das bei der unvollständigen Verbrennung von Kohlenstoff an der Luft (neben CO_2) entsteht. CO löst sich nur wenig in Wasser; die wässrige Lösung reagiert *nicht* sauer. Kohlenmonoxid ist ein Atemgift, weil es an Hämoglobin besser bindet als Sauerstoff und dadurch den Sauerstofftransport in den Zellen blockiert. Zur Prüfung auf Identität wird das IR-Spektrum aufgenommen.

Bestimmung: *Ph. Eur.* lässt auf *„Kohlenmonoxid in Gasen“* mithilfe der nicht-dispersiven IR-Spektroskopie (NDIR-Spektroskopie) gegen eine CO-Referenzsubstanz prüfen (siehe auch Ehlers, **Analytik II**, ▸Kap. 11.8.3).

Darüber hinaus ist auch eine iodometrische Bestimmung möglich. Hierbei oxidiert Iod(V)-oxid (I_2O_5) CO zu CO_2 und wird dabei selbst zu elementarem Iod (I_2) reduziert. Letzteres sublimiert in eine mit einer KI-Lösung gefüllte Vorlage und wird anschließend quantitativ durch Titration mit Natriumthiosulfat-Maßlösung gegen eine Stärke-Lösung als Indikator erfasst.

$$5\,CO + I_2O_5 \rightarrow I_2\uparrow + 5\,CO_2\uparrow$$

$$I_2 + I^- \rightarrow I_3^- \xrightarrow{+2\,S_2O_3^{2-}} 3\,I^- + S_4O_6^{2-}$$

Weitere Methoden: Bei anderen Bestimmungsmethoden verwendet man zum Nachweis von Kohlenmonoxid ein mit *Palladium(II)-chlorid-Lösung* ($PdCl_2$) getränktes Filterpapier. CO reduziert Pd(II) zu elementarem Palladium, das schon in geringer Konzentration eine Dunkelfärbung des Filterpapiers verursacht. Andere reduzierende Gase stören und können CO vortäuschen.

$$CO + PdCl_2 + H_2O \rightarrow CO_2\uparrow + Pd\downarrow + 2\,HCl$$

Kohlenmonoxid kann außerdem durch Absorption in einer ammoniakalischen *Kupfer(I)-chlorid-Lösung* (CuCl) bestimmt werden.

2.1.7 Kohlendioxid

Kohlendioxid (CO_2) ist ein farb- und geruchloses Gas mit schwach saurem Geschmack. CO_2-Dämpfe sind merklich schwerer als Luft. Neben dem IR-Spektrum werden folgende Eigenschaften zur Prüfung auf Identität herangezogen:

- *Ein glühender Holzspan erlischt in einer CO_2-Atmosphäre.*

Dieses Verhalten ist aber wenig spezifisch für Kohlendioxid, weil die meisten anderen Gase gleichfalls eine Verbrennung *nicht* aufrechterhalten.

- *Beim Einleiten von Kohlendioxid in eine Bariumhydroxid-Lösung [$Ba(OH)_2$] entsteht ein weißer Niederschlag von Bariumcarbonat ($BaCO_3$), der sich in verdünnter Essigsäure unter CO_2-Entwicklung (Aufbrausen) wieder löst.*

Darüber hinaus reagiert Kohlendioxid mit *Hydrazin* ($H_2N\text{-}NH_2$) zu Hydrazincarbonsäure (*Carbazidsäure*), was zu einer Änderung des pH-Wertes und des Redoxpotentials führt; dies kann durch den Farbumschlag des Indikators Kristallviolett kenntlich gemacht werden.

$$CO_2 + H_2N\text{-}NH_2 \xrightarrow{\text{Kristallviolett}} H_2N\text{-}NH\text{-}COOH$$

Die **Bestimmung** von *„Kohlendioxid in Gasen"* erfolgt nach Arzneibuch durch nichtdispersive IR-Spektroskopie (NDIR-Spektroskopie).

2.1.8 Distickstoffmonoxid (Lachgas)

Distickstoffmonoxid (N_2O) ist ein farbloses Gas mit schwach süßlichem Geruch, das als Inhalationsnarkotikum („Lachgas") verwendet wird. Das Gas ist schwerer als Luft und löst sich nur mäßig in Wasser. Neben der Aufnahme des IR-Spektrums kann folgendes Verhalten zu unspezifischen Identitätsrüfungen herangezogen werden:

- *Zum Unterschied von Sauerstoff wird N_2O nicht in alkalischer Pyrogallol-Lösung absorbiert, sodass sich keine braune Färbung der Lösung entwickelt.*
- *Durch N_2O wird ein glimmender Holzspan zum Aufflammen gebracht.*

Distickstoffmonoxid zerfällt bei hohen Temperaturen in die Elemente (N_2/O_2) und unterhält damit – ähnlich wie Sauerstoff – Verbrennungsvorgänge.

Die Bestimmung von *„Distickstoffmonoxid in Gasen"* erfolgt mittels nicht-dispersiver IR-Spektroskopie.

2.1.9 Stickstoffmonoxid

Stickstoffmonoxid (NO) ist ein *farbloses*, giftiges Gas mit gefäßerweiternder Wirkung, das zu einer *blauen* Flüssigkeit kondensiert. In Wasser ist NO nur wenig löslich (7 % V/V). Das NO-Molekül besitzt eine ungerade Elektronenzahl und ist daher *paramagnetisch*. Stickstoffmonoxid steht im Gleichgewicht mit dem diamagnetischen Distickstoffdioxid (N_2O_2). Bei tiefen Temperaturen liegt bevorzugt das Dimer vor.

An der Luft oxidiert es sofort zu *braunem* Stickstoffdioxid (NO_2). Durch starke Oxidationsmittel wie Hypochlorige Säure, Chrom(VI)-Verbindungen oder Permanganat wird NO bis zur Stufe der Salpetersäure oxidiert.

$$Cr_2O_7^{2-} + 2\ NO + 6\ H_3O^+ \rightarrow 2\ NO_3^- + 2\ Cr^{3+} + 9\ H_2O$$

An einige Metallsalze wie Kupfer(II)-chlorid oder Eisen(II)-sulfat lagert sich Stickstoffmonoxid reversibel unter Bildung lockerer Additionsverbindungen an (siehe auch ▸Kap. 2.2.3.18, Ziffer 4).

$$FeSO_4 + NO \rightleftharpoons [FeNO]SO_4$$

Zur Bestimmung von „*Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid in Gasen*" nutzt das Arzneibuch ein Chemilumineszenz-Verfahren.

2.1.10 Wasserstoffperoxid

Die wässrige Lösung (3 %, 30 % m/m) von Wasserstoffperoxid (H_2O_2) ist eine klare, farblose Flüssigkeit mit leicht bitterem Geschmack. Um die Zersetzung von H_2O_2 in Wasser und Sauerstoff zu verzögern, werden der Lösung Stabilisatoren wie Schwefelsäure (H_2SO_4), Phosphorsäure (H_3PO_4) oder Natriumdiphosphat ($Na_4P_2O_7$) hinzugefügt. Die Zersetzung von Waserstoffperoxid wird durch Schwermetalle, Alkalien, Staub und viele organische Substanzen beschleunigt.

Je nach Reaktionspartner kann H_2O_2 oxidierend oder reduzierend wirken, wobei es zu Sauerstoff oxidiert bzw. zu Wasser reduziert wird. Konzentrierte H_2O_2-Lösungen wirken *oxidierend* und somit auch desinfizierend. Zur Prüfung auf Identität wird folgendes Substanzverhalten genutzt [vgl. **MC-Frage Nr. 104**]:

- *Wird die H_2O_2-Lösung vorsichtig mit 8,5%iger NaOH-Lösung versetzt, so tritt Zersetzung (Aufbrausen) unter Sauerstoff-Entwicklung ein.*

$$2\ H_2O_2 \rightarrow 2\ H_2O + O_2\uparrow$$

Die Zersetzung von H_2O_2 in alkalischer Lösung ist aber wenig aussagekräftig, da die den Lösungen zugesetzten Stabilisatoren den Ablauf der Reaktion stark beeinträchtigen bzw. verhindern.

- *Wird eine schwefelsaure H_2O_2-Lösung mit einer Kaliumchromat-Lösung versetzt, so färbt sich die Lösung tiefblau.*

Wasserstoffperoxid bildet mit Dichromat ein instabiles *Chromperoxid* [$CrO(O_2)_2$], das sich in Diethylether („*Ether*“) mit *blauer* Farbe löst (siehe auch ▸Kap. 2.2.3.11, Ziffer 4).

$$Cr_2O_7^{2-} + 4\ H_2O_2 + 2\ H_3O^+ \rightarrow 2\ CrO(O_2)_2 + 7\ H_2O$$

- *Versetzt man eine schwefelsaure H_2O_2-Lösung mit Kaliumpermanganat-Lösung, so wird die Prüflosung innerhalb von 2 min und unter starker Gas-Entwicklung farblos bzw. bekommt einen schwach rosa Farbton.*

Gegenüber Substanzen mit positiverem Redoxpotential vermag H_2O_2 ($E^\circ = +0{,}68$ V) reduzierend zu wirken. Beispielsweise wird H_2O_2 von $KMnO_4$ ($E^\circ = +1{,}54$ V) in saurer Lösung quantitativ zu O_2 oxidiert. Diese Reaktion dient neben der iodometrischen Titration auch zur Gehaltsbestimmung von Wasserstoffperoxid. Mangandioxid (MnO_2) wirkt ebenfalls gegenüber H_2O_2 oxidierend.

$$2\ MnO_4^- + 5\ H_2O_2 + 6\ H_3O^+ \rightarrow 2\ Mn^{2+} + 5\ O_2\uparrow + 14\ H_2O$$
$$MnO_2 + H_2O_2 + 2\ H_3O^+ \rightarrow Mn^{2+} + O_2\uparrow + 4\ H_2O$$

- *Wird die salzsaure H_2O_2-Lösung mit Kaliumiodid-Lösung versetzt, so färbt sich die Lösung braun; schwarze Partikel können sich abscheiden.*

Im sauren Milieu oxidiert Wasserstoffperoxid zugefügtes Iodid nur bis zur Stufe des elementaren Iods, was zur Gelb- bis Braunfärbung der Lösung führt. Die Bildung

schwarzer Partikel wird beobachtet, wenn die zur Bildung des löslichen Triiodids (I_3^-) notwendige Menge an Iodid nicht mehr ausreicht. Die Reaktion kann auch zur quantitativen Bestimmung von Wasserstoffperoxid genutzt werden, in dem das ausgeschiedene Iod mit Natriumthiosulfat-Maßlösung gegen eine Stärke-Lösung als Indikator zurücktitriert wird [siehe Ehlers, **Analytik** II, ▸ Kap. 7.2.3.3 und **MC-Fragen Nr. 104, 110**].

$$H_2O_2 + 2\ HI \rightarrow I_2 + 2\ H_2O$$

Darüber hinaus kann H_2O_2 farbloses Titanoxidsulfat, $TiO(SO_4)$, in *orangerotes* Titanperoxidsulfat, $TiO_2(SO_4)$, umwandeln. Diese Reaktion nutzt das Arzneibuch auch zum Nachweis von Titan(IV)-Verbindungen.

$$TiO(SO_4) + H_2O_2 \rightarrow TiO_2(SO_4) + H_2O$$

2.1.11 Ammoniak

Ammoniak (NH_3) ist ein stechend riechendes Gas, das sich aufgrund seines pK_b-Wertes (pK_b = 4,6) unter *alkalischer* Reaktion in Wasser löst. Die *konzentrierte Ammoniak-Lösung* (25–30 % m/m) besitzt bei Raumtemperatur eine *Dichte* von 0,892–0,910. Bei einer reinen Ammoniak-Lösung ist die Dichte ein Reinheits- und Gehaltskriterium. Darüber hinaus werden zur Prüfung auf Identität folgende Eigenschaften von Ammoniak genutzt:

- *Wird über die Substanz ein mit konzentrierter Salzsäure benetzter Glasstab gehalten, so bilden sich weiße Nebel von Ammoniumchlorid (NH_4Cl).*

Bringt man Ammoniak-Lösung in die Nähe *flüchtiger* Säuren, so entstehen durch Salzbildung Nebel. Beim Erhitzen von Ammoniak-Lösung entweicht sämtliches NH_3 aus der Lösung.

- *Ammoniak ergibt mit Quecksilber(II)-chlorid-Lösung einen weißen Niederschlag von schwer löslichem Quecksilberamidochlorid ($HgNH_2Cl$).*

$$HgCl_2 + 2\ NH_3 \rightarrow [HgNH_2]Cl\downarrow + NH_4^+ + Cl^-$$

- *Ammoniak wird aus der zu prüfenden Lösung mit einem Luftstrom in eine mit einer HCl-Lösung gefüllten Vorlage übergetrieben. Dabei schlägt der zugesetzte Methylrot-Indikator von rot nach gelb um. Gibt man anschließend Natriumhexanitrocobaltat(III)-Lösung, $Na_3[Co(NO_2)_6]$, hinzu, so entsteht eine gelbe Fällung von $(NH_4)_2Na[Co(NO_2)_6]$.*

Weitere Nachweise von Ammoniak und Ammonium-Ionen werden im ▸ Kap. 2.3.2.24 beschrieben. Die Fällung von Metallkationen mit Ammoniak als *Hydroxide* bzw. die Bildung zum Teil charakteristisch gefärbter *Amminkomplexe* war Gegenstand des ▸ Kap. 1.2.7. Mit Formaldehyd ($H_2C{=}O$) reagiert Ammoniak unter Bildung von *Hexamethylentetramin* (Methenamin).

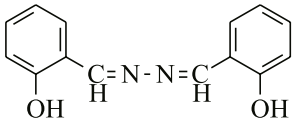
2.1.12 Hydrazin

Reines Hydrazin ($H_2N\text{-}NH_2$) ist eine unter Normaldruck bei Raumtemperatur farblose Flüssigkeit, die schwächer basisch ($pK_b = 6{,}07$) reagiert als Ammoniak. Zu seinem Nachweis nutzt das Arzneibuch vor allem die Bildung von **Azinen** bei der Umsetzung mit aromatischen Aldehyden.

$$Ar\text{-}CH{=}O + H_2N\text{-}NH_2 + O{=}CH\text{-}Ar \rightarrow Ar\text{-}CH{=}N\text{-}N{=}CH\text{-}Ar + 2\ H_2O$$

Azin

Beispielsweise reagiert Hydrazin mit überschüssigem **Salicylaldehyd** zum fluoreszierenden *Salicylaldehydazin*.



Auch die Aldazin-Bildung mit ***p*-Dimethylaminobenzaldehyd** oder **3,4-Dimethoxybenzaldehyd** wird zur Identifizierung bzw. photometrischen Hydrazin-Bestimmung verwendet [vgl. **MC-Frage Nr. 693**].

Das mit **Benzaldehyd** (C_6H_5–CH=O) gebildete *gelbe* Benzaldehydazin lassen einige Arzneibücher mittels HPLC-Analyse quantifizieren.

$$2\ C_6H_5\text{-}CH{=}O + H_2N\text{-}NH_2 \rightarrow C_6H_5\text{-}CH{=}N\text{-}N{=}CH\text{-}C_6H_5 + 2\ H_2O$$

Benzaldehydazin

Hydrazin reduziert Iod zu Iodid und entfärbt daher eine Iod-Stärke-Lösung. Von Iodat wird Hydrazin in stark salzsaurer Lösung zu elementarem Stickstoff oxidiert [vgl. **MC-Frage Nr. 112**].

$$N_2H_4 + IO_3^- + Cl^- + 2\ H_3O^+ \rightarrow N_2\uparrow + ICl + 5\ H_2O$$

Mit Schwefelsäure bildet Hydrazin farbloses **Hydrazinsulfat** [$H_2N\text{-}NH_2 \cdot H_2SO_4$], das in kaltem Wasser wenig löslich, in Ethanol (96 %) praktisch unlöslich ist.

2.2 Analyse von Anionen

Der Nachweis von Anionen kann aus der Ursubstanz, dem Sodaauszug, dem Rückstand des Sodaauszuges oder aus dem salzsäureunlöslichen Rückstand erfolgen. Von großer Bedeutung für den weiteren Gang der Identifizierung von Anionen sind die nachfolgend beschriebenen Vorproben, die bereits wichtige Orientierungshilfen auf die Anwesenheit oder das Fehlen bestimmter Anionengruppen geben können.

Wichtige Gruppenreaktionen sind die Bildung schwer löslicher Niederschläge (*Fällung von Silber-, Calcium- oder Bariumsalzen*) sowie die Prüfung auf Oxidationsmittel (*reduzierbare Substanzen*) bzw. Reduktionsmittel (*oxidierbare Substanzen*) [vgl. **MC-Frage Nr. 105**].

2.2.1 Gruppenreaktionen (Vorproben auf Anionengruppen)

2.2.1.1 Verhalten von Anionen gegenüber Schwefelsäure

Das Verhalten zahlreicher Salze beim Erhitzen mit verdünnter oder konzentrierter Schwefelsäure wurde bereits im ▸Kap. 1.2.8.1 vorgestellt.

2.2.1.2 Ansäuern des Sodaauszuges mit Salzsäure

Beim Ansäuern des Sodaauszuges mit Salzsäure kann ein bleibender Niederschlag von *Silicaten* auftreten. Auch *Sulfide* (aus Thiosalzen) und *Schwefel* (aus Thiosulfaten) können ausfallen. Darüber hinaus können Niederschläge *amphoterer Hydroxide* [$Al(OH)_3$, $Zn(OH)_2$, $Pb(OH)_2$, $Sn(OH)_2$ u. a.] entstehen, die sich jedoch bei stärkerem Ansäuern wieder auflösen (siehe auch ▸Kap. 1.2.8.3).

2.2.1.3 Ansäuern des Sodaauszuges mit Salpetersäure und Zugabe von Silbernitrat-Lösung

Dabei können an schwer löslichen Silbersalzen ausfallen als [vgl. **MC-Fragen Nr. 122–128, 148, 270**]:

- *Weißer Niederschlag:* Chlorid (Cl^-), Bromat (BrO_3^-), Iodat (IO_3^-), Cyanid (CN^-), Thiocyanat (SCN^-), Hexacyanoferrat(II) ($[Fe(CN)_6]^{4-}$)
- *Schwach gelblicher Niederschlag:* Bromid (Br^-)
- *Gelblicher Niederschlag:* Iodid (I^-)
- *Orangeroter Niederschlag:* Hexacyanoferrat(III) ($[Fe(CN)_6]^{3-}$)

Hat man nicht stark genug oder nur mit Essigsäure angesäuert, so können auch Niederschläge auftreten von *schwarzem* Silbersulfid (Ag_2S) (aus S^{2-} oder $S_2O_3^{2-}$), *rotem* Silberchromat (Ag_2CrO_4) oder *weißem* Silbersulfit (Ag_2SO_3). Diese Niederschläge sind jedoch in konzentrierter Salpetersäure löslich; auch Silbercyanid (AgCN) löst sich darin auf.

Die *Silbersalz-Fällung* wird abgetrennt und mit Ammoniak-Lösung behandelt. Als komplexe Diamminsilber-Salze ($[Ag(NH_3)_2]X$) lösen sich: Silberchlorid (AgCl), Silberbromid (AgBr), Silberbromat ($AgBrO_3$), Silberiodat ($AgIO_3$), Silbercyanid (AgCN), Silberthiocyanat (AgSCN), Silbersulfit (Ag_2SO_3), Silberchromat (Ag_2CrO_4) und Silberhexacyanoferrat(III) ($Ag_3[Fe(CN)_6]$).

Bei der nachfolgenden Behandlung des verbleibenden Rückstands mit einer Kaliumcyanid-Lösung lösen sich als komplexe Dicyanosilber-Salze ($K[Ag(CN)_2]$) Silberiodid (AgI) und Silberhexacyanoferrat(II) ($Ag_4[Fe(CN)_6]$), während Silbersulfid (Ag_2S) darin unlöslich ist. AgCl, $AgBrO_3$ und $AgIO_3$ lösen sich auch in kalter, gesättigter Ammoniumcarbonat-Lösung.

$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl\downarrow + 2\,NH_3 \rightarrow [Ag(NH_3)_2]Cl$$

$$Ag^+ + I^- \rightarrow AgI\downarrow + 2\,KCN \rightarrow K[Ag(CN)_2] + KI$$

Demgegenüber sind Silberfluorid (AgF) und Silberchlorat ($AgClO_3$) in Wasser lösliche Salze.

2.2.1.4 Ansäuern des Sodaauszuges mit Essigsäure und Zugabe von Calciumchlorid-Lösung

Ein weißer Niederschlag eines *schwer löslichen Calciumsalzes* fällt aus bei Anwesenheit von: Sulfit (SO_3^{2-}) (in der Wärme), Phosphat (PO_4^{3-}), Tetraborat ($B_4O_7^{2-}$), Oxalat ($C_2O_4^{2-}$), Tartrat ($C_4H_4O_6^{2-}$), Fluorid (F^-), Hexacyanoferrat(II) ($[Fe(CN)_6]^{4-}$) sowie Sulfat (SO_4^{2-}), sofern Sulfat in höherer Konzentration vorliegt.

$$3\ Ca^{2+} + 2\ PO_4^{3-} \rightarrow Ca_3(PO_4)_2\downarrow$$

In schwach *alkalischer* Lösung kann auch Calciumcarbonat ($CaCO_3$) als schwer lösliches Calciumsalz ausfallen, das jedoch in verdünnter Essigsäure unter CO_2-Entwicklung löslich ist [vgl. **MC-Fragen Nr. 134, 270**].

2.2.1.5 Ansäuern des Sodaauszuges mit verdünnter Salzsäure und Zugabe von Bariumchlorid-Lösung

In verdünnter Salzsäure (2 mol·L^{-1}) fällt ein weißer Niederschlag eines *schwer löslichen Bariumsalzes* aus bei Anwesenheit von: Sulfat (SO_4^{2-}), Hexafluorosilicat (SiF_6^{2-}) und eventuell Fluorid (F^-). Von diesen Salzen ist Bariumfluorid (BaF_2) leicht löslich in konz. HCl, während Bariumhexafluorosilicat ($Ba[SiF_6]$) und Bariumsulfat ($BaSO_4$) darin schwer löslich sind.

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4\downarrow$$

Arbeitet man bei der Bariumsalz-Fällung in neutraler bis essigsaurer, Acetat-gepufferter Lösung, so fallen zusätzlich noch als schwer lösliche Salze aus: Bariumphosphat ($Ba_3(PO_4)_2$], Bariumcarbonat ($BaCO_3$), Bariumoxalat (BaC_2O_4), Bariumchromat ($BaCrO_4$) und Bariumsulfit ($BaSO_3$). Diese Bariumsalze sind jedoch in verdünnter (2 M) Salzsäure löslich [vgl. **MC-Fragen Nr. 129–133, 865**].

2.2.1.6 Prüfung auf Oxidationsmittel durch Zugabe von Kaliumiodid/Stärke-Lösung

Eine *Blaufärbung* durch die *Iod-Stärke-Reaktion* infolge Oxidation des zugesetzten Iodids zu elementarem **Iod** kann hervorgerufen werden durch: Hexacyanoferrat(III) ($[Fe(CN)_6]^{3-}$), Chromat (CrO_4^{2-}), Dichromat ($Cr_2O_7^{2-}$), Arsenat (AsO_4^{3-}) (schwach), Peroxodisulfat ($S_2O_8^{2-}$), Nitrit (NO_2^-), Chlorat (ClO_3^-), Bromat (BrO_3^-), Iodat (IO_3^-), Permanganat (MnO_4^-) und Wasserstoffperoxid (H_2O_2) [vgl. **MC-Fragen Nr. 104, 117–121**].

In stark saurer Lösung wird Iodid auch von Nitrat (NO_3^-), Cu(II) und Fe(III) zu Iod oxidiert. Die bei längerem Stehenlassen auftretende Blaufärbung wird jedoch durch die oxidierende Wirkung von Luftsauerstoff verursacht. Die diesen Redoxprozessen zu Grunde liegenden Reaktionsgleichungen lauten:

$$2\ [Fe(CN)_6]^{3-} + 2\ I^- \rightarrow 2\ [Fe(CN)_6]^{4-} + I_2$$

$$2\ CrO_4^{2-} + 6\ I^- + 16\ H_3O^+ \rightarrow 2\ Cr^{3+} + 3\ I_2 + 24\ H_2O$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 6\ I^- + 14\ H_3O^+ \rightarrow 2\ Cr^{3+} + 3\ I_2 + 21\ H_2O$$

$$AsO_4^{3-} + 2\ I^- + 2\ H_3O^+ \rightarrow AsO_3^{3-} + I_2 + 3\ H_2O$$

$$S_2O_8^{2-} + 2\ I^- \rightarrow 2\ SO_4^{2-} + I_2$$

$2\ NO_2^- + 2\ I^- + 4\ H_3O^+ \rightarrow 2\ NO\uparrow + I_2 + 6\ H_2O$
$ClO_3^- + 6\ I^- + 6\ H_3O^+ \rightarrow Cl^- + 3\ I_2 + 9\ H_2O$
$BrO_3^- + 6\ I^- + 6\ H_3O^+ \rightarrow Br^- + 3\ I_2 + 9\ H_2O$
$IO_3^- + 5\ I^- + 6\ H_3O^+ \rightarrow 3\ I_2 + 9\ H_2O$
$2\ MnO_4^- + 10\ I^- + 16\ H_3O^+ \rightarrow 2\ Mn^{2+} + 5\ I_2 + 24\ H_2O$
$H_2O_2 + 2\ I^- + 2\ H_3O^+ \rightarrow I_2 + 4\ H_2O$
$2\ NO_3^- + 6\ I^- + 8\ H_3O^+ \rightarrow 2\ NO\uparrow + 3\ I_2 + 12\ H_2O$
$2\ Cu^{2+} + 4\ I^- \rightarrow 2\ CuI\downarrow + I_2$
$2\ Fe^{3+} + 2\ I^- \rightarrow 2\ Fe^{2+} + I_2$

2.2.1.7 Prüfung auf Reduktionsmittel durch Entfärben von Iod-Lösung

Säuert man eine Probe des Sodaauszuges mit Salzsäure an und gibt Iod oder eine Iod/Stärke-Lösung hinzu, so tritt *Entfärbung* ein bei Anwesenheit von: Sulfid (S^{2-}), Sulfit (SO_3^{2-}), Thiosulfat ($S_2O_3^{2-}$), Arsenit (AsO_3^{3-}), Hydrazin ($H_2N\text{-}NH_2$) und Hydroxylamin ($H_2N\text{-}OH$).

Außerdem findet eine schwache Reaktion statt in Gegenwart von: Cyanid (CN^-), Thiocyanat (SCN^-) und Hexacyanoferrat(II) ($[Fe(CN)_6]^{4-}$).

Aufgrund seines niedrigeren Redoxpotentials vermag Iod jedoch Bromid *nicht* zu Brom zu oxidieren [vgl. **MC-Fragen Nr. 57, 112–116**].

2.2.1.8 Prüfung auf Reduktionsmittel durch Entfärben von Permanganat-Lösung

Versetzt man die schwefelsaure Probe des Sodaauszuges mit *Kaliumpermanganat* ($KMnO_4$), so entfärbt sich die Lösung bei Anwesenheit von: Bromid (Br^-), Iodid (I^-), Hexacyanoferrat(II) ($[Fe(CN)_6]^{4-}$), Thiocyanat (SCN^-), Sulfid (S^{2-}), Sulfit (SO_3^{2-}), Thiosulfat ($S_2O_3^{2-}$), Oxalat ($C_2O_4^{2-}$), Tartrat ($C_4H_4O_6^{2-}$), Nitrit (NO_2^-), Peroxodisulfat ($S_2O_8^{2-}$) (in der Wärme), Arsenit (AsO_3^{3-}) und Wasserstoffperoxid (H_2O_2). Letzteres entsteht auch durch Hydrolyse von Peroxodisulfaten [vgl. **MC-Fragen Nr. 61, 104, 106–111, 223, 225, 258, 270**].

Außerdem tritt Entfärbung ein bei Anwesenheit von Ameisensäure (HCOOH), Stickstoffoxiden und Phosphoriger Säure (H_3PO_3). Die diesen Redoxprozessen zu Grunde liegenden Reaktionsgleichungen lauten:

$(H_2S_2O_8 + 2\ H_2O \rightarrow 2\ H_2SO_4 + H_2O_2)$
$2\ MnO_4^- + 5\ H_2O_2 + 6\ H_3O^+ \rightarrow 2\ Mn^{2+} + 5\ O_2\uparrow + 14\ H_2O$
$2\ MnO_4^- + 5\ C_2O_4^{2-} + 16\ H_3O^+ \rightarrow 2\ Mn^{2+} + 10\ CO_2\uparrow + 24\ H_2O$
$2\ MnO_4^- + 5\ HSO_3^- + H_3O^+ \rightarrow 2\ Mn^{2+} + 5\ SO_4^{2-} + 4\ H_2O$
$8\ MnO_4^- + 5\ H_2S + 14\ H_3O^+ \rightarrow 8\ Mn^{2+} + 5\ SO_4^{2-} + 26\ H_2O$
$2\ MnO_4^- + 10\ I^- + 16\ H_3O^+ \rightarrow 2\ Mn^{2+} + 5\ I_2 + 24\ H_2O$
$2\ MnO_4^- + 10\ Br^- + 16\ H_3O^+ \rightarrow 2\ Mn^{2+} + 5\ Br_2 + 24\ H_2O$
$MnO_4^- + 5\ Fe^{2+} + 8\ H_3O^+ \rightarrow Mn^{2+} + 5\ Fe^{3+} + 12\ H_2O$
$2\ MnO_4^- + 5\ NO_2^- + 6\ H_3O^+ \rightarrow 2\ Mn^{2+} + 5\ NO_3^- + 9\ H_2O$

2.2.1.9 Iod-Azid-Reaktion

Hierbei nutzt man die Eigenschaft von Aziden (MeN_3) mit Iod *nur* in Gegenwart von **Sulfhydryl-Verbindungen** (R-SH) zu reagieren. Solche Verbindungen enthalten Schwefel in der Oxidationsstufe -2. Die Reaktion ist sehr empfindlich und dient zum Nachweis von *Sulfiden* (S^{2-}), *Thiosulfaten* ($S_2O_3^{2-}$) und *Thiocyanaten* (SCN^-). Auch potentielle Sulfhydryl-Verbindungen wie Penicilline reagieren positiv [vgl. **MC-Fragen Nr. 135–137, 181, 189, 206, 208, 210, 211, 222**].

$$2\,HN_3 + I_2 \xrightarrow{(+\ R-SH)} 3\,N_2\uparrow + 2\,HI$$

Aus den unten angeführten Valenzstrukturen einiger schwefelhaltiger Ionen geht hervor, dass z. B. *Sulfit* (SO_3^{2-}) und *Sulfat* (SO_4^{2-}) die Iod-Azid-Reaktion **nicht** katalysieren können.

(+)	$\lvert\bar{S}\rvert^{2-}$ $\quad \bar{N}\equiv C\text{-}\bar{S}\rvert^-$ $\quad {}^-\lvert\bar{S}\text{-}\overset{\lvert O\rvert}{\overset{\|}{S}}\text{-}\bar{O}\rvert^-$	(–)	${}^-\lvert\bar{O}\text{-}\overset{\lvert O\rvert}{\overset{\|}{S}}\text{-}\bar{O}\rvert^-$ $\quad {}^-\lvert\bar{O}\text{-}\overset{\lvert O\rvert}{\overset{\|}{S}}\text{-}\bar{O}\rvert^-$

2.2.2 Anionentrennungsgänge

Während die Kationentrennungsgänge (siehe ▸ Kap. 2.3.1) bis auf wenige Sonderfälle stets eine weitgehend quantitative Fällung der Ionen der jeweiligen Analysengruppe sicherstellen, ist dies für die Anionentrennungsgänge nicht restlos der Fall.

Die Ursachen hierfür liegen in den größeren *Löslichkeitsprodukten* einzelner Niederschläge und in der geringeren Spezifität der Fällungsreagenzien. Auch sind die Fällungsbedingungen häufig schwieriger zu kontrollieren als für die Kationentrennungsgänge.

Der nachfolgend beschriebene Anionentrennungsgang ist in fünf verschiedene Gruppen unterteilt, in denen durch ein Gruppenreagenz eine Reihe von Anionen gemeinsam gefällt werden. Das Filtrat enthält jeweils die Anionen der folgenden Gruppen. Nach Abtrennung der einzelnen Gruppenniederschläge erfolgt dann die Identifizierung der zu diesen Gruppen gehörenden Anionen. Folgende Gruppen in der Reihenfolge ihrer Fällung sind zu unterscheiden:

(1) **Calciumnitrat-Gruppe:** Sie enthält alle Anionen, die in schwach alkalischer Lösung *schwer lösliche Calciumsalze* bilden: Fluorid (F^-), Carbonat (CO_3^{2-}), Silicat (SiO_4^{4-}), Tetraborat ($B_4O_7^{2-}$), Arsenit (AsO_3^{3-}), Arsenat (AsO_4^{3-}), Sulfit (SO_3^{2-}), Phosphat (PO_4^{3-}), Oxalat ($C_2O_4^{2-}$), Tartrat ($C_4H_4O_6^{2-}$) und Hexafluorosilicat (SiF_6^{2-}) sowie Sulfat (SO_4^{2-}).

(2) **Bariumnitrat-Gruppe:** Sie umfasst alle Anionen, die in schwach alkalischer Lösung *schwer lösliche Bariumsalze* bilden. Hierzu zählen: Chromat (CrO_4^{2-}), Sulfat (SO_4^{2-}), Hexafluorosilicat (SiF_6^{2-}), Iodat (IO_3^-) und teilweise Borat (BO_3^{3-}).

In diese Gruppe gehört auch das Peroxodisulfat ($S_2O_8^{2-}$), das zwar kein schwer lösliches Bariumsalz bildet, jedoch in der Siedehitze in Sulfat und H_2O_2 zerfällt, sodass Bariumsulfat ($BaSO_4$) ausfallen kann.

(3) **Zinknitrat-Gruppe:** In dieser Gruppe werden in schwach alkalischer Lösung alle verbleibenden Anionen gefällt, die *schwer lösliche Zinksalze* bilden, wie z. B. Sulfid (S^{2-}), Cyanid (CN^-), Hexacyanoferrat(II) ($[Fe(CN)_6]^{4-}$) und Hexacyanoferrat(III) ($[Fe(CN)_6]^{3-}$).
(4) **Silbernitrat-Gruppe:** Nach Ansäuern mit Salpetersäure bilden sich *schwer lösliche Silbersalze* durch: Chlorid (Cl^-), Bromid (Br^-), Iodid (I^-), Thiocyanat (SCN^-), Thiosulfat ($S_2O_3^{2-}$), Iodat (IO_3^-) sowie dem Hauptteil an Bromat (BrO_3^-)
(5) **Lösliche Gruppe:** Sie enthält Chlorat (ClO_3^-), Perchlorat (ClO_4^-), Nitrit (NO_2^-), Nitrat (NO_3^-) und Acetat (CH_3COO^-), die mit keinem der genannten Fällungsreagenzien schwer lösliche Niederschläge bilden. In der löslichen Gruppe finden sich stets auch mehr oder weniger große Anteile verschleppter Anionen aus den vorherigen Gruppen, insbesondere Bromat.

2.2.3 Nachweis pharmazeutisch relevanter Anionen

In den nachfolgenden Abschnitten werden die wichtigsten Eigenschaften und Nachweisreaktionen anorganischer Anionen vorgestellt. Die Nachweise organischer Anionen wie Acetat, Oxalat, Lactat oder Tartrat werden erst im ▸Kap. 3.6.3.17 beschrieben. In den nachfolgenden Text sind auch die Identitäts- und Grenzprüfungen des Arzneibuchs eingearbeitet. Wird hierbei nur „Arzneibuch" genannt, so bezieht sich dies auf die jeweils gültige Fassung des *Europäischen Arzneibuchs (Ph. Eur.)*. Davon abweichende Prüfungen des *Deutschen Arzneibuchs* (DAB) sind entsprechend gekennzeichnet.

2.2.3.1 Fluorid (F^-)

Bezüglich ihrer Löslichkeit in Wasser unterscheiden sich Fluoride deutlich von den übrigen Halogeniden. Beispielsweise sind *Lithiumfluorid* (LiF), *Aluminiumfluorid* (AlF_3) und die *Fluoride der Erdalkalielemente* schwer löslich in Wasser, während die entsprechenden anderen Halogenide lösliche Salze bilden. Im Gegensatz zu den übrigen Silberhalogeniden und Silberpseudohalogeniden ist *Silberfluorid* (AgF) ein in Wasser leicht lösliches Salz.

Der aus den Salzen in wässriger Lösung mit Mineralsäuren freigesetzte *Fluorwasserstoff* (HF) ist eine flüchtige, mittelstarke Säure ($pK_s = 3{,}14$), die intermolekulare Wasserstoffbrücken ausbildet [zur „Stärke von Säuren und Basen" siehe Ehlers, **Chemie I**, ▸Kap. 1.11.3.1].

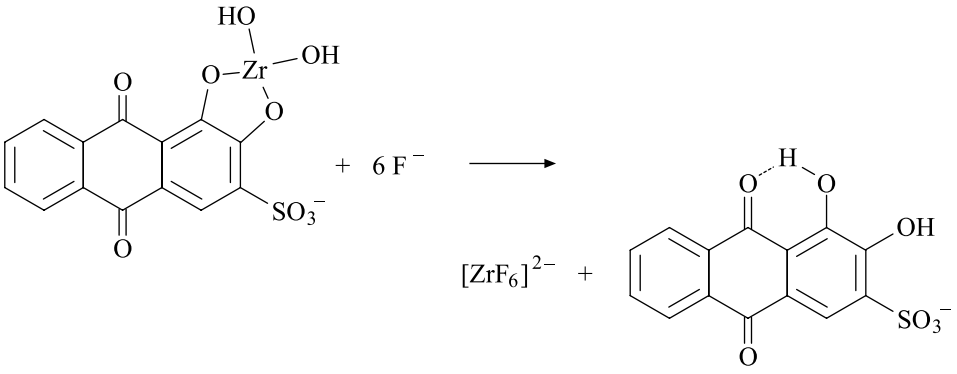
In verdünnter Lösung liegt Fluorwasserstoff überwiegend als HF-Molekül vor, während sich in konzentrierten Lösungen durch starke H-Brücken *Doppelmoleküle* (H_2F_2) bilden. Die wässrige Lösung des Fluorwasserstoffs heißt *Flusssäure*; solche Lösungen ätzen Glas.

Als Nachweisreaktionen auf Fluorid-Ionen eignen sich [vgl. **MC-Fragen Nr. 130, 131, 138–142, 854**]:
(1) Nachweis durch Komplexbildung: Mit höherwertigen Kationen (Al^{3+}, Fe^{3+} u. a.) bildet Fluorid relativ stabile, farblose Komplexe ($[AlF_6]^{3-}$, $[FeF_6]^{3-}$). Deshalb verhindern Fluorid-Ionen durch Komplexbildung den Nachweis von vierwertigem Titan mit H_2O_2 oder sie führen zur Entfärbung einer *roten* Eisen(III)-thiocyanat-Lösung.

$$Ti^{4+} + 6\,F^- \rightarrow [TiF_6]^{2-} \xrightarrow{+\ H_2O_2} \text{keine Reaktion}$$

$$Fe(SCN)_3 + 6\,F^- \rightarrow 3\,SCN^- + [FeF_6]^{3-}$$

Durch Bildung des komplexen $[ZrF_6]^{2-}$-Ions entfärben Fluorid-Ionen in salzsaurer Lösung auch den *violettroten* Zirconium-Alizarin-Farblack unter Freisetzung von *gelbem* Alizarin S *(Ph. Eur.)* [vgl. **MC-Frage Nr. 854**].



Alizarin S

(2) Fällung von Erdalkalifluoriden: Mit Ca^{2+}- und Ba^{2+}-Ionen bilden sich in verdünnten Mineralsäuren gelatinöse, *weiße* Niederschläge von *Calciumfluorid* (CaF_2) bzw. *Bariumfluorid* (BaF_2). In Anwesenheit von Ammonium-Ionen kann die Fällung ausbleiben. CaF_2 in *frisch gefällter* Form wird von $FeCl_3$-Lösung gelöst, wobei das farblose stabile Hexafluoroferrat(III)-Anion, $[FeF_6]^{3-}$, entsteht. Kristallines Calciumfluorid löst sich dagegen *nicht* in $FeCl_3$-Lösung *(Ph. Eur.)* [vgl. **MC-Fragen Nr. 130, 131, 134, 139–141, 709, 710, 881**].

$$Ca^{2+} + 2\,F^- \rightarrow CaF_2\downarrow$$

(3) Ätzprobe (siehe auch ▸Kap. 1.2.8.1): Hierbei wird aus Fluoriden durch konz. H_2SO_4 *Fluorwasserstoff* (H_2F_2) freigesetzt, der Glas ätzt. Bei Anwesenheit von überschüssiger Kieselsäure oder Borsäure (bzw. Silicaten und Boraten) wird *Siliciumtetrafluorid* (SiF_4) oder *Bortrifluorid* (BF_3) gebildet; beide Gase ätzen Glas **nicht** und stören somit den Fluorid-Nachweis [vgl. **MC-Fragen Nr. 138, 143**].

$$CaF_2 + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + H_2F_2\uparrow$$
$$2\,H_2F_2 + SiO_2 \rightarrow SiF_4\uparrow + 2\,H_2O$$
$$3\,HF + B(OH)_3 \rightarrow BF_3\uparrow + 3\,H_2O$$

(4) Kriechprobe (siehe auch ▸Kap. 1.2.8.1): Der Nachweis versagt wie die Ätzprobe in Gegenwart von überschüssiger Kieselsäure oder Borsäure.
(5) Wassertropfenprobe (siehe auch ▸Kap. 1.2.8.1): Auch dieser Nachweis wird durch viel Borsäure oder Borate gestört.
(6) Grenzprüfung auf Fluorid: ○ Abb. 2.1 zeigt die nach *Arzneibuch* benutzte Apparatur zur Grenzprüfung auf Fluorid [vgl. **MC-Fragen Nr. 144–146, 499**].

Durchführung: In das innere Rohr dieser Apparatur werden die in der jeweiligen Arzneibuch-Monographie vorgeschriebene Substanzmenge, 0,1 g säuregewaschener

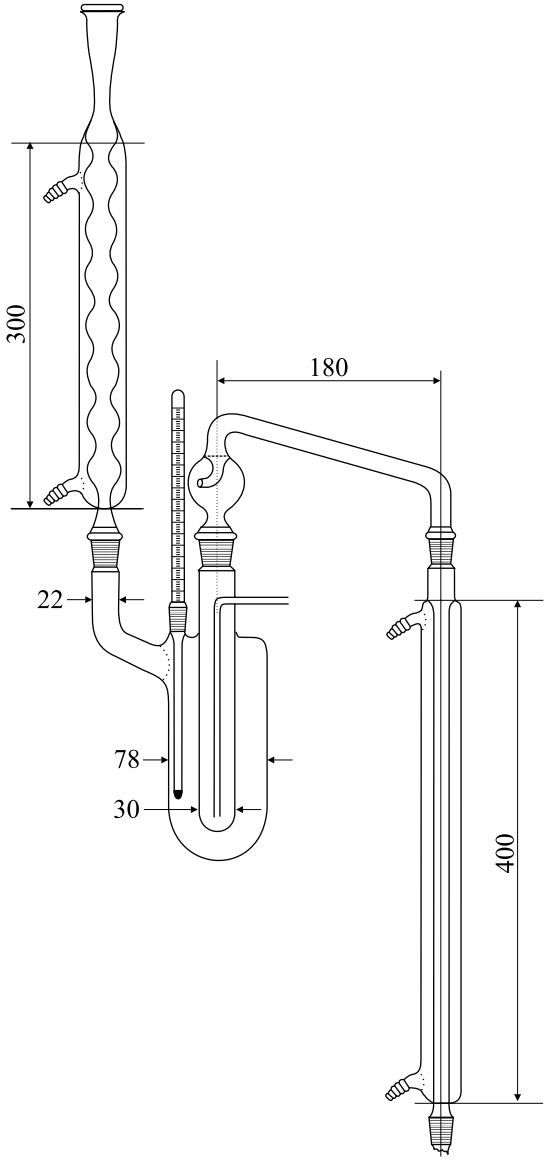


Abb. 2.1 Apparatur zur Grenzprüfung auf Fluorid (Längenangaben in mm)

Sand und 20 ml konz. H_2SO_4 (96 %)/Wasser (1:1) eingefüllt. Das Mantelgefäß, das Tetrachlorethan (Kp = 146 °C) enthält, wird zum Sieden erhitzt. Das entstehende Destillat wird über einen absteigenden Kühler kondensiert und in einem Messkolben gesammelt, in dem sich 0,3 mL einer NaOH-Lösung (0,1 mol·L^{-1}) sowie 0,1 mL Phenolphthalein-Lösung befinden. Anschließend wird mit Wasser ad 100 mL verdünnt (Untersuchungslösung). Die Referenzlösung wird in gleicher Weise durch Destilla-

tion von 5 mL einer Fluorid-Lösung mit 10 ppm Fluorid hergestellt. In zwei Messzylindern werden dann je 20 mL beider Lösungen mit 5 mL *Aminomethylalizarindiessigsäure-Reagenz* versetzt. Nach 20 Minuten darf die *Blaufärbung* der ursprünglich roten Untersuchungslösung nicht stärker sein als die der Vergleichslösung.

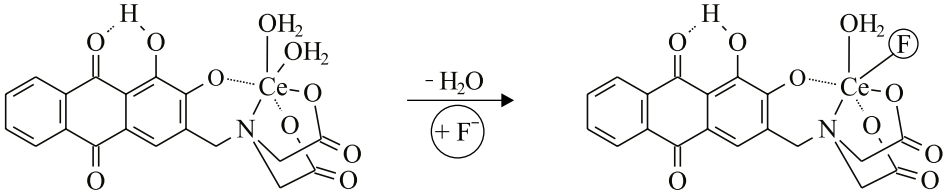
Bestimmung: Durch Sand (SiO_2) und Schwefelsäure (oder Perchlorsäure) wird Fluorid in *Hexafluorokieselsäure* (H_2SiF_6) übergeführt, die mit Wasserdampf als Gemisch von HF und SiF_4 in eine Vorlage destilliert wird. Hier erfolgt die Rückhydrolyse von Siliciumtetrafluorid zu Siliciumdioxid (SiO_2) und Fluorid.

$$SiO_2 + 3\,H_2F_2 \xrightarrow{-2\,H_2O} H_2[SiF_6] \rightarrow SiF_4\uparrow + H_2F_2\uparrow$$

$$3\,SiF_4 + 4\,HO^- \rightarrow SiO_2 + 2\,[SiF_6]^{2-} + 2\,H_2O$$

$$H_2F_2 + 2\,NaOH \rightarrow 2\,Na^+ + 2\,F^- + 2\,H_2O$$

Die Bestimmung des Fluorids im Destillat erfolgt kolorimetrisch durch Umsetzung des *weinroten* Cer(III)-Alizarin-Komplexes mit Fluorid-Ionen. Im pH-Bereich von 3,8–5,5 bildet sich durch Ligandensubstitution ein *blaugefärbter* Fluorid-Komplex, dessen Absorptionsmaximum bei 620 nm liegt. Bei einem Überschuss an Fluorid-Ionen entsteht Cer(III)-fluorid (CeF_3) oder das komplexe Anion $[CeF_6]^{3-}$, sodass die Prüflösung die *orange* Eigenfarbe der freien Aminomethylalizarindiessigsäure annimmt.



rot blau

Zur Fluorid-Bestimmung nach der **Schöniger-Methode** mit *Thoriumnitrat-Lösung* siehe ▸Kap. 3.4.1.7.

2.2.3.2 Chlorid (Cl^-)

Fast alle Chloride sind in Wasser leicht löslich. Ausnahmen bilden die schwer löslichen Salze *Silberchlorid* (AgCl), *Kupfer(I)-chlorid* (CuCl), *Quecksilber(I)-chlorid* (Hg_2Cl_2) sowie das in *kaltem* Wasser schwer lösliche *Bleichlorid* ($PbCl_2$).

Der den Chloriden zu Grunde liegende *Chlorwasserstoff* (HCl) ist ein farbloses Gas, dessen wässrige Lösung *Salzsäure* genannt wird. Salzsäure ist eine sehr starke Säure ($pK_s = -6{,}2$).

Zum qualitativen Nachweis von Chlorid-Ionen sind folgende Reaktionen geeignet [vgl. **MC-Fragen Nr. 65, 123, 125, 126, 128, 147–155, 170, 270, 315, 822**].

(1) Fällung als Silberchlorid: Beim Versetzen einer Cl^--Ionen-haltigen Lösung mit $AgNO_3$ fällt *weißes*, käsiges AgCl aus, das sich auf Zusatz von Ammoniak unter Bildung des komplexen Diamminsilberchlorids wieder auflöst und durch Ansäuern, z. B. mit verdünnter HNO_3 (2 mol·L^{-1}), erneut ausgefällt werden kann *(Ph. Eur.)*.

$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl\downarrow \underset{(+ H_3O^+)}{\overset{(+ NH_3)}{\rightleftharpoons}} [Ag(NH_3)_2]^+Cl^-$$

Silberchlorid ist auch in einer Alkalicyanid-Lösung sowie in einer konzentrierten Natriumthiosulfat-Lösung ($Na_2S_2O_3$) unter Komplexbildung löslich. In konz. HCl löst sich AgCl zu $[AgCl_2]^-$.

$$[Ag(CN)_2]^- \xleftarrow[- Cl^-]{+ 2\ CN^-} AgCl \xrightarrow[- Cl^-]{+ 2\ S_2O_3^{2-}} [Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$$

Zur weiteren Charakterisierung des AgCl-Niederschlags können folgende Reaktionen herangezogen werden [vgl. **MC-Fragen Nr. 147, 315**]:

- Auch durch Kochen von AgCl mit Natriumcarbonat-Lösung (siehe Sodaauszug) unter Bildung von schwer löslichem, *weißem Silbercarbonat* (Ag_2CO_3) oder durch Kochen mit Alkalihydroxid-Lösung unter Bildung von *braunem Silberoxid* (Ag_2O) kann Chlorid in Lösung gebracht und darin nachgewiesen werden.
- Beim Erhitzen mit gelbem Ammoniumpolysulfid, $(NH_4)_2S_x$, fällt *schwarzes* Silbersulfid (Ag_2S) aus.

  $2\ AgCl + S^{2-} \rightarrow Ag_2S\downarrow + 2\ Cl^-$

- Durch Umsetzung mit Zink/H_2SO_4 bzw. mit Formaldehyd (H_2CO) in alkalischer Lösung entsteht elementares Silber. Die Reduktion von Silber-Ionen mit Aldehyden dient auch zu deren Nachweis (**Tollens-Probe**, siehe ▸ Kap. 2.3.2.1 und 3.6.3.11).

  $2\ AgCl + Zn \rightarrow 2\ Ag\downarrow + Zn^{2+} + 2\ Cl^-$
  $2\ AgCl + H_2CO + 3\ NaOH \rightarrow 2\ Ag\downarrow + 2\ NaCl + HCOONa + 2\ H_2O$

Die AgCl-Fällung wird gestört durch Ionen wie: Br^-, I^-, SCN^-, CN^- oder $[Fe(CN)_6]^{4-}$, die gleichfalls schwer lösliche Silbersalze bilden. Fluorid-Ionen stören *nicht*, da Silberfluorid (AgF) leicht wasserlöslich ist und nicht ausfällt [siehe auch ▸ Kap. 2.2.1.3 und **MC-Frage Nr. 148**].

Die Störung durch Thiocyanat (SCN^-) kann durch vorherige Umsetzung mit $CuSO_4$ in Gegenwart von Sulfit (oder Schwefeldioxid) beseitigt werden, weil Cu(I) mit Thiocyanat als schwer lösliches CuSCN ausgefällt wird. Cu(I)-Ionen entstehen dabei durch Reduktion von Cu(II) mit SO_2.

$2\ SCN^- + 2\ Cu^{2+} + SO_3^{2-} + 3\ H_2O \rightarrow 2\ CuSCN\downarrow + SO_4^{2-} + 2\ H_3O^+$

(2) Oxidation zu elementarem Chlor: Chlorid-Ionen können in salpetersaurer Lösung mit Kaliumpermanganat ($KMnO_4$) oder Braunstein (MnO_2) zu elementarem Chlor oxidiert werden. Dieses oxidiert anschließend zugesetztes Iodid zu Iod und färbt somit Kaliumiodid-Stärke-Papier *blau* [vgl. **MC-Frage Nr. 149**].

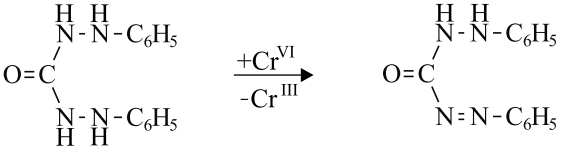
$2\ Cl^- + MnO_2 + 4\ H_3O^+ \rightarrow Mn^{2+} + Cl_2 + 6\ H_2O$
$Cl_2 + 2\ I^- \rightarrow I_2 + 2\ Cl^-$→ Iod-Stärke-Reaktion

(3) Chromylchlorid-Reaktion: Cl^--Ionen reagieren in schwefelsaurem Milieu mit Kaliumdichromat ($K_2Cr_2O_7$) zu flüchtigem, *rotbraunem* Chromylchlorid (CrO_2Cl_2), dem Säurechlorid der Chromsäure [$H_2CrO_4 = CrO_2(OH)_2$]. Chromylchlorid kann in der Hitze in eine NaOH-Lösung übergetrieben werden und hydrolysiert darin zu *gelbem* Chromat (CrO_4^{2-}) [vgl. **MC-Fragen Nr. 150–152, 154, 155, 170, 251, 822**].

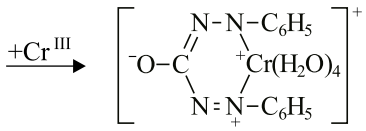
$$4\ Cl^- + Cr_2O_7^{2-} + 6\ H_3O^+ \rightarrow 2\ CrO_2Cl_2\uparrow + 9\ H_2O$$

$$CrO_2Cl_2 + 4\ HO^- \rightarrow 2\ Cl^- + CrO_4^{2-} + 2\ H_2O$$

Chromylchlorid oxidiert als Chrom(VI)-Verbindung *Diphenylcarbazid* zu *Diphenylcarbazon* und wird dabei zu dreiwertigem Chrom reduziert. Chrom(III) reagiert anschließend mit Diphenylcarbazon zu einem *rotvioletten* Farbkomplex *(Ph. Eur.)* [vgl. **MC-Fragen Nr. 150, 152, 154, 155, 256, 257**].



Diphenylcarbazid **Diphenylcarbazon**



Normalerweise wird der Test so ausgeführt, dass man ein mit Diphenylcarbazid-Lösung getränktes Filterpapier über die Reagenzglasöffnung hält. Der Papierstreifen darf dabei nicht in Kontakt mit der $K_2Cr_2O_7$-Lösung kommen.

Schwer lösliche Chloride wie AgCl und Hg_2Cl_2 gehen die Chromylchlorid-Reaktion *nicht* ein. Ionen wie F^- [Bildung von Chromylfluorid (CrO_2F_2)], Br^- [Oxidation von Diphenylcarbazid durch gebildetes Brom], I^- sowie NO^-_2 und NO^-_3 [Bildung von Nitrosylchlorid (NOCl)] stören den Nachweis. Die Chromylchlorid-Reaktion ist daher *nicht* spezifisch für den Nachweis von Chlorid-Ionen [vgl. **MC-Frage Nr. 153**].

(4) Grenzprüfung auf Chlorid: Zur Grenzprüfung auf Chlorid-Ionen nach *Arzneibuch* werden 15 mL der vorgeschriebenen Probelösung mit verd. HNO_3 versetzt. Die Mischung wird auf einmal in ein Reagenzglas gegossen, in dem sich eine $AgNO_3$-Lösung befindet. Eine Referenzlösung mit 5 ppm Chlorid wird in analoger Weise behandelt. Die Lösungen werden 5 Minuten vor Licht geschützt aufbewahrt und gegen einen dunklen Hintergrund betrachtet. Die zu prüfende Lösung darf bei horizontaler Durchsicht durch *Silberchlorid* (AgCl) nicht stärker getrübt sein als die Referenzlösung.

Da sich Silberhalogenide am Licht verfärben, ist eine direkte Lichteinwirkung zu vermeiden und die vorgeschriebene Reaktionszeit exakt einzuhalten. Bei der Prüfung werden neben Chlorid auch Bromid, Iodid, Cyanid und Thiocyanat erfasst.

2.2.3.3 Bromid (Br^-)

Mit Ausnahme der Salze *Silberbromid* (AgBr), *Quecksilber(I)-bromid* (Hg_2Br_2), *Thallium*(I)-*bromid* (TlBr) und *Bleibromid* ($PbBr_2$) sind alle anderen Bromide in Wasser leicht löslich [vgl. **MC-Frage Nr. 840**].

Der den Salzen zugrunde liegende *Bromwasserstoff* (HBr) ist in wässriger Lösung eine starke Säure ($pK_s = -9$).

Zur Identifizierung von Bromid-Ionen können folgende Reaktionen herangezogen werden:

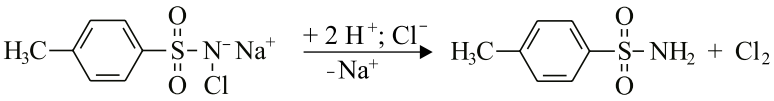
(1) Fällung als Silberbromid: Aus einer bromidhaltigen Lösung fällt bei Zugabe von $AgNO_3$ ein *gelblicher* Niederschlag von AgBr aus, der in verd. HNO_3 unlöslich und in verdünnter Ammoniak-Lösung schwer löslich ist *(Ph. Eur.)*. Dagegen bilden sich aus AgBr in *konzentrierter* Ammoniak-, Kaliumcyanid- oder Natriumthiosulfat-Lösung lösliche Silberkomplexe. Beim Behandeln von AgBr mit $(NH_4)_2S$ in der Wärme entsteht Ag_2S [vgl. **MC-Fragen Nr. 203, 204, 773, 840**].

$$Br^- + Ag^+ \rightarrow AgBr\downarrow \xrightarrow{+2\ CN^-} [Ag(CN)_2]^- + Br^-$$

Silberbromid ist auch unlöslich in kalter, gesättigter Ammoniumcarbonat-Lösung. Dagegen kann das Br^--Anion aus Silberbromid (AgBr) durch Kochen mit konzentrierten Alkalicarbonat- oder Alkalihydroxid-Lösungen in Lösung gebracht werden [vgl. **MC-Fragen Nr. 128, 163**].

Der *Aufschluss* von AgBr gelingt durch Schmelzen mit Soda/Pottasche sowie durch Behandeln mit Zink in schwefelsaurer Lösung [vgl. **MC-Fragen Nr. 76, 78, 80, 164**].

(2) Oxidation zu elementarem Brom: Säuert man eine Bromid-Lösung mit HCl oder H_2SO_4 an, unterschichtet sie mit Chloroform bzw. Tetrachlorkohlenstoff und gibt anschließend tropfenweise *Chlorwasser* hinzu, so wird Bromid zu Brom oxidiert und die organische Phase färbt sich *braun*. Bei weiterer Reagenzzugabe schlägt die Farbe unter Bildung von Bromchlorid (BrCl) nach *weingelb* um. Chlor kann in bequemer Weise aus **Chloramin T** (*N*-Chlor-*p*-toluensulfonamid-Natrium) erzeugt werden [vgl. **MC-Fragen Nr. 156, 157, 855**].



Chloramin T ***p*-Toluensulfonamid**

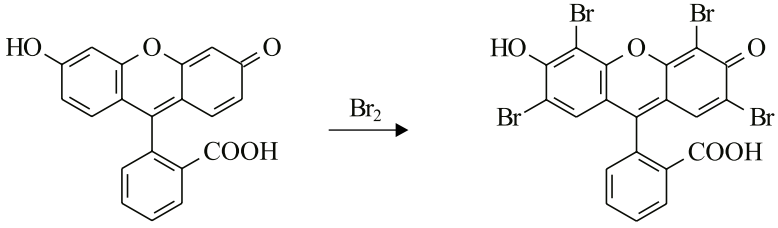
$$2\ Br^- + Cl_2 \rightarrow Br_2 + 2\ Cl^-$$

$$Br_2 + Cl_2 \rightarrow 2\ BrCl$$

Weitere Oxidationsmittel, die Bromid in Brom umwandeln, sind: Kaliumbromat ($KBrO_3$), Wasserstoffperoxid (H_2O_2), Mangan(IV)-oxid (MnO_2), Kaliumpermanganat ($KMnO_4$), Kaliumchromat (K_2CrO_4), Kaliumdichromat ($K_2Cr_2O_7$), Blei(IV)-oxid (PbO_2) und konzentrierte Schwefelsäure (H_2SO_4). Es entweichen *braune* Brom-Dämpfe (Bromid bildet also nicht wie Chlorid mit sechswertigen Chromverbindungen eine flüchtige Chromylverbindung!). Die mit den genannten Oxidationsmitteln ablaufenden Redoxprozesse können wie folgt formuliert werden [vgl. **MC-Fragen Nr. 50, 109–111, 156–158, 163, 165, 840**]:

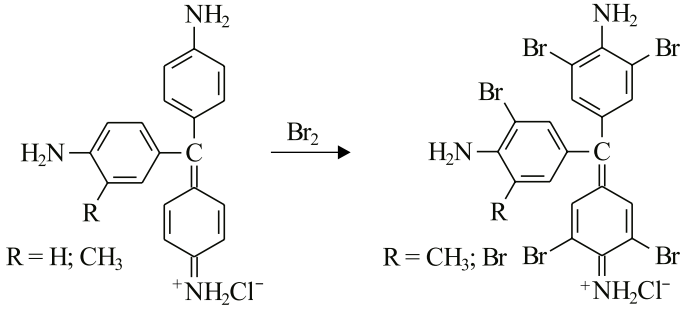
$5\ Br^- + BrO_3^- + 6\ H_3O^+ \rightarrow 3\ Br_2 + 9\ H_2O$
$2\ Br^- + H_2O_2 + 2\ H_3O^+ \rightarrow Br_2 + 4\ H_2O$
$2\ Br^- + MnO_2 + 4\ H_3O^+ \rightarrow Br_2 + Mn^{2+} + 6\ H_2O$
$10\ Br^- + 2\ MnO_4^- + 16\ H_3O^+ \rightarrow 5\ Br_2 + 2\ Mn^{2+} + 24\ H_2O$
$6\ Br^- + 2\ CrO_4^{2-} + 16\ H_3O^+ \rightarrow 3\ Br_2 + 2\ Cr^{3+} + 24\ H_2O$
$6\ Br^- + Cr_2O_7^{2-} + 14\ H_3O^+ \rightarrow 3\ Br_2 + 2\ Cr^{3+} + 21\ H_2O$
$2\ Br^- + PbO_2 + 4\ H_3O^+ \rightarrow Br_2 + Pb^{2+} + 6\ H_2O$
$2\ Br^- + H_2SO_4 + 2\ H_3O^+ \rightarrow Br_2 + SO_2\uparrow + 4\ H_2O$

(3) Eosin-Probe: Durch Oxidation von Bromid mit $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$ entsteht elementares Brom, das gelbes **Fluorescein** in *rotes* **Eosin** (Tetrabromfluorescein) zu überführen vermag. Die rote Farbe tritt deutlicher hervor, wenn man das mit Fluorescein getränkte Filterpapier anschließend über Ammoniak hält. Es bildet sich dabei u. a. das Dianion des 2',4',5',7'-Tetrabromfluoresceins [vgl. **MC-Fragen Nr. 160, 861**].



Fluorescein **Eosin**

(4) Nachweis mit Schiff-Reagenz: Blei(IV)-oxid (PbO_2) oxidiert Bromid in essigsaurer Lösung zu elementarem Brom, welches den aus Schiff-Reagenz (Fuchsin-Schweflige Säure) freigesetzten Triphenylmethanfarbstoff **Fuchsin** (Rosanilin) in ortho-Stellung zu den aromatischen Aminogruppen elektrophil bromiert. Fuchsin ist ein Gemisch homologer Rosanilinium-Salze (R = H, CH_3), sodass bei der Reaktion mit den Brom-Dämpfen *violette Pentabromrosanilinium-* (R = CH_3) und *Hexabromrosanilinium-Salze* (R = Br) gebildet werden. Im Allgemeinen wird zur Durchführung der Nachweisreaktion ein Stück Filterpapier mit dem Schiffs Reagenz getränkt (*Ph. Eur.*) [vgl. **MC-Fragen Nr. 159, 161–163, 795, 817**].



Rosanilin-HCl

(5) Bromierung von Phenol: Oxidiert man Bromid-Ionen zu Brom und gibt anschließend einige Tropfen Phenol-Lösung hinzu, so bildet sich eine *weiße* Fällung von **2,4,6-Tribromphenol** (siehe Ehlers, **Analytik II,** ▸ Kap. 7.2.5.4 „*Bromometrie*“).

2.2.3.4 Iodid (I^-)

Von den Iodiden sind *Silberiodid* (AgI), *Bleiiodid* (PbI_2), *Quecksilber(II)-iodid* (HgI_2), *Kupfer(I)-iodid* (CuI), *Thallium(I)-iodid* (TlI) und *Palladium(II)-iodid* (PdI_2) noch schwerer löslich als die betreffenden Bromide. Alle übrigen Iodide sind in Wasser löslich.

Die den Iodiden zu Grunde liegende *Iodwasserstoffsäure* (HI) ist die stärkste Elementwasserstoffsäure ($pK_s = -10$).

Die schwer löslichen Iodide setzen sich bei der Herstellung des Sodaauszuges kaum um; sie können aber relativ leicht beim Erhitzen der Analysensubstanz mit konzentrierter Schwefelsäure aufgrund der entstehenden *violetten* Iod-Dämpfe erkannt werden (siehe ▸Kap. 1.2.8.1). Dabei wird Schwefelsäure zu Schwefeldioxid (SO_2) und partiell auch zu Schwefelwasserstoff (H_2S) reduziert [vgl. **MC-Fragen Nr. 50, 55**].

$$2\ I^- + H_2SO_4 + 2\ H_3O^+ \rightarrow I_2\uparrow + SO_2\uparrow + 4\ H_2O$$
$$8\ I^- + H_2SO_4 + 8\ H_3O^+ \rightarrow 4\ I_2\uparrow + H_2S\uparrow + 12\ H_2O$$

Iodid-Ionen lassen sich nachweisen durch [vgl. **MC-Fragen Nr. 166–169**]:

(1) Fällung als Silberiodid: Beim Versetzen einer iodidhaltigen Probelösung mit $AgNO_3$ fällt *blassgelbes* AgI aus. AgI ist schwer löslich in konzentriertem Ammoniak und verdünnter Salpetersäure, löst sich aber unter Komplexbildung in Cyanid- und konzentrierten Thiosulfat-Lösungen. Beim Erhitzen mit $(NH_4)_2S_x$ bildet sich schwarzes Silbersulfid (Ag_2S) (*Ph. Eur.*) [vgl. **MC-Fragen Nr. 125–127, 166, 433**].

$$Ag^+ + I^- \rightarrow AgI\downarrow \xrightarrow{+\ 2\ S_2O_3^{2-}} [Ag(S_2O_3)_2]^{3-} + I^-$$

Die Fällung von schwer löslichen Iodiden wie PbI_2 oder HgI_2 besitzt keine praktische Bedeutung, jedoch sind gravimetrische Bestimmungen als PdI_2 beschrieben.

Silberiodid (AgI) kann in schwefelsaurer Lösung mit Zink (Zn) zu Iodid (I^-) und metallischem *Silber* (Ag) reduziert weren. Als weiteres Reaktionsprodukt entsteht in der sauren Lösung *Wasserstoff* (H_2) [vgl. **MC-Frage Nr. 98**].

$$2\ AgI + Zn \rightarrow 2\ \mathbf{Ag}\downarrow + Zn^{2+} + 2I^-$$
$$Zn + 2\ H_3O^+ \rightarrow Zn^{2+} + 2\ H_2O + \mathbf{H_2}\uparrow$$

(2) Oxidation zu Iod: Iodid-Ionen werden in verdünnt mineralsaurer Lösung von Kaliumdichromat ($K_2Cr_2O_7$) zu elementarem Iod oxidiert, das sich in Chloroform ($CHCl_3$) mit *violetter* bis *violettroter* Farbe löst *(Ph. Eur.)* [vgl. **MC-Frage Nr. 169**].

$$6\ I^- + Cr_2O_7^{2-} + 14\ H_3O^+ \rightarrow 3\ I_2 + 2\ Cr^{3+} + 21\ H_2O$$

Versetzt man dagegen eine mit verdünnter Salpetersäure angesäuerte Iodid-Lösung mit *Chlorwasser* und unterschichtet mit Chloroform ($CHCl_3$) oder Tetrachlorkohlenstoff (CCl_4), so oxidiert Chlor (Cl_2) auf Grund seines positiveren Normalpotentials

(stärkere Oxidationskraft) Iodid-Ionen zu elementarem Iod (I_2) und die organische Phase färbt sich *violett* (siehe auch ▸Kap. 2.2.3.7, Ziffer 3). Bei weiterer Reagenzienzugabe tritt Entfärbung ein, weil Iod durch überschüssiges Chlor zu farblosem Iodat (IO_3^-) bzw. zu farblosem Iodtrichlorid (ICl_3) oxidiert wird [vgl. **MC-Fragen Nr. 168, 173**].

$$2\ I^- + Cl_2 \rightarrow I_2 + 2\ Cl^-$$
$$I_2 + 5\ Cl_2 + 18\ H_2O \rightarrow 2\ IO_3^- + 10\ Cl^- + 12\ H_3O^+$$
$$I_2 + 3\ Cl_2 \rightarrow 2\ ICl_3$$

Anzumerken ist, dass sich elementares Iod in organischen Lösungsmitteln mit unterschiedlicher Farbe löst. Beispielsweise sind Iod-Lösungen in Schwefelkohlenstoff (CS_2), Chloroform ($CHCl_3$), Tetrachlorkohlenstoff (CCl_4) *violett*, in Alkoholen, Ethern oder Ketonen *braun* und in Benzen (Benzol) *braunrot* gefärbt. Diese Farbabweichungen von der blauschwarzen Eigenfarbe des Iods beruhen auf der Wechselwirkung von Lösungsmittelmolekülen mit der Elektronenhülle des Iods.

Außer Chrom(VI)-Verbindungen und Chlorwasser oxidieren auch zahlreiche andere Oxidationsmittel (z. B.: NO_2^-, Cu^{2+}, Fe^{3+}, $[Fe(CN)_6]^{3-}$, H_2O_2, MnO_2, MnO_4^-, PbO_2, BrO_3^-, IO_3^-) Iodid zu elementarem Iod. Die Oxidation von Iodid mit dreiwertigem Eisen ist eine typische Gleichgewichtsreaktion, wobei für den quantitativen Ablauf der Reaktion ein hoher Fe^{3+}-Überschuss erforderlich ist [siehe auch ▸Kap. 2.2.1.6 und ▸Kap. 2.2.3.10 sowie **MC-Fragen Nr. 104, 106–108, 110, 117–121, 166, 167, 171–173**].

$$2\ Fe^{3+} + 2\ I^- \rightleftharpoons 2\ Fe^{2+} + I_2$$

Die Komproportionierung von Iodat (IO_3^-) mit Iodid dient in der quantitativen Analytik zur in situ Herstellung von elementarem Iod [siehe Ehlers, **Analytik II**, ▸Kap. 7.2.3.6 „*Iodatometrie*" und **MC-Fragen Nr. 166, 882**].

$$IO_3^- + 5\ I^- + 6\ H_3O^+ \rightarrow 3\ I_2 + 9\ H_2O$$

2.2.3.5 Cyanid (CN^-)

Cyanwasserstoff (HCN), auch *Blausäure* genannt, ist eine flüchtige, schwache Säure (pK_s = 9,4). Die Säure hat einen schwachen Geruch nach *bitteren Mandeln* und ist extrem giftig – deshalb **im Abzug arbeiten!** Die Salze der Blausäure heißen *Cyanide*. Von den Cyaniden sind die *Alkali-* und *Erdalkalicyanide* sowie *Quecksilber(II)*-[$Hg(CN)_2$] und *Gold(III)-cyanid* [$Au(CN)_3$] in Wasser leicht löslich; alle anderen Cyanide lösen sich dagegen nur schwer in Wasser [vgl. **MC-Fragen Nr. 182, 186**].

Das Cyanid-Ion gleicht in mancherlei Hinsicht den Halogenid-Ionen und wird deshalb auch als **Pseudohalogenid** bezeichnet. Das Cyanid-Ion bildet mit zahlreichen Schwermetall-Ionen (Cu^+, Fe^{2+}, Fe^{3+} u.a.) äußerst stabile *Komplexe* (siehe ▸Kap. 2.2.3.28).

Mit Ausnahme von *Silbercyanid* (AgCN) gehen alle Cyanide bei der Herstellung des Sodaauszuges in Lösung. Da sich jedoch in Gegenwart von Schwermetall-Ionen stabile, lösliche Komplexe bilden können, ist eine negative Reaktion auf Cyanid im Sodaauszug noch kein hinreichender Beweis für seine Abwesenheit. Man prüfe deshalb auch stets in der Ursubstanz auf Cyanid.

Zur Identifizierung von Cyaniden können folgende Reaktionen herangezogen werden [vgl. **MC-Fragen Nr. 181–187, 259**]:

(1) Verhalten gegenüber Schwefelsäure: Aus einfachen Cyaniden und leicht zerstörbaren Cyanokomplexen wird beim Versetzen mit verdünnter Schwefelsäure oder beim Verreiben mit $KHSO_4$ *Cyanwasserstoff* (HCN) in Freiheit gesetzt, der durch seinen Geruch nach *bitteren Mandeln* identifiziert werden kann. Alle Cyanide – auch die stabilsten – werden durch konzentrierte Schwefelsäure zersetzt, wobei neben HCN auch Kohlenmonoxid (CO) und Ammoniumsulfat entstehen [vgl. **MC-Fragen Nr. 51, 68, 186**].

$$6\,CN^- + 6\,H_3O^+ \xrightarrow{-6\,H_2O} 6\,HCN \xrightarrow{+3\,H_2SO_4/\,6\,H_2O} 3\,(NH_4)_2SO_4 + 6\,CO\uparrow$$

Zur *Zerstörung von Cyaniden* eignet sich deren Umsetzung mit *Natriumhypochlorit* (NaOCl) oder *Chlorkalk* (Ca(OCl)Cl) in stark *alkalischer* Lösung. Hierbei wird Cyanid oberhalb von pH=11 zunächst zu *Cyanat* (OCN^-) und dann weiter zu *Carbonat* (CO_3^{2-}) oxidiert. Im Gegensatz zu Cyaniden sind **Cyanate** *ungiftig*.

$$CN^- + ClO^- \rightarrow OCN^- + Cl^-$$
$$2\,OCN^- + 3\,ClO^- + 2\,HO^- \rightarrow N_2\uparrow + 2\,CO_3^{2-} + 3\,Cl^- + H_2O$$

(2) Fällung schwer löslicher Cyanide: Kupfer(II)-Ionen fällen aus cyanidhaltigen Lösungen zunächst *gelbes* $Cu(CN)_2$, das leicht in Dicyan [$(CN)_2$] und *weißes Kupfer(I)-cyanid* (CuCN) zerfällt. Letzteres ergibt mit überschüssigem Cyanid den *farblosen* $[Cu(CN)_4]^{3-}$-Komplex [vgl. **MC-Frage Nr. 186**].

$$4\,CN^- + 2\,Cu^{2+} \rightarrow 2\,Cu(CN)_2\downarrow \rightarrow 2\,CuCN\downarrow + (CN)_2\uparrow$$
$$CuCN + 3\,CN^- \rightarrow [Cu(CN)_4]^{3-}$$

Mit Silber-Ionen bilden Cyanide einen *weißen* Niederschlag von *Silbercyanid* (AgCN), der im Sauren schwer löslich ist, sich jedoch in Ammoniak- oder Thiosulfat-Lösung sowie bei Cyanid-Überschuss wieder löst. AgCN fällt also erst dann aus, wenn ein Überschuss an Ag^+-Ionen zugegen ist [vgl. **MC-Fragen Nr. 124, 126, 181, 183, 185–187, 889**].

$$Ag^+ + 2\,CN^- \rightarrow [Ag(CN)_2]^- \xrightarrow{+\,Ag^+} 2\,AgCN\downarrow$$

Die Reaktion versagt bei *Quecksilber(II)-cyanid* [$Hg(CN)_2$], da dieses in Wasser zwar löslich ist, jedoch praktisch *undissoziiert* vorliegt. Setzt man aber Cl^--Ionen hinzu und säuert mit Oxalsäure an, so wandelt sich $Hg(CN)_2$ in Quecksilber(II)-chlorid ($HgCl_2$) um und Cyanid kann nachgewiesen werden [vgl. **MC-Frage Nr. 184**].

$$[Hg(CN)_2]_{undiss} + 2\,Cl^- \rightarrow [HgCl_2]_{undiss} + 2\,CN^- \xrightarrow{+\,H^+} 2\,HCN\uparrow$$

Cyanid-Ionen ergeben mit Co(II)-Ionen in neutraler Lösung eine Fällung von *rotbraunem* $Co(CN)_2$, das sich mit überschüssigem Cyanid zum löslichen, *gelben* bis *olivgrünen* Pentacyanocobaltat(II) umsetzt. Dieser Komplex wird leicht durch Luft oder H_2O_2 zum *gelben* Hexacyanocobaltat(III) oxidiert [vgl. **MC-Fragen Nr. 182–184**].

$$Co^{2+} + 2\,CN^- \rightarrow Co(CN)_{2\downarrow} \xrightarrow{+\,3\,CN^-} [Co(CN)_5]^{3-}$$
$$2\,[Co(CN)_5]^{3-} + 2\,CN^- + H_2O_2 \rightarrow 2\,[Co(CN)_6]^{3-} + 2\,HO^-$$

(3) Berliner-Blau-Reaktion: In alkalischer Lösung bilden Cyanid-Ionen mit Eisen(II)-Salzen komplexe Hexacyanoferrate(II), die im Sauren mit Fe(III)-Ionen **Berliner Blau** ergeben. Die Zugabe von Fe(III) ist nicht unbedingt erforderlich, da im Allgemeinen genügend Fe(II) durch Luftsauerstoff zu Fe(III) oxidiert wird [siehe auch ▸ Kap. 2.2.3.28 und **MC-Fragen Nr. 181–187**].

$$6\,CN^- + Fe(OH)_2 \xrightarrow{-2\,HO^-} [Fe(CN)_6]^{4-} \xrightarrow{+\,K^+,\,+\,Fe^{3+}} K[Fe^{III}Fe^{II}(CN)_6]$$

Berliner Blau

(4) Umwandlung in Thiocyanat: Cyanid-Ionen können mit Ammoniumpolysulfid in Thiocyanat (SCN^-) umgewandelt werden, das sich anschließend als *blutrotes* Eisen(III)-thiocyanat $[Fe(SCN)_3]$ identifizieren lässt [vgl. **MC-Fragen Nr. 181–187, 259**].

$$CN^- + S_x^{2-} \rightarrow SCN^- + S_{x-1}^{2-}$$
$$3\,SCN^- + Fe^{3+} \rightarrow Fe(SCN)_3$$

2.2.3.6 Thiocyanat (Rhodanid) (SCN^-)

Thiocyanate (Rhodanide) sind aus Cyaniden durch Umsetzung mit Schwefel oder Polysulfiden darstellbar. Die meisten Thiocyanate sind – im Gegensatz zur freien Thiocyansäure (HSCN) – in wässriger Lösung beständig. Thiocyanate sind relativ ungiftig.

Als **Pseudohalogenid** bildet Thiocyanat mit Ag(I)-, Hg(I)-, Hg(II)-, Cu(I)-, Au(I)-, Tl(I)- und Pb(II)-Ionen in Wasser schwer lösliche Salze. Die anderen Thiocyanate lösen sich dagegen leicht in Wasser. Außer *Silberthiocyanat* (AgSCN) werden alle schwer löslichen Thiocyanate bei der Herstellung des Sodaauszuges in lösliche Alkalithiocyanate umgewandelt.

Thiocyanat bildet mit zahlreichen Schwermetall-Ionen stabile Komplexe wie z. B. $[Hg(SCN)_4]^{2-}$, $[Co(SCN)_4]^{2-}$, $[Ag(SCN)_2]^-$ und ist als Ligand auch im Anion des *Reinecke-Salzes* $[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]^-$ enthalten.

Die den Thiocyanaten zugrundeliegende, thermisch instabile und mit Wasser mischbare *Thiocyansäure* (*Rhodanwasserstoffsäure*) (HSCN) [$pK_S = -1{,}85$] ist – im Vergleich zum schwach sauren Cyanwasserstoff (HCN) [$pK_S = 9{,}4$] – eine starke Säure.

Analytisch auswertbare Reaktionen des Thiocyanat-Ions sind [vgl. **MC-Frage Nr. 189**]:

(1) Bildung schwer löslicher Salze: Tropft man gelöstes $AgNO_3$ in eine thiocyanathaltige Probelösung, dann fällt an der Eintropfstelle zunächst *weißes Silberthiocyanat* (AgSCN) aus, das beim Umschütteln als komplexes $[Ag(SCN)_2]^-$-Ion wieder in Lösung geht. Bei weiterer Zugabe von $AgNO_3$ entsteht erneut ein Niederschlag von AgSCN, der in HNO_3 schwer löslich ist, sich jedoch in Ammoniak unter Komplexbildung löst. Bei der thermischen Zersetzung von Silberthiocyanat bildet sich Silbersulfid (Ag_2S) [vgl. **MC-Fragen Nr. 122, 124–126, 128, 189, 891**].

$$Ag^+ + SCN^- \rightarrow AgSCN\downarrow \xrightarrow{+\ SCN^-} [Ag(SCN)_2]^- \xrightarrow{+\ Ag^+} 2\ AgSCN\downarrow$$

Anzumerken ist, dass AgSCN kein Thiocyanat an den Sodaauszug (SA) abgibt und daher zum Thiocyanat-Nachweis aus dem unlöslichen Rückstand des Sodaauszuges mit Ammoniak in Lösung gebracht werden muss.

Versetzt man eine Thiocyanat-Probelösung mit Kupfersulfat ($CuSO_4$) und Schwefliger Säure (aus Na_2SO_3/H_2SO_4), so fällt ein *weißer* Niederschlag von *Kupfer(I)-thiocyanat* (CuSCN) aus. Die Reaktion wird häufig zur Abtrennung von Thiocyanat genutzt [vgl. **MC-Frage Nr. 891**].

$$2\ Cu^{2+} + SO_3^{2-} + 2\ SCN^- + 3\ H_2O \rightarrow 2\ CuSCN\downarrow + SO_4^{2-} + 2\ H_3O^+$$

(2) Bildung gefärbter Salze oder Komplexe: Thiocyanat bildet mit Co(II)-Ionen in neutraler Lösung lösliches, *blaues Cobalt(II)-thiocyanat* $[Co(SCN)_2]$, während in saurem Medium die blaue, komplexe Säure $H_2[Co(SCN)_4]$ entsteht. Beide Substanzen sind mit Amylalkohol (Pentan-1-ol) oder Diethylether extrahierbar [vgl. **MC-Frage Nr. 891**].

$$Co^{2+} + 2\ SCN^- \rightarrow Co(SCN)_2 \xrightarrow{+\ 2\ HSCN} H_2[Co(SCN)_4]$$

Mit Eisen(III)-Ionen – *nicht* jedoch mit Fe(II) – bildet sich in schwach *salzsaurer* Lösung *rotes*, mit Ether extrahierbares *Eisen(III)-thiocyanat* $[Fe(SCN)_3]$.

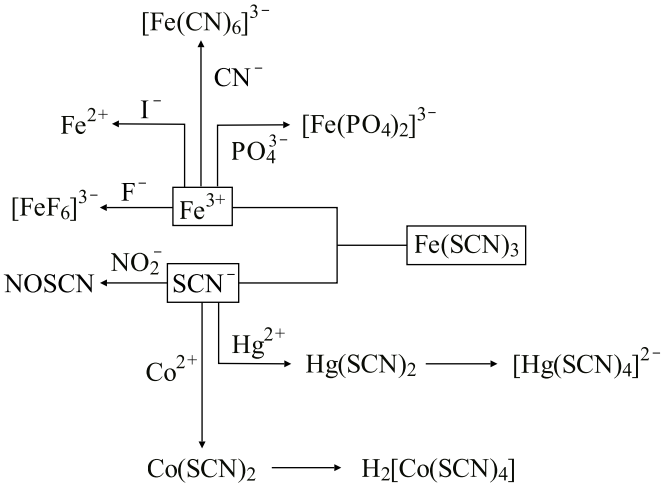
$$Fe^{3+} + 3\ SCN^- \rightarrow Fe(SCN)_3$$

Diese sehr empfindliche Reaktion wird durch Co(II)-Ionen aufgrund der Bildung der o. a. blauen Verbindungen und durch Hg(II)-Ionen infolge Bildung von praktisch undissoziiertem *Quecksilber*(II)-*thiocyanat* $[Hg(SCN)_2]$ oder des komlexen $[Hg(SCN)_4]^{2-}$-Ions gestört.

Den störenden Einfluss von F^-, PO_4^{3-}, AsO_4^{3-}, H_3BO_3, CN^-, Tartrat und Oxalat, die mit Fe(III)-Ionen Komplexe wie z. B. Hexafluoroferrat(III), $[FeF_6]^{3-}$, bilden, kann man durch einen erhöhten Mineralsäurezusatz oder durch einen Überschuss an Fe(III) ausschalten.

Auch Hexacyanoferrate(II), $[Fe(CN)_6]^{4-}$, stören durch Bildung von Berliner Blau. Cyanoferrate werden deshalb vor der Fe(III)-Zugabe mit Cadmiumsulfat ($CdSO_4$) aus salpetersaurer Lösung gefällt oder man extrahiert $Fe(SCN)_3$ aus dem Eisen(III)-cyanoferrat-Gemisch mit Ether.

Darüber hinaus kann der Thiocyanat-Nachweis durch Reduktionsmittel wie Iodid gestört werden, die Fe(III) zu Fe(II) reduzieren. Die möglichen Beeinflussungen des Thiocyanat-Nachweises sind nochmals im nachfolgenden Schema zusammengefasst [vgl. **MC-Fragen Nr. 189–191, 371–379, 617–621, 891**].



(3) Iod-Azid-Reaktion: Zum Nachweis von SCN^--Ionen mit Azid (N_3^-) in Gegenwart von Iod siehe ▸ Kap. 2.2.1.9 [vgl. **MC-Fragen Nr. 135–137, 189, 211**].

2.2.3.7 Gemische von Halogeniden und Pseudohalogeniden

(1) Nachweis von Bromid (Br^-) und Iodid (I^-) neben Chlorid und den Pseudohalogeniden

- *Zur Vorprobe auf* **Bromid** *und* **Iodid** *erhitzt man die Analysensubstanz mit konz. H_2SO_4. Bei Anwesenheit von Bromid entstehen braune, bei Iodid violette Dämpfe.*

Eine braune Farbe ist für Bromide *nicht* spezifisch, da auch Stickstoffdioxid (NO_2), aus Nitriten oder Nitraten stammend, eine ähnliche Färbung verursacht. Zudem können die violetten Iod-Dämpfe die braunen Brom-Dämpfe überdecken und dadurch ihr Erkennen erschweren [siehe auch ▸ Kap. 1.2.8.1 und **MC-Fragen Nr. 50, 158, 163**].

- **Iodid** *und* **Bromid** *sind in schwefelsaurer Lösung nebeneinander nachweisbar weil die elementaren Halogene Brom und Iod aus ihren Salzen durch Chlor nacheinander freigesetzt werden und nach deren Extraktion in eine Schwefelkohlenstoff-, Chloroform- oder Tetrachlorkohlenstoff-Phase unterschiedliche Färbungen der organischen Phase auftreten.*

Dieser Nachweis ist möglich, da die Normalpotentiale (E^o) der Halogene in der Reihe [$E^o(Cl_2/Cl^-)$: +1,36 V > $E^o(Br_2/Br^-)$: +1,09 V > $E^o(I_2/I^-)$: +0,54 V] abnehmen. Demzufolge ist Chlor das stärkste und Iod das schwächste Oxidationsmittel der genannten Halogene (siehe auch ◘ Tab. 2.2).

Daher vermögen Chlorwasser oder eine salzsaure Chloramin T-Lösung die beiden anderen Halogene aus ihren Salzen freizusetzen, wobei Iod aufgrund seines niedrigeren Redoxpotentials zuerst gebildet wird. Eine *Violettfärbung* der organischen Phase zeigt das Vorhandensein von Iodid an. *Cyanid* stört, da es unter diesen Bedingungen

mit Iod zu farblosem *Iodcyan* (ICN) reagiert. Deshalb vertreibt man es am besten *vor* der Oxidation als *Blausäure* durch Aufkochen der sauren Probelösung.

$2\ I^- + Cl_2 \rightarrow 2\ Cl^- + I_2$ (violett)

$HCN\uparrow \xleftarrow{+\ H^+} CN^- + I_2 \rightarrow I^- + ICN$ (farblos)

Durch weitere Zugabe von Chlorwasser verschwindet die violette Färbung, da Iod zu *farblosem* Iodat (IO_3^-) bzw. zu *farblosem* Iodtrichlorid (ICl_3) oxidiert wird.

$I_2 + 5\ Cl_2 + 18\ H_2O \rightarrow 2\ IO_3^- + 10\ Cl^- + 12\ H_3O^+$ (farblos)

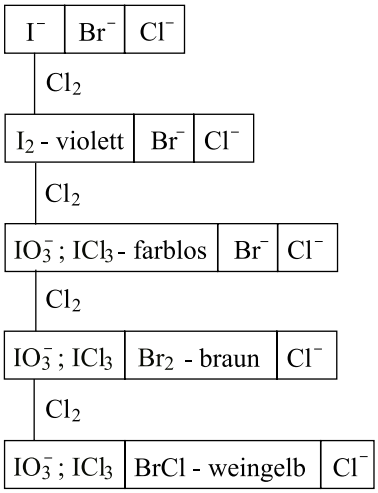
$I_2 + 3\ Cl_2 \rightarrow 2\ ICl_3$ (farblos)

Bei weiterem Reagenzüberschuss schlägt die Farbe der organischen Phase bei Anwesenheit von Bromid nach *braun* (Brom) und schließlich nach *weingelb* (Brommonochlorid) um.

$2\ Br^- + Cl_2 \rightarrow 2\ Cl^- + Br_2$ (braun)

$Br_2 + Cl_2 \rightarrow 2\ BrCl$ (weingelb)

Das nachfolgende Schema gibt nochmals einen Überblick über die beschriebene Nachweismethode von Iodid neben Bromid [vgl. **MC-Fragen Nr. 168, 173, 177**].

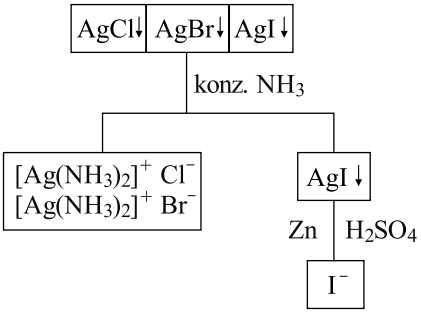


- **Iodid-Ionen** *werden aus einer salpetersauren Probe des Sodaauszuges gemeinsam mit Bromid und Chlorid als schwer lösliche Silbersalze gefällt. Silberiodid (AgI) wird danach durch seine Schwerlöslichkeit in konzentriertem Ammoniak (NH_3) von den anderen Silberhalogeniden abgetrennt.*

Beim tropfenweise Versetzen halogenidhaltiger Lösungen mit einer wässrigen Silbernitrat-Lösung fällt infolge abnehmender Löslichkeitsprodukte zunächst *Silberiodid*

(AgI) [pK_L = 16], dann *Silberbromid* (AgBr) [pK_L = 12,4] und schließlich *Silberchlorid* (AgCl) [pK_L = 9,96] aus. AgI unterscheidet sich von AgBr und AgCl durch seine Schwerlöslichkeit in konzentrierter Ammoniak-Lösung [siehe auch ◘ Tab. 2.1 und Ziffer (2)]. Nur Silberhexacyanoferrat(II), $Ag_4[Fe(CN)_6]$, ist ebenfalls in konzentrierter Ammoniak-Lösung schwer löslich. Man behandelt anschließend die abfiltrierte AgI-Fällung mit Zn/H_2SO_4. Dabei geht Iodid in Lösung und kann wie oben beschrieben identifiziert werden.

KCN- oder Thiosulfat-Lösungen sind zum fraktionierten Lösen der Silberhalogenide ungeeignet, da sie alle drei Silberhalogenide lösen. Alle Silberhalogenide lassen sich reduktiv mit Zink in Schwefelsäure aufschließen (siehe ▸ Kap. 1.5.2). Das nachfolgende Schema fasst das skizzierte Trennverfahren nochmals zusammen [vgl. **MC-Frage Nr. 170**].



(2) Nachweis von Chlorid (Cl^-) neben Bromid, Iodid und den Pseudohalogeniden
Zum Nachweis von **Chlorid** neben anderen Halogeniden und Pseudohalogeniden stehen mehrere Methoden zur Verfügung.

- *Zu dem mit HNO_3 angesäuerten Sodaauszug tropft man AgNO3-Lösung hinzu und fällt die Silberhalogenide gemeinsam aus. Der entstehende Niederschlag wird abfiltriert und in der Kälte mit einer konzentrierten Ammoniumcarbonat-Lösung geschüttelt.*

Die gemeinsame Fällung der Silberhalogenide (AgCl, AgBr, AgI) mit Silbernitrat-Lösung ist aus (salpeter)saurer Lösung selektiver als im neutralen oder alkalischen Milieu, weil im Neutralen oder Alkalischen auch noch andere Niederschläge schwer löslicher Silbersalze auftreten können.

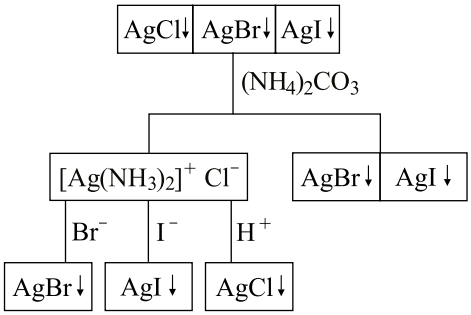
Wie die nachfolgende ◘ Tab. 2.1 dokumentiert, ist beim Behandeln der gemeinsamen Silberhalogenid-Fällung mit kalter, konzentrierter Ammoniumcarbonat-Lösung praktisch nur *Silberchlorid* (AgCl) löslich, während AgBr und AgI infolge ihres kleineren Löslichkeitsproduktes darin schwer löslich sind [siehe auch Ehlers, **Analytik II**, ▸ Kap. 5.1.2.2].

Dem Filtrat des Ammoniumcarbonat-Extraktes werden Br^--Ionen zugesetzt. Ein – aufgrund der geringeren Löslichkeit von AgBr im Vergleich zu AgCl – gebildeter Niederschlag von *Silberbromid* (AgBr) zeigt **Chlorid** an. Aus dem gleichen Grund fällt bei Zugabe von Iodid-Ionen *gelbes Silberiodid* (AgI) aus. Die aus der Dissozia-

Tab. 2.1 Silberhalogenide und ihre Löslichkeit

Salz	Konz. $(NH_4)_2CO_3$	Konz. NH_3	Konz. KCN	Konz. $Na_2S_2O_3$	Verd. HNO_3
AgCl	Löslich	Löslich	Löslich	Löslich	Schwer löslich
AgBr	Schwer löslich	Löslich	Löslich	Löslich	Schwer löslich
AgI	Schwer löslich	Schwer löslich	Löslich	Löslich	Schwer löslich

tion des Diamminsilber(I)-chlorid-Komplexes, $[Ag(NH_3)_2]Cl$, resultierende Konzentration an freien Ag^+-Ionen reicht in kalter, wässriger Ammoniumcarbonat-Lösung nur aus, das Löslichkeitsprodukt von AgI bzw. AgBr zu überschreiten, sodass AgI auf Zusatz von KI und AgBr auf Zusatz von KBr ausfallen. Säuert man lediglich an, so bildet sich ein Niederschlag von AgCl. Das nachfolgende Schema fasst diesen Sachverhalt nochmals zusammen [vgl. **MC-Fragen Nr. 170, 174–176, 270**].



Die den Chlorid-Nachweis störenden Cyanide und Thiocyanate werden durch kurzes Aufkochen der salpetersauren Lösung vertrieben (als HCN, HSCN). Hexacyanoferrate (II)/(III) bilden gleichfalls schwer lösliche Silbersalze und werden vorher als Cadmiumsalze gefällt und abgetrennt. Eine weitere Variante der Abtrennung dieser störenden Ionen besteht darin, sie *vor* dem Chlorid-Nachweis durch Zusatz von $CuSO_4$ *und* Schwefliger Säure als CuCN, CuSCN oder $Cu_2[Fe(CN)_6]$ zu fällen.

- *Zum Nachweis von* **Chlorid** *neben Bromid und Iodid wird die gemeinsame Silbersalz-Fällung mit $K_3[Fe(CN)_6]$ versetzt und danach sehr verdünnte (3 %ige) Ammoniak-Lösung hinzugegeben.*

Bei Anwesenheit von Cl^--Ionen überzieht sich der Niederschlag mit einer *braunen* Schicht von $Ag_3[Fe(CN)_6]$, da unter diesen Bedingungen nur AgCl in NH_3 löslich ist [vgl. **MC-Frage Nr. 170**].

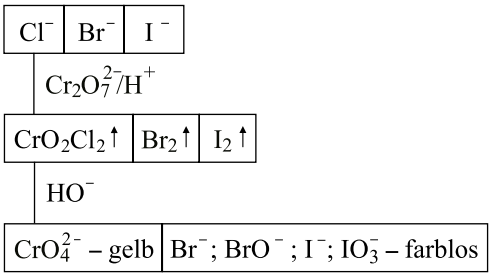
$$AgCl + 2\,NH_3 \rightarrow [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-$$
$$3\,[Ag(NH_3)_2]^+ + [Fe(CN)_6]^{3-} \rightarrow 6\,NH_3\uparrow + Ag_3[Fe(CN)_6]\downarrow$$

Eine weitere Nachweismöglichkeit von Chlorid neben den anderen Halogeniden und Pseudohalogeniden ist die Bildung von flüchtigem *Chromylchlorid* (CrO_2Cl_2) mit anschließendem Nachweis als *gelbes Chromat* (CrO_4^{2-}).

- *Hierzu wird die Analysensubstanz mit Kaliumdichromat/konzentrierter Schwefelsäure behandelt. Bromide und Iodide werden zu den betreffenden Elementen oxidiert, während* **Chlorid** *in flüchtiges CrO_2Cl_2 umgewandelt wird. Die gebildeten Produkte werden anschließend in NaOH-Lösung übergetrieben. Brom und Iod disproportionieren zu farblosen Produkten, Chromylchlorid hydrolysiert zu gelbem Chromat.*

$$Br_2 + 2\,HO^- \rightarrow BrO^- + Br^- + H_2O$$
$$3\,I_2 + 6\,HO^- \rightarrow IO_3^- + 5\,I^- + 3\,H_2O$$
$$CrO_2Cl_2 + 4\,HO^- \rightarrow CrO_4^{2-} + 2\,Cl^- + 2\,H_2O$$

Die bei diesem Nachweis ablaufenden Teilprozesse sind nochmals im nachfolgenden Schema dargestellt [vgl. **MC-Fragen Nr. 151, 154, 155, 158, 170**].



Die Reaktion versagt bei Chloriden wie Silberchlorid (AgCl), Quecksilber(I)-chlorid (Hg_2Cl_2) und Quecksilber(II)-chlorid ($HgCl_2$), in Gegenwart von Nitrat (NO_3^-) und Nitrit (NO_2^-) sowie in Anwesenheit von Reduktionsmitteln. Auch in Gegenwart von Fluorid verläuft der Chlorid-Nachweis nicht eindeutig, da F^--Ionen unter diesen Bedingungen das gleichfalls flüchtige *Chromylfluorid* (CrO_2F_2) bilden [vgl. **MC-Frage Nr. 153**].

- *In* **essigsaurer** *Lösung können die stärkeren Reduktionsmittel Br^- und I^- selektiv vom schwächeren Reduktionsmittel Chlorid abgetrennt werden.*

Zum Beispiel oxidiert $KMnO_4$ unter diesen Bedingungen Bromid zu Brom und Iodid zu Iod, während Chlorid nicht angegriffen wird. Man vertreibt die gebildeten Halogene durch Aufkochen der Analysenlösung und weist anschließend im Filtrat Cl^--Ionen als AgCl nach [vgl. **MC-Fragen Nr. 170, 270**].

$$10\,X^- + 2\,MnO_4^- + 16\,H_3O^+ \text{ (essigsauer)} \rightarrow 5\,X_2\uparrow + 2\,Mn^{2+} + 24\,H_2O$$
$$(X^- = Br^-, I^-; X^- \neq Cl^-)$$

(3) Nachweis von Halogenen (X_2) und Halogeniden (X^-) mit Oxidationsmitteln
In ◘ Tab. 2.2 sind die **Normalpotentiale** der Halogene und einiger anderer korrespondierender Redoxpaare aufgelistet. Diese Normalpotentiale (E^o) charakterisieren die

Tab. 2.2 Normalpotentiale der Halogene und ausgewählter Redoxpaare

Redoxpaar	E° (Volt)	Redoxpaar	E° (Volt)
F_2/F^-	**+ 2,866**	**Br_2/Br^-**	**+ 1,087**
H_2O_2/H_2O	+ 1,776	NO_2^-/NO (HOAc)	+ 0,983
$PbO_2/PbSO_4$	+ 1,691	Hg^{2+}/Hg_2^{2+}	+ 0,920
MnO_4^-/MnO_2	+ 1,679	Fe^{3+}/Fe^{2+}	+ 0,771
MnO_4^-/Mn^{2+}	+ 1,507	H_2O_2/O_2	+ 0,695
PbO_2/Pb^{2+} (HNO_3)	+ 1,455	$HgCl_2/Hg_2Cl_2$	+ 0,630
Cl_2/Cl^-	**+ 1,358**	**I_2/I^-**	**+ 0,536**
$Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$ (H_2SO_4)	+ 1,232	$[Fe(CN)_6]^{3-}/$	+ 0,358
MnO_2/Mn^{2+} (H_2SO_4)	+ 1,224	$[Fe(CN)_6]^{4-}$	
$Cu^{2+}/[Cu(CN)_4]^{3-}$	+ 1,103	Cu^{2+}/Cu^+	+ 0,153
		$S_2O_3^{2-}/S_4O_6^{2-}$	+ 0,008

oxidierende bzw. reduzierende Wirkung des betreffenden korrespondierenden Redoxpaares.

Je negativer das Normalpotential (E^0) ist, desto stärker reduzierend wirkt die reduzierte Form eines korrespondierenden Redoxpaares; je positiver der E^0-Wert ist, desto stärker oxidierend wirkt die oxidierte Form eines korrespondierenden Redoxpaares.

Man erkennt, dass die Normalpotentiale des Redoxpaares „Halogen/Halogenid" vom Fluor zum Iod hin abnehmen. Fluor ist somit in der Reihe der Halogene das stärkste, Iod das schwächste Oxidationsmittel, während das Iodid-Ion von allen Halogeniden am stärksten reduzierend wirkt.

Für den Ablauf einer Redoxreaktion der allgemeinen Form

$$Red^1 + Ox^2 \rightleftharpoons Ox^1 + Red^2$$

gilt folgende Aussage:

Ein oxidierbares Teilchen (Red^1) kann nur von einem Oxidationsmittel (Ox^2) oxidiert werden, wenn dessen Potential positiver ist als das Redoxpotential des korrespondierenden Redoxpaares (Red^1/Ox^1).

Man muss sich aber stets bewusst sein, dass das Redoxpotential eines korrespondierenden Redoxpaares von verschiedenen Faktoren abhängt, wie dem pH-Wert, der Bildung schwer löslicher Niederschläge oder der Bildung stabiler Komplexe. Trotzdem lassen sich aus der Kenntnis der oben aufgelisteten Normalpotentiale eine Reihe von Aussagen ableiten [vgl. **MC-Fragen Nr. 170–173, 270**]:

- Chlor oxidiert Bromid und Iodid zu den Elementen, die sich in verschiedenen organischen Lösungsmitteln mit charakteristischer Farbe lösen. Hierauf beruht der Nachweis von Br^- und I^- neben Cl^- mit Chlorwasser oder Chloramin T-Lösung.

  $$Cl_2 + 2\,X^- \rightarrow X_2 + 2\,Cl^- \; (X = Br, I)$$

- Die oxidierende Wirkung von Permanganat (MnO_4^-) und Braunstein (MnO_2) ist stark pH-abhängig. Für eine Lösung, die z. B. MnO_4^- und Mn^{2+} im Verhältnis 100:1 enthält, beträgt bei pH = 0 das Redoxpotential E = 1,524 Volt, bei pH = 3 (etwa 0,1 M-HOAc) aber nur noch E = 1,236 Volt.

Deshalb kann man mit Permanganat bei pH = 0 Chlorid zu Chlor (E° = 1,358 V) oxidieren; bei pH = 3 jedoch ist diese Oxidation *nicht* mehr möglich. Hingegen lässt sich Bromid in essigsaurer Lösung (pH = 2–3) noch glatt in Brom (E°=1,087 V) umwandeln. Die Oxidation von Iodid zu Iod ist mit Permanganat sogar noch im neutralen Medium bei pH=7 durchführbar. Analoge Betrachtungen lassen sich auch für MnO_2 anstellen [vgl. **MC-Fragen Nr. 61, 106–111**].

$2\ MnO_4^- + 10\ X^- + 16\ H_3O^+ \rightarrow 5\ X_2 + 2\ Mn^{2+} + 24\ H_2O$ (X = Cl, Br, I)
$MnO_2 + 2\ X^- + 4\ H_3O^+ \rightarrow X_2 + Mn^{2+} + 6\ H_2O$

- Das Normalpotential des Redoxpaares Fe^{3+}/Fe^{2+} beträgt 0,771 Volt, sodass Fe(III)-Ionen Iodid noch zu Iod oxidieren können, nicht mehr aber Bromid oder Chlorid. Aus diesem Grund stören von den Halogeniden nur Iodide den Thiocyanat-Nachweis mit $FeCl_3$.

  $2\ Fe^{3+} + 2\ I^- \rightarrow 2\ Fe^{2+} + I_2$

- Dichromat in schwefelsaurer Lösung oxidert Bromide und Iodide zu elementarem Brom (Br_2) bzw. zu Iod (I_2), während Chlorid in Chromylchlorid (CrO_2Cl_2) übergeführt wird. Bei der Umsetzung von *festem* Kaliumdichromat ($K_2Cr_2O_7$) mit konzentrierter Salzsäure entsteht hingegen Chlor [vgl. **MC-Frage Nr. 251**].

  $6\ X^- + Cr_2O_7^{2-} + 14\ H_3O^+ \rightarrow 3\ X_2\uparrow + 2\ Cr^{3+} + 21\ H_2O$ (X = Br, I)
  $4\ Cl^- + Cr_2O_7^{2-} + 6\ H_3O^+ \rightarrow 2\ CrO_2Cl_2\uparrow + 9\ H_2O$
  $6\ Cl^- + Cr_2O_7^{2-} + 14\ H_3O^+ \rightarrow 3\ Cl_2\uparrow + 2\ Cr^{3+} + 21\ H_2O$ (in konz. HCl)

- Das Normalpotential des Redoxpaares NO_2^-/NO (E° = 0,983 V) indiziert, dass Nitrit-Ionen in essigsaurer Lösung *nur* Iodid zu Iod oxidieren können. Die Oxidation mit Nitrit kann deshalb analytisch zur *selektiven* Bestimmung von Iodid neben Bromid und Chlorid genutzt werden [vgl. **MC-Frage Nr. 171**].

  $2\ I^- + 2\ NO_2^- + 4\ H_3O^+ \rightarrow I_2 + 2\ NO\uparrow + 6\ H_2O$

- Reines Wasserstoffperoxid oder eine konzentrierte Lösung von H_2O_2 sind starke Oxidationsmittel. Gegenüber Substanzen mit positiverem Potential vermögen sie aber auch reduzierend zu wirken. Darüber hinaus ist das Redoxpotential pH-abhängig, sodass H_2O_2 in stark sauren Lösungen Bromid zu Brom, in schwach sauren (essigsauren) Lösungen nur noch Iodid zu Iod oxidieren kann [vgl. **MC-Frage Nr. 172**].

  $H_2O_2 + 2\ X^- + 2\ H_3O^+ \rightarrow X_2 + 4\ H_2O$ (X = Br, I)

- Am Beispiel der Reduktion von Cu(II)- zu Cu(I)-Verbindungen erkennt man den *Einfluss der Löslichkeit* auf das Redoxpotential. Die sehr geringe Löslichkeit von *Kupfer(I)-iodid* (CuI), d. h. die extrem kleine Konzentration an freien Cu^+-Ionen, bewirkt, dass das Redoxpotential von Cu(II)/Cu(I) positiver wird als 0,536 Volt, sodass Iodid durch Cu(II) zu Iod oxidiert werden kann. In analoger Weise reagiert auch Cu(II) mit Cyaniden unter Bildung von Dicyan $(CN)_2$ [vgl. **MC-Frage Nr. 838**].

$$2\ Cu^{2+} + 4\ I^- \rightarrow 2\ CuI\downarrow + I_2$$
$$2\ Cu^{2+} + 4\ CN^- \rightarrow 2\ CuCN\downarrow + (CN)_2\uparrow$$

Zusammenfassung: Neben Chlor (Cl_2) setzen auch konzentrierte Schwefelsäure (H_2SO_4), Kaliumdichromat ($K_2Cr_2O_7$), Kaliumpermanganat ($KMnO_4$), Mangan(IV)-oxid (MnO_2) und Bleidioxid (PbO_2) in sauren Lösungen aus Bromiden und Iodiden die elementaren Halogene frei. Schwächere Oxidationsmittel wie Bromwasser, Eisen(III)-Ionen, Alkalinitrite und Wasserstoffperoxid (in Essigsäure) oxidieren in schwach saurer Lösung nur noch Iodid zu Iod.

(4) Nachweis von Pseudohalogeniden nebeneinander

Allgemein anwendbar ist der Nachweis von **Cyanid** (CN^-) durch Freisetzen von nach bitteren Mandeln riechendem Cyanwasserstoff [*Blausäure*] (HCN) aus der Ursubstanz nach Behandeln mit Natriumhydrogencarbonat ($NaHCO_3$) oder Essigsäure ($2\ mol \cdot L^{-1}$) und anschließender Bildung von *Silbercyanid* (AgCN) im Gärröhrchen. Hexacyanoferrate stören hierbei *nicht*, da sie unter diesen Bedingungen keine Blausäure bilden. Bei Abwesenheit von Hexacyanoferraten und Thiocyanaten kann Cyanid als Berliner Blau oder als Thiocyanat aus dem Sodaauszug nachgewiesen werden.

Der Nachweis von **Thiocyanat** (SCN^-) kann mittels der Iod-Azid-Reaktion erfolgen oder man gibt zum schwach angesäuerten Sodaauszug Fe(III)-Ionen hinzu unter Bildung von *rotem* Eisen(III)-thiocyanat $[Fe(SCN)_3]$. Sind $[Fe(CN)_6]^{4-}$-Ionen zugegen, so muss man mit einem Fe(III)-Überschuss arbeiten und danach das gebildete *Berliner Blau* $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ abfiltrieren oder alternativ dazu $Fe(SCN)_3$ aus dem Reaktionsmilieu mit Ether extrahieren.

Auch Fluorid, Phosphat, Oxalat und Tartrat stören, da sie mit Fe(III) stabile Komplexe bilden. Iodid stört, da es durch Fe(III) zu Iod oxidiert wird, dessen braune Farbe die Identifizierung von $Fe(SCN)_3$ im Ether/Amylalkohol-Gemisch erschwert.

Man beseitigt diese Störung, indem man aus schwach salpetersaurer Lösung AgI und AgSCN gemeinsam fällt. AgSCN löst sich z. T. in konzentrierter NH_3-Lösung. Dem ammoniakalischen Filtrat werden dann $(NH_4)_2S$ oder Thioacetamid zugesetzt. Es fällt schwarzes *Silbersulfid* (Ag_2S) aus. Zu beachten ist, dass *Silberthiocyanat* (AgSCN) *kein* SCN^- an den Sodaauszug abgibt und mit konzentriertem Ammoniak in Lösung gebracht werden muss.

2.2.3.8 Chlorat (ClO_3^-)

Sämtliche Chlorate sind in Wasser leicht löslich, sodass für das ClO_3^--Ion *keine* spezifischen Fällungsreaktionen existieren. Für die Analytik von Chlorat-Ionen ist in erster Linie ihr Oxidationsverhalten von Bedeutung [vgl. **MC-Fragen Nr. 123, 178**].

(1) Reduktion: Chlorat wird durch Reduktionsmittel wie I^-, SO_3^{2-}, NO_2^-, Fe^{2+}, Sn^{2+}, H_{nasc} oder unedle Metalle (wie Zn, Fe) zu Chlorid reduziert. Hierbei laufen folgende Reaktionen ab:

$ClO_3^- + 3\ NO_2^- \rightarrow Cl^- + 3\ NO_3^-$
$ClO_3^- + 3\ Zn + 6\ H_3O^+ \rightarrow Cl^- + 3\ Zn^{2+} + 9\ H_2O$
$ClO_3^- + 3\ SO_3^{2-} \rightarrow Cl^- + 3\ SO_4^{2-}$
$ClO_3^- + 6\ I^- + 6\ H_3O^+ \rightarrow Cl^- + 3\ I_2 + 9\ H_2O$

In stark phosphorsaurer Lösung vermag Chlorat Mn(II) zu Mn(III) zu oxidieren unter Bildung des *violetten* komplexen Anions $[Mn(PO_4)_2]^{3-}$.

$ClO_3^- + 6\ Mn^{2+} + 12\ PO_4^{3-} + 6\ H_3O^+ \rightarrow 6\ [Mn(PO_4)_2]^{3-} + Cl^- + 9\ H_2O$

(2) Komproportionierung mit Chlorid: In konzentrierter Salzsäure-Lösung komproportioniert Chlorat mit Chlorid zu elementarem Chlor.

$ClO_3^- + 5\ Cl^- + 6\ H_3O^+ \rightarrow 3\ Cl_2 + 9\ H_2O$

2.2.3.9 Bromat (BrO_3^-)

Bromate bilden nur wenige schwer lösliche Salze [$AgBrO_3$, $Ba(BrO_3)_2$]. Weißes *Silberbromat* ($AgBrO_3$) ist in warmem Wasser, in NH_3-Lösung (2 mol·L^{-1}) sowie in kalter, gesättigter Ammoniumcarbonat-Lösung löslich [vgl. **MC-Fragen Nr. 122, 125, 127**].

Viele Bromide enthalten Bromat aufgrund ihres Herstellungsprozesses, sodass das Arzneibuch häufig bromidhaltige Wirkstoffe auf Verunreinigungen durch Bromat prüfen lässt. Analytisch nutzt man vor allem das Oxidationsvermögen von Bromat [vgl. **MC-Fragen Nr. 117, 179, 180**].

(1) Komproportionierung mit Bromid: Mit Bromid komproportioniert Bromat in saurer Lösung zu elementarem Brom. Diese Reaktion bildet die Grundlage der bromatometrischen Bestimmungen von Phenolen und Anilin-Derivaten (siehe Ehlers, **Analytik II**, ▸ Kap. 7.2.5.4).

$BrO_3^- + 5\ Br^- + 6\ H_3O^+ \rightarrow 3\ Br_2 + 9\ H_2O$

(2) Reduktion: Durch Iodid oder Nitrit wird Bromat über die Stufe des elementaren Broms hinaus bis zum Bromid reduziert, das als Silberbromid (AgBr) gefällt werden kann.

$BrO_3^- + 6\ I^- + 6\ H_3O^+ \rightarrow 3\ I_2 + Br^- + 9\ H_2O$
$BrO_3^- + 3\ NO_2^- \rightarrow Br^- + 3\ NO_3^-$

Auch andere Reduktionsmittel wie H_2S, H_2SO_3 (bzw. Sulfite) oder Zn/H_2SO_4 (H_{nasc}) reduzieren Bromat zu Bromid.

(3) Bildung komplexer Salze: Bromate ergeben mit $MnSO_4/H_2SO_4$ eine *Rotfärbung*, die auf der Bildung von komplexem Mn(III)-sulfat beruht.

(4) Violettfärbung mit Fuchsin-Schwefliger Säure: Mit *Fuchsin-Schwefliger Säure* ergibt Bromat eine charakteristische *Violettfärbung*. Hierbei wird Bromat durch vor-

handenes Sulfit zu Brom reduziert, das anschließend den Triphenylmethanfarbstoff elektrophil substituiert (siehe Bromid-Nachweis mit Schiff-Reagenz, ▸Kap. 2.2.3.3, Ziffer 4).

2.2.3.10 Iodat (IO_3^-)

Da Iodide häufig aus Iodaten hergestellt werden, lassen die Arzneibücher im Allgemeinen iodidhaltige Wirkstoffe auf eine mögliche Verunreinigung durch Iodat prüfen. Wie Bromat bildet auch Iodat ein schwer lösliches Silber- ($AgIO_3$) und Bariumsalz [$Ba(IO_3)_2$]. Das *weiße Silberiodat* ($AgIO_3$) ist in verdünnter Salpetersäure unlöslich, geht jedoch unter Bildung des Diamminsilber-Komplexes, $[Ag(NH_3)_2]^+$, auf Zusatz von Ammoniak in Lösung [vgl. **MC-Fragen Nr. 123, 127, 128**].

Alle Iodate sind starke Oxidationsmittel, zu deren Nachweis folgende Reaktionen genutzt werden:

(1) Reduktion: Durch schwache Reduktionsmittel (I^-, NO_2^-) werden Iodate zu elementarem Iod, durch starke Reduktionsmittel (Zn, SO_3^{2-}) bis zur Stufe des Iodids reduziert [vgl. **MC-Fragen Nr. 119, 120**].

$$IO_3^- + 5\ I^- + 6\ H_3O^+ \rightarrow 3\ I_2 + 9\ H_2O$$
$$2\ IO_3^- + 5\ NO_2^- + 2\ H_3O^+ \rightarrow I_2 + 5\ NO_3^- + 3\ H_2O$$
$$IO_3^- + 3\ SO_3^{2-} \rightarrow I^- + 3\ SO_4^{2-}$$
$$IO_3^- + 3\ Zn + 6\ H_3O^+ \rightarrow I^- + 3\ Zn^{2+} + 9\ H_2O$$

Die Komproportionierung von Iodat (IO_3^-) mit Iodid (I^-) dient in der quantitativen Analytik zur *in situ*-Herstellung von elementarem Iod (I_2) [siehe Ehlers, **Analytik II**, ▸Kap. 7.2.3.6 *„Iodatometrie"* und **MC-Fragen Nr. 119, 120, 882**].

Im Gegensatz zu Chlorat und Bromat wird Iodat auch von Hypophosphorige Säure (Phosphinsäure) reduziert, wobei sich freies Iod bildet, das durch die *Iod-Stärke-Reaktion* nachgewiesen werden kann.

$$4\ HIO_3 + 5\ H_3PO_2 \rightarrow 2\ I_2 + 5\ H_3PO_4 + 2\ H_2O$$

2.2.3.11 Chromat (CrO_4^{2-}), Dichromat ($Cr_2O_7^{2-}$)

Chromate und Dichromate sind neben Chrom(VI)-oxid (CrO_3) die wichtigsten Chrom(VI)-Verbindungen. Analytisch auswertbare Reaktionen dieser Verbindungen sind [vgl. **MC-Fragen Nr. 454, 458**]:

(1) Chromat-Dichromat-Gleichgewicht: Zwischen Chromat und Dichromat besteht ein pH-abhängiges Gleichgewicht. Säuert man eine Chromat-Lösung an, so beobachtet man einen Farbwechsel von *gelb* nach *orange* und es bildet sich das zweikernige Dichromat. Die Reaktion ist umkehrbar, sodass Dichromate bei höheren pH-Werten (im Alkalischen) wieder in Chromate übergehen [vgl. **MC-Fragen Nr. 65, 251, 315**].

$$\text{(gelb)}\ 2\ CrO_4^{2-} + 2\ H_3O^+ \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + 3\ H_2O\ \text{(orangegelb)}$$

Bei Zugabe von konzentrierter Schwefelsäure zu Dichromat-Lösungen schreitet die Kondensation weiter fort. Über *Trichromsäure* ($H_2Cr_3O_{10}$) und *Tetrachromsäure*

($H_2Cr_4O_{13}$) usw. bildet sich schließlich *rotes* Chrom(VI)-oxid (CrO_3) (= *Chromsäureanhydrid*). Di-, Tri- und Tetrachromsäure sind Beispiele für **Isopolysäuren.**

$$Cr_2O_7^{2-} + 2\ H_3O^+ \rightleftharpoons 2\ CrO_3 + 3\ H_2O$$

(2) Bildung schwer löslicher Chromate: Während im Allgemeinen Dichromate in Wasser löslich sind, bildet das CrO_4^{2-}-Ion in neutraler bzw. essigsaurer, acetatgepufferter Lösung mit Ba(II) (*gelb)*, Sr(II) (*gelb*), Pb(II) (*gelb*), Hg(I) (*tieforange*) und Ag(I) (*braunrot*) schwer lösliche Chromate [vgl. **MC-Fragen Nr. 127, 129, 130, 133, 251, 255, 304, 315**].

$$Me^{2+} + CrO_4^{2-} \rightarrow MeCrO_4\downarrow \text{ (Me = Ba, Sr, Pb)}$$
$$2\ Me^+ + CrO_4^{2-} \rightarrow Me_2CrO_4\downarrow \text{ (Me = Hg, Ag)}$$

Wegen des in wässriger Lösung bestehenden Chromat-Dichromat-Gleichgewichts fallen auch aus neutralen Dichromat-Lösungen die entsprechenden Chromate aus. Die Fällung ist aber nur dann vollständig, wenn die frei werdenden Protonen abgefangen werden. Man arbeitet daher am besten in einer Acetat-Pufferlösung.

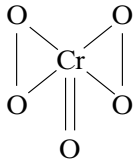
$$2\ Me^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 3\ H_2O \rightarrow 2\ MeCrO_4\downarrow + (2\ H_3O^+)$$

(3) Oxidationen mit Dichromat: Dichromate wirken in saurer, besonders schwefelsaurer Lösung als starke Oxidationsmittel und werden zu Cr(III)-Salzen reduziert. Hierdurch schlägt die Farbe der Lösung von *orange* nach *grün* um. Beispiele solcher Redoxreaktion sind:

$$Cr_2O_7^{2-} + 3\ H_2S + 8\ H_3O^+ \rightarrow 2\ Cr^{3+} + 3\ S\downarrow + 15\ H_2O$$
$$Cr_2O_7^{2-} + 3\ H_2SO_3 + 2\ H_3O^+ \rightarrow 2\ Cr^{3+} + 3\ SO_4^{2-} + 6\ H_2O$$
$$Cr_2O_7^{2-} + 6\ I^- + 14\ H_3O^+ \rightarrow 2\ Cr^{3+} + 3\ I_2 + 21\ H_2O$$
$$Cr_2O_7^{2-} + 3\ CH_3CH_2OH + 8\ H_3O^+ \rightarrow 2\ Cr^{3+} + 3\ CH_3CH{=}O + 15\ H_2O$$
$$Cr_2O_7^{2-} + 6\ Fe^{2+} + 14\ H_3O^+ \rightarrow 2\ Cr^{3+} + 6\ Fe^{3+} + 21\ H_2O$$

Wegen der Schwefel-Abscheidung bei der Umsetzung mit Schwefelwasserstoff muss Dichromat (oder Chromat) vor dem H_2S-Trennungsgang durch *Verkochen mit Ethanol*, der zu Acetaldehyd (Geruch!) oxidiert wird, aus dem Analysengang entfernt werden [vgl. **MC-Fragen Nr. 57, 119, 120, 254**].

(4) Nachweis als Chromperoxid: Die Reaktion ist für Cr(VI)-Verbindungen *spezifisch!* Dichromat bildet in saurer Lösung (HNO_3, H_2SO_4) in der Kälte mit Wasserstoffperoxid (H_2O_2) ein *blaues*, instabiles **Chromperoxid** [$CrO_5 = CrO(O_2)_2$], das mit Ether oder Amylalkohol aus der wässrigen Lösung ausgeschüttelt werden kann. Dabei entsteht ein beständigeres Addukt der allgemeinen Formel [$CrO_5 \cdot R$] (mit R = Ether, Amylalkohol, Keton, Ester oder Pyridin). Auch im Chromperoxid besitzt das Chrom-Atom wie im Dichromat die Oxidationszahl **+6**. Nach einiger Zeit schlägt die *blaue* Farbe nach *grün* um unter Bildung von Cr(III)-Salzen und Freisetzung von molekularem Sauerstoff [vgl. **MC-Fragen Nr. 251–253, 452**].

$$Cr_2O_7^{2-} + 4\,H_2O_2 + 2\,H_3O^+ \longrightarrow 2$$  $$(CrO_5) + 7\,H_2O$$

$$4\,CrO_5 + 12\,H_3O^+ \longrightarrow 4\,Cr^{3+} + 18\,H_2O + 7\,O_2\uparrow$$

(5) Zum Nachweis von Cr(VI)-Verbindungen als *Chromylchlorid* und dem reduzierend wirkenden *Diphenylcarbazid* siehe ▸Kap. 2.2.3.2. Hierbei wird Diphenylcarbazid durch Chromylchlorid zu *Diphenylcarbazon* oxidiert, das anschließend mit Cr(III)-Ionen einen *rotvioletten* Chelatkomplex bildet [vgl. **MC-Fragen Nr. 151–155, 251, 256, 257**].

Weitere Reaktionen von Chrom(III)-Verbindungen werden im ▸Kap. 2.3.2.15 vorgestellt.

2.2.3.12 Permanganat (MnO_4^-)

Permanganate sind starke Oxidationsmittel. Dabei werden in *alkalischer* Lösung drei Elektronen aufgenommen unter Bildung von $MnO(OH)_2$ [MnO_2], in *saurer* Lösung werden fünf Elektronen aufgenommen unter Bildung von Mn^{2+}-Ionen. Die Entfärbung einer schwefelsauren Permanganat-Lösung ist eine wichtige *Vorprobe zum Erkennen von Reduktionsmitteln* (*oxidierbare Substanzen*) wie Wasserstoffperoxid, Sulfit, Thiosulfat, Sulfid, Thiocyanat, Oxalat, Tartrat, Nitrit, Ethanol, Bromid, Iodid, Fe(II)-Salze u. a. [siehe auch ▸Kap. 2.2.1.8 und ▸Kap. 3.6.2 sowie **MC-Fragen Nr. 61, 104, 106–111**, **258, 270, 574**].

(1) Entfernung aus dem Analysengang: Wegen der Oxidation von Schwefelwasserstoff oder Sulfiden zu elementarem Schwefel, die bis zur Stufe des Sulfats weiterlaufen kann, müssen Mn(VII)-Verbindungen vor Beginn der Kationentrennung aus dem Analysengang entfernt werden. Dies gelingt am besten durch *Verkochen mit Ethanol*.

$$2\,MnO_4^- + 5\,S^{2-} + 16\,H_3O^+ \rightarrow 2\,Mn^{2+} + 5\,S\downarrow + 24\,H_2O$$
$$8\,MnO_4^- + 5\,H_2S + 14\,H_3O^+ \rightarrow 8\,Mn^{2+} + 5\,SO_4^{2-} + 26\,H_2O$$
$$2\,MnO_4^- + 5\,CH_3CH_2OH + 6\,H_3O^+ \rightarrow 2\,Mn^{2+} + 5\,CH_3CH{=}O + 14\,H_2O$$

Reduziert man hingegen Permanganat in *alkalischer* Lösung mit **Ethanol,** so bildet sich aus dem Alkohol – neben wenig Acetaldehyd (Geruch!) – vor allem Essigsäure bzw. Acetat. Die während der Reaktion auftretende *grüne* Farbe wird vom intermediär gebildeten Manganat(VI) verursacht, aus dem beim Erhitzen schließlich das im alkalischen Milieu stabile Mangan(IV)-oxid [Braunstein] (MnO_2) als *dunkelbrauner* Niederschlag entsteht (*Ph. Eur.*).

$$4\,MnO_4^- + 3\,CH_3CH_2OH \rightarrow 4\,MnO_2\downarrow + 3\,CH_3COO^- + 4\,H_2O + HO^-$$

Das Arzneibuch nutzt diese Reaktion als Identitätsprüfung in der Monographie „**Kaliumpermanganat**“ ($KMnO_4$).

(2) Oxidation von Oxalat: Die Oxidation von Oxalat durch Permanganat zu Kohlendioxid dient häufig zur Einstellung von $KMnO_4$-Maßlösungen. Die Reaktion verläuft zunächst sehr langsam, sie wird jedoch durch die gebildeten Mn(II)-Ionen *autokatalytisch* beschleunigt [vgl. **MC-Fragen Nr. 106–108, 258, 270**].

$$2\ MnO_4^- + 5\ C_2O_4^{2-} + 16\ H_3O^+ \rightarrow 2\ Mn^{2+} + 10\ CO_2\uparrow + 24\ H_2O$$

(3) Reduktion zu Braunstein: In alkalischer Lösung werden Mangan(VII)-Verbindungen zu Mn(IV)-oxid (Braunstein, MnO_2) bzw. zu seinem Hydrat $MnO(OH)_2$ reduziert.

$$2\ MnO_4^- + 3\ SO_3^{2-} + H_2O \rightarrow 2\ MnO_2\downarrow + 3\ SO_4^{2-} + 2\ HO^-$$

(4) Komproportionierung: In neutraler bis schwach alkalischer Lösung komproportioniert (synproportioniert) Permanganat mit Mn(II) zu Mn(IV) [vgl. **MC-Frage Nr. 258**].

$$2\ MnO_4^- + 3\ Mn^{2+} + 4\ HO^- + 3\ H_2O \rightarrow 5\ MnO(OH)_2$$

Weitere Eigenschaften von Manganverbindungen werden im ▸Kap. 2.3.2.13 beschrieben.

2.2.3.13 Sulfat (SO_4^{2-})

Die den Sulfaten zu Grunde liegende *Schwefelsäure* (H_2SO_4) ist eine starke Säure ($pK_{s1} = -3$; $pK_{s2} = +1{,}92$). Sie besitzt, besonders in der Hitze, stark wasserentziehende Eigenschaften. Heiße konzentrierte Schwefelsäure wirkt gleichzeitig schwach oxidierend.

Zur Herstellung verdünnter Schwefelsäure-Lösungen gießt man stets mit großer Vorsicht (Schutzbrille!) konzentrierte Schwefelsäure **in Wasser, nie umgekehrt!** Darüber hinaus darf man aufgrund einer extrem starken Wärmeentwicklung (Verdünnungswärme plus Neutralisationswärme) nie konzentrierte Schwefelsäure mit Laugen versetzen.

Abgesehen von den basischen *Sulfaten* des Bi(III), Cr(III) und Hg(II) sowie von $BaSO_4$, $SrSO_4$, $CaSO_4$ und $PbSO_4$ sind alle anderen Sulfate in Wasser leicht löslich. Während die basischen Sulfate nach Zugabe einer Säure in Lösung gehen, löst sich *Bariumsulfat* ($BaSO_4$) in konzentrierter Salzsäure (HCl) nur spurenweise und *Strontiumsulfat* ($SrSO_4$) geht merklich erst beim Kochen in konzentrierter Salzsäure in Lösung. Dagegen werden *Bleisulfat* ($PbSO_4$) und *Calciumsulfat* ($CaSO_4$) unter diesen Bedingungen vollständig gelöst [vgl. **MC-Fragen Nr. 401, 412**].

Alle Sulfate – selbst die schwer löslichen – setzen sich jedoch bei längerem Erhitzen mit Soda-Lösung um, sodass Sulfat fast immer im Sodaauszug auftritt und nachgewiesen werden kann. Erdalkalisulfate werden im Allgemeinen mit einem Gemisch aus Soda und Pottasche aufgeschlossen [siehe ▸Kap. 1.4 und ▸Kap. 1.5.2 sowie **MC-Fragen Nr. 74, 76, 77, 82, 92, 95**].

Zur Identifizierung von Sulfaten wird vor allem die *Fällung schwer löslicher Salze* genutzt.

(1) Fällung als Bariumsulfat: Beim Versetzen einer verd., salzsauren Sulfat-Probelösung mit $BaCl_2$ fällt ein *weißer* Niederschlag von $BaSO_4$ aus *(Ph. Eur.)*.

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4\downarrow$$

Man muss aber *vorher* stets mit HCl ansäuern, da viele andere Bariumsalze [$BaCO_3$, $Ba_3(PO_4)_2$, $BaSO_3$] in Wasser gleichfalls schwer löslich sind, jedoch in stark saurem Milieu wieder in Lösung gehen. In salzsaurer Lösung bilden Ba(II)-Ionen auch mit Fluorid (F^-) und Siliciumhexafluorid (SiF_6^{2-}) schwer lösliche Verbindungen, wobei sich BaF_2 und $Ba[SiF_6]$ in heißer konzentrierter Salzsäure lösen. Eine Entscheidung zwischen $BaSO_4$ und $Ba[SiF_6]$ ist häufig erst durch Betrachten des kristallinen Niederschlags unter einem Mikroskop möglich.

Um den bei der Fällung mit $BaCl_2$ erhaltenen Niederschlag als $BaSO_4$ näher zu charakterisieren, lässt das *Arzneibuch* zusätzlich noch folgende Prüfungen durchführen [vgl. **MC-Fragen Nr. 131, 133, 192–197, 837, 851, 895**]:

- Die $BaSO_4$-Suspension muss auf Zusatz von Iod-Lösung gelb bleiben. *Sulfit* (als $BaSO_3$) und *Dithionit* (als BaS_2O_4) würden durch Reduktion von Iod zu Iodid zu einer Entfärbung führen.
- Durch nachfolgende tropfenweise Zugabe einer Zinn(II)-Chlorid-Lösung muss sich die Suspension entfärben. Andernfalls liegt *Bariumiodat* [$Ba(IO_3)_2$] vor, das Iodid erneut zu Iod oxidieren würde.
- Beim anschließenden Erhitzen zum Sieden darf kein gefärbter Niederschlag auftreten. *Bariumselenat* ($BaSeO_4$) würde zu rotem Selen (Se) und *Bariumwolframat* ($BaWO_4$) zu Wolframblau reduziert werden.

(2) Weitere schwer lösliche Salze: In anderen Arzneibüchern nutzt man die Fällung als schwer lösliches *Bleisulfat* ($PbSO_4$) zur Identitätsprüfung. Darüber hinaus kristallisiert aus essigsaurer Lösung beim Versetzen mit Benzidinacetat schwer lösliches *Benzidinsulfat* aus.

$$Pb^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4\downarrow$$

$$^{+}H_3N\text{-}C_6H_4\text{-}C_6H_4\text{-}NH_3^{+} + SO_4^{2-} \rightarrow (H_3N\text{-}C_6H_4\text{-}C_6H_4\text{-}NH_3)^{2+}SO_4^{2-}\downarrow$$

Benzidinsulfat

(3) Grenzprüfung auf Sulfat: Eine Sulfat-Lösung mit 10 ppm Sulfat wird mit einer $BaCl_2$-Lösung versetzt, geschüttelt und 1 Minute stehen gelassen. Anschließend fügt man die zu prüfende Lösung und Essigsäure hinzu. Der Referenzlösung wird an Stelle der Untersuchungslösung das gleiche Volumen einer 10 ppm-Sulfat-Lösung hinzugefügt. Nach 5 Minuten darf die zu prüfende Lösung nicht stärker getrübt sein als die Vergleichslösung.

Bei der Bestimmung der Grenzkonzentration an zulässigem Sulfat hängt der Trübungsgrad der $BaSO_4$-Fällung von der *Anzahl* und der *Größe* der sich bildenden Teilchen ab. Beide Parameter werden in hohem Maße beeinflusst von der Anwesenheit von Impfkristallen, Fremdelektrolyten und äußeren Faktoren wie Temperatur, pH-Wert, Reihenfolge und Geschwindigkeit der Reagenzienzugabe.

Die vor der Zugabe der Prüflösung aus $K_2SO_4/BaCl_2$ erzeugten vielen kleinen $BaSO_4$-*Impfkristalle* sollen die Bildung von $BaSO_4$-Teilchen gleicher Größe induzieren und dadurch die Reproduzierbarkeit des Trübungsvergleichs erhöhen [vgl. **MC-Frage Nr. 198**].

2.2.3.14 Sulfit (SO_3^{2-})

Alle vierwertigen Schwefelverbindungen wie *Schwefeldioxid* (SO_2) oder *Sulfite* (Me_2SO_3) sind starke Reduktionsmittel. Die den Sulfiten zu Grunde liegende zweiwertige *Schwefelige Säure* (H_2SO_3) [$pK_{S1} = 1{,}81$; $pK_{S2} = 6{,}99$] ist instabil und in freier Form nicht isolierbar. In saurer Lösung zerfällt die Säure spontan in ihr Anhydrid (SO_2) und Wasser.

Alkalisulfite wie *Natriumsulfit* (Na_2SO_3) oder *Kaliumsulfit* (K_2SO_3) sind wasserlöslich. Solche wässrigen Alkalisulfit-Lösungen reagieren schwach *alkalisch*. Dies ist auf den relativ hohen pK_S-Wert der zweiten Protolysestufe zurückzuführen. Daher liegen Alkalisulfite in wässriger Lösung weitgehend als *Hydrogensulfite* ($MeHSO_3$) vor (*Ph. Eur.*).

Die folgenden Reaktionen von Sulfiten eignen sich zu deren Nachweis [vgl. **MC-Fragen Nr. 199–202, 261, 266**]:

(1) Bildung von Schwefeldioxid: Beim Versetzen von Sulfit-Lösungen mit starken Säuren (HCl, H_2SO_4, Oxalsäure) oder beim Verreiben der festen Analysensubstanz mit Kaliumhydrogensulfat ($KHSO_4$) wird Schwefeldioxid (SO_2) freigesetzt, das an seinem charakteristischen *stechenden Geruch* erkannt werden kann. Die Reaktion wird durch Substanzen wie Acetat gestört, die unter diesen Bedingungen gleichfalls stechend riechende, flüchtige Substanzen wie Essigsäure entwickeln [vgl. **MC-Fragen Nr. 29, 49, 50, 53, 68, 69, 202, 880**].

$$SO_3^{2-} + 2\ HSO_4^- \rightarrow SO_2\uparrow + 2\ SO_4^{2-} + H_2O$$

(2) Nachweis als Sulfat: Sulfite sind starke Reduktionsmittel, die von Substanzen wie Chromat, Permanganat, Quecksilber(I)- und Eisen(III)-Salzen, Cu(II)-Verbindungen, Iod, Iodat, Bromat oder Wasserstoffperoxid leicht zu Sulfat oxidiert werden, das anschließend als $BaSO_4$ gefällt werden kann. Hierbei laufen folgende Reaktionen ab [vgl. **MC-Fragen Nr. 57, 107, 109–112, 192, 193, 195, 199–202, 258, 266**]:

$$SO_3^{2-} + Hg_2^{2+} + 3\ H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 2\ H_3O^+ + 2\ Hg\downarrow \text{ (schwarz)}$$
$$3\ SO_3^{2-} + BrO_3^- \rightarrow 3\ SO_4^{2-} + Br^-$$
$$3\ SO_3^{2-} + IO_3^- \rightarrow 3\ SO_4^{2-} + I^-$$
$$SO_3^{2-} + I_2 + 3\ H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 2\ I^- + 2\ H_3O^+$$
$$5\ SO_3^{2-} + 2\ MnO_4^- + 6\ H_3O^+ \rightarrow 5\ SO_4^{2-} + 2\ Mn^{2+} + 9\ H_2O$$
$$SO_3^{2-} + H_2O_2 \rightarrow H_2O + SO_3^{2-} \rightarrow \mathbf{BaSO_4}\downarrow$$

Das Arzneibuch nutzt vor allem die Oxidation von Sulfit mit Iod-Lösung und die anschließende Fällung als $BaSO_4$ zur Identitätsprüfung. In den beiden Monographien des Europäischen Arzneibuchs über „**Wasserfreies Natriumsulfit**“ und „**Natriumsulfit-Heptahydrat**“ ist auch eine iodometrische Gehaltsbestimmung vorgesehen (siehe Ehlers, **Analytik II**, ▸ Kap. 7.2.3.4).

Andere Pharmakopöen weisen Sulfit durch Entfärben einer sauren Permanganat-Lösung nach bzw. fällen Sulfit-Ionen als *Bleisulfit* ($PbSO_3$), das anschließend durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure in *Bleisulfat* ($PbSO_4$) umgewandelt wird.