

Eberhard Ehlers

# Analytik I

Kurzlehrbuch

Qualitative Pharmazeutische Analytik



Deutscher  
Apotheker Verlag

11. Auflage

**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 insbesondere 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](http://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

<b>1 Grundlagen und allgemeine Arbeitsweisen der qualitativen anorganischen Analyse.....</b>	<b>3</b>
<b>1.1 Grundbegriffe, Validierung.....</b>	<b>3</b>
1.1.1 Spezifität und Selektivität.....	3
1.1.2 Grenzkonzentration und Nachweisgrenze.....	4
1.1.3 Richtigkeit und Robustheit.....	5
<b>1.2 Vorproben.....</b>	<b>5</b>
1.2.1 Flammenfärbung (Spektralanalyse).....	6
1.2.2 Perreaktionen (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
<b>1.3 Lösungen.....</b>	<b>18</b>
1.3.1 Lösungen und ihre Eigenschaften.....	18
1.3.2 Löslichkeit von Stoffen und ihre Beeinflussung.....	19
1.3.3 Der Auflöseprozess.....	20
<b>1.4 Alkalicarbonatauszug.....</b>	<b>22</b>



<b>1.5</b>	<b>Aufschlüsse</b> .....	<b>23</b>
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
<b>2</b>	<b>Anorganische Bestandteile</b> .....	<b>29</b>
<b>2.1</b>	<b>Analyse nichtionischer Stoffe</b> .....	<b>29</b>
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
<b>2.2</b>	<b>Analyse von Anionen</b> .....	<b>36</b>
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
<b>2.3</b>	<b>Analyse von Kationen</b> .....	<b>94</b>
2.3.1	Trennungsgänge .....	94
2.3.2	Nachweis pharmazeutisch relevanter Kationen.....	114
2.3.3	Prüfungen des Arzneibuches .....	170
<b>3</b>	<b>Organische Bestandteile</b> .....	<b>175</b>
<b>3.1</b>	<b>Siedetemperatur und Siedebereich</b> .....	<b>178</b>
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
<b>3.2</b>	<b>Schmelztemperatur</b> .....	<b>184</b>
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
<b>3.3</b>	<b>Relative Dichte</b>	<b>200</b>
3.3.1	Ethanolgehalt (Ph. Eur.)	204
<b>3.4</b>	<b>Viskosität</b>	<b>207</b>
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
<b>3.5</b>	<b>Analyse von Elementen</b>	<b>211</b>
3.5.1	Nachweis von Elementen in organischen Verbindungen	211
3.5.2	Ermittlung der Summenformel	218
<b>3.6</b>	<b>Chemische Analyse funktioneller Gruppen</b>	<b>220</b>
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
<b>3.7</b>	<b>Prüfung auf anorganische Bestandteile</b>	<b>354</b>

## 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**].

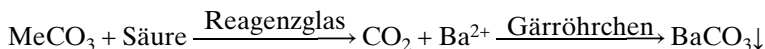
Durch Wahl geeigneter Versuchsparameter (pH-Wert, Maskierung, usw.) kann die Selektivität vieler Reaktionen gesteigert werden bis hin zur Spezifität.

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 ( $\text{MeCO}_3$ ) in einem Reagenzglas (*Reaktionsraum 1*) mit starken Säuren behandelt. Es bildet sich Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ), das als Gas entweicht und in einem Gärröhrchen (*Reaktionsraum 2*) mit Bariumhydroxid-Lösung (*Barytwasser*) [ $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ] aufgefangen wird. Es fällt schwer lösliches Bariumcarbonat ( $\text{BaCO}_3$ ) aus. Der Nachweis wird durch *Sulfite* ( $\text{MeSO}_3$ ) gestört, die mit starken Säuren Schwefeldioxid ( $\text{SO}_2$ ) bilden, was zur Fällung von Bariumsulfid ( $\text{BaSO}_3$ ) führen würde. Dies kann man verhindern, in dem man *zuvor* die Sulfite mit Wasserstoffperoxid ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) zu Sulfaten oxidiert, aus denen unter den Analysenbedingungen *kein* Gas freigesetzt wird [vgl. **MC-Frage Nr. 839**].



### 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

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

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 ( $\mu\text{g}$ ) 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 Analysemethode. Systematische Abweichungen können durch Vergleichsmessungen, aber nicht durch Wiederholungsmessungen entdeckt werden. Eine weitere Voraussetzung für die Richtigkeit eines Analyseverfahrens ist, dass eine selektive Analysemethode zur Anwendung kommt.

Die **Präzision** ist ein Maß für die Abweichung eines Analyseergebnisses 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 Analyseergebnis 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 unbekannt 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**].

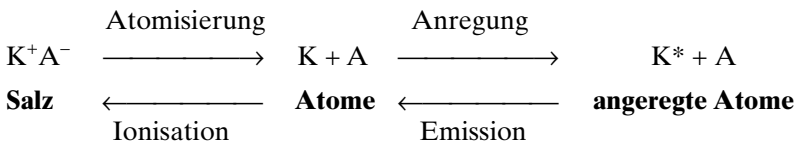
Die Zahl der emittierten Linien, das Linienmuster sowie die absolute Lage der Spektrallinien sind das für jeweilige Element charakteristisch und können analog einem Fingerabdruck zu seiner Identifizierung herangezogen werden.

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 Atomemissions-spektroskopie“ 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 Atome 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 **Licht-emission** in einen energetisch günstigeren Zustand zurück. Dabei entspricht jedem Elektronenübergang eine charakteristische **Spektrallinie**, deren Frequenz ( $\nu$ ) [Wellenlänge ( $\lambda$ )] für die Energiedifferenz ( $\Delta E$ ) zweier Elektronenzustände im betreffenden Element steht. Es gilt die Planck-Einstein-Beziehung, worin ( $c$ ) die Lichtgeschwindigkeit bedeutet:

$$\Delta E = h \cdot \nu = h \cdot c/\lambda$$

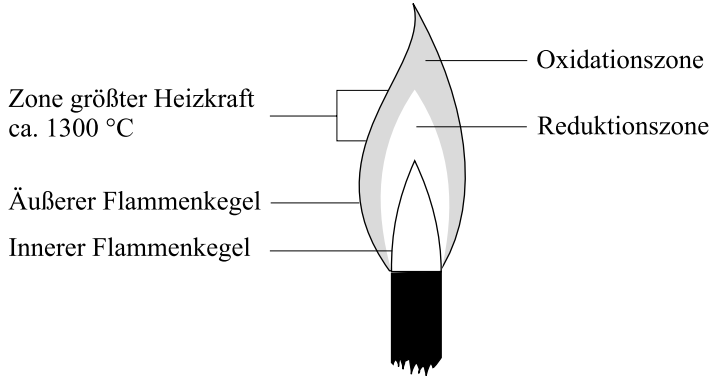


Liegen die Wellenlängen der Emissionslinien im sichtbaren Spektralbereich (Vis-Bereich von  $\lambda = 400\text{--}800\text{ nm}$ ), dann ist das emittierte Licht *farbig*, kann mit dem Auge erkannt werden und erteilt einer Bunsenflamme eine charakteristische Farbe (*Flammenfärbung*).

Zum Beispiel beruht die *gelbe Natrium-D-Linie* bei der Wellenlänge  $\lambda = 589,3\text{ nm}$  auf der Rückkehr gasförmiger, angeregter Natriumatome in den Grundzustand [ $Na^*(g) \rightarrow Na(g)$ ]. 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**].



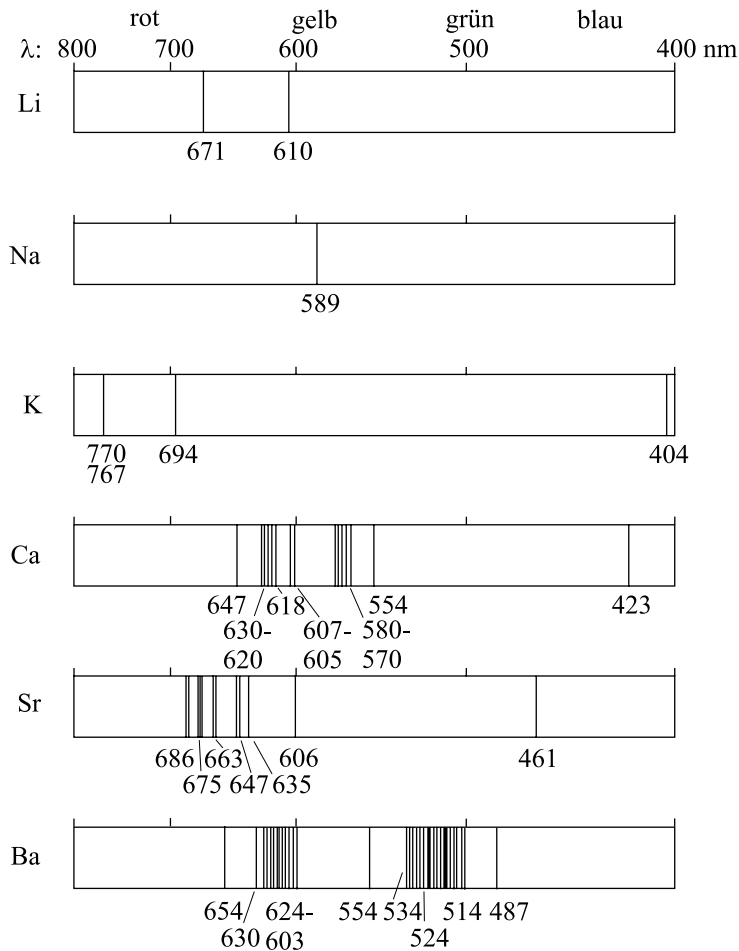
○ **Abb.1.1 Heizzonen einer Bunsenflamme**

▣ **Tab.1.1 Flammenfärbung ausgewählter Elemente**

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

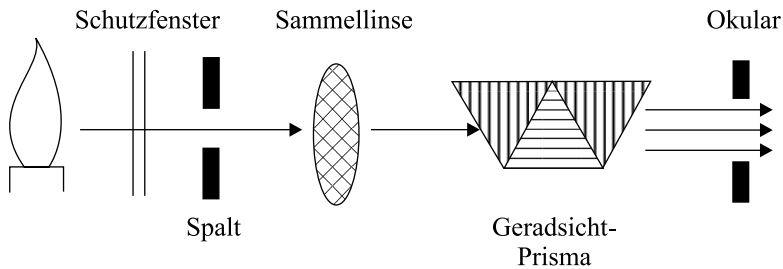
Charakteristische Flammenfärbungen geben besonders die leichtflüchtigen Chloride von Lithium, Natrium, Kalium, Calcium, Strontium und Barium sowie die Kupferhalogenide. *Kupfer(II)-sulfat* erteilt dagegen der Flamme praktisch keine Färbung. Auch *Erdalkalisulfate* und *-phosphate* sind nicht ausreichend 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** Spektrellinienmuster 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 *Spektrellinien*. Ein parallel angebrachtes Okularrohr mit einer Wellenlängenskala und deren Kalibrierung mit Strahlen bekannter



• **Abb.1.3 Schematischer Aufbau eines Handspektroskops**

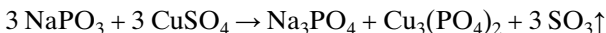
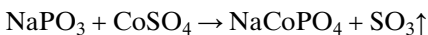
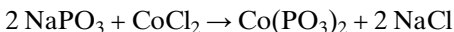
Wellenlänge erlauben es, den einzelnen Spektrallinien exakte Wellenlängen zuzuordnen. Dadurch wird das Linienmuster und somit das zu bestimmende Element identifizierbar. • Abb. 1.3 zeigt in vereinfachter Form den Aufbau eines solchen Handspektroskops [vgl. **MC-Fragen Nr. 15–17**].

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 blauviolettten Kaliumflamme.

### 1.2.2 Perlreaktionen (Phosphorsalzperle, Boraxperle)

Schmilzt man *Natriumammoniumhydrogenphosphat* ( $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$ ) 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 ( $\text{NaPO}_3$ ) in der Hitze nicht nur Schwermetalloxide zu lösen, sondern kann aus den Salzen auch leichter flüchtige Säuren freisetzen.



In analoger Weise reagiert *Natriumtetraborat* ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ , *Borax*) unter Bildung von *Schwermetallmetaboraten* [vgl. **MC-Frage Nr. 24**].



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 <sub>2</sub>	Farblos	Geruchlos	Peroxide, Chlorate, Bromate
CO <sub>2</sub>	Farblos	Geruchlos	Carbonate, org. Verbindungen
CO	Farblos	Geruchlos	Oxalate, org. Verbindungen
(CN) <sub>2</sub>	Farblos	Bittere Mandeln	Cyanide
SO <sub>2</sub>	Farblos	Stechend	Sulfide (unter Luftzutritt), Sulfite, Thiosulfate
HCl	Farblos	Stechend	Chloride
Cl <sub>2</sub>	Gelbgrün	Stechend	Chloride + Oxidationsmittel
Br <sub>2</sub>	Braun	Erstickend	Bromide + Oxidationsmittel
I <sub>2</sub>	Violett	Erstickend	Iodide + Oxidationsmittel
NO <sub>2</sub>	Braun	Erstickend	Nitrite, Nitrate
NH <sub>3</sub>	Farblos	Stechend	Ammoniumsalze
Kakodyloxid	Farblos	Unangenehm	Arsenverbindungen + Acetat

### 1.2.3 Erhitzen im Glührohr

Beim Erhitzen einer trockenen Analysenprobe im Glührohrchen kann

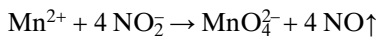
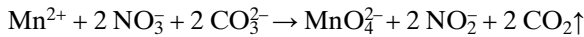
- eine Farbänderung der Substanz eintreten,
- sich ein **Gas** oder Wasser entwickeln,
- ein Sublimat entstehen bzw.
- sich ein Metallspiegel bilden.

▣ 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 Glührohrchen verbleibender **schwarzer Rückstand** kann von der Verkohlungsorganischer 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 elementarem Schwefel hin [vgl. **MC-Frage Nr. 28**].

### 1.2.4 Oxidationsschmelze

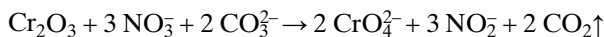
Die Oxidationsschmelze dient zum Nachweis von **Chrom-** und **Mangansalzen**. Hierzu wird die fein gepulverte Analysenprobe mit einer Mischung aus gleichen Teilen Soda ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) und Natrium- oder Kaliumnitrat ( $\text{KNO}_3$ ) verschmolzen. Bei Anwesenheit von Mangansalzen entsteht eine *grüne* Färbung von **Manganat(VI)** ( $\text{Na}_2\text{MnO}_4$ ), verschiedentlich auch eine blaugrüne Schmelze. Der gelegentlich auftretende blaue Farbton der Schmelze ist auf die Bildung von Manganat(V) ( $\text{Na}_3\text{MnO}_4$ ) zurückzuführen [vgl. **MC-Fragen Nr. 18–20, 32, 364**].



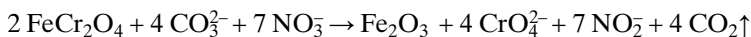
Löst man die erhaltete Schmelze in wenig Wasser und säuert mit Essigsäure an, so disproportioniert Manganat(VI) zu *rotviolett*em Permanganat ( $\text{MnO}_4^-$ ) und *Braunstein* ( $\text{MnO}_2$ ), der sich nach einiger Zeit abscheidet.



Bei der Oxidation von *Chrom(III)-Salzen* entsteht *gelbes Chromat* ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ). 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**].



*Chromisenstein* ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ), ein Mischoxid aus FeO und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 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**].



### 1.2.5 Leuchtprobe

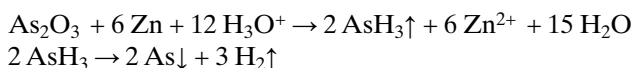
Die Leuchtprobe ist eine empfindliche Nachweisreaktion auf **Zinnverbindungen**. Taucht man ein mit kaltem Wasser gefülltes Reagenzglas in eine salzsaure *Zinn(II)-Salzlösung* ein und hält das Glas anschließend in die nichtleuchtende Bunsenflamme, so zeigt sich an der benetzten Stelle des Reagenzglases eine *blaue Fluoreszenz*, wahrscheinlich von *Zinn(II)-chlorid* ( $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) herrührend. Für die Entstehung der blauen Fluoreszenz existieren mehrere Theorien [vgl. **MC-Fragen Nr. 27, 31**].

Zinn(IV)-Verbindungen wie *Zinnstein* ( $\text{SnO}_2$ ) 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.

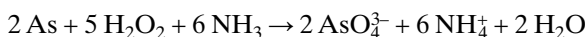
### 1.2.6 Marshsche Probe

Sie dient zum Nachweis von **Arsen-** und **Antimonverbindungen**. Diese werden mittels naszierendem Wasserstoff (aus  $\text{Zn}/\text{HCl}$ ) zu *Arsin* (Arsenwasserstoff) [ $\text{AsH}_3$ ] bzw. *Stibin* (Antimonwasserstoff) [ $\text{SbH}_3$ ] 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**].



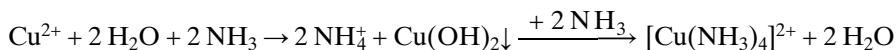
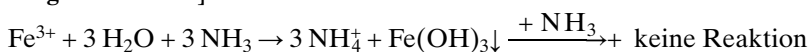
Zur Unterscheidung von Arsen und Antimon behandelt man den Metallspiegel mit ammoniakalischer Wasserstoffperoxid-Lösung oder einer frisch zubereiteten Natriumhypochlorit-Lösung. Arsen löst sich spontan auf unter Bildung von farblosem *Arsenat* ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ), während die Auflösung von Antimon erst nach längerem Einwirken des Oxidationsmittels erfolgt [vgl. **MC-Fragen Nr. 25, 26, 351**].



### 1.2.7 Verhalten gegenüber Ammoniak und Laugen

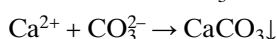
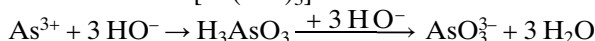
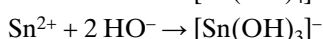
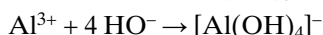
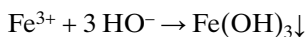
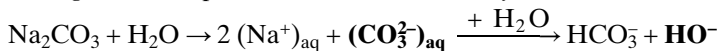
Zahlreiche Kationen bilden mit Alkalihydroxiden in Wasser *schwer lösliche*, zum Teil gefärbte *Metallhydroxide*; einige dieser Hydroxide sind amphoter und lösen sich im Reagenzüberschuss unter Bildung von *Hydroxo-Anionen*. In  $\blacksquare$  Tab. 1.4 sind einige analytisch wichtige schwer lösliche Hydroxide aufgelistet und  $\blacksquare$  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**].



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  $\blacktriangleright$  Kap. 1.4 „*Alkalicarbonat-auszug*“ und  $\blacktriangleright$  Kap. 1.5.2 „*Soda-Pottasche-Aufschluss*“ sowie **MC-Fragen Nr. 70, 71, 73**].



▣ **Tab.1.4 Nichtamphotere Hydroxide**

Metallion	Zusammensetzung des Hydroxids	Farbe	Zusatz von Ammoniak und Ammonium-Ionen
Mg <sup>2+</sup> Ni <sup>2+</sup> Co <sup>2+</sup>	Mg(OH) <sub>2</sub> Ni(OH) <sub>2</sub> Co(OH) <sub>2</sub>	Weiß Grün Rosenrot	[Mg(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> [Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup> [Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup> Ox. ↓ Luft
Mn <sup>2+</sup>	Basische Hydroxide Mn(OH) <sub>2</sub> Ox. ↓ Luft MnO(OH) <sub>2</sub>	Blau Weiß	[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup> [Mn(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>
Fe <sup>2+</sup>	Fe(OH) <sub>2</sub> [Fe(III)-Spuren]	Braun Weiß	[Fe(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>
Fe <sup>3+</sup> Hg <sup>2+</sup> Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> Bi <sup>3+</sup>	Fe(OH) <sub>3</sub> HgO HgO + Hg Bi(OH) <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O ↓ Hitze	Rotbraun Gelb Schwarz Weiß	Fe(OH) <sub>3</sub> HgNH <sub>2</sub> X (X = Cl, NO <sub>3</sub> ) Hg + HgNH <sub>2</sub> X Bi(OH) <sub>3</sub>
Cd <sup>2+</sup> Cu <sup>2+</sup> (*)	BiO(OH) Cd(OH) <sub>2</sub> Cu(OH) <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O ↓ Hitze	Weiß Weiß Bläulich	BiO(OH) [Cd(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup> [Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup>
Cu <sup>+</sup>	CuO CuOH -H <sub>2</sub> O ↓ Hitze	Schwarz Rot	[Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>
Ag <sup>+</sup>	Cu <sub>2</sub> O AgOH -H <sub>2</sub> O ↓ Hitze Ag <sub>2</sub> O	Rot Weiß Braun	[Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>

(\*) Frisch gefälltes Cu(OH)<sub>2</sub> 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 <sup>2+</sup> Al <sup>3+</sup> Pb <sup>2+</sup> Sb <sup>3+</sup>	Zn(OH) <sub>2</sub> Al(OH) <sub>3</sub> Pb(OH) <sub>2</sub> Sb(OH) <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O ↓ Hitze	Weiß Weiß Weiß Weiß	[Zn(OH) <sub>3</sub> ] <sup>-</sup> [Al(OH) <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> [Pb(OH) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> [Sb(OH) <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	[Zn(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup> Al(OH) <sub>3</sub> Pb(OH) <sub>2</sub> Sb(OH)
Sn <sup>2+</sup> Cr <sup>3+</sup>	Sb(OH) Sn(OH) <sub>2</sub> Cr(OH) <sub>3</sub>	Weiß Weiß Graugrün	[Sn(OH) <sub>3</sub> ] <sup>-</sup> [Cr(OH) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>	Sn(OH) <sub>2</sub> [Cr(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>



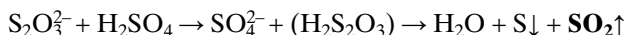
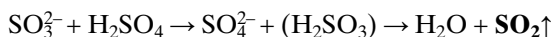
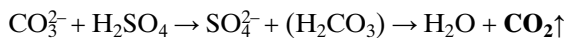
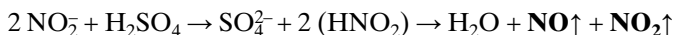
### 1.2.8 Verhalten gegenüber Säuren

#### 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<sub>2</sub>S, u.a.) oder der Zersetzung von Substanzen zu flüchtigen Oxiden (NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, u.a.) her. Dadurch werden einzelne Ionen einem weiteren Nachweis entzogen.

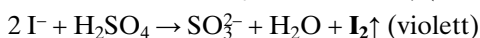
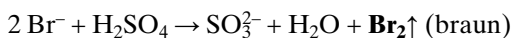
Einige der gebildeten Gase bzw. Dämpfe sind *gefärbt* (I<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>OCl<sub>2</sub>) oder besitzen einen typischen *Geruch* (SO<sub>2</sub>, HCN). Einige Gase (CO, CO<sub>2</sub>) sind farb- und geruchlos. Über die Art und Herkunft des jeweils gebildeten 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<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, u.a.) frei. Diese instabilen Säuren spalten spontan Wasser ab unter Bildung gasförmiger Säureanhydride (NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, u.a.) [vgl. **MC-Fragen Nr. 48, 54–56, 880**].



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<sub>2</sub>) und Iod (I<sub>2</sub>) aus Bromiden bzw. Iodiden beim Behandeln mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



Auf der *wasserentziehenden Wirkung* von konzentrierter Schwefelsäure beruht z. B. der Zerfall von *Oxalsäure* (H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) oder ihren Salze in ein Gemisch aus Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>) 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**].



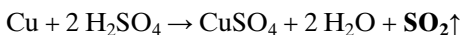
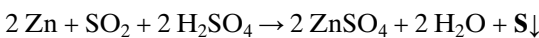
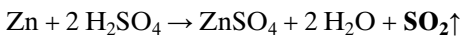
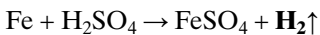
Sind *unedle Metalle* in der Analysenprobe zugegen, so werden sie – sofern keine Passivierung beobachtet wird – unter Bildung von Wasserstoff gelöst. Die Entwicklung von Wasserstoff, der durch Anzünden nachgewiesen werden kann, tritt vor allem in *verdünnter* Schwefelsäure auf, während unedle Metalle, wie Zink, heiße konzentrierte H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in Schwefeldioxid (SO<sub>2</sub>) oder elementaren Schwefel umwandeln. *Edlere*

▣ **Tab.1.6 Gasentwicklung in konzentrierter Schwefelsäure**

Gas	Herkunft
H <sub>2</sub>	Unedle Metalle*
CO <sub>2</sub>	Carbonate*
CO	Cyanide
CO + CO <sub>2</sub>	Tartrate, Oxalate
HCN	Cyanide
H <sub>2</sub> S	Lösliche Sulfide*
SO <sub>2</sub>	Sulfite*, Thiosulfate* oder aus der zugesetzten Schwefelsäure selbst, falls Metalle, Sulfide, Schwefel, Kohle und andere Reduktionsmittel zugegen sind
Cl <sub>2</sub>	Hypochlorite*, Chloride + Oxidationsmittel
Br <sub>2</sub> , HBr	Bromide
I <sub>2</sub>	Iodide
HF	Fluoride
HF, SiF <sub>4</sub>	Fluorosilicate
Cr <sub>2</sub> OCl <sub>2</sub>	Chloride + Chromat
NO <sub>2</sub>	Nitrite*, Nitrate

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

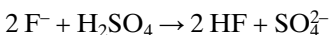
**Metalle** (Cu, Ag, Hg) reduzieren konzentrierte Schwefelsäure nur zu SO<sub>2</sub> [vgl. **MC-Frage Nr. 49**].



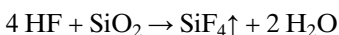
Tritt während des Erhitzens der Analysensubstanz mit konzentrierter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Verkohlungsprozess ein, so ist dies ein Hinweis auf *organische Bestandteile*. Der Verkohlungsprozess wird an der Verfärbung der Lösung über braun nach schwarz sowie am Entstehen eines brennigen Geruchs erkannt.

Als weitere Nachweisreaktionen in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 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.



Bei Anwesenheit eines Überschusses an Kieselsäure oder Boraten wird *Siliciumtetrafluorid* (SiF<sub>4</sub>) bzw. *Bortrifluorid* (BF<sub>3</sub>) 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**].

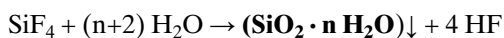
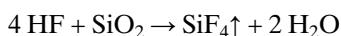
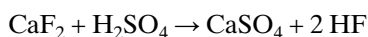


**Kriechprobe:** Hierzu wird die zu analysierende Substanz in einem trockenen Reagenzglas mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzt. Sind **Fluorid-Ionen** anwesend, wird Fluorwasserstoff gebildet, der ölarzig die Glaswand emporkriecht und diese ätzt. Beim Umschütteln fließt Schwefelsäure wie Wasser an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

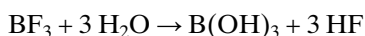
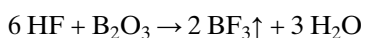
**Wassertropfenprobe:** Sie dient als Vorprobe oder als Nachweisreaktion zur Identifizierung von **Fluoriden** und **Silicaten**.

Hierzu erhitzt man die trockene Analysesubstanz, die  $\text{SiO}_2$  (bzw. ein Silicat) und Calciumfluorid (bzw. ein anderes Fluorid) enthält, in einem Bleitiegel mit einigen Millilitern konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . 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 ( $\text{CaF}_2$ ) oder einem anderen Fluorid entsteht in stark schwefelsaurem Milieu Fluorwasserstoff (HF), der mit dem Silicat ( $\text{SiO}_2$ ) zu gasförmigem *Siliciumtetrafluorid* ( $\text{SiF}_4$ ) 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  $\text{SiO}_2$  zurück.



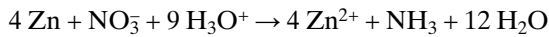
Beim *Nachweis von Silicaten* ist ein größerer Überschuss von  $\text{CaF}_2$  zu vermeiden, da sich dann anstelle von  $\text{SiF}_4$  die nicht gasförmige *Hexafluorkieselsäure* ( $\text{H}_2\text{SiF}_6$ ) bilden kann. Auch die Wassertropfenprobe wird durch Borsäure und Borate gestört, weil  $\text{BF}_3$  entsteht, das bei der Hydrolyse in Fluorwasserstoff und lösliche Borsäure zerfällt.



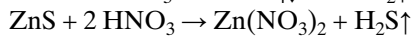
### 1.2.8.2 Erhitzen mit Salpetersäure

Salpetersäure ( $\text{HNO}_3$ ) 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.

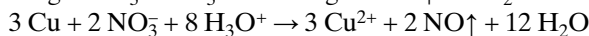
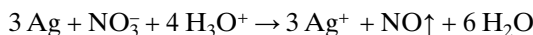
Bei den Oxidationsreaktionen mit  $\text{HNO}_3$  entsteht in der Regel *kein* Wasserstoff. Salpetersäure wird vielmehr – in Abhängigkeit von der Säurekonzentration, der Temperatur und der Natur des zu oxidierenden Stoffes – zu verschiedenen Stickstoffverbindungen niederer Oxidationsstufe reduziert. Meistens wird ein Gemisch mehrerer Produkte erhalten, häufig ist jedoch *Stickstoffmonoxid* (NO) das Hauptprodukt, wenn man *verdünnte* Salpetersäure einsetzt, und *Stickstoffdioxid* ( $\text{NO}_2$ ) 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* ( $\text{NH}_3$ ) erfolgen [vgl. **MC-Frage Nr. 60**].



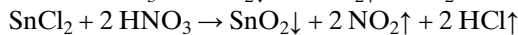
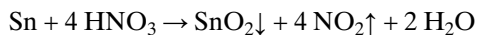
$\text{HNO}_3$  oxidiert die Mehrzahl der **Nichtmetalle**, wobei vielfach Oxide und Oxosäuren in den höchsten Oxidationsstufen entstehen. Beispielsweise können *Sulfide* unter Oxidation zu Sulfaten gelöst werden, sodass *Blei(II)-sulfat* ( $\text{PbSO}_4$ ) ausfallen kann. Einige lösliche Sulfide wie *Zinksulfid* ( $\text{ZnS}$ ) reagieren unter Bildung von Schwefelwasserstoff ( $\text{H}_2\text{S}$ ), wobei die stärkere Säure ( $\text{HNO}_3$ ) die schwächere Säure ( $\text{H}_2\text{S}$ ) aus ihren Salzen freisetzt [vgl. **MC-Fragen Nr. 62, 64**].



Von den **Metallen** werden nur *Gold* und einige *Platinmetalle nicht* von  $\text{HNO}_3$  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**].



Je nach Temperatur und Säurekonzentration unterschiedlich verhält sich elementares *Zinn*. In der Kälte entsteht mit verdünnter  $\text{HNO}_3$  *Zinn(II)-nitrat* [ $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$ ]. Konzentrierte Salpetersäure oxidiert *Zinn* dagegen zu schwer löslichem *Zinndioxidhydrat* [ $\text{Sn}(\text{OH})_2$ ]. Somit kann *Zinn* in der Analyse beim Behandeln mit konzentrierter Salpetersäure in den unlöslichen Rückstand gelangen [vgl. **MC-Fragen Nr. 62–64**].



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

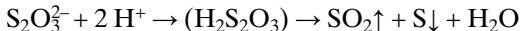
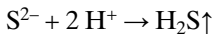
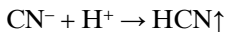
In Salpetersäure unlöslich sind Salze wie Silberchlorid ( $\text{AgCl}$ ), Erdalkalisulfate (z. B.  $\text{BaSO}_4$ ) und Quecksilber(II)-sulfid ( $\text{HgS}$ ), während sich Nickel(III)-sulfid ( $\text{Ni}_2\text{S}_3$ ) und Cobalt(III)-sulfid ( $\text{Co}_2\text{S}_3$ ) in konzentrierter Salpetersäure lösen.



Als starke Säure scheidet konz.  $\text{HNO}_3$  aus Silicat-Lösungen amorphe Kieselsäure ab [vgl. **MC-Frage Nr. 63**].

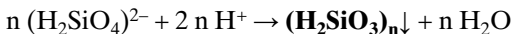
### 1.2.8.3 Verhalten gegenüber Salzsäure

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**].

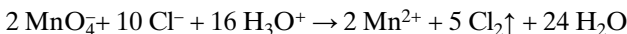


Auch *Arsen(III)-chlorid* ( $\text{AsCl}_3$ ) ist in heißer HCl flüchtig [vgl. **MC-Fragen Nr. 68, 69**].

Säuert man den *Sodauszug* mit konzentrierter Salzsäure an, so können während des Ansäuerns Niederschläge – insbesondere von amphoteren Hydroxiden – auftreten, die sich jedoch bei Erhöhung der  $\text{H}^+$ -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**].



Enthält die Analysenlösung starke Oxidationsmittel, wie z. B. Permanganat ( $\text{MnO}_4^-$ ), so kann in *stark* salzsaurer Lösung – besonders in der Wärme – Chlorid zu elementarem Chlor oxidiert werden.



### 1.2.9 Verhalten gegenüber Oxidationsmitteln und Reduktionsmitteln

In den voranstehenden Abschnitten wurde bereits über das Verhalten fester Analysesubstanzen gegenüber starken Oxidantien ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KMnO}_4$ ) 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 Auflöserns 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 ( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )
- Massenanteile [*Massenprozent*] (g/g, meistens bezogen auf 100 g Lösung)
- Stoffmengenkonzentration ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )

Danach kann man die Löslichkeit von Stoffen grob wie folgt klassifizieren: Unter  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  an gelöstem Stoff bezeichnet man ihn als *schwer löslich*, zwischen  $0,1$ – $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  als *mäßig löslich* und bei einer Löslichkeit größer als  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  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* ( $\text{p}K_L$ ) [ $\text{p}K_L = -\log K_L$ ] als quantitatives Maß verwendet werden. Es gelten folgende Regeln [siehe auch Ehlers, **Chemie I**, ► Kap. 1.10.4.2]: