

1 Grundzüge der qualitativen anorganischen Analyse

1.1 Begriffsbestimmungen

Aufgabe einer Analyse ist es, die Zusammensetzung einer Substanz oder einer Mischung von Substanzen festzustellen. Die Mischung muss gut homogenisiert werden, da ein Fehler bei der Probennahme später durch noch so sorgfältiges Arbeiten nicht korrigiert werden kann. Durch den Zusatz *anorganisch* (ursprünglich unorganisch) sind die möglichen Komponenten auf anorganische beschränkt. *Qualitativ* bedeutet, dass nur die Art der Komponenten zu bestimmen ist, nicht ihre Mengenverhältnisse untereinander. Dies ist die Aufgabe der quantitativen Analyse.

Die Feststellung der Anwesenheit einer Komponente ist ihr **Nachweis**. Eine **Vorprobe** liefert in der Regel nur einen **Hinweis**; Ausnahmen von der Regel sind möglich. Ein Hinweis muss durch einen Nachweis bestätigt werden. Es ist aber auch möglich, dass eine Vorprobe sich nicht durch einen Nachweis bestätigen lässt.

Als **Ergebnis** führt man nur die zuverlässig gefundenen Komponenten auf. Unsichere Ergebnisse überprüft man durch Wiederholung der entsprechenden Nachweise und eventuell durch andere Reaktionen sowie durch Blind- und Vergleichsproben (► Kap. 1.7). Treten bei Wiederholungen verschiedene, d. h. widersprüchliche Ergebnisse auf, ist das ein Zeichen für ungleichmäßiges Arbeiten.

Der **Nachweis** erfolgt durch charakteristische Reaktionen, meist durch Bildung von Niederschlägen oder Farben. Oft sind diese Reaktionen nicht spezifisch, d. h., sie erfolgen auch mit anderen möglichen Komponenten der Analysesubstanz. Hinzu kommen zahlreiche weitere gegenseitige Beeinträchtigungen. Durch eine geeignete Reihenfolge und Auswahl von Reaktionen können die Nachweise trotzdem zuverlässig geführt werden.

1.2 Auswahl der zu prüfenden Substanzen

Mit der Bezeichnung „anorganisch“ ist schon eine Grenzziehung verbunden; organische Hilfsstoffe und Kationen sind ausgeschlossen. Einige organische **Anionen** gehören seit langer Zeit zu den in der qualitativen anorganischen Analyse nachzuweisenden Ionen. Die Liste der berücksichtigten Anionen ist um einige Arzneibuch-relevante erweitert worden. Auch die Liste der eindeutig anorganischen Anionen konnte erheblich erwei-

▣ **Tab. 1.1** Berücksichtigte Ionen, Substanzen und Elemente

Anionen	Kationen	Zusätzliche Substanzen bzw. Elemente
Chlorid	Silber	Titandioxid
Bromid	Quecksilber	Wasserstoffperoxid
Iodid	Blei	Elementarer Schwefel
Cyanid	Bismut	Selen
Thiocyanat	Kupfer	Molybdän
Hexacyanidoferrat	Cadmium	
Chlorat	Arsen	
Perchlorat	Antimon	
Bromat	Zinn	
Iodat	Cobalt	
Sulfid	Nickel	
Thiosulfat	Eisen	
Sulfit	Mangan	
Sulfat	Aluminium	
Carbonat	Zink	
Oxalat	Chrom	
Acetat	Barium	
Tartrat	Strontium	
Citrat	Calcium	
Borat	Magnesium	
Silicat	Lithium	
Nitrit	Natrium	
Nitrat	Kalium	
	Ammonium	

tert werden. Bei einigen komplexen Oxoanionen wird das Zentralatom als Kation angegeben.

Bei den **Kationen** ist ausschlaggebend, ob es Teil einer Monographie des Arzneibuches ist oder als toxisches Element berücksichtigt werden muss. Ausgeschlossen sind die „seltenen“ Elemente, obwohl die Häufigkeit eines Elementes kein zwingendes Kriterium ist.

Kation und Anion bilden zusammen Salze, die wie die Metalloxide Feststoffe sind. Beim Oxid ist das Kation verbunden mit negativ geladenem Sauerstoff, der nicht separat nachgewiesen wird. Auch elementare Metalle können als Vorstufe von Kationen Gegenstand der Analyse sein. Außerdem sind noch einige Anorganika aufgenommen, die einen Platz im europäischen Arzneibuch haben.

1.3 Analytik der Arzneibücher

Unabhängig vom Geltungsbereich eines als Gesetz erlassenen Arzneibuches finden sich bei den Artikeln über Substanzen zum pharmazeutischen Gebrauch, die man Monographien nennt, die Prüfungen auf **Identität** und **Reinheit**. Das Europäische Arzneibuch (Pharmacopoea Europaea, Ph. Eur.) umfasst vier Teile:

- Europäisches Arzneibuch – Allgemeiner Teil, Monographiegruppen (Ph. Eur., Band 1)
- Europäisches Arzneibuch – Monographien A–J (Ph. Eur., Band 2)
- Europäisches Arzneibuch – Monographien K–Z (Ph. Eur., Band 3)
- Europäisches Arzneibuch – Nachträge

Bei der Prüfung auf Identität soll festgestellt werden, ob der Inhalt des Gefäßes mit der Angabe auf dem Etikett übereinstimmt. Es ist selbstverständlich, dass gewisse Verunreinigungen in Substanzen zum pharmazeutischen Gebrauch nicht oder nur bis zu einer festgesetzten Grenze vorliegen dürfen. Daher muss z. B. bei den Prüfungen auf Reinheit der Nachweis mancher Komponenten negativ ausfallen. Bei einigen Prüfungen auf Reinheit heißt es, dass „*keine stärkere Trübung als ...*“ auftreten darf bzw. dass „*die Lösung nicht stärker gefärbt sein darf als ...*“ Es handelt sich dabei um halb-quantitative Aussagen, die auf Trübungs- oder Intensitätsvergleich von Referenz- und Prüflösung basieren. Diese Reinheitsprüfungen mit definierten Vergleichslösungen werden als **Grenzprüfungen** bezeichnet. Die Konzentrationsangaben erfolgen dabei in der Regel in ppm (parts per million).

1.4 Prinzip des Kationen-Trennungsganges

Metalle liegen in ihren Verbindungen meist als positiv geladene Atome vor, die man als **Kationen** bezeichnet. Zur Neutralisation der elektrischen Ladung stehen ihnen negativ geladene Atome oder Atomgruppen, die **Anionen**, gegenüber (► Kap. 10).

Es ist nahezu unmöglich, alle Kationen im Gemisch durch **Einzelreaktionen** zu identifizieren. Mit organischen Reagenzien und zusätzlichen, nicht systematischen Operationen kann man diesem Ziel etwas näher kommen als mit anorganischen Reagenzien.

Die Auftrennung der Kationen in Gruppen vermindert die Zahl der möglichen Störungen. Durch weitere Unterteilungen werden Einzelnachweise einwandfrei möglich. Einen solchen **Trennungsgang** hat erstmalig C. R. Fresenius in seinen „*Anleitungen zur qualitativen chemischen Analyse für Anfänger und Geübtere*“ (1841) vorgeschlagen. Er verwendete als Fällungsmittel Schwefelwasserstoff, der heute aus Thioacetamid erhalten wird. In saurer Lösung ist Schwefelwasserstoff nur zu einem äußerst geringen Anteil bis zum Sulfidion dissoziiert (► Kap. 7.4.1). Das Löslichkeitsprodukt (► Kap. 11.1) wird im sauren pH-Bereich daher nur bei bestimmten Schwermetallsulfiden überschritten, die

also ausfallen (**Schwefelwasserstoff-Gruppenfällung**). In der anschließend ammoniakalisch gemachten Lösung ist die Konzentration der Sulfidionen wesentlich höher und weitere Sulfide (und Hydroxide) fallen bei dieser sogenannten **Ammoniumsulfid-Gruppenfällung** aus. Von den restlichen Kationen werden einige durch Fällung mit Ammoniumcarbonat in der **Ammoniumcarbonat-Gruppenfällung** abgetrennt und es bleiben die Kationen der **löslichen Gruppe** übrig.

Die Auftrennung der Kationen in Gruppen ist auch mit anderen Reagenzien möglich, doch hat sich der systematische Trennungsgang auf der Basis der Sulfid-Fällungen besonders bewährt.

1.5 Analyse der Anionen

Trotz verschiedener Versuche ist es bisher nicht gelungen, einen systematischen Trennungsgang für die Anionen zu entwickeln, der mit der gleichen Zuverlässigkeit wie der Kationen-Trennungsgang angewendet werden kann. Bei den Nachweisreaktionen sind die möglichen Störungen durch andere Anionen zu beachten. Diese Störungen müssen durch zusätzliche Reaktionen und/oder durch geeignete Auswahl der Nachweisreaktionen umgangen werden (► Kap. 12.2 und ◻ Tab. 12.2).

Die Analyse der Kationen erfordert ein präzises Nacharbeiten des Trennungsgangs, die Analyse der Anionen dagegen die Fähigkeit zur Kombination und Auswahl der Nachweisreaktionen.

1.6 Analyse von Einzelsubstanzen

Bei der überwiegenden Mehrzahl der zu identifizierenden Einzelsubstanzen handelt es sich um aus Kation und Anion zusammengesetzte Salze. Nach der Zuordnung des Kations zu einer der Gruppen des Trennungsganges muss die Identität durch mindestens eine zweite möglichst spezifische Reaktion gesichert werden (◻ Tab. 9.2). Für die Feststellung des Anions geben die Gruppenreaktionen (► Kap. 7.2) einen Anhaltspunkt für die durchzuführenden Reaktionen. Das Ergebnis (Kation und Anion) sollte auch hinsichtlich Farbe und Löslichkeit mit der zu analysierenden Einzelsubstanz übereinstimmen.

1.7 Wie kann eine Identitätsreaktion überprüft werden? – Vergleichsprobe und Blindprobe

Einen Nachweis eines Ions erhält man durch Fällungs- oder Farbreaktionen, weil mit einer Lösung, die mit Sicherheit dieses Ion enthält, unter gleichen Bedingungen gleiche Niederschläge und Färbungen entstehen. Es handelt sich also um ein Wiedererkennen von Ergebnissen einer Reaktion. Eine Einzelreaktion, die man nicht zuvor mit Reinsubstanz durchgeführt hat, kann man nicht wiedererkennen.

Stimmen die Versuchsbedingungen nicht oder wurde eine Trennung unsauber durchgeführt, erhält man kein eindeutiges Versuchsergebnis. Zur wissenschaftlichen Klärung des Problems bedient man sich einer **Vergleichsprobe**: Man halbiert die fragliche Lösung und setzt das gesuchte Ion dem Gemisch aus Probelösung und Reagenz zu. So lässt sich

feststellen, ob unter den gegebenen Bedingungen eine positive Reaktion möglich und die Versuchsbedingungen korrekt sind. Eine Vergleichsprobe muss stets positiv ausfallen. Sind durch die Vergleichsprobe die Unklarheiten nicht beseitigt, sollte man die Reaktionsbedingungen (pH) überprüfen. Es kann aber auch sein, dass durch eine vorangegangene unsauber ausgeführte Trennung ein Nachweis nicht eindeutig ist. Die Trennung ist dann mit neuer Analysesubstanz zu wiederholen.

Auch bei negativen Versuchsergebnissen prüft man durch Vergleichsproben, ob die Versuchsbedingungen richtig waren. Gleichzeitig sieht man wieder, wie der fragliche Nachweis hätte aussehen müssen.

Manchmal werden Nachweise durch Verunreinigungen, die in die Reagenzien geraten sind, beeinträchtigt. Verunreinigungen entstehen durch Verwechseln von Stopfen, längeres Offenstehenlassen von Basen (diese ziehen Kohlendioxid aus der Luft an) oder durch Zurückgießen von zu viel entnommenem Reagenz aus nicht ganz sauberem Gefäß. Bei Zweifeln an der Reinheit von Reagenzien und insbesondere bei Verwendung von hoch empfindlichen organischen Reagenzien, die oft auch gegen Störungen sehr anfällig sind, sollte man eine **Blindprobe** machen. Dazu führt man die Reaktion unter identischen Bedingungen und mit den gleichen Mengen der benötigten Reagenzien, aber ohne das fragliche Ion durch. Eine solche Blindprobe muss stets negativ ausfallen. Der Vergleich der Nachweisreaktion mit der Vergleichsprobe und Blindprobe wird die Entscheidung erleichtern, ob das fragliche Ion anwesend ist.

1.8 Grundoperationen

Die **Grundoperationen** der qualitativen Analyse lassen sich auf **Trennungen** zurückführen. In diesem Zusammenhang ist es interessant, dass Chemie im alten Deutsch als Scheidekunde oder Scheidekunst bezeichnet wurde.

Lösen. Voraussetzung für Fällungsreaktionen ist eine klare Lösung. Ein ungelöster Anteil, den man Rückstand nennt, muss abgetrennt werden.

Dekantieren. Die Lösung wird von Ungelöstem, d. h. vom Rückstand oder Niederschlag durch vorsichtiges Abgießen getrennt. Diese Trennung ist nur möglich, wenn sich der Feststoff gut abgesetzt, d. h. sedimentiert hat.

Filtrieren. Die Lösung (Filtrat) fließt durch die Poren z. B. eines Filterpapiers. Sind die Partikel des Feststoffes größer als die Poren, werden sie auf dem Filter zurückgehalten. Ein Rundfilter (meist vom Durchmesser \varnothing 11 cm) wird zunächst zu einem Halbkreis gefaltet, dann zu einem Viertelkreis. Durch dessen Auffalten erhält man einen Kegel, den man in einen passenden Filtriertrichter einhängt. Der obere Rand des Papierkegels sollte gut anliegen.

Absaugen. Die Filtration wird durch Anlegen eines Unterdrucks (Membranpumpenvakuum) beschleunigt.

Zentrifugieren. Das Absetzen des Rückstandes wird durch Erhöhung der Schwerkraft beschleunigt, die überstehende Lösung (Zentrifugat) kann schnell dekantiert werden. Das ist besonders wichtig beim Arbeiten mit kleinen Mengen, wie hier bei der Analyse im Halbmikromaßstab.

Fällung eines Niederschlags. Charakteristisch für viele Nachweisreaktionen ist das Auftreten von Fällungen bzw. von Niederschlägen aus klarer (!) Lösung. Allgemein versteht man unter dem Begriff „Fällen“ die Abtrennung von Ionen aus einer Lösung. Dies geschieht durch rasche Umwandlung in schwerlösliche Niederschläge während der Zugabe eines Fällungsmittels. Zur Durchführung einer Fällung gibt man das Fällungsmittel *tropfenweise* in die Probelösung und rührt oder schüttelt gut um. Manche Niederschläge bilden sich nur langsam. Gegebenenfalls hilft hier Abkühlen oder das Reiben mit einem Glasstab an der Innenwand des Reagenzglases. Meint man, dass die Fällung vollständig ist, zentrifugiert man und gibt vor dem Dekantieren der Flüssigkeit noch einige Tropfen des Fällungsmittels zu. *Auf vollständige Fällung ist stets zu prüfen!*

Waschen eines Niederschlags. Zum Auswaschen gibt man die Waschflüssigkeit (Wasser, + ggf. einige Tropfen des Fällungsmittels) in das Zentrifugenröhrchen zu dem Niederschlag und mischt gut durch. Nach dem Zentrifugieren dekantiert man die Waschflüssigkeit ab und wiederholt den Waschvorgang noch einmal.

Mikroskopieren. Fällungsreaktionen können ggf. mikroskopisch untersucht werden (Magnesiumammoniumphosphat, Gipsnadeln etc.). Die Nachweise sind zum Teil nicht sehr empfindlich, dafür aber recht spezifisch. Beim Mikroskopieren achtet man besonders darauf, dass das Objektiv nicht in die auf dem Objektträger befindliche Flüssigkeit eintaucht! Es werden grundsätzlich Objektträger und Deckglas verwendet!

Mittels einer Pasteurpipette gibt man einen (!) Tropfen Lösung mit aufgewirbeltem Niederschlag auf einen *Objektträger*. Eventuell kann vorher noch mit etwas Wasser verdünnt werden. Grundsätzlich wird der Tropfen auf dem Objektträger mit einem *Deckgläschen* abgedeckt. Eintrocknete Proben sind nicht mehr aussagekräftig!

Man stellt zunächst eine kleinere/die kleinste Vergrößerung ein und befestigt den Objektträger auf dem Objektisch. Anschließend bewegt man das Mikroskopiergut in die beleuchtete Zone, wählt ggf. eine größere Vergrößerung und führt die Feinregulierung durch.

1.9 Einige Regeln zu sicherem Arbeiten

- Die Broschüre „Sicherheit im chemischen Hochschulpraktikum“ (DGUV Information 213-026) sowie Sicherheitsdatenblätter und Betriebsanweisungen müssen beachtet werden.
- Nur mit Schutzbrille und Arbeitskittel im Labor arbeiten. Auf festes, geschlossenes und trittsicheres Schuhwerk ist zu achten.
- Beim Umgang mit Gefahrstoffen sind Schutzhandschuhe zu tragen. Sie sollen die Haut der Hände schützen, wenn Gefahrstoffe kurzfristig und in geringen Mengen (Tropfen, Spritzer) auf das Handschuhmaterial einwirken.
- Speisen und Getränke gehören nicht ins Labor! Striktes Rauchverbot!
- Gefäße nach Entnahme von Chemikalien sofort wieder verschließen.
- Chemikalien (auch Lösungen) und Kunststoffgefäße nicht in der Nähe eines brennenden Bunsenbrenners stehen lassen (Hitzeabstrahlung!) Im Zweifelsfall immer unter dem Abzug arbeiten (► Kap. 13). Durch angeklebte Wollfäden oder Streifen aus Papier bzw. Kunststoffolie, die sich im Luftzug bewegen, sicherstellen, dass der Abzug eingeschalt-

tet ist. Reagenzgläser nur $\frac{1}{4}$ – $\frac{1}{3}$ füllen, schon ein halb gefülltes Reagenzglas lässt sich schwer umschütteln.

- Hautkontakt mit Chemikalien und Lösungen ist grundsätzlich zu vermeiden.
- Sodauszug vorsichtig und langsam ansäuern, da heftige Kohlendioxidentwicklung auftritt.
- Ätzende Gefahrstoffe dürfen nicht über Augenhöhe aufbewahrt werden.
- Öffnungen von Reagenzgläsern niemals auf Personen richten. Durch heftige Reaktionen oder Siedeverzüge können leicht Verletzungen entstehen.
- Verdünnen von konz. Schwefelsäure muss stets so erfolgen: Immer die Säure – am besten unter Rühren – in das Wasser gießen! Die umgekehrte Verdünnung kann infolge starker lokaler Erhitzung zum Verspritzen der Säure führen.
- Hochkonzentrierte Säuren und Laugen, insbesondere Salpetersäure und Perchlorsäure, sind so aufzubewahren, dass bei Flaschenbruch keine gefährlichen Reaktionen möglich sind (Einstellen in Auffangwannen).
- Neutralisieren von wässrigem Ammoniak mit Säure oder umgekehrt muss wegen der auftretenden Neutralisationswärme vorsichtig und langsam vorgenommen werden. Ammoniak ist in der Hitze nicht mehr so gut in Wasser löslich, es kann zum scheinbaren Sieden und zum Verspritzen der Lösung kommen.
- Leicht entzündbare Stoffe an einem gut belüfteten Ort aufbewahren, oxidierend wirkende Stoffe nicht mit Metallen oder Reduktionsmitteln zusammen aufbewahren.
- Die Tiegelzange wird nur zum Hantieren von Tiegeln mit Schmelzen benutzt, nicht jedoch für Porzellanschalen und Bechergläser mit heißen Lösungen. Gelöste Teile der Legierung der Tiegelzange verfälschen das Analysenergebnis. Will man heiße Gefäße anfassen, kann man die Finger mit einem Stück aufgeschnittenem Gummischlauch schützen.
- Heiße Bechergläser und Porzellanschalen kann man ohne Verbrennungsgefahr anfassen, indem man zwei kurze Stücke Gasschlauch aufschlitzt und über Daumen und Zeigefinger steckt.
- Schadhafte Glasgeräte mit scharfen Kanten entsorgen oder ggf. mit dem Bunsenbrenner rund schmelzen.
- Glasrohre lassen sich problemlos durch einen durchbohrten Stopfen stecken, wenn man zum besseren Gleiten einen Tropfen Paraffin, Glycerin oder Wasser auf die Bohrung gibt. Außerdem schützt man die Hände durch ein Handtuch oder ein Stück Kittel. Auf keinen Fall darf Gewalt angewendet werden. Dies gilt wegen Bruchgefahr insbesondere auch für die Handhabung des Gärröhrchens.
- Die Beschriftung von Chemikaliengefäßen muss, auch zur Vermeidung von evtl. folgenschweren Verwechslungen durch Dritte, vollständig sein und die vorgeschriebenen Gefahrenpiktogramme einschließen. Für den Reagenziensatz werden Klebeetiketten verwendet. Beschriftungen mit Filzschreiber sind nur von kurzer Haltbarkeit und nicht zulässig.
- Substanzen werden vorsichtig aus den Standgefäßen entnommen. Löffel oder Spatel vor und nach der Verwendung mit Zellstoff säubern. Grundsätzlich: Für das direkte Umfüllen werden stets Pulver- oder Flüssigkeitstrichter verwendet!
- Beim Abmessen von Flüssigkeiten werden die Flaschen mit dem Etikett nach oben (!) zur Hand genommen und geöffnet, die Flaschenöffnung wird vom Gesicht weggehalten (!), der Stopfen umgekehrt (!) auf den Tisch gelegt. Einmal entnommene Chemikalien werden nie in die Vorratsflasche zurückgegeben!

- Flaschen sofort nach Gebrauch wieder verschließen, um das Verwecheln von Stopfen oder Schraubverschlüssen, und damit die Verunreinigung von Substanzen und Lösungen zu vermeiden.
- Tropfpipetten müssen mit der Öffnung nach unten gehalten werden, damit das Gummihütchen nicht mit der Lösung in Kontakt kommt.
- Bunsenbrenner und ähnliche Geräte dürfen nur mit DVGW-geprüften Laborschläuchen angeschlossen werden. Brennende Bunsenbrenner nicht unbeaufsichtigt lassen.
- Bei Geruchsproben niemals das aus dem Gefäß ausströmende konzentrierte Gas einatmen, sondern das mit Luft verdünnte Gas vorsichtig mit der Hand der Nase zufächeln.
- Sauberes Arbeiten und das Aufräumen und Säubern der Arbeitsfläche am Ende des Labortages sind obligatorisch!

1.10 Maßnahmen bei Unfällen und Bränden

- Der Erste-Hilfe-Kasten muss stets zugänglich sein.
- Beim Telefon müssen sich die Rufnummern der Ersthelfer, der zuständigen Kliniken, des Krankentransportes und der Feuerwehr befinden.
- Die Erste Hilfe kann auf keinen Fall die ärztliche Behandlung ersetzen.
- Kleinere Schnittwunden können mit einem geeigneten Pflaster vor dem Kontakt mit Chemikalien geschützt werden. Bei größeren Verletzungen, starken Blutungen und bei dem geringsten Verdacht, dass Splitter in der Wunde verblieben sind, ist ärztliche Versorgung erforderlich. Für den Weg zum Arzt kann die Wunde mit einem sterilen Verband abgedeckt werden.
- Bei Verätzungen der Haut und der Augen möglichst schnell mit viel klarem Wasser spülen. Auf Puder, Salben oder Ähnliches ist unbedingt zu verzichten.
- Leichte Verbrennungen können kurzfristig mit Leitungswasser (ca. 15–20 °C) gekühlt werden (maximal 10 min), schwerere gehören in die Behandlung eines Arztes. Brandblasen nicht öffnen!
- Bei Vergiftungen, gleich ob durch Einatmen oder über den Magen, ist ein schneller Transport in die Klinik und telefonische Unterrichtung des diensthabenden Arztes erforderlich. Die Information, um welche Art von Vergiftung es sich handelt, kann lebensrettend sein.
- Zur Brandlöschung befindet sich in jedem Labor ein Feuerlöscher.
- Zur Personenbrandbekämpfung erstickt man das Feuer mit einem Feuerlöscher (am effektivsten), der Feuerlöschdecke oder besser mit der Notdusche, die in der Regel über dem Ausgang des Labors angebracht ist.
- Bei Unfällen Ruhe bewahren und sich zunächst einen Überblick verschaffen!
- Durch Panik werden die Unfallfolgen verschlimmert.

6 Analyse der Kationen

6.1 Salzsäure- und Schwefelwasserstoff-Gruppe

HCl-Gruppe	Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+}
H_2S -Gruppe	Hg_2^{2+} , Pb^{2+} , $\text{Bi}^{3+/5+}$, Cu^{2+} , Cd^{2+} , $\text{As}^{3+/5+}$, $\text{Sb}^{3+/5+}$, $\text{Sn}^{2+/4+}$
Rückstände	AgX , PbSO_4 , (PbCl_2) , SnO_2

6.1.1 Einzelreaktionen Silber

Ag	Z = 47	$A_r = 107,868$
----	--------	-----------------

Metallisches Silber findet in der Elektrotechnik, zur Herstellung von Schmuck, chirurgischen Geräten und Münzen Verwendung. In der Ph. Eur. finden sich die Monographien Silbernitrat sowie Kolloidales Silber zum äußerlichen Gebrauch. Die Lichtempfindlichkeit der Silberhalogenide bildet die Grundlage der klassischen Schwarz-Weiß-Fotografie.

Silberverbindungen wirken adstringierend, eiweißfällend und bakterizid. Die Ätzwirkung des Silbernitrats (Silbernitratstäbchen, „Höllenstein“-Ätztift) wird bei Behandlung von Warzen und Wucherungen genutzt. Die Schwarzfärbung der Haut bei Berührung mit Silbernitrat entsteht durch die Reduktion des Ag^+ zu Ag^0 , die eigentliche Ätzwirkung erfolgt durch die dabei freigesetzte Salpetersäure. Silberionen reagieren mit schwefelhaltigen Gruppen bestimmter Aminosäuren und Proteine und zeigen ein breites antimikrobielles Spektrum. Die Credésche Prophylaxe mit AgNO_3 -Augentropfen (1%ige Lösung) zur Prävention der Gonokokken-Konjunktivitis bei Neugeborenen gilt als obsolet. Vergiftungen werden erst bei Einnahme von 2 g Silbernitrat beobachtet. Die Bildung von schwerlöslichem Silberchlorid und -sulfid sowie metallischem Silber erfolgt schneller als die Resorption im Magen-Darm-Kanal.

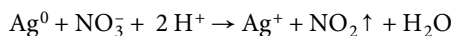
Chemische Eigenschaften: Das Edelmetall Silber löst sich nur in oxidierenden Säuren und kann aus seinen Lösungen leicht zum Metall reduziert werden. Außer Silberfluorid sind die Silberhalogenide und -pseudohalogenide wenig löslich. Silbersulfat löst sich nur

wenig in Wasser, Silberperchlorat dagegen sehr gut. Silber besitzt eine ausgeprägte Neigung zur Bildung von Komplexverbindungen. Mit Abstand am schwersten löslich ist das Silbersulfid ($pK_L = 49$). Mit einem Überschuss an Ammoniak- oder Pseudohalogenid-Lösung bilden sich gut lösliche Komplexe mit der Koordinationszahl 2. Silberionen haben in der Regel die Ladung 1+; höhere Ladungen können durch Komplexbildung stabilisiert werden, sind aber pharmazeutisch ohne Interesse. Silberoxid (-hydroxid) ist nicht amphoter. Silberionen sind farblos.

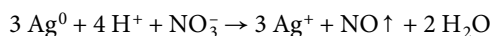
Probelösung: AgNO_3 -Lösung, $c = 0,05 \text{ mol/L}$ (Herstellung \blacksquare Tab. 2.4).

① Lösen von metallischem Silber

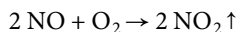
Metallisches Silber, z. B. aus $\blacktriangleright \text{Ag}^+$ ⑦ oder ⑧, löst sich beim Erwärmen in konz. Salpetersäure unter Bildung von braunem Stickstoffdioxid, Gold löst sich nicht. Daher wurde früher konz. Salpetersäure auch als Scheidewasser bezeichnet:



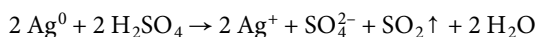
In halbkonz. Salpetersäure löst sich Silber bei Ausschluss von Luftsauerstoff unter Entwicklung von farblosem Stickstoffmonoxid:



Das farblose Gas NO reagiert mit dem Sauerstoff der Luft zu dem braunen, giftigen Gas Stickstoffdioxid oder Stickstoff(IV)-oxid (**Abzug!**):

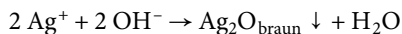


Silber kann auch in heißer konz. Schwefelsäure gelöst werden, dabei erfolgt Reduktion zu gasförmigem Schwefeldioxid:



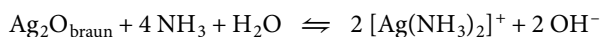
② Reaktion mit Natronlauge

Bei Zugabe von verd. Natronlauge zur Probelösung fällt dunkelbraunes Silberoxid aus, das sich im Überschuss des Fällungsmittels nicht löst:



③ Reaktion mit Ammoniak

Gibt man stark verd. Ammoniak tropfenweise zur Probelösung, fällt zunächst braunes Silberoxid aus, das sich im Überschuss des Fällungsmittels unter Komplexbildung löst:

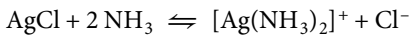
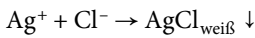


$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ darf wegen Bildung von dunklem, explosivem Knallsilber Ag_3N nicht aufbewahrt werden (► Ag^+ ⑦). Bei Verwendung von verd. oder konz. Ammoniak wird die Ausfällung von Silberoxid nicht beobachtet, da sich der farblose Diamminsilberkomplex schneller bildet.

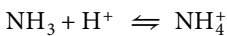
④ Reaktion mit Chloridionen

Ph. Eur. (Identitätsreaktion auf Silber)

Verd. Salzsäure oder andere Lösungen von Chloriden fällen aus einer mit Salpetersäure angesäuerten Probelösung einen weißen, käsigen Niederschlag von Silberchlorid, der sich nach Abzentrifugation nicht in Salpetersäure, aber in verd. Ammoniak unter Komplexbildung löst (► Ag^+ ③ und ► Cl^- ①):



Säuert man diese Lösung z. B. mit Salpetersäure an, fällt das Silberchlorid wieder aus, da die Protonen der Salpetersäure Ammoniak aus dem Gleichgewicht entfernen:



Lässt man die Niederschläge von AgCl , AgBr und AgI einige Stunden im Licht stehen, färben sie sich dunkelviolett; die Verfärbung ist durch einen Vergleich mit frisch gefällten Silberhalogeniden deutlich zu erkennen.

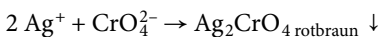
Silberbromid ist schwerer löslich als Silberchlorid, Silberiodid noch schwerer (► Br^- ① und ► I^- ① sowie Löslichkeitsprodukte ► Kap. 11.1). In verd. Ammoniak löst sich nur Silberchlorid, in konz. Ammoniak auch Silberbromid. Die Löslichkeit der Silberhalogenide sinkt mit steigender Ordnungszahl des Halogens. Aus den ammoniakalischen Silberdiammin-Lösungen fällt Kaliumiodid das in Ammoniak schwerlösliche Silberiodid aus (► I^- ①).

⑤ Pseudohalogenide

(► CN^- ① sowie ► SCN^- ①)

⑥ Chromat

Bei Zugabe einer Kaliumchromat-Lösung zur neutralen Probelösung fällt rotbraunes Silberchromat aus ($\text{p}K_{\text{L}} 11,4$; Indikator bei der Argentometrie nach Mohr), das in verd. Salpetersäure wie in Ammoniak löslich ist:



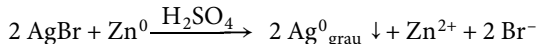
⑦ Reduzierende Substanzen (*Tollens-Reagenz*)

- a In einem fettfreien Reagenzglas gibt man zu einer schwach ammoniakalischen Silberdiammin-Lösung (z. B. aus ►Ag⁺ ③ oder ④) etwas Formalin (wässrige Lösung von Formaldehyd), Weinsäure oder reduzierende Zucker (z. B. Glucose) und lässt es einige Minuten im warmen Wasserbad stehen. An der Reagenzglaswand scheidet sich unter gleichzeitiger Bildung von Formiat ein Silberspiegel ab. Beim Erhitzen im siedenden Wasserbad reduziert das Formiat-Anion weiteres Silberdiammin unter Bildung von Carbonat:



Entsorgungshinweis: Aus dem *Tollens-Reagenz* können sich bei längerem Stehenlassen explosionsgefährliche Silbersalze (AgN₃, Ag₃N, AgNH₂, AgCNO) bilden. Um dies zu vermeiden, sollte nach Reaktionsende ein Glucoseüberschuss zugegeben werden. Bei Reduktion mit Weinsäure darf die Lösung nur ganz schwach ammoniakalisch sein (►C₄H₄O₆²⁻ ⑤). Bei Verwendung von Eisen(II)-sulfat-, Zinn(II)-chlorid- oder -fluorid-Lösungen sowie Zink, Eisen, Zinn oder Hypophosphit als Reduktionsmittel (Redoxpotenziale ►Kap. 11.3) scheidet sich das elementare Silber lediglich als grauer Schlamm ab.

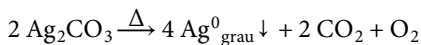
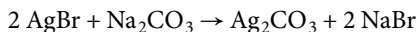
- b Silberhalogenide als Suspension in verd. Salpeter- oder Schwefelsäure werden durch Zink-Granalien reduziert (Entwicklung dieser Gleichung in ►Kap. 11.3.4):



Nach Zentrifugation: Lösen und Nachweis des Silbers: ►Ag⁺ ①, ④.

⑧ Basischer Aufschluss von Silberhalogeniden

Schmilzt man schwerlösliches Silberhalogenid im Porzellantiegel mit der 5- bis 10-fachen Menge eines 1:1-Gemischs aus Natrium- und Kaliumcarbonat, erhält man nach Zerkleinern und Auslaugen des Schmelzkuchens elementares Silber, weil das intermediär gebildete Silbercarbonat bei 200 °C zerfällt:



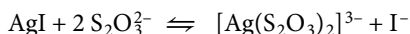
Lösen des Silbers: ►Ag⁺ ①; Nachweis: anschließend Ag⁺ ④ (Halogenide ►Kap. 7.3).

⑨ Silbersulfid

Leitet man Schwefelwasserstoff in die Probelösung ein, fällt schwarzes Silbersulfid ($K_L = 5,5 \cdot 10^{-51} \text{ mol}^3 \cdot \text{L}^{-3}$) aus, das in konz. Salpetersäure löslich ist. Gibt man zu einer ammoniakalischen [Ag(NH₃)₂]⁺-Lösung Thioacetamid, Natrium- oder Ammoniumsulfid-Lösung, fällt Silbersulfid aus. Mit Schwefelwasserstoff oder Ammoniumsulfid lässt sich selbst aus dem Silbercyanidokomplex noch schwarzes Ag₂S ausfällen.

⑩ Reaktion mit Thiosulfat

- a Versetzt man eine Probelösung mit wenigen Tr. Natriumthiosulfat, fällt weißes Silberthiosulfat aus. In ca. 20 s bildet sich daraus schwarzes Silbersulfid Ag_2S (► $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ③).
- b Versetzt man wenig Probelösung mit viel Natriumthiosulfat, bildet sich eine beständige, klare und farblose Lösung des Komplexes Dithiosulfatoargentat(I), $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$. Silberchlorid und -bromid lösen sich in Natriumthiosulfat-Lösung ($c = 0.1 \text{ mol/L}$), für Silberiodid ist eine nahezu gesättigte Lösung erforderlich (► Cl^- ①, Br^- ①, ► I^- ①):



Versetzt man diese Lösung mit Iod-Lösung, wird Thiosulfat zu Tetrathionat oxidiert (► $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ②). Da Tetrathionat mit Silberionen keinen Komplex bildet, fällt Silberiodid aus.

Quecksilber

Hg

Z = 80

 $A_r = 200,59$

Quecksilber ist das einzige unter Normalbedingungen flüssige Metall. Es wird bei der Alkalichlorid-Elektrolyse und für physikalische Apparaturen benötigt. Die hohe Toxizität von Quecksilber und seinen anorganischen Verbindungen hängt bei oraler Aufnahme von der Wasserlöslichkeit und dem Verteilungsgrad ab. So sind elementares Quecksilber und Quecksilbersulfid relativ wenig giftig. Akute Vergiftungen mit 0,2–1 g Quecksilber(II)-chlorid sind letal. Quecksilber(I)-chlorid (Hydrargyrum chloratum) ist schwerlöslich und daher weniger giftig. Die Toxizität beruht auf Reaktionen mit den SH-Gruppen schwefelhaltiger Enzyme und Proteine. Chronische Vergiftungen treten schon bei der Resorption von täglich mind. 3 mg über längere Zeit auf. Diese Gefahr besteht, wenn man sich 6–8 h am Tag in einem Raum aufhält, in dem elementares Quecksilber verschüttet wurde, da dieses einen hohen Dampfdruck besitzt*. Die Symptome einer chronischen Quecksilbervergiftung beruhen hauptsächlich auf Schädigung des Nervensystems: Nervosität, Kopfschmerz, Gedächtnisschwäche und vermehrter Speichelfluss.

In der aktuellen Ph. Eur. sind keine Quecksilber(I)-Verbindungen in Form von Monographien oder Reagenzien aufgeführt. Quecksilber(I)-chlorid ist Bestandteil der „Kalomelektrode“, einer wichtigen Bezugs elektrode für elektrochemische Potenzialmessungen. Hg(II) kommt in Form einiger Reagenzien in der Ph. Eur. vor (HgBr₂-Papier, GP auf As, Methode A; Nessler's Reagenz, GP auf Ammonium, Methode A). Das sehr toxische Sublimat (Quecksilber(II)-chlorid, Hydrargyrum bichloratum, HgCl₂) wurde insbesondere zur Salbenherstellung verwendet. In früheren Arzneibüchern aufgeführte quecksilberhaltige Externa wie Quecksilberpräzipitatsalbe (aus Hg(NH₂)Cl) und Gelbe Quecksilberoxidsalbe sind obsolet.

Thiomersal, das Na-Salz einer metallorganischen Quecksilberverbindung, dient unter anderem der Konservierung von Augentropfen und diversen Kosmetika. Merbromin ist

* Zur Aufnahme von verschüttetem Quecksilber ► Hg²⁺ ②

ein quecksilberhaltiger Farbstoff, der bis 2003 als Antiseptikum bei kleineren Hautverletzungen verwendet wurde.

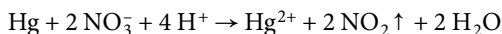
Chemische Eigenschaften: Quecksilber ist edler als Wasserstoff (▣ Tab. 11.3 Spannungsreihe) und wird daher nur von oxidierenden Säuren gelöst. Quecksilber(II) ($X\text{-Hg-X}$ bzw. $\text{Hg}^{2+} 2\text{X}^-$) und das stets dimer vorliegende Quecksilber(I) ($X\text{-Hg-Hg-X}$ bzw. $[\text{Hg-Hg}]^{2+} 2\text{X}^-$) unterscheiden sich deutlich durch ihre Reaktionen, Hg_2^{2+} reagiert häufig unter Disproportionierung. Quecksilberionen sind farblos. Quecksilber(II)-halogenide und -pseudohalogenide sind teilweise nur sehr wenig dissoziiert. So lässt sich über Quecksilber(II)-iodid mit Silber kein Iodid nachweisen, mit Quecksilber(II)-cyanid gelangen die Reaktionen $\blacktriangleright \text{Hg}^{2+} \textcircled{6}$ und $\blacktriangleright \text{Hg}_2^{2+} \textcircled{9}$ nicht, auch die CN-Reaktionen bleiben aus. Für die aufgeführten Nachweise des Hg(II) ist das Quecksilber(II)-chlorid ausreichend dissoziiert.

Probelösungen: $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ -Lösung, $c = 0,025 \text{ mol/L}$; HgCl_2 -Lösung, $c = 0,05 \text{ mol/L}$ (▣ Tab. 2.4).

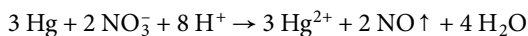
Vorprobe: Trockenes Erhitzen $\blacktriangleright \text{Hg}^{2+} \textcircled{12}$.

① Lösen von metallischem Quecksilber

Elementares Quecksilber wird von konz. Salpetersäure unter Entwicklung von braunem Stickstoffdioxid gelöst:



In halbkonz. Salpetersäure löst sich Quecksilber bei Ausschluss von Luftsauerstoff unter Entwicklung eines farblosen Gases:

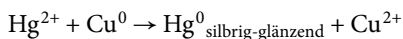


Das farblose Stickstoff(II)-oxid oder Stickstoffmonoxid wird durch den Luftsauerstoff zum rotbraunen Stickstoff(IV)-oxid NO_2 oxidiert (**Abzug!**, $\blacktriangleright \text{Ag}^+ \textcircled{1}$).

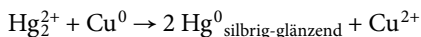
② Kupferamalgam

Ph. Eur. (Identitätsreaktion Quecksilber)

Aus sauren Quecksilber(I)- oder Quecksilber(II)-Lösungen scheidet sich auf einer reinen Kupferfläche elementares Quecksilber ab (Entwicklung dieser Gleichung in \blacktriangleright Kap. 11.3.4):



bzw.



Die Kupferfläche wird durch kurzes Spülen mit Salpetersäure gereinigt, die Kupferamalgam-Fläche kann mit Filterpapier silbrig glänzend poliert werden. Unter dem **Abzug** (!) lässt sich das Quecksilber mit dem Bunsenbrenner verflüchtigen, auch beim Liegenlassen verdampft es. Wegen der Quecksilberdämpfe und der Schwierigkeit der Entsorgung sollte

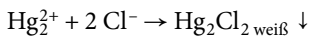
dem Nachweis als $\text{Cu}_2[\text{HgI}_4]$, der außerdem empfindlicher ist, der Vorzug gegeben werden ($\blacktriangleright \text{Hg}^{2+}$ ⑩).

Auch auf Zink, nicht jedoch auf Eisen, scheidet sich ein Überzug von Quecksilber ab.

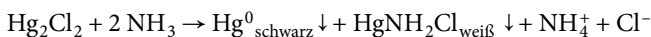
Aufnahme von verschüttetem Quecksilber: Man taucht einen Zinkblechstreifen (ggf. auch ein Cu-Blech) kurz in etwas Salzsäure und berührt die Quecksilberkügelchen mit dem noch säurefeuchten Metall. Dabei nimmt das Zink das Quecksilber unter Zinkamalgambildung auf. Die aufgenommenen Tropfen sammelt man in einem Gefäß.

③ Quecksilber(I)-chlorid und Ammoniak

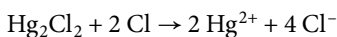
- a Fügt man zu einer Quecksilber(I)-Lösung verd. Salzsäure (oder eine chloridhaltige Lösung), bildet sich ein weißer Niederschlag von Quecksilber(I)-chlorid ($\blacktriangleright \text{Hg}^{2+}$ ⑫, $\blacktriangleright \text{Ag}^+$ ④ und $\blacktriangleright \text{Pb}^{2+}$ ⑥):



- b Übergießt man den Niederschlag mit Ammoniak, erfolgt Disproportionierung (\blacktriangleright Kap. 10). Das fein verteilte, schwarze Quecksilber überdeckt die Farbe des weißen Quecksilber(II)-amidchlorids und hat zu dem Trivialnamen *Kalomel* (griech. Schönes Schwarz) für Hg_2Cl_2 geführt. Die Reaktion kann zur Unterscheidung von Silberchlorid herangezogen werden:



- c Quecksilber(I)-chlorid wird unter Oxidation durch *Königswasser* ($\blacktriangleright \text{NH}_4^+$ ③ d), heiße konz. Salpeter- oder Schwefelsäure gelöst (**Abzug!**):

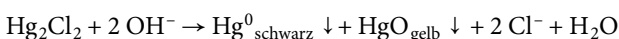


④ Reaktion von Quecksilber(II)-chlorid mit Ammoniak

Versetzt man die Quecksilber(II)-chlorid-Probeflösung mit Ammoniak, fällt weißes Quecksilber(II)-amidchlorid HgNH_2Cl (Trivialname: *unschmelzbares Präzipitat*; polymere Struktur) aus. Bei Anwesenheit von viel Ammoniumchlorid bildet sich das ebenfalls schwerlösliche Quecksilber(II)-diamminchlorid $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$ (Trivialname: *schmelzbares Präzipitat*).

⑤ Reaktion von Quecksilber(I) mit Natronlauge

Gibt man zur Quecksilber(I)-Probeflösung oder zu einer Suspension von Hg_2Cl_2 verd. Natronlauge, erfolgt Disproportionierung. Die schwarze Farbe des fein verteilten metallischen Quecksilbers überdeckt das gelbe Quecksilber(II)-oxid:

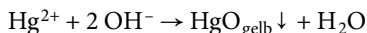


Wenn sich eine braune Fällung bildet, ist die Oxidation des Hg(I) zu Hg(II) durch Luftsauerstoff schon weit fortgeschritten.

⑥ Reaktion von Quecksilber(II) mit Natronlauge

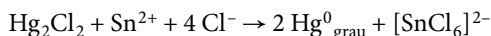
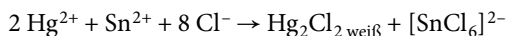
Ph. Eur. (Identitätsreaktion Quecksilber)

Gibt man zur Quecksilber(II)-Probelösung verd. Natronlauge, fällt gelbes Quecksilber(II)-oxid aus, das sich nicht im Überschuss des Fällungsmittels löst:



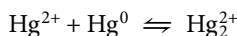
⑦ Reduktion von Quecksilber(II)

a Tropft man zu einer sauren Quecksilber(II)-Probelösung eine Zinn(II)-chlorid-Lösung, bildet sich eine weiße Trübung von Quecksilber(I)-chlorid, die sich durch weitere Zugabe von Zinn(II)-chlorid-Lösung grau färbt:



b Man versetzt eine Quecksilber(II)-Probelösung mit Natronlauge (► Hg^{2+} ⑥) und anschließend mit Formalin. Nach kurzer Zeit wird das gelbe Quecksilber(II)-oxid zu grauem, fein verteiltem Quecksilber reduziert.

c Schüttelt man eine salpetersaure Quecksilber(II)-nitrat-Lösung mit elementarem Quecksilber, bildet sich durch Synproportionierung (► Kap. 10) eine Quecksilber(I)-nitrat-Lösung:



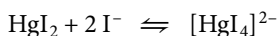
⑧ Quecksilber(I)-iodid

Versetzt man die Quecksilber(I)-Probelösung tropfenweise mit einer Kaliumiodid-Lösung, fällt gelbes Quecksilber(I)-iodid aus, das sich im Licht über grün und braun nach schwarz verfärbt (Disproportionierung). Durch einige Tropfen Iod-Lösung wird es zu Quecksilber(II)-iodid bzw. Tetraiodidomercurat(II) oxidiert (► Hg^{2+} ⑩).

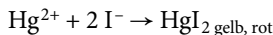
⑨ Quecksilber(II)-iodid

Ph. Eur.

Versetzt man die Quecksilber(II)-Probelösung tropfenweise mit einer Kaliumiodid-Lösung, fällt gelbes Quecksilber(II)-iodid aus, das sich langsam in die beständigere rote Modifikation umwandelt (*Ostwald'sche Stufenregel*). In einer konzentrierten Kaliumiodid-Lösung löst sich der Niederschlag zu hellgelbem Tetraiodidomercurat(II), $[\text{HgI}_4]^{2-}$, das nach Zugabe von Kaliumhydroxid als *Neflerys Reagenz* zum Nachweis von geringen Mengen Ammoniak dient (► NH_4^+ ⑥):

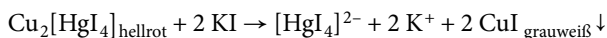


Das rote Quecksilber(II)-iodid wandelt sich oberhalb 127 °C reversibel in die gelbe Modifikation um (Thermochromie) und schmilzt bei 257 °C zu einer braunen Flüssigkeit, die bei 351 °C siedet. Aus dem Dampf scheidet sich gelbes Quecksilber(II)-iodid an dem kälteren Teil des Reagenzglas ab:



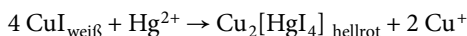
Analog reagiert Quecksilber(II) mit Thiocyanat: $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ ist farblos und schwerlöslich ($\text{p}K_{\text{L}} 29,5$), $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$ farblos (► Zn^{2+} ⑧).

Wurde gerade die für die Komplexbildung erforderliche Menge Kaliumiodid-Lösung verwendet, fällt bei der Zugabe von Kupfersulfat-Lösung und schwefliger Säure (oder Natriumsulfit und verd. Schwefelsäure), ► Cu^{2+} ⑦ und ► Hg^{2+} ⑩, hellrotes $\text{Cu}_2[\text{HgI}_4]$ aus. Ein großer Überschuss Kaliumiodid-Lösung zersetzt die Verbindung unter Bildung von grauweißem Kupferiodid:



⑩ Kupfer(I)-tetraiodidomercurat(II)

Man übergießt eine kleine Spatelspitze Kupfer(I)-iodid (ca. 10 mg) oder direkt als Suspension aus ► Cu^{2+} ⑦ mit einer sauren Quecksilber(II)-Probelösung: Der weiße bis hellgraue Bodensatz wandelt sich sofort in hellrotes $\text{Cu}_2[\text{HgI}_4]$ um, das sich bei 71 °C braunschwarz färbt (Thermochromie):



Es stören Oxidationsmittel wie Nitrit und nitrose Gase (nicht aber NO_3^-), die nach dem Lösen von Quecksilbersulfid mit *Königswasser* anwesend sind, da sie Kupfer(I) oxidieren und das Komplexsalz auflösen. Sie lassen sich durch Erwärmen mit wenig Harnstoff zu Stickstoff und Wasser zersetzen (► NO_2 ⑦); ein Überschuss Harnstoff bildet einen farblosen Niederschlag von Harnstoff-Nitrat, der nicht stört. Quecksilber(I) bildet gelbes Hg_2I_2 , das durch einige Tropfen Iod-Lösung oxidiert werden kann (► Hg^{2+} ⑧). Silber(I), das durch Kupfer(I) reduziert wird, lässt sich als Silberchlorid abtrennen.

⑪ Quecksilber(II)-sulfid

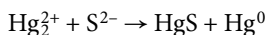
Ph. Eur.

Eine salzsaure Quecksilber(II)-Probelösung wird mit einer Spatelspitze Thioacetamid versetzt und auf dem Wasserbad erwärmt: Quecksilber(II)-sulfid scheidet sich zunächst fast immer als metastabile schwarze, selten auch als stabile zinnoberröte Modifikation ab. Zinnober ist das wichtigste Quecksilbererz.

Quecksilber(II)-sulfid fällt beim Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in eine salzsaure Quecksilber(II)-Probelösung aus.

Bei Zugabe einer konz. Natriumsulfid-Lösung zu einer Quecksilber(II)-Probelösung fällt Quecksilber(II)-sulfid aus, das sich im Überschuss des Fällungsmittels zum Teil unter Bildung des nahezu farblosen Komplexes $[\text{HgS}_2]^{2-}$ löst.

Quecksilber(II)-sulfid löst sich in konz. Salpetersäure oder *Königswasser* durch Oxidation des Sulfidschwefels. Alternativ kann ein Gemisch aus konz. HCl und Kaliumchlorat eingesetzt werden (Cl_2 -Entwicklung, **Abzug!**). Es ist nicht löslich in Ammoniumsulfid-, Ammoniumpolysulfid-Lösung und heißer verd. Salpetersäure. Bei Verwendung einer Hg_2^{2+} -Probelösung oder einer Suspension von Quecksilber(I)-chlorid erfolgt Disproportionierung zu Quecksilber(II)-sulfid und metallischem Quecksilber:

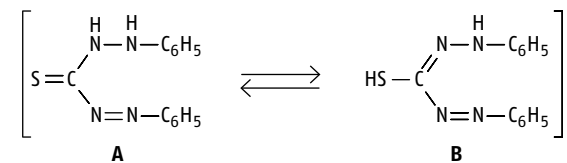


⑫ Trockenes Erhitzen von Quecksilberverbindungen (Abzug!)

- Quecksilber(II)-chlorid (Trivialname: *Sublimat*, Herstellung durch Sublimation aus $\text{HgSO}_4 + \text{NaCl}$) schmilzt bei 276°C zu einer farblosen Flüssigkeit und siedet bei 302°C . Aus dem Dampf scheidet es sich als weißer Festkörper im kühleren Teil des Glühröhrchens wieder ab (Sublimation).
- Quecksilber(II)-amidchlorid (Trivialname: *unschmelzbares Präzipitat*) ergibt unter gleichen Bedingungen ein weißes Sublimat von Quecksilber(I)-chlorid (weitere Zersetzungsprodukte: Stickstoff und Ammoniak).
- Quecksilber(I)-chlorid (Trivialname: *Kalomel*) sublimiert bei 383°C ohne zu schmelzen und schlägt sich an den kühleren Wänden des Glühröhrchens als weißer Festkörper nieder.
- Gelbes Quecksilberoxid (HgO) wandelt sich in der Hitze in grobkörnigeres rotes um, das beim Erkalten erhalten bleibt. Oberhalb 400°C zerfällt es in seine Bestandteile; Quecksilber-Tröpfchen scheiden sich im kühleren Teil des Reagenzglas ab.
- Quecksilbersulfid mit einigen Körnchen Iod erhitzt ergibt ein gelbes Sublimat.

⑬ Quecksilber(II)-dithizonat

Schüttelt man eine schwach saure Probelösung mit einer Dithizon-Lösung ($\blacktriangleright \text{Zn}^{2+}$ ⑨), färbt sich die ursprünglich grüne Metylenchlorid- oder Chloroform-Phase (Lösung von Dithizon) durch Quecksilber(II)-dithizonat orange.



A
Dithizon

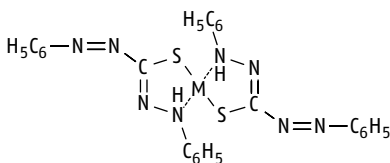
B

(Diphenylthiocarbazon)

▣ **Tab. 6.1** Farben von Metall-Dithizonaten in CHCl_3 und pH-Bereiche ihrer Bildung

Ion	pH	Farbe	Ion	pH	Farbe
Ag^+	1–7	Gelb	Sn^{2+}	5–9	Rot
▶ Hg^{2+} ③	1–4	Orange	Co^{2+}	6–10	Violett
	7–14	Violett		13–14	Gelbbraun (nur mit CCl_4)
▶ Pb^{2+} ④	6,5–10,5	Karminrot	Ni^{2+}	6–9	Braunviolett
Bi^{3+}	2–9	Orange	Fe^{2+}	7,5–8,5	Violett
▶ Cu^{2+} ⑩	2–5	Rotviolett	Mn^{2+}	9,5–10,5	Grauviolett
	7–14	Gelbbraun	▶ Zn^{2+} ⑨	6,5–8,5	Purpurrot
Cd^{2+}	6–14	Rosarot-orange			

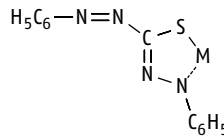
Es sind nur die in diesem Buch behandelten Kationen berücksichtigt. In pH-Grenzbereichen bilden sich oft Mischfarben aus, zumindest Gemische können nicht über die Farbe einzelnen Kationen zugeordnet werden.



$\text{M}(\text{DzH})_2$

$\text{M} = \text{z. B. Hg}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$

Primäres Dithizonat



Sekundäres Dithizonat

Dithizon (Reag. Ph. Eur.) bildet mit vielen Schwermetall-Kationen intensiv gefärbte innere Komplexe (▣ Tab. 6.1). Durch geeignete Reaktionsführung und Maskierung lässt sich eine gewisse Selektivität erreichen.

Diphenylthiocarbazon = Dithizon = DzH_2 (a und b sind tautomere Formen) reagiert mit Schwermetallionen [$\text{M} = \text{z. B. Quecksilber(II), Blei(II), Zink}$] zu den primären Dithizonaten [$\text{M}(\text{DzH})_2$]. Im alkalischen Bereich können auch beide Wasserstoff-Atome als Wasserstoffionen abgegeben werden unter Bildung sekundärer Dithizonate MDz (Chelatkomplex ▶ Kap. 10). Der fünfgliedrige Chelatring kann auch zum entsprechenden Stickstoff der Azogruppe ausgebildet sein. Denkbar ist auch das Vorliegen eines sechsgliedrigen Rings ausgehend von der tautomeren Form a, doch gibt es darauf keine Hinweise (Röntgenstrukturanalyse).

Blei

Pb

$Z = 82$

$A_r = 207,2$

Elementares Blei findet Verwendung in Akkumulatoren, als Strahlenschutz und als Legierungsbestandteil (z. B. Letternmetall, Lagermetall). Da seit dem Jahr 2013 pro Liter Trinkwasser nicht mehr als 0,010 mg Blei enthalten sein dürfen, sind Bleirohre als Trinkwasser-

7 Analyse der Anionen

Abgesehen von einigen mehr orientierenden Gruppenreaktionen (►Kap. 7.2) gibt es für die Anionen keinen zuverlässigen Trennungsgang wie für die Kationen. Das Prinzip des Kationen-Trennungsganges beruht auf Gruppentrennungen vor den Nachweisen – also einer sinnvollen Anordnung von Einzelreaktionen, um gegenseitige Störungen zu vermeiden. Bei den Anionen jedoch ist die Zahl der möglichen Störungen, der unvollständigen Fällungen und der zur Übersättigung neigenden Salze zu groß, um einen zuverlässigen Trennungsgang aufzustellen.

Die Analyse der Anionen ist gekennzeichnet durch Einzelreaktionen, bei denen verschiedene Störungen zu berücksichtigen sind. Dies wird durch die Auswahl der zum Nachweis herangezogenen Reaktionen erreicht, durch Abtrennung oder auch Zerstörung von Anionen. Analysen, die Oxidationsmittel enthalten, besonders Chlorat, Perchlorat, Bromat und Iodat, sollten mit einem **Warnhinweis** versehen werden, da diese mit oxidierbaren Substanzen, wie z. B. organischen Anionen **explosionsartig** reagieren können. Es gibt außerdem einige Ionenkombinationen, bei denen der Aufwand der Entstörung den Rahmen dieses Praktikums überschreitet sowie Ionen, die miteinander reagiert haben, bevor man sie auf klassischem Wege nachweisen kann. Diese Kombinationen sind in **■**Tab. 12.4 zusammengestellt.

Um nun nicht die nach Gegenstandskatalog und Arzneibüchern nachzuweisenden Anionen zusammenhanglos aufzureihen, ist versucht worden, nach groben chemischen Oberbegriffen Gruppen zu bilden:

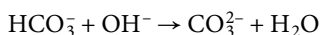
- Halogenide und Pseudohalogenide,
- schwefelhaltige Anionen,
- kohlenstoffhaltige Anionen,
- Anionen von Sauerstoffsäuren der 3., 4. und 5. Hauptgruppe (ohne Kohlenstoff).

Ganz ideal ist diese Einteilung schon wegen Überschneidungen nicht. Nach den Einzelreaktionen der jeweiligen Gruppe folgen Hinweise zum Nachweis der Anionen in einer Analyse, einschließlich der eventuell notwendigen Entstörungen (Zusammenfassung ►Kap. 12.2.1).

7.1 Herstellung eines Sodauszuges

Außer den Störungen der Anionen-Nachweise durch andere Anionen sind auch Störungen durch Erdalkali- und Schwermetallkationen möglich. Diese Kationen lassen sich weitgehend mit Natriumcarbonat (Na_2CO_3 , *Soda*) als schwerlösliche neutrale oder basische Carbonate oder als Hydroxide fällen und abtrennen. Sind die Salze, die durch den Sodauszug für die Nachweise der Anionen aufgeschlossen werden sollen, schwerer löslich als die entsprechenden Carbonate (Löslichkeitsprodukte ► Kap. 11.1), gehen die Natriumsalze dieser Anionen nicht in den Sodauszug. Das gilt für die Sulfide der H_2S - und der $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Gruppe mit Ausnahme der Sulfide von Arsen, Antimon und Zinn(IV) sowie für BiONO_3 , einige Phosphate, Erdalkalioxalate, Erdalkalifluoride und Bariumsulfat. Für die Nachweise dieser Anionen mit diesen Kationen sind besondere Vorkehrungen zu treffen, die in □ Tab. 12.2 Nachweise der Anionen angegeben sind.

Man versetzt dazu eine Spatelspitze Ursubstanz mit der fünffachen Menge Natriumcarbonat, fügt Wasser hinzu, so dass eine etwa 20%ige Natriumcarbonat-Lösung entsteht und erhitzt 10–15 min unter häufigem Umschütteln im Wasserbad. Die in der Wärme gefällten Carbonate lassen sich leichter abtrennen. Dabei gehen nahezu alle Anionen in Lösung und liegen als Natriumsalze vor; aus Ammoniumsalzen entweicht Ammoniak. Die Anionen aus Salzen mit Kationen, die weniger schwerlösliche Carbonate bilden (Löslichkeitsprodukte □ Tab. 11.1), können nicht im Sodauszug erwartet werden (z. B. ZnS ; pK_L 24/ ZnCO_3 ; pK_L 10,2). Um aus CaC_2O_4 (pK_L 8,4) Oxalat freisetzen zu können, muss die Konzentration an Natriumcarbonat erheblich größer sein, um das Gleichgewicht zu Gunsten von CaCO_3 zu verschieben (CaCO_3 , pK_L 8,1). Um die Carbonatkonzentration zu erhöhen, ist außerdem ein Zusatz von Natronlauge geeignet:



Es ist bei jedem Nachweis (□ Tab. 12.2) beschrieben, ob er mit dem Sodauszug, der Ursubstanz, dem in Salzsäure schwerlöslichen Rückstand usw. durchgeführt werden muss.

Der Sodauszug wird von der Carbonat-Fällung abzentrifugiert. Für den jeweiligen Nachweis muss meist neutralisiert oder angesäuert werden. Bei zu rascher Zugabe von konz. Säuren ist durch starke Kohlendioxidentwicklung die Gefahr des Überschäumens gegeben. Es muss immer gut umgeschüttelt werden, damit der Inhalt des Reagenzglases gleichmäßig neutralisiert oder angesäuert ist. Ein Reagenzglas darf nie mehr als $\frac{1}{4}$ – $\frac{1}{3}$ gefüllt werden.

7.1.1 Kationen, die in den Sodauszug gelangen können

Da eine Natriumcarbonat-Lösung stark alkalisch reagiert (Protolyse ► Kap. 10.1.1), können sich amphotere Substanzen in ihr lösen. Es sind dies die Hydroxide bzw. Oxide von Pb^{2+} , $\text{As}^{3+/5+}$, $\text{Sb}^{3+/5+}$, $\text{Sn}^{2+/4+}$, Al^{3+} und Zn^{2+} , die Hydroxokomplexe bilden können (siehe Reaktionen beim jeweiligen Ion). Beim genauen Neutralisieren des Sodauszuges fallen in der Regel die farblosen Hydroxide aus, die abzentrifugiert werden. Von den genannten Ionen stört jedoch nur Sn^{2+} bzw. $[\text{Sn}(\text{OH})_3]^-$, da es Silberionen zu schwarzgrauem Silber reduziert und dadurch Thiosulfat vortäuscht. Thio- und Thiooxosalze von $\text{As}^{3+/5+}$ und $\text{Sb}^{3+/5+}$ (seltener auch von Sn^{4+}) aus den Sulfiden gelangen ebenfalls in den Sodauszug. Beim Neutralisieren bzw. Ansäuern fallen die charakteristisch gefärbten Sulfide aus, die

unbedingt abzentrifugiert werden müssen. Danach ist mit Cadmiumacetat sicherzustellen, dass kein Sulfid mehr in der Lösung ist (► Cd^{2+} ④).

Ist der Sodauszug gefärbt, kann es sich um Manganat(VII) (tiefviolett) oder Chromat (gelb) handeln, die an ihrer Farbe erkannt werden, aber – nicht ganz korrekt – meist zu den Kationen gezählt werden. Beide Ionen sind starke Oxidationsmittel und müssen für viele Nachweise entfernt werden; manche Kombinationen müssen ausgeschlossen werden (► Tab. 12.4). Manganat(VII) kann in saurer wie alkalischer Lösung mit Wasserstoffperoxid oder durch Aufkochen mit Ethanol reduziert werden (► Mn^{2+} ④ a, e und ► Mn^{2+} ⑤ a). Die Reduktion von Chromat gelingt im sauren Bereich (mind. 0,5 mol/L H_2SO_4) mit Wasserstoffperoxid oder durch Aufkochen mit Ethanol (► Cr^{3+} ⑥ d); im alkalischen Bereich ist Hydrazin erforderlich. Der Sodauszug kann auch durch die beiden Hexacyanidoferrate gelb gefärbt sein. Eine blaue Färbung weist auf Komplexe zwischen Kupfer(II) und Oxalat oder Tartrat hin, Komplexe aus Chrom(III) und Oxalat, Tartrat oder Thiocyanat sind hellviolett gefärbt. Diese gefärbten komplexen Anionen im Sodauszug stören die Nachweise nur selten.

7.2 Gruppenreaktionen der Anionen

Obwohl einigermaßen scharf abgegrenzte Gruppenfällungen fehlen, die einen zuverlässigen Trennungsgang für Anionen ermöglichen, können einige Gruppenreaktionen eine nützliche Orientierung geben. Es handelt sich um eine Art **Gruppenvorproben** mit relativ eingeschränkter Aussagekraft.

7.2.1 Gruppenvorproben

① Fällung mit Silberionen

Der Sodauszug wird mit verd. Salpetersäure schwach angesäuert und mit Silbernitrat-Lösung versetzt. Es bildet sich bei Anwesenheit von

- Cl^- , BrO_3^- , IO_3^- , CN^- , SCN^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ und eventuell SO_3^{2-} , SO_4^{2-} und auch $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ein weißer Niederschlag, der bei zu schwachem Ansäuern auch von Ag_2CO_3 herrühren kann,
- Br^- ein gelblicher Niederschlag,
- I^- ein gelber Niederschlag,
- $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ und CrO_4^{2-} ein roter Niederschlag (zu schwach angesäuert),
- Sn^{2+} und S^{2-} ein grauer bis schwarzer Niederschlag,
- $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ bei Zugabe von reichlich Silbernitrat-Lösung ein weißer Niederschlag, der sich in ca. 20 s schwarz färbt.

Von diesen Fällungen lösen sich nur AgI , $\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, Ag^0 und Ag_2S nicht in konz. Ammoniak.

② Prüfung auf oxidierende Substanzen

Ph. Eur.

Der Sodauszug wird mit konz. Schwefelsäure so stark angesäuert, dass die resultierende Lösung etwa einer halbkonzentrierten Schwefelsäure entspricht. Zugetropfte blaue Indi-

gocarmin-Lösung wird entfärbt ($\blacktriangleright \text{NO}_3^-$ ⑨) bei Anwesenheit von NO_2^- , NO_3^- , ClO_3^- , BrO_3^- , H_2O_2 , CrO_4^{2-} und $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Ausnahme: Perchlorat führt nicht zur Entfärbung ($\blacktriangleright \text{ClO}_4^-$ ②). Die Entfärbung bei Anwesenheit von MnO_4^- kann wegen der Eigenfarbe nicht erkannt werden; Entfärbung kann auch durch das starke Reduktionsmittel Sn^{2+} erfolgen, das in den Sodauszug gelangt.

③ Prüfung auf reduzierende oder oxidierbare Substanzen

Ph. Eur.

- a ■ Der Sodauszug wird mit verd. Salzsäure angesäuert und mit wenigen Tropfen Iod-Lösung versetzt. Entfärbung tritt ein bei Anwesenheit von
- $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, As^{3+} , Sn^{2+} und $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$ (langsam, besonders bei Kühlung).
- b ■ Der Sodauszug wird mit verd. Salz- oder Schwefelsäure angesäuert und nach Zusatz von etwas Mangansulfat-Lösung mit wenigen Tropfen Kaliumpermanganat-Lösung versetzt. Entfärbung tritt ein bei Anwesenheit von
- Br^- , I^- , SCN^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (zunächst langsam, schneller in der Wärme), $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$ (in der Wärme), NO_2^- , As^{3+} , Sb^{3+} , Sn^{2+} und NH_4^+ (besonders in der Wärme).

Außerdem tritt Entfärbung ein in den zu prüfenden Substanzen der Pharmakopöen bei Anwesenheit von Ameisensäure, verschiedenen organischen Verunreinigungen, Stickoxiden und phosphoriger Säure.

④ Verkohlung

Die Verkohlung einer kleinen Menge der trockenen Probesubstanz unter dem Abzug weist auf die Anwesenheit organischer Anionen hin (organische Kationen und Hilfsstoffe sind ausgeschlossen!). Die Anwesenheit von Oxidationsmitteln, besonders Perchlorat, Chlorat, Bromat und Iodat muss ausgeschlossen sein, da dann eine heftige Verpuffung (Explosion) erfolgen kann. Die Verkohlung bleibt bei Anwesenheit von Oxidationsmitteln aus.

Keine Verkohlung erfolgt bei Acetat und bei Oxalat. Eine Dunkelfärbung kann auch von gebildeten dunklen Metalloxiden herrühren.

7.3 Halogenide und Pseudohalogenide

Die Elemente der 7. Hauptgruppe werden Halogene genannt, von denen sich die Halogenide ableiten. Die Pseudohalogenide sind Verbindungen, die in ihren Eigenschaften (z. B. Bildung schwerlöslicher Ag^+ -Salze und Disproportionierung in alkalischer Lösung) den Halogenen gleichen. Es werden die Reaktionen der Hexacyanidoferrate, die in einigen Eigenschaften den Pseudohalogeniden gleichen, ebenfalls hier behandelt. Chlorat, Bromat und Iodat leiten sich von Halogenen ab und lassen sich leicht zu ihnen reduzieren. Auf die Warnhinweise an den entsprechenden Stellen wird hingewiesen. $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ist orange, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ gelb gefärbt, die anderen Anionen sind in Lösung farblos.

7.3.1 Einzelreaktionen Fluorid, Fluor

F

FZ = 9

 $A_r = 18,9984$

Im menschlichen Organismus kommt Fluorid hauptsächlich in den Zähnen vor. Bei Kindern werden insbesondere Natriumfluorid und Calciumfluorid zur Kariesprophylaxe eingesetzt, später werden bei oberflächlicher Behandlung OH-Gruppen des Hydroxylapatits gegen Fluorid ausgetauscht (Fluorapatit, $3 \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$). Bei täglicher Aufnahme von 5–6 mg Fluorid kommt es schon zu chronischer Vergiftung. Vergiftungserscheinungen sind Gewichtsverlust, Obstipation (Verstopfung) und brüchige Nägel. Die Einnahme von 0,25 g Natriumfluorid wirkt toxisch, 4–5 g sind letal. Flusssäure ätzt Glas und ist ein starkes Kontaktgift. Von der Haut wird sie auf Grund ihrer Lipidlöslichkeit schnell resorbiert. Die toxische Wirkung von Fluorid beruht auf der Bindung von Calcium im Gewebe. Calciumgluconat Ph. Eur. dient als Antidot. Offizinell sind die Salze NaF und CaF_2 .

Chemische Eigenschaften: Die den Fluoriden zu Grunde liegende Fluorwasserstoff- oder *Flusssäure* ist zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken-Bindungen befähigt. Daher wird sie auch als H_2F_2 statt als HF formuliert, wenn auch abhängig von der Temperatur noch höhere Assoziate vorliegen. Flusssäure ist eine flüchtige Säure, die jedoch so gut in H_2O löslich ist, dass erst bei Konzentrationen über 60 % die Gefahr der Inhalation toxischer Dämpfe gegeben ist. Flusssäure ätzt Glas an (*Glastinte*, ►F⁻ ③). Das Fluoridion findet man als Ligand vieler Komplexe. Auffällig ist das Löslichkeitsverhalten der Fluoride. Die Erdalkalimetallfluoride und Lithiumfluorid sind schwerlöslich, die anderen Halogenide der genannten Metalle sind löslich. Ausfallendes Bariumfluorid täuscht gelegentlich die Anwesenheit von Sulfat vor. Unter den schwerlöslichen Silberhalogeniden (und -pseudohalogeniden) bildet das leicht lösliche Silberfluorid eine Ausnahme.

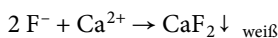
Probelösung: NaF-Lösung, $c = 0,05 \text{ mol/L}$ (► Tab. 2.4).

Vorprobe: Kriechprobe ②.

① Calciumfluorid

Ph. Eur. (Identitätsreaktion NaF)

Versetzt man eine Probelösung mit einer Calciumhydroxid- oder -chlorid-Lösung ($c = 0,5 \text{ mol/L}$), fällt weißes gelatinöses Calciumfluorid aus, das in verdünnten Mineralsäuren löslich ist:



Bei Anwesenheit von Eisen(III) kann die Fällung ausbleiben (Maskierung, Bildung von $[\text{FeF}_6]^{3-}$). Ph. Eur. lässt zu diesem Zweck Eisen(III)-chlorid-Lösung zugeben.

② Kriechprobe

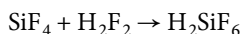
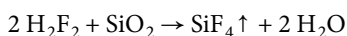
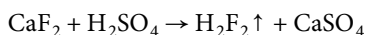
Man übergießt eine kleine Spatelspitze Calciumfluorid oder Natriumfluorid mit konz. Schwefelsäure und erhitzt über dem Bunsenbrenner (**Abzug!**). Gasblasen von Flusssäure

(H_2F_2) kriechen auffällig langsam an der Reagenzglaswand hoch. Erhitzt man weiter und schüttelt unter dem Abzug bis fast zum Sieden der Schwefelsäure (Sdp. 338°C) das Reagenzglas, perlt die heiße Schwefelsäure wie von einer fettigen Oberfläche wieder ab. Es bildet sich bei diesem Versuch die ziemlich beständige Fluorsulfonsäure (Sdp. $162,7^\circ\text{C}$). Der Unterschied der verschiedenen Benetzbarkeit wird durch einen Parallelversuch ohne Calcium- oder Natriumfluorid deutlich.

③ Ätzen von Glas

Ph. Eur.

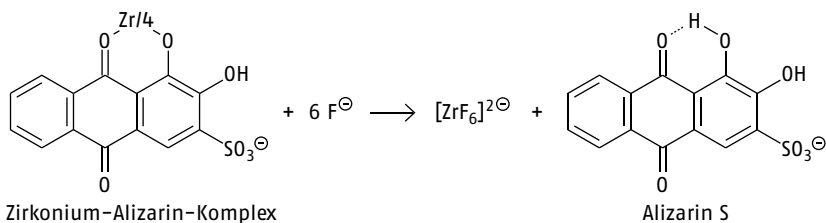
In einem Platin-, PVC- oder Bleitiegel wird festes Calciumfluorid (oder ein anderes Fluorid) mit konz. Schwefelsäure übergossen. Der Tiegel wird mit einem fettfreien Glas (Uhrglas oder Objektträger) zugedeckt und in einem Wasserbad bis zu einer halben Stunde erwärmt. Das Wasserbad soll das Schmelzen des Bleitiegels (Smp. 327°C) verhindern. Die Schwefelsäure setzt aus dem Calciumfluorid die gasförmige Flusssäure frei, die das Glas anätzt (SiO_2 ④). Ein Überschuss Fluorwasserstoff reagiert mit SiF_4 zu Hexafluoridokieselsäure:



④ Zerstörung von Farblacken durch Fluoridionen

Ph. Eur. (Identitätsreaktion für NaF)

Versetzt man eine Alizarin-S-Lösung mit einigen Tropfen einer Zirkoniumoxidchloridlösung, bildet sich in salzsaurer Lösung ein rotvioletter Komplex. Bei Zugabe von Fluoridionen bildet sich der stabilere, farblose Zirkoniumfluoridkomplex und die Lösung färbt sich vom freigesetzten Alizarin S gelb.



⑤ Wassertropfenprobe

(SiO_2 ④, statt Calciumfluorid wird die zu prüfende Analysensubstanz zur Reaktionsmischung gegeben).

⑥ Flammenfärbung durch Bortrifluorid

(BO_3^{3-} ②).

⑦ Kryolith-Probe

(► Al^{3+} ⑩).**Chlorid, Chlor**

Cl	ClZ = 17	$A_r = 35,453$
----	----------	----------------

Chlorid ist in allen Körperflüssigkeiten vorhanden, es ist an osmotischen Vorgängen beteiligt. Im Magen werden täglich 1 000–1 500 mL Salzsäure ($c \approx 0,1 \text{ mol/L}$) gebildet. Chlorwasserstoff (Gas) wie dessen wässrige Lösung (Salzsäure) führen zu Verätzungen; Chlorgas wirkt ebenfalls stark reizend und ist wesentlich toxischer. Die bakteriziden Eigenschaften des Chlors werden zur Wasserdesinfektion verwendet. Ph. Eur. führt neben zahlreichen Chloriden die Monographien Salzsäure 36 % und Salzsäure 10 % auf.

Chemische Eigenschaften: Elementares Chlor (Cl_2) ist ein grünliches Gas, das sich zu 0,7 % in Wasser löst (Chlorwasser). Im alkalischen Bereich disproportioniert es zu Hypochlorit (ClO^-) und Chlorid. Es ist ein starkes Oxidationsmittel. Chlorwasserstoff ist ein farbloses, stark hygroskopisches Gas, das in feuchter Luft Nebel bildet und sich gut in Wasser löst. Die wässrige Lösung bezeichnet man als Salzsäure, sie ist eine starke und flüchtige Säure. Chloridionen sind farblos und bilden Komplexe, die jedoch nicht sehr stabil sind. Charakteristisch ist das schwerlösliche Silberchlorid.

Probeflösung: KCl-Lösung, $c = 0,1 \text{ mol/L}$, (■ Tab. 2.4).

① Silberchlorid

Ph. Eur. (Identitätsreaktion a)

Aus einer stark salpetersauren Lösung fällt bei Zugabe von Silbernitrat weißes Silberchlorid aus (► Ag^+ ④). Silberchlorid und andere Silberverbindungen mit ähnlicher oder besserer Löslichkeit sind in sehr verd. Ammoniak und in 10%iger Ammoniumcarbonat-Lösung (nicht erwärmen!) teilweise sowie in verd. Ammoniak, Alkalicyanid- und einem Überschuss Natriumthiosulfat-Lösung unter Bildung von Komplexen (► Kap. 10) mit der Koordinationszahl 2 löslich:



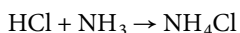
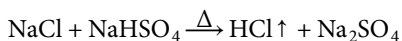
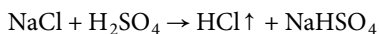
In stark verd. Ammoniak und in Ammoniumcarbonat-Lösung wird Silberbromid nur in Spuren, Silberiodid praktisch nicht gelöst. Die geringe Konzentration Ammoniak, die gerade für die Komplexbildung mit Silberchlorid (aber nicht mit Silberbromid) ausreicht, wird aus Ammoniumcarbonat entsprechend folgender Gleichung gebildet:



② Reaktion mit konz. Schwefelsäure

Übergießt man ein festes Chlorid (außer Silberchlorid und den Quecksilberchloriden) mit konz. Schwefelsäure, entwickelt sich besonders beim Erwärmen Chlorwasserstoff, der mit Ammoniak (offene Flasche daneben halten) einen weißen Rauch (feste Schwebstoffe)

bildet ($\blacktriangleright \text{NH}_4^+$ ②). Diese Rauchbildung ist für alle (!) sauren Gase und nicht nur für Chlorwasserstoff charakteristisch:



Saure Gase können auch im PVC-Tiegel entwickelt und auf dem durchbohrten Deckel mit Schlitz mit feuchtem Indikatorpapier erkannt werden.

③ Oxidation zu elementarem Chlor

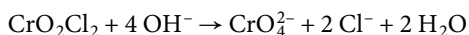
- a Versetzt man eine Spatelspitze eines Chlorids mit einer Spatelspitze Kaliumpermanganat, übergießt mit etwas konz. Schwefelsäure und erwärmt, entweicht blassgrünes Chlorgas (**Abzug!**) (Gleichung $\blacktriangleright \text{Mn}^{2+}$ ④ f), das durch Blaufärbung von Kaliumiodid-Stärke-Papier identifiziert werden kann $\blacktriangleright \text{I}^-$ ④ b). Bei Abwesenheit von Chlorid bildet sich flüssiges Mn_2O_7 , das beim Erwärmen verpufft. Vorsicht!
- b Statt des Kaliumpermanganats kann auch das billigere MnO_2 als Oxidationsmittel dienen ($\blacktriangleright \text{Mn}^{2+}$ ⑥).

④ Chromylchlorid

Ph. Eur. (Identitätsreaktion b)

Man gibt je eine Spatelspitze eines Chlorids (außer Silberchlorid und den Quecksilberchloriden) und Kaliumdichromat in ein Reagenzglas, übergießt mit konz. Schwefelsäure und steckt ein mit verd. Natronlauge gefülltes Gärröhrchen darauf. Es bildet sich rotbraunes Chromylchlorid (CrO_2Cl_2 , Sdp. 116,7 °C), das durch Erhitzen (siedendes Wasserbad) in die Natronlauge getrieben wird. Man achte darauf, dass das Totvolumen zwischen der Wasserfalle in der unteren der beiden U-förmigen Krümmungen des Röhrchens und dem Reagenzglasboden nicht zu groß ist. In der Natronlauge bilden sich Chromationen, die die Lösung gelb färben.

Chromylchlorid ist das Säurechlorid der Chromsäure [$\text{H}_2\text{CrO}_4 = \text{CrO}_2(\text{OH})_2$] und sehr hydrolyseempfindlich. Die konz. Schwefelsäure im Reagenzglas muss vom Chromsäureanhydrid (CrO_3) orangerot sein, wird sie grün (Cr^{3+}), dann waren oxidierbare Substanzen vorhanden und es muss weiteres Kaliumdichromat hinzugefügt werden:



Ein Überschuss konz. Schwefelsäure bindet das Reaktionswasser der ersten Gleichung, außerdem entweicht das Chromylchlorid, so dass das Gleichgewicht zur rechten Seite verschoben wird. Bei der Durchführung der Analyse im Halbmikromaßstab ist die Chroma-

tionenkonzentration ausreichend, um die gelbe Farbe zu erkennen, aber zu gering für die Reaktion zum blauen Chromperoxid oder orangen Dichromation ($\blacktriangleright \text{Cr}^{3+/6+}$ ⑧, ⑨). Sehr empfindlich und hier sehr gut geeignet ist die Verwendung von Diphenylcarbazid zum Chrom-Nachweis ($\blacktriangleright \text{Cr}^{3+/6+}$ ⑩). Ph. Eur. verwendet einen mit Diphenylcarbazid-Lösung imprägnierten Filterpapierstreifen, der sich violett färbt. Es wird Diphenylcarbazid zu Diphenylcarbazon oxidiert. Das Papier darf dabei nicht mit dem Kaliumdichromat in Kontakt kommen. Fluorid bildet gasförmiges, ebenfalls rotbraunes Chromylfluorid, das Chlorid vortauscht. Bromid und Iodid werden zu Brom bzw. Iod oxidiert, was in größeren Mengen ebenfalls zur Gelbfärbung der Natronlauge führt (Bildung von BrO_3 , BrO_2 und Spuren I_2). Brom und Iod können vor der Reaktion mit Diphenylcarbazid mit Dichlormethan extrahiert werden ($\blacktriangleright \text{Cr}^{3+/6+}$ ⑩ b). Halogene bzw. Hypohalogenite und Stickoxide zerstören Diphenylcarbazid oxidativ und verhindern so den empfindlichen Chrom-Nachweis. Nitrate und Chloride in konz. Schwefelsäure bilden *Königswasser* ($\blacktriangleright \text{NH}_4^+$ ③ d). Nitrit und Nitrosylchlorid werden teilweise zum Nitrat oxidiert, insgesamt wird die Oxidation des Chlorids zu Chlor katalysiert. Stickoxide, die in das Gärröhrchen geraten, bilden u. a. Nitrit, das das gelbe Chromat zu grünem Cr(III) reduziert.

⑤ Aufschluss schwerlöslicher Chloride

Obwohl die Quecksilberchloride wenig dissoziiert sind, geben sie Chloridionen an den Sodauszug ab. Silberchlorid jedoch muss mit Zink in verd. Schwefelsäure behandelt werden ($\blacktriangleright \text{Ag}^+$ ⑦ b), das Chlorid geht in Lösung und wird darin nachgewiesen.

Bromid, Brom

Br

BrZ = 35

 $A_r = 79,904$

Elementares Brom wirkt stark reizend, bei Hautkontakt führt es auf Grund seiner Lipidlöslichkeit zu tiefgehenden, schlecht heilenden Verätzungen. Bromide wurden früher als Sedativa (Beruhigungsmittel) viel benutzt. Die Wirkung beruht auf der Verdrängung von Chlorid. Regelmäßige Einnahme führt zu *Bromismus*: Nachlassen der Konzentrationsfähigkeit und Schlaflosigkeit, selten auch zu Bromakne. Ph. Eur. führt die Monographien Ammoniumbromid, Kaliumbromid und Natriumbromid auf.

Chemische Eigenschaften: Elementares Brom (Br_2) ist eine braune Flüssigkeit (Sdp. 59°C), die sich zu 3,4% in Wasser löst. In kalter alkalischer Lösung disproportioniert es zu Bromid und Hypobromit (BrO^-), in der Wärme weiter zu Bromid und Bromat (BrO_3^-). Schon bei Zimmertemperatur bilden sich rotbraune Dämpfe. Bromwasserstoff ist ein farbloses Gas, das dem Chlorwasserstoff gleicht. Charakteristisch ist das schwerlösliche, schwach gelbe Silberbromid.

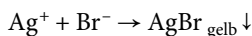
Probeflösung: KBr-Lösung, $c = 0,05 \text{ mol/L}$ (▣ Tab. 2.4).

Vorprobe: Reaktion mit konz. Schwefelsäure ②.

① Silberbromid

Ph. Eur. (Identitätsreaktion a auf Bromid)

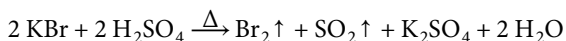
Aus einer stark salpetersauren Probelösung fällt bei Zugabe von Silbernitrat ein schwach gelber, sich zusammenballender Niederschlag von Silberbromid aus:



Silberbromid löst sich teilweise in verd. Ammoniak, vollständig in konz. Ammoniak sowie in Alkalicyanid-, Natriumthiosulfat- und gesättigter Kaliumbromid-Lösung unter Komplexbildung (►Cl⁻ ① und ►Ag⁺ ④). In sehr verd. Ammoniak oder in 10%iger Ammoniumcarbonat-Lösung löst es sich nur in Spuren. Silberbromid ist lichtempfindlich.

② Reaktion mit konz. Schwefelsäure

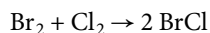
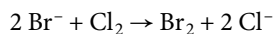
Übergießt man ein festes Bromid mit konz. Schwefelsäure und erhitzt unter dem Abzug, so entstehen neben Bromwasserstoff (►Cl⁻ ②) braune Dämpfe von elementarem Brom. Der Versuch gelingt nicht gut mit Silberbromid und Quecksilber(II)-bromid. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Reduktionsmitteln, wie z. B. Thiosulfat, Sulfid, Arsen(III) und Zinn(II), kann die Bildung von Brom ausbleiben. Zunächst werden diese Reduktionsmittel durch die heiße konz. Schwefelsäure oxidiert, während das Bromid als Bromwasserstoff entweicht:



③ Oxidation zu elementarem Brom

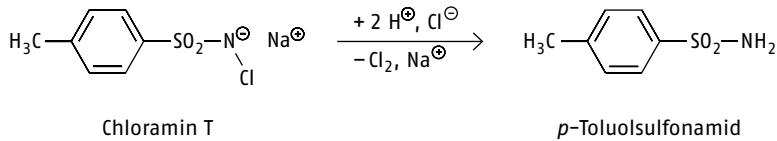
Ph. Eur. (g)

- a Säuert man eine Probelösung mit Salzsäure oder Schwefelsäure an und gibt frisch bereitetes Chlorwasser (aus Chlorgas ►Mn²⁺ ④ oder ⑥) tropfenweise hinzu, färbt sich die Lösung durch Brom braun, bei weiterer Zugabe hellt sich die Farbe durch Bildung des weingelben Bromchlorids (BrCl) auf. Statt des Chlorwassers kann das Chlorgas auch direkt eingeleitet werden. Das Brom lässt sich mit wenig Dichlormethan ausschütteln (*Nernst'sches Verteilungsgesetz* ►Kap. 10):



Die hellgrüne Farbe der Lösung von Chlor in Wasser und Chloroform darf nicht mit der Farbe von Bromchlorid oder gar Brom verwechselt werden. Chlorwasser ist nicht haltbar und muss deshalb durch Einleiten von Chlor in Wasser frisch hergestellt werden (►Mn²⁺ ④ f, ⑥).

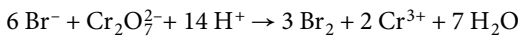
- b Das Chlor für die Oxidation des Bromids kann in bequemer Weise aus Chloramin T (*N*-Chlor-*p*-Toluolsulfonamid-Natrium) erhalten werden:



Man fügt einige Tropfen einer Chloramin-T-Lösung zur sauren Probelösung. Das Brom wird ausgeschüttelt.

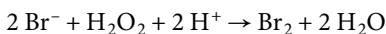
Muss zur Oxidation, z. B. größerer Mengen Iodid, viel Chloramin T zugesetzt werden, kann eine weiße Trübung von ausfallendem *p*-Toluolsulfonamid auftreten, die die Extraktion des Broms beeinträchtigt. Das entstehende *p*-Toluolsulfonamid ist in Wasser wesentlich schlechter löslich als das Chloramin T.

- c Man mischt je eine Spatelspitze eines Bromids und Kaliumdichromat und fügt konz. Schwefelsäure hinzu. Es entweichen braune Bromdämpfe und Bromwasserstoff. Chlorid liefert Chromylchlorid:

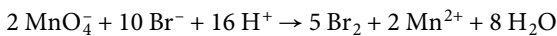


Für die gleiche Reaktion in wässriger Lösung sollte die Konzentration an Schwefelsäure mind. 1 mol/L sein (►Cl⁻ ④).

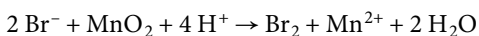
- d Versetzt man die Probelösung mit dem gleichen Volumen konz. Schwefelsäure (**Vorsicht**, starke Erwärmung) und fügt 3%iges Wasserstoffperoxid hinzu, färbt sich die Lösung durch gebildetes Brom braun. In schwach saurer Lösung ist die Reaktion gehemmt; sie läuft in Schwefelsäure (*c* mind. 2 mol/L) oder Salpetersäure (*c* = 4 mol/L) erst nach Zusatz eines Tropfens Ammoniummolybdat-Lösung als Katalysator ab:



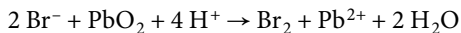
- e Tropft man Kaliumpermanganat zu einer salzsauren Probelösung, verschwindet die violette Farbe des Manganats und die Lösung wird durch entstehendes Brom braun gefärbt. Ein Überschuss Kaliumpermanganat färbt die Lösung violett, stört aber die Extraktion nicht. In schwefelsauren Lösungen wird manchmal die Bildung von Mangan(IV)-oxidhydrat beobachtet; die Extraktion des Broms mit Chloroform oder Dichlormethan wird dadurch nicht gestört:



- f Mischt man je eine Spatelspitze festes Bromid und MnO₂ und fügt konz. Schwefelsäure hinzu, entweichen braune Bromdämpfe. In verd. Säure erfolgt keine Oxidation zu Brom (Unterschied zu Iodid):



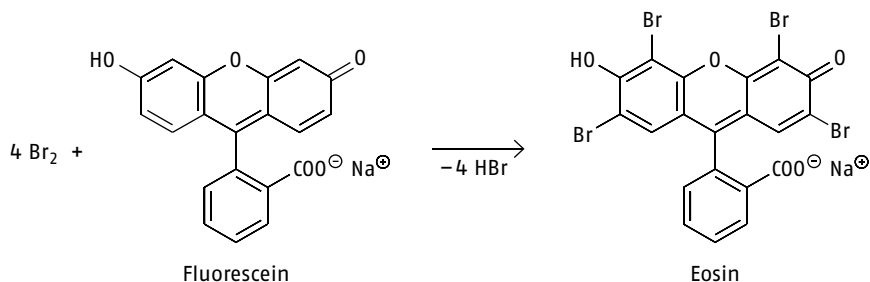
- g Gibt man einen Spatel Blei(IV)-oxid zu einer angesäuerten Probelösung, färbt sich die Lösung durch Brom braun. (Identitätsreaktion **b** auf Bromid nach Ph. Eur.). Ph. Eur. führt die Redoxreaktion in essigsauerm Milieu aus und lässt nachfolgend mit *Schiffs Reagenz* spezifizieren (►Br⁻ ⑤ **b**):



④ Bromierung von Fluorescein zu Eosin

Hält man ein mit Fluorescein getränktes Filterpapier über ein Reagenzglas, in dem man nach ►Br⁻ ③ Brom entwickelt hat, färbt sich das gelbliche Filterpapier durch gebildetes Eosin (Tetrabromfluorescein) rosa bis rot. Die rote Farbe tritt noch deutlicher hervor, wenn man das Filterpapier anschließend über eine Ammoniakflasche hält.

Auch Iod und Chlor bilden entsprechende Farbstoffe. Unter den Reaktionsbedingungen von ►Cl⁻ ④ bildet sich aus Chlorid jedoch Chromylchlorid, das eine Braunfärbung hervorruft. Aufgrund der geringeren Flüchtigkeit von Iod und Chromylchlorid im Vergleich mit Brom stören kleinere Mengen Iodid und Chlorid nicht.

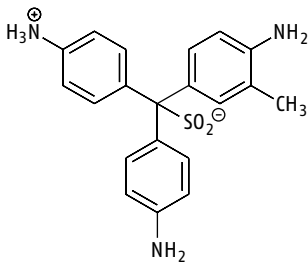


⑤ Farbreaktion mit Fuchsin

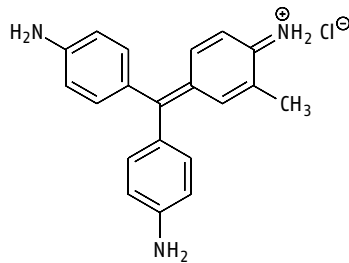
Ph. Eur.

- a Man versetzt eine mit konz. Schwefel- oder Salzsäure angesäuerte Probelösung mit Chloramin-T- und Fuchsin-Lösung. Mit einer Mischung aus gleichen Teilen Eisessig und Chloroform (Ph. Eur.) oder mit Methylisobutylketon lässt sich dann ein roter bis rotvioletter Farbstoff extrahieren. Wahrscheinlich werden im Fuchsinmolekül ortho-Positionen durch Brom substituiert. Die Reaktion ist sehr empfindlich und wird nicht durch Chlorid gestört. Fuchsin in stark saurer Lösung ist gelb gefärbt.

- b Versetzt man Fuchsin-Lösung mit schwefliger Säure oder Natriumhydrogensulfit-Lösung, hellt sich die violette Lösung langsam (mind. 5 min) nach orange auf, es hat sich fuchsin-schweflige Säure gebildet (*Schiffs Reagenz*). Tränkt man ein Filterpapier damit und lässt Bromdämpfe (aus Br^- ③) darauf einwirken, färbt es sich violettrot. Neben der Rückbildung von Fuchsin durch Oxidation des Sulfit bilden sich auch bromierte Produkte (s. o.).



Fuchsin-schweflige Säure



Fuchsin

eine der mesomeren Grenzformeln

Fuchsin ist in wässriger neutraler Lösung rot.

⑥ Farbreaktion mit Phenolrot

Ph. Eur. (Reinheitsprüfung auf Bromid, KCl)

Man säuert eine Probelösung mit wenig verd. Salzsäure an und fügt Phenolrot-Lösung* und Chloramin-T-Lösung hinzu. Nach etwa 15 sec gibt man Natriumthiosulfat-Lösung (etwa 2-faches Volumen von Chloramin T) hinzu, damit überschüssiges Chloramin T, Brom und Iod abreagieren können, da sie den Farbstoff zerstören. Thiosulfat und Sulfit entfärben (= reduzieren) den Farbstoff nicht. Ph. Eur. lässt hier die Absorption der Lösung bei 590 nm gegen Wasser vermessen (Reinheitsprüfung auf Bromid, Monographie KCl Ph. Eur.). Versetzt man dann die Reaktionsmischung mit Natriumacetat-Lösung, schlägt die Farbe nach blauviolett um. Es hat sich Bromphenolblau gebildet. Chlorid und Iodid stören bei dieser Ausführung nicht. Im Gemisch (z. B. Sodaauszug) ist es günstiger, in einer salzsauren Lösung (max. 1 mol HCl/L) Bromid und Iodid mit Kaliumpermanganat-Lösung zu den Elementen zu oxidieren (Br^- ③ e, I^- ③ h), Chlorid wird unter diesen Bedingungen noch nicht oxidiert (Mn^{2+} ④ f). Man extrahiert das Brom und/oder Iod mit wenig Dichlormethan. Die Dichlormethan-Lösung trennt man ab und schüttelt sie 15 sec mit etwas stark verdünnter Salzsäure (etwa 0,1 mol/L), der ein bis zwei Tropfen der Phenolrot-Lösung zugesetzt sind, bevor der Zusatz von Natriumthiosulfat das Iod entfärbt und das Natriumacetat (3,5 mol/L) den Farbumschlag bewirkt.

* als Monographie: Phenolsulfonphthalein