

# 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**].

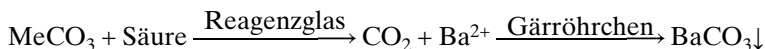
Durch Wahl geeigneter Versuchsparameter (pH-Wert, Maskierung, usw.) kann die Selektivität vieler Reaktionen gesteigert werden bis hin zur Spezifität.

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**].

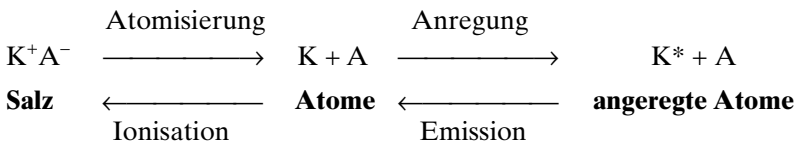
Die Zahl der emittierten Linien, das Linienmuster sowie die absolute Lage der Spektrallinien sind das für jeweilige Element charakteristisch und können analog einem Fingerabdruck zu seiner Identifizierung herangezogen werden.

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 Atomemissionspektroskopie“ 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 **Lichtemission** 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:

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

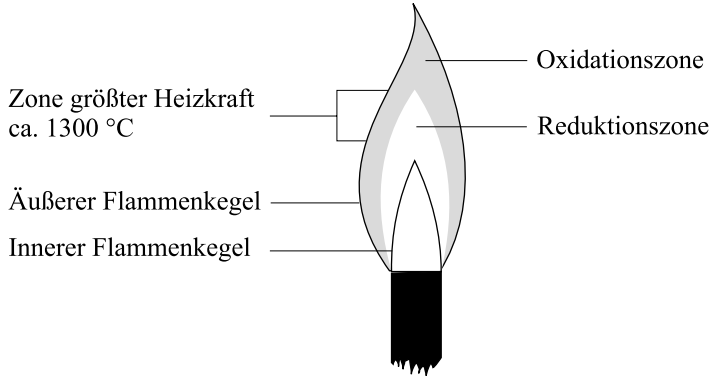


Liegen die Wellenlängen der Emissionslinien im sichtbaren Spektralbereich (Vis-Bereich von  $\lambda = 400\text{--}800\text{ nm}$ ), dann ist das emittierte Licht *farbig*, kann mit dem Auge erkannt werden und erteilt einer Bunsenflamme eine charakteristische Farbe (*Flammenfärbung*).

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**].



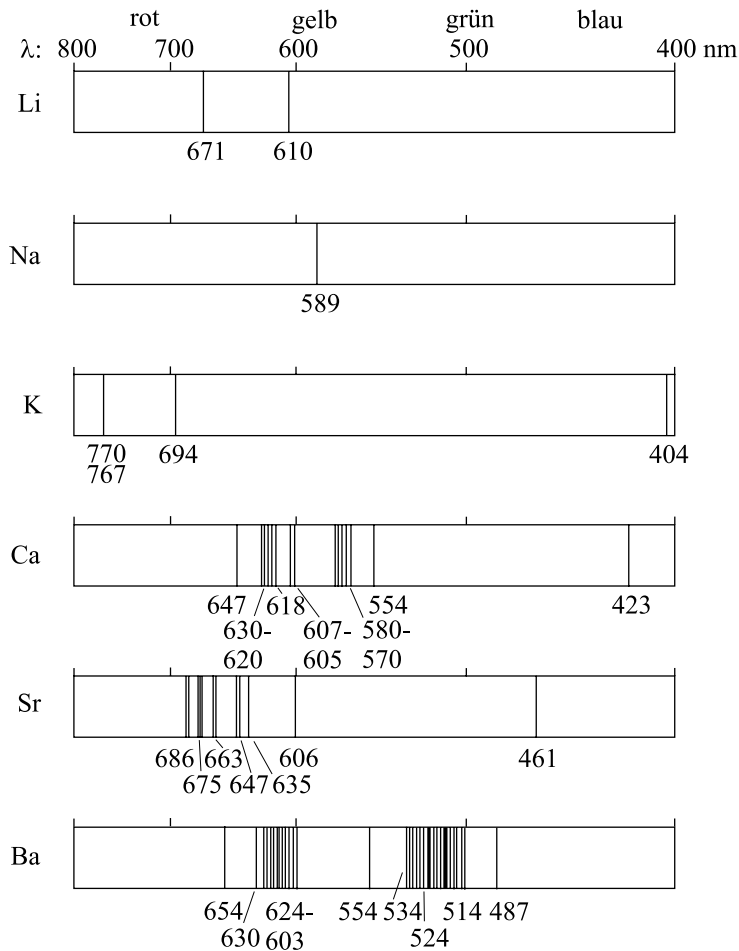
○ **Abb.1.1 Heizzonen einer Bunsenflamme**

▣ **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> ]

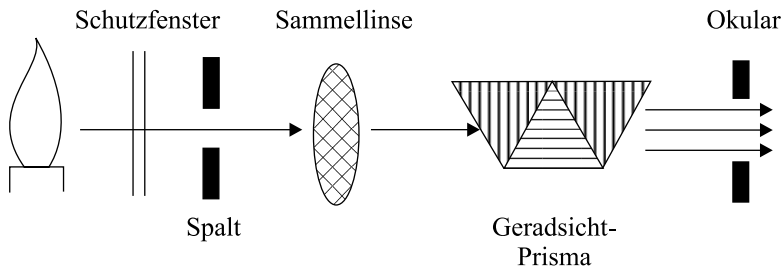
Charakteristische Flammenfärbungen geben besonders die leichtflüchtigen Chloride von Lithium, Natrium, Kalium, Calcium, Strontium und Barium sowie die Kupferhalogenide. *Kupfer(II)-sulfat* erteilt dagegen der Flamme praktisch keine Färbung. Auch *Erdalkalisulfate* und *-phosphate* sind nicht ausreichend 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**

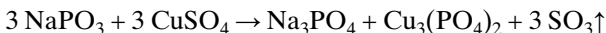
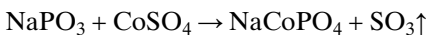
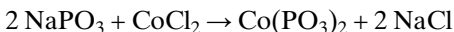
Wellenlänge erlauben es, den einzelnen Spektrallinien exakte Wellenlängen zuzuordnen. Dadurch wird das Linienmuster und somit das zu bestimmende Element identifizierbar. • Abb. 1.3 zeigt in vereinfachter Form den Aufbau eines solchen Handspektroskops [vgl. **MC-Fragen Nr. 15–17**].

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.

## 2 Anorganische Bestandteile

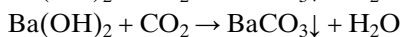
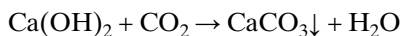
### 2.1 Analyse nichtionischer Stoffe

#### 2.1.1 Kohlenstoff und medizinische Kohle

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

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

Das bei der Verbrennung an der Luft aus Kohlenstoff gebildete *geruchlose* Gasgemisch aus *Kohlenmonoxid* (CO) und *Kohlendioxid* (CO<sub>2</sub>) kann aufgrund seines CO<sub>2</sub>-Anteils durch Einleiten in eine Calciumhydroxid- [Ca(OH)<sub>2</sub>] oder Bariumhydroxid-Lösung [Ba(OH)<sub>2</sub>] nachgewiesen werden. Es entsteht eine *weiße* Trübung von schwer löslichem **Calciumcarbonat** (CaCO<sub>3</sub>) bzw. **Bariumcarbonat** (BaCO<sub>3</sub>). Beide Carbonate lösen sich (unter Aufbrausen) in Essigsäure [siehe auch ►Kap. 2.1.7 und **MC-Frage Nr. 99**].



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

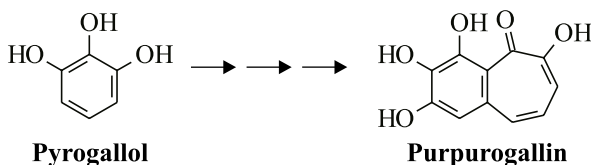
#### 2.1.2 Sauerstoff

Sauerstoff (O<sub>2</sub>) ist ein farb-, geruch- und geschmackloses Gas mit stark oxidierenden Eigenschaften. Es ist nahezu mit allen anderen Gasen mischbar und bildet mit brennbaren Dämpfen und Gasen explosive Gemische. Sauerstoff ist nur mäßig in Wasser löslich. Sauerstoff unterstützt alle Verbrennungsvorgänge. Als Diradikal ist Sauerstoff *paramagnetisch*. Zu seiner Identifizierung kann folgendes, wenig charakteristisches Verhalten herangezogen werden [vgl. **MC-Frage Nr. 100**]:

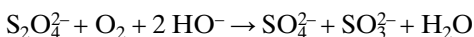


- Ein glühender Holzspan flammt in Gegenwart von Sauerstoff auf.
- Das Gas wird beim Schütteln mit einer alkalischen Pyrogallol-Lösung absorbiert. Die Lösung färbt sich dunkelbraun.

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



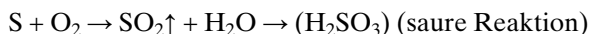
Darüber hinaus wird Sauerstoff in alkalischer Lösung von *Dithionit* ( $S_2O_4^{2-}$ ) reduziert unter Bildung von Sulfat ( $SO_4^{2-}$ ) und Sulfit ( $SO_3^{2-}$ ).



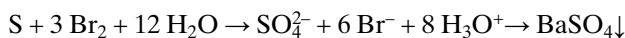
### 2.1.3 Schwefel

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

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



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



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

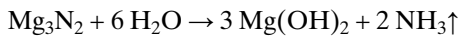
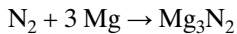
### 2.1.4 Stickstoff

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

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

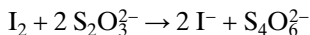
- *In einem mit Stickstoff gefüllten Erlenmeyer-Kolben erlischt die Verbrennung eines glühenden Holzspans sofort.*
- *Erhitzt man Stickstoff mit Magnesiumspänen und leitet das Probengas in eine Vorlage mit verdünnter NaOH-Lösung ein, so bildet sich Ammoniak, der angefeuchtetes rotes Lackmuspapier blau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

Stickstoff reagiert mit metallischem Magnesium zu salzartigem *Magnesiumnitrid* ( $\text{Mg}_3\text{N}_2$ ), das in Wasser zu Magnesiumhydroxid und Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) hydrolysiert. Letzteres wird durch seine alkalische Reaktion mit Lackmuspapier nachgewiesen.



### 2.1.5 Iod

Iod ( $\text{I}_2$ ) bildet bei Raumtemperatur spröde, *grauviolette* und metallisch glänzende Schuppen und Plättchen. Iod ist flüchtig und sublimiert bei gelindem Erwärmen [ $F_p = 113,6^\circ\text{C}$ ;  $K_p = 185,2^\circ\text{C}$ ]. Auf der Haut bildet Iod rotbraune Flecken, die man mit Thiosulfat-Lösung ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ) entfernen kann, das zu Tetrathionat ( $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ ) oxidiert wird.



Zur Identitätsprüfung von Iod werden gemäß Arzneibuch folgende Reaktionen genutzt:

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

Die intensive Blaufärbung der **Iod-Stärke-Reaktion** beruht auf der Einlagerung des Pentaiodid-Anions ( $\text{I}_5^-$ ) in die Amylose-Helix. Die blaue Farbe wird durch Licht, UV- und Röntgenstrahlung sowie bei Zugabe von Ethanol oder durch Erhitzen geschwächt, weil die Helix-Struktur der Amylose stark vom Lösungsmittel, dem pH-Wert und der Temperatur abhängt (siehe Ehlers, **Analytik II**, ► Kap. 7.2.3.2).

**Lösungen:** Iod löst sich nur schwer in Wasser mit *gelblich-brauner* Farbe. Durch Zusatz von Kaliumiodid (KI) unter Bildung von  $\text{I}_3^-$ -Ionen wird die Löslichkeit von Iod in Wasser erheblich gesteigert. In *organischen Lösungsmitteln* löst sich Iod mit unterschiedlichen Farben.  $\text{I}_2$ -Lösungen in Aceton, Benzen, Diethylether oder Ethanol sind *braun* gefärbt. Die braune Färbung beruht auf Wechselwirkungen der Elektronenhülle des Iods mit Lösungsmittelmolekülen. Lösungen von Iod in Chloroform, Schwefelkohlenstoff oder Tetrachlorkohlenstoff sind *violett* gefärbt und enthalten Iod-Moleküle (siehe auch ► Kap. 2.2.3.4).

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

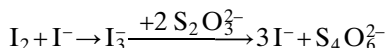
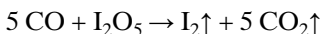
Iod aus Iodid, die nach Arzneibuch ein Gruppennachweis für oxidierende Substanzen darstellt, wird im ► Kap. 2.2.1.6 beschrieben.

### 2.1.6 Kohlenmonoxid

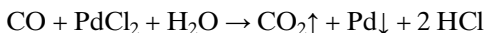
Kohlenmonoxid (CO) ist ein farb-, geruch- und geschmackloses Gas, das bei der unvollständigen Verbrennung von Kohlenstoff an der Luft (neben CO<sub>2</sub>) entsteht. CO löst sich nur wenig in Wasser; die wässrige Lösung reagiert *nicht* sauer. Kohlenmonoxid ist ein Atemgift, weil es an Hämoglobin besser bindet als Sauerstoff und dadurch den Sauerstofftransport in den Zellen blockiert. Zur Prüfung auf Identität wird das IR-Spektrum aufgenommen.

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

Darüber hinaus ist auch eine iodometrische Bestimmung möglich. Hierbei oxidiert Iod(V)-oxid (I<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) CO zu CO<sub>2</sub> und wird dabei selbst zu elementarem Iod (I<sub>2</sub>) reduziert. Letzteres sublimiert in eine mit einer KI-Lösung gefüllte Vorlage und wird anschließend quantitativ durch Titration mit Natriumthiosulfat-Maßlösung gegen eine Stärke-Lösung als Indikator erfasst.



**Weitere Methoden:** Bei anderen Bestimmungsmethoden verwendet man zum Nachweis von Kohlenmonoxid ein mit *Palladium(II)-chlorid-Lösung* (PdCl<sub>2</sub>) getränktes Filterpapier. CO reduziert Pd(II) zu elementarem Palladium, das schon in geringer Konzentration eine Dunkelfärbung des Filterpapiers verursacht. Andere reduzierende Gase stören und können CO vortäuschen.



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

### 2.1.7 Kohlendioxid

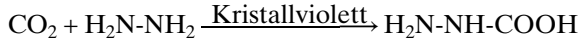
Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>) ist ein farb- und geruchloses Gas mit schwach saurem Geschmack. CO<sub>2</sub>-Dämpfe sind merklich schwerer als Luft. Neben dem IR-Spektrum werden folgende Eigenschaften zur Prüfung auf Identität herangezogen:

- *Ein glühender Holzspan erlischt in einer CO<sub>2</sub>-Atmosphäre.*

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

- *Beim Einleiten von Kohlendioxid in eine Bariumhydroxid-Lösung [Ba(OH)<sub>2</sub>] entsteht ein weißer Niederschlag von Bariumcarbonat (BaCO<sub>3</sub>), der sich in verdünnter Essigsäure unter CO<sub>2</sub>-Entwicklung (Aufbrausen) wieder löst.*

Darüber hinaus reagiert Kohlendioxid mit *Hydrazin* ( $\text{H}_2\text{N-NH}_2$ ) zu Hydrazincarbon-säure (*Carbazidsäure*), was zu einer Änderung des pH-Wertes und des Redoxpotentials führt; dies kann durch den Farbumschlag des Indikators Kristallviolett kenntlich gemacht werden.



Die **Bestimmung** von „*Kohlendioxid in Gasen*“ erfolgt nach Arzneibuch durch nicht-dispersive IR-Spektroskopie (NDIR-Spektroskopie).

### 2.1.8 Distickstoffmonoxid (Lachgas)

Distickstoffmonoxid ( $\text{N}_2\text{O}$ ) ist ein farbloses Gas mit schwach süßlichem Geruch, das als Inhalationsnarkotikum („Lachgas“) verwendet wird. Das Gas ist schwerer als Luft und löst sich nur mäßig in Wasser. Neben der Aufnahme des IR-Spektrums kann folgendes Verhalten zu unspezifischen Identitätsrufungen herangezogen werden:

- *Zum Unterschied von Sauerstoff wird  $\text{N}_2\text{O}$  nicht in alkalischer Pyrogallol-Lösung absorbiert, sodass sich keine braune Färbung der Lösung entwickelt.*
- *Durch  $\text{N}_2\text{O}$  wird ein glimmender Holzspan zum Aufflammen gebracht.*

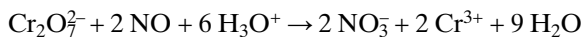
Distickstoffmonoxid zerfällt bei hohen Temperaturen in die Elemente ( $\text{N}_2/\text{O}_2$ ) und unterhält damit – ähnlich wie Sauerstoff – Verbrennungsvorgänge.

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

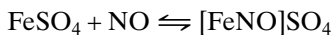
### 2.1.9 Stickstoffmonoxid

Stickstoffmonoxid (NO) ist ein *farbloses*, giftiges Gas mit gefäßerweiternder Wirkung, das zu einer *blauen* Flüssigkeit kondensiert. In Wasser ist NO nur wenig löslich (7 % V/V). Das NO-Molekül besitzt eine ungerade Elektronenzahl und ist daher *paramagnetisch*. Stickstoffmonoxid steht im Gleichgewicht mit dem diamagnetischen Distickstoffdioxid ( $\text{N}_2\text{O}_2$ ). Bei tiefen Temperaturen liegt bevorzugt das Dimer vor.

An der Luft oxidiert es sofort zu *braunem* Stickstoffdioxid ( $\text{NO}_2$ ). Durch starke Oxidationsmittel wie Hypochlorige Säure, Chrom(VI)-Verbindungen oder Permanganat wird NO bis zur Stufe der Salpetersäure oxidiert.



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



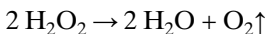
Zur Bestimmung von „*Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid in Gasen*“ nutzt das Arzneibuch ein Chemilumineszenz-Verfahren.

### 2.1.10 Wasserstoffperoxid

Die wässrige Lösung (3 %, 30 % m/m) von Wasserstoffperoxid ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) ist eine klare, farblose Flüssigkeit mit leicht bitterem Geschmack. Um die Zersetzung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  in Wasser und Sauerstoff zu verzögern, werden der Lösung Stabilisatoren wie Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), Phosphorsäure ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) oder Natriumdiphosphat ( $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ) hinzugefügt. Die Zersetzung von Wasserstoffperoxid wird durch Schwermetalle, Alkalien, Staub und viele organische Substanzen beschleunigt.

Je nach Reaktionspartner kann  $\text{H}_2\text{O}_2$  oxidierend oder reduzierend wirken, wobei es zu Sauerstoff oxidiert bzw. zu Wasser reduziert wird. Konzentrierte  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösungen wirken *oxidierend* und somit auch desinfizierend. Zur Prüfung auf Identität wird folgendes Substanzverhalten genutzt [vgl. **MC-Frage Nr. 104**]:

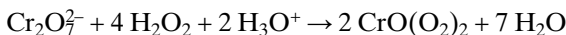
- Wird die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung vorsichtig mit 8,5%iger NaOH-Lösung versetzt, so tritt Zersetzung (Aufbrausen) unter Sauerstoff-Entwicklung ein.



Die Zersetzung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  in alkalischer Lösung ist aber wenig aussagekräftig, da die den Lösungen zugesetzten Stabilisatoren den Ablauf der Reaktion stark beeinträchtigen bzw. verhindern.

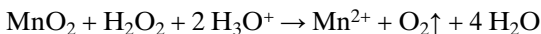
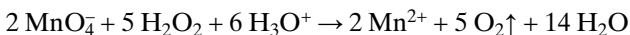
- Wird eine schwefelsaure  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung mit einer Kaliumchromat-Lösung versetzt, so färbt sich die Lösung tiefblau.

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



- Versetzt man eine schwefelsaure  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung mit Kaliumpermanganat-Lösung, so wird die Prüflosung innerhalb von 2 min und unter starker Gas-Entwicklung farblos bzw. bekommt einen schwach rosa Farbton.

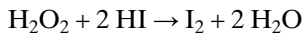
Gegenüber Substanzen mit positiverem Redoxpotential vermag  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $E^\circ = +0,68 \text{ V}$ ) reduzierend zu wirken. Beispielsweise wird  $\text{H}_2\text{O}_2$  von  $\text{KMnO}_4$  ( $E^\circ = +1,54 \text{ V}$ ) in saurer Lösung quantitativ zu  $\text{O}_2$  oxidiert. Diese Reaktion dient neben der iodometrischen Titration auch zur Gehaltsbestimmung von Wasserstoffperoxid. Mangandioxid ( $\text{MnO}_2$ ) wirkt ebenfalls gegenüber  $\text{H}_2\text{O}_2$  oxidierend.



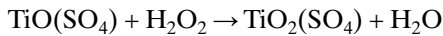
- Wird die salzsaure  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung mit Kaliumiodid-Lösung versetzt, so färbt sich die Lösung braun; schwarze Partikel können sich abscheiden.

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

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



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



### 2.1.11 Ammoniak

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

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

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

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



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

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

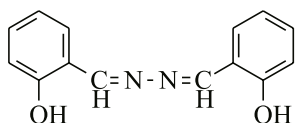
### 2.1.12 Hydrazin

Reines Hydrazin ( $\text{H}_2\text{N-NH}_2$ ) ist eine unter Normaldruck bei Raumtemperatur farblose Flüssigkeit, die schwächer basisch ( $\text{p}K_{\text{b}} = 6,07$ ) reagiert als Ammoniak. Zu seinem Nachweis nutzt das Arzneibuch vor allem die Bildung von **Azinen** bei der Umsetzung mit aromatischen Aldehyden.



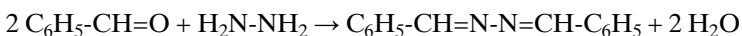
#### Azin

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



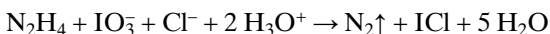
Auch die Aldazin-Bildung mit ***p*-Dimethylaminobenzaldehyd** oder **3,4-Dimethoxybenzaldehyd** wird zur Identifizierung bzw. photometrischen Hydrazin-Bestimmung verwendet [vgl. **MC-Frage Nr. 693**].

Das mit **Benzaldehyd** ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=O}$ ) gebildete *gelbe* Benzaldehydazin lassen einige Arzneibücher mittels HPLC-Analyse quantifizieren.



#### Benzaldehydazin

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



Mit Schwefelsäure bildet Hydrazin farbloses **Hydrazinsulfat** [ $\text{H}_2\text{N-NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ ], das in kaltem Wasser wenig löslich, in Ethanol (96 %) praktisch unlöslich ist.

## 2.2 Analyse von Anionen

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

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

## 2.2.1 Gruppenreaktionen (Vorproben auf Anionengruppen)

### 2.2.1.1 Verhalten von Anionen gegenüber Schwefelsäure

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

### 2.2.1.2 Ansäuern des Sodauszuges mit Salzsäure

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

### 2.2.1.3 Ansäuern des Sodauszuges mit Salpetersäure und Zugabe von Silbernitrat-Lösung

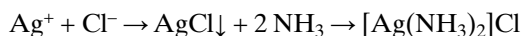
Dabei können an schwer löslichen Silbersalzen ausfallen als [vgl. **MC-Fragen Nr. 122–128, 148, 270**]:

- *Weißer Niederschlag*: Chlorid ( $\text{Cl}^-$ ), Bromat ( $\text{BrO}_3^-$ ), Iodat ( $\text{IO}_3^-$ ), Cyanid ( $\text{CN}^-$ ), Thiocyanat ( $\text{SCN}^-$ ), Hexacyanoferrat(II) ( $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ )
- *Schwach gelblicher Niederschlag*: Bromid ( $\text{Br}^-$ )
- *Gelblicher Niederschlag*: Iodid ( $\text{I}^-$ )
- *Orangeroter Niederschlag*: Hexacyanoferrat(III) ( $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ )

Hat man nicht stark genug oder nur mit Essigsäure angesäuert, so können auch Niederschläge auftreten von *schwarzem* Silbersulfid ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ) (aus  $\text{S}^{2-}$  oder  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ), *rotem* Silberchromat ( $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ ) oder *weißem* Silbersulfid ( $\text{Ag}_2\text{SO}_3$ ). Diese Niederschläge sind jedoch in konzentrierter Salpetersäure löslich; auch Silbercyanid ( $\text{AgCN}$ ) löst sich darin auf.

Die *Silbersalz-Fällung* wird abgetrennt und mit Ammoniak-Lösung behandelt. Als komplexe Diamminsilber-Salze ( $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{X}$ ) lösen sich: Silberchlorid ( $\text{AgCl}$ ), Silberbromid ( $\text{AgBr}$ ), Silberbromat ( $\text{AgBrO}_3$ ), Silberiodat ( $\text{AgIO}_3$ ), Silbercyanid ( $\text{AgCN}$ ), Silberthiocyanat ( $\text{AgSCN}$ ), Silbersulfid ( $\text{Ag}_2\text{SO}_3$ ), Silberchromat ( $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ ) und Silberhexacyanoferrat(III) ( $\text{Ag}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ).

Bei der nachfolgenden Behandlung des verbleibenden Rückstands mit einer Kaliumcyanid-Lösung lösen sich als komplexe Dicyanosilber-Salze ( $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ ) Silberiodid ( $\text{AgI}$ ) und Silberhexacyanoferrat(II) ( $\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ), während Silbersulfid ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ) darin unlöslich ist.  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBrO}_3$  und  $\text{AgIO}_3$  lösen sich auch in kalter, gesättigter Ammoniumcarbonat-Lösung.

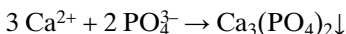


Demgegenüber sind Silberfluorid ( $\text{AgF}$ ) und Silberchlorat ( $\text{AgClO}_3$ ) in Wasser lösliche Salze.



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

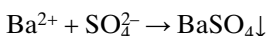
Ein weißer Niederschlag eines *schwer löslichen Calciumsalzes* fällt aus bei Anwesenheit von: Sulfit ( $\text{SO}_3^{2-}$ ) (in der Wärme), Phosphat ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), Tetraborat ( $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ ), Oxalat ( $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ), Tartrat ( $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$ ), Fluorid ( $\text{F}^-$ ), Hexacyanoferrat(II) ( $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ) sowie Sulfat ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), sofern Sulfat in höherer Konzentration vorliegt.



In schwach *alkalischer* Lösung kann auch Calciumcarbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) als schwer lösliches Calciumsalz ausfallen, das jedoch in verdünnter Essigsäure unter  $\text{CO}_2$ -Entwicklung löslich ist [vgl. **MC-Fragen Nr. 134, 270**].

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

In verdünnter Salzsäure ( $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) fällt ein weißer Niederschlag eines *schwer löslichen Bariumsalzes* aus bei Anwesenheit von: Sulfat ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), Hexafluorosilicat ( $\text{SiF}_6^{2-}$ ) und eventuell Fluorid ( $\text{F}^-$ ). Von diesen Salzen ist Bariumfluorid ( $\text{BaF}_2$ ) leicht löslich in konz. HCl, während Bariumhexafluorosilicat ( $\text{Ba}[\text{SiF}_6]$ ) und Bariumsulfat ( $\text{BaSO}_4$ ) darin schwer löslich sind.

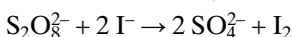
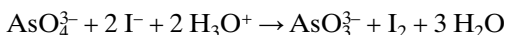
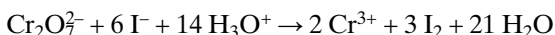
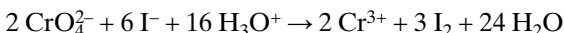
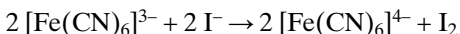


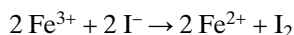
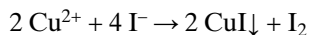
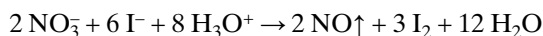
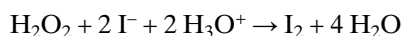
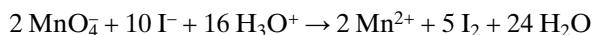
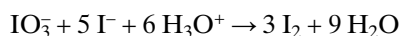
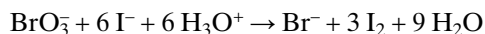
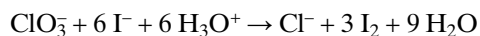
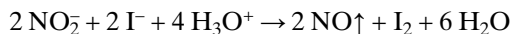
Arbeitet man bei der Bariumsalz-Fällung in neutraler bis essigsaurer, Acetat-gepufferter Lösung, so fallen zusätzlich noch als schwer lösliche Salze aus: Bariumphosphat [ $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ ], Bariumcarbonat ( $\text{BaCO}_3$ ), Bariumoxalat ( $\text{BaC}_2\text{O}_4$ ), Bariumchromat ( $\text{BaCrO}_4$ ) und Bariumsulfid ( $\text{BaS}$ ). Diese Bariumsalze sind jedoch in verdünnter (2 M) Salzsäure löslich [vgl. **MC-Fragen Nr. 129–133, 865**].

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

Eine *Blaufärbung* durch die *Iod-Stärke-Reaktion* infolge Oxidation des zugesetzten Iodids zu elementarem **Iod** kann hervorgerufen werden durch: Hexacyanoferrat(III) ( $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ), Chromat ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ), Dichromat ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ), Arsenat ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ) (schwach), Peroxodisulfat ( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ), Nitrit ( $\text{NO}_2^-$ ), Chlorat ( $\text{ClO}_3^-$ ), Bromat ( $\text{BrO}_3^-$ ), Iodat ( $\text{IO}_3^-$ ), Permanganat ( $\text{MnO}_4^-$ ) und Wasserstoffperoxid ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) [vgl. **MC-Fragen Nr. 104, 117–121**].

In stark saurer Lösung wird Iodid auch von Nitrat ( $\text{NO}_3^-$ ), Cu(II) und Fe(III) zu Iod oxidiert. Die bei längerem Stehenlassen auftretende Blaufärbung wird jedoch durch die oxidierende Wirkung von Luftsauerstoff verursacht. Die diesen Redoxprozessen zu Grunde liegenden Reaktionsgleichungen lauten:





### 2.2.1.7 Prüfung auf Reduktionsmittel durch Entfärben von Iod-Lösung

Säuert man eine Probe des Sodaauszuges mit Salzsäure an und gibt Iod oder eine Iod/Stärke-Lösung hinzu, so tritt *Entfärbung* ein bei Anwesenheit von: Sulfid ( $\text{S}^{2-}$ ), Sulfit ( $\text{SO}_3^{2-}$ ), Thiosulfat ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ), Arsenit ( $\text{AsO}_3^{3-}$ ), Hydrazin ( $\text{H}_2\text{N-NH}_2$ ) und Hydroxylamin ( $\text{H}_2\text{N-OH}$ ).

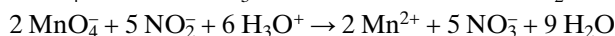
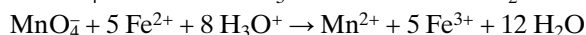
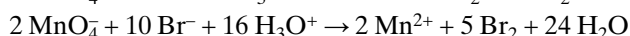
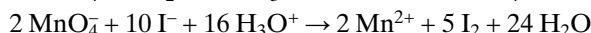
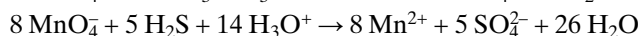
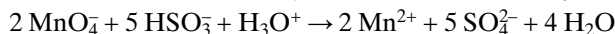
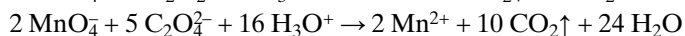
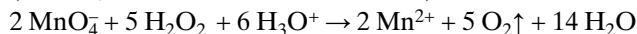
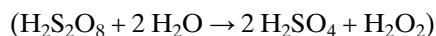
Außerdem findet eine schwache Reaktion statt in Gegenwart von: Cyanid ( $\text{CN}^-$ ), Thiocyanat ( $\text{SCN}^-$ ) und Hexacyanoferrat(II) ( $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ).

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

### 2.2.1.8 Prüfung auf Reduktionsmittel durch Entfärben von Permanganat-Lösung

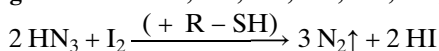
Versetzt man die schwefelsaure Probe des Sodaauszuges mit *Kaliumpermanganat* ( $\text{KMnO}_4$ ), so entfärbt sich die Lösung bei Anwesenheit von: Bromid ( $\text{Br}^-$ ), Iodid ( $\text{I}^-$ ), Hexacyanoferrat(II) ( $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ), Thiocyanat ( $\text{SCN}^-$ ), Sulfid ( $\text{S}^{2-}$ ), Sulfit ( $\text{SO}_3^{2-}$ ), Thiosulfat ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ), Oxalat ( $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ), Tartrat ( $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$ ), Nitrit ( $\text{NO}_2^-$ ), Peroxodisulfat ( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ) (in der Wärme), Arsenit ( $\text{AsO}_3^{3-}$ ) und Wasserstoffperoxid ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Letzteres entsteht auch durch Hydrolyse von Peroxodisulfaten [vgl. **MC-Fragen Nr. 61, 104, 106–111, 223, 225, 258, 270**].

Außerdem tritt Entfärbung ein bei Anwesenheit von Ameisensäure ( $\text{HCOOH}$ ), Stickstoffoxiden und Phosphoriger Säure ( $\text{H}_3\text{PO}_3$ ). Die diesen Redoxprozessen zu Grunde liegenden Reaktionsgleichungen lauten:



### 2.2.1.9 Iod-Azid-Reaktion

Hierbei nutzt man die Eigenschaft von Aziden ( $\text{MeN}_3$ ) mit Iod *nur* in Gegenwart von **Sulfhydryl-Verbindungen** ( $\text{R-SH}$ ) zu reagieren. Solche Verbindungen enthalten Schwefel in der Oxidationsstufe -2. Die Reaktion ist sehr empfindlich und dient zum Nachweis von *Sulfiden* ( $\text{S}^{2-}$ ), *Thiosulfaten* ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ) und *Thiocyanaten* ( $\text{SCN}^-$ ). Auch potentielle Sulfhydryl-Verbindungen wie Penicilline reagieren positiv [vgl. **MC-Fragen Nr. 135–137, 181, 189, 206, 208, 210, 211, 222**].



Aus den unten angeführten Valenzstrukturen einiger schwefelhaltiger Ionen geht hervor, dass z. B. *Sulfit* ( $\text{SO}_3^{2-}$ ) und *Sulfat* ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) die Iod-Azid-Reaktion **nicht** katalysieren können.

(+)	$\text{S}^{2-}$	$\text{N}\equiv\text{C}-\text{S}^-$	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{S}-\text{O}^- \\    \\ \text{O} \end{array}$	(-)	$\text{O}^- - \text{S} - \text{O}^-$	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{O}^- - \text{S} - \text{O}^- \\    \\ \text{O} \end{array}$
-----	-----------------	-------------------------------------	--	-----	--------------------------------------	---

### 2.2.2 Anionentrennungsgänge

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

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

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

(1) **Calciumnitrat-Gruppe:** Sie enthält alle Anionen, die in schwach alkalischer Lösung *schwer lösliche Calciumsalze* bilden: Fluorid ( $\text{F}^-$ ), Carbonat ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), Silicat ( $\text{SiO}_4^{4-}$ ), Tetraborat ( $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ ), Arsenit ( $\text{AsO}_3^{3-}$ ), Arsenat ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ), Sulfit ( $\text{SO}_3^{2-}$ ), Phosphat ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), Oxalat ( $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ), Tartrat ( $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$ ) und Hexafluorosilicat ( $\text{SiF}_6^{2-}$ ) sowie Sulfat ( $\text{SO}_4^{2-}$ ).

(2) **Bariumnitrat-Gruppe:** Sie umfasst alle Anionen, die in schwach alkalischer Lösung *schwer lösliche Bariumsalze* bilden. Hierzu zählen: Chromat ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ), Sulfat ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), Hexafluorosilicat ( $\text{SiF}_6^{2-}$ ), Iodat ( $\text{IO}_3^-$ ) und teilweise Borat ( $\text{BO}_3^{3-}$ ).

In diese Gruppe gehört auch das Peroxodisulfat ( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ), das zwar kein schwer lösliches Bariumsalz bildet, jedoch in der Siedehitze in Sulfat und  $\text{H}_2\text{O}_2$  zerfällt, sodass Bariumsulfat ( $\text{BaSO}_4$ ) ausfallen kann.

(3) **Zinknitrat-Gruppe:** In dieser Gruppe werden in schwach alkalischer Lösung alle verbleibenden Anionen gefällt, die *schwer lösliche Zinksalze* bilden, wie z. B. Sulfid ( $S^{2-}$ ), Cyanid ( $CN^-$ ), Hexacyanoferrat(II) ( $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ) und Hexacyanoferrat(III) ( $[Fe(CN)_6]^{3-}$ ).

(4) **Silbernitrat-Gruppe:** Nach Ansäuern mit Salpetersäure bilden sich *schwer lösliche Silbersalze* durch: Chlorid ( $Cl^-$ ), Bromid ( $Br^-$ ), Iodid ( $I^-$ ), Thiocyanat ( $SCN^-$ ), Thiosulfat ( $S_2O_3^{2-}$ ), Iodat ( $IO_3^-$ ) sowie dem Hauptteil an Bromat ( $BrO_3^-$ )

(5) **Lösliche Gruppe:** Sie enthält Chlorat ( $ClO_3^-$ ), Perchlorat ( $ClO_4^-$ ), Nitrit ( $NO_2^-$ ), Nitrat ( $NO_3^-$ ) und Acetat ( $CH_3COO^-$ ), die mit keinem der genannten Fällungsreagenzien schwer lösliche Niederschläge bilden. In der löslichen Gruppe finden sich stets auch mehr oder weniger große Anteile verschleppter Anionen aus den vorherigen Gruppen, insbesondere Bromat.

### 2.2.3 Nachweis pharmazeutisch relevanter Anionen

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

#### 2.2.3.1 Fluorid ( $F^-$ )

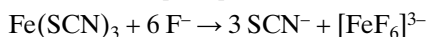
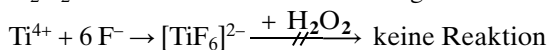
Bezüglich ihrer Löslichkeit in Wasser unterscheiden sich Fluoride deutlich von den übrigen Halogeniden. Beispielsweise sind *Lithiumfluorid* ( $LiF$ ), *Aluminiumfluorid* ( $AlF_3$ ) und die *Fluoride der Erdalkalielemente* schwer löslich in Wasser, während die entsprechenden anderen Halogenide lösliche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

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

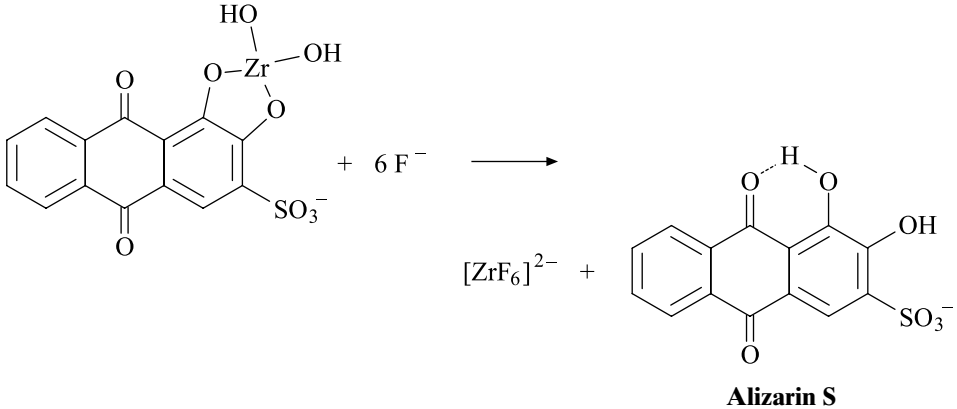
In verdünnter Lösung liegt Fluorwasserstoff überwiegend als  $HF$ -Molekül vor, während sich in konzentrierten Lösungen durch starke  $H$ -Brücken *Doppelmoleküle* ( $H_2F_2$ ) bilden. Die wässrige Lösung des Fluorwasserstoffs heißt *Flusssäure*; solche Lösungen ätzen Glas.

Als Nachweisreaktionen auf Fluorid-Ionen eignen sich [vgl. **MC-Fragen Nr. 130, 131, 138–142, 854**]:

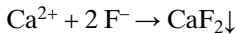
**(1) Nachweis durch Komplexbildung:** Mit höherwertigen Kationen ( $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  u. a.) bildet Fluorid relativ stabile, farblose Komplexe ( $[AlF_6]^{3-}$ ,  $[FeF_6]^{3-}$ ). Deshalb verhindern Fluorid-Ionen durch Komplexbildung den Nachweis von vierwertigem Titan mit  $H_2O_2$  oder sie führen zur Entfärbung einer *roten Eisen(III)-thiocyanat-Lösung*.



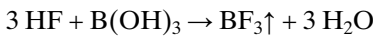
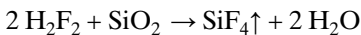
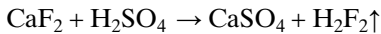
Durch Bildung des komplexen  $[\text{ZrF}_6]^{2-}$ -Ions entfärben Fluorid-Ionen in salzsaurer Lösung auch den *violettrotten* Zirconium-Alizarin-Farblack unter Freisetzung von *gelbem* Alizarin S (*Ph. Eur.*) [vgl. **MC-Frage Nr. 854**].



**(2) Fällung von Erdalkalifluoriden:** Mit  $\text{Ca}^{2+}$ - und  $\text{Ba}^{2+}$ -Ionen bilden sich in verdünnten Mineralsäuren gelatinöse, *weiße* Niederschläge von *Calciumfluorid* ( $\text{CaF}_2$ ) bzw. *Bariumfluorid* ( $\text{BaF}_2$ ). In Anwesenheit von Ammonium-Ionen kann die Fällung ausbleiben.  $\text{CaF}_2$  in *frisch gefällter* Form wird von  $\text{FeCl}_3$ -Lösung gelöst, wobei das farblose stabile Hexafluoroferrat(III)-Anion,  $[\text{FeF}_6]^{3-}$ , entsteht. Kristallines Calciumfluorid löst sich dagegen *nicht* in  $\text{FeCl}_3$ -Lösung (*Ph. Eur.*) [vgl. **MC-Fragen Nr. 130, 131, 134, 139–141, 709, 710, 881**].



**(3) Ätzprobe** (siehe auch ► Kap. 1.2.8.1): Hierbei wird aus Fluoriden durch konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  *Fluorwasserstoff* ( $\text{H}_2\text{F}_2$ ) freigesetzt, der Glas ätzt. Bei Anwesenheit von überschüssiger Kieselsäure oder Borsäure (bzw. Silicaten und Boraten) wird *Siliciumtetrafluorid* ( $\text{SiF}_4$ ) oder *Bortrifluorid* ( $\text{BF}_3$ ) gebildet; beide Gase ätzen Glas **nicht** und stören somit den Fluorid-Nachweis [vgl. **MC-Fragen Nr. 138, 143**].

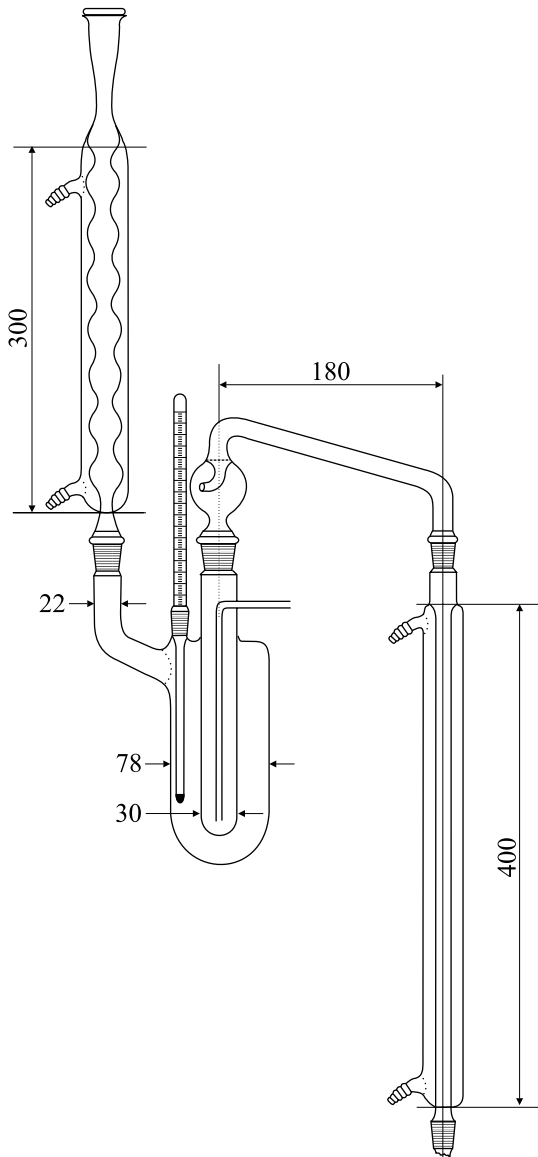


**(4) Kriechprobe** (siehe auch ► Kap. 1.2.8.1): Der Nachweis versagt wie die Ätzprobe in Gegenwart von überschüssiger Kieselsäure oder Borsäure.

**(5) Wassertropfenprobe** (siehe auch ► Kap. 1.2.8.1): Auch dieser Nachweis wird durch viel Borsäure oder Borate gestört.

**(6) Grenzprüfung auf Fluorid:** ◉ Abb. 2.1 zeigt die nach *Arzneibuch* benutzte Apparatur zur Grenzprüfung auf Fluorid [vgl. **MC-Fragen Nr. 144–146, 499**].

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

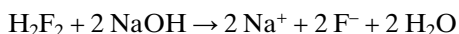
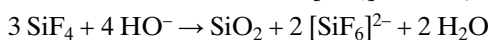
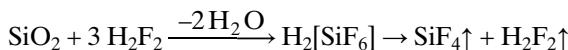


o **Abb.2.1** Apparatur zur Grenzprüfung auf Fluorid (Längenangaben in mm)

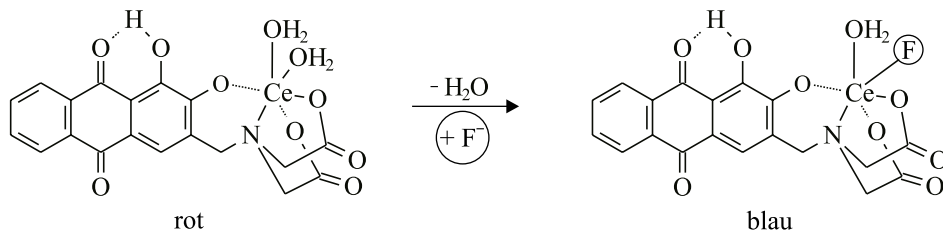
Sand und 20 ml konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (96 %)/Wasser (1:1) eingefüllt. Das Mantelgefäß, das Tetrachlorethan ( $K_p = 146^\circ\text{C}$ ) enthält, wird zum Sieden erhitzt. Das entstehende Destillat wird über einen absteigenden Kühler kondensiert und in einem Messkolben gesammelt, in dem sich 0,3 mL einer NaOH-Lösung ( $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) sowie 0,1 mL Phenolphthalein-Lösung befinden. Anschließend wird mit Wasser ad 100 mL verdünnt (Untersuchungslösung). Die Referenzlösung wird in gleicher Weise durch Destilla-

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

**Bestimmung:** Durch Sand ( $\text{SiO}_2$ ) und Schwefelsäure (oder Perchlorsäure) wird Fluorid in *Hexafluorokieselsäure* ( $\text{H}_2\text{SiF}_6$ ) übergeführt, die mit Wasserdampf als Gemisch von HF und  $\text{SiF}_4$  in eine Vorlage destilliert wird. Hier erfolgt die Rückhydrolyse von Siliciumtetrafluorid zu Siliciumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ) und Fluorid.



Die Bestimmung des Fluorids im Destillat erfolgt kolorimetrisch durch Umsetzung des *weinroten* Cer(III)-Alizarin-Komplexes mit Fluorid-Ionen. Im pH-Bereich von 3,8–5,5 bildet sich durch Ligandensubstitution ein *blaufärbter* Fluorid-Komplex, dessen Absorptionsmaximum bei 620 nm liegt. Bei einem Überschuss an Fluorid-Ionen entsteht Cer(III)-fluorid ( $\text{CeF}_3$ ) oder das komplexe Anion  $[\text{CeF}_6]^{3-}$ , sodass die Prüflösung die *orange* Eigenfarbe der freien Aminomethylalizarindiessigsäure annimmt.



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

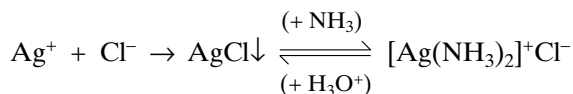
### 2.2.3.2 Chlorid ( $\text{Cl}^-$ )

Fast alle Chloride sind in Wasser leicht löslich. Ausnahmen bilden die schwer löslichen Salze *Silberchlorid* ( $\text{AgCl}$ ), *Kupfer(I)-chlorid* ( $\text{CuCl}$ ), *Quecksilber(I)-chlorid* ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) sowie das in *kalt*em Wasser schwer lösliche *Bleichlorid* ( $\text{PbCl}_2$ ).

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

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

**(1) Fällung als Silberchlorid:** Beim Versetzen einer  $\text{Cl}^-$ -Ionen-haltigen Lösung mit  $\text{AgNO}_3$  fällt *weißes*, käsiges  $\text{AgCl}$  aus, das sich auf *Zusatz* von Ammoniak unter Bildung des komplexen Diamminsilberchlorids wieder auflöst und durch Ansäuern, z. B. mit verdünnter  $\text{HNO}_3$  ( $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), erneut ausgefällt werden kann (*Ph. Eur.*).

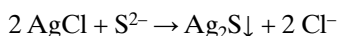


Silberchlorid ist auch in einer Alkalicyanid-Lösung sowie in einer konzentrierten Natriumthiosulfat-Lösung ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) unter Komplexbildung löslich. In konz. HCl löst sich AgCl zu  $[\text{AgCl}_2]^-$ .

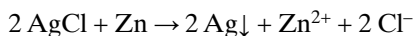


Zur weiteren Charakterisierung des AgCl-Niederschlags können folgende Reaktionen herangezogen werden [vgl. **MC-Fragen Nr. 147, 315**]:

- Auch durch Kochen von AgCl mit Natriumcarbonat-Lösung (siehe Sodaauszug) unter Bildung von schwer löslichem, *weißem Silbercarbonat* ( $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ ) oder durch Kochen mit Alkalihydroxid-Lösung unter Bildung von *braunem Silberoxid* ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ) kann Chlorid in Lösung gebracht und darin nachgewiesen werden.
- Beim Erhitzen mit gelbem Ammoniumpolysulfid,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ , fällt *schwarzes* Silber-sulfid ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ) aus.

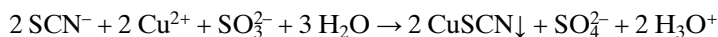


- Durch Umsetzung mit Zink/ $\text{H}_2\text{SO}_4$  bzw. mit Formaldehyd ( $\text{H}_2\text{CO}$ ) in alkalischer Lösung entsteht elementares Silber. Die Reduktion von Silber-Ionen mit Aldehyden dient auch zu deren Nachweis (**Tollens-Probe**, siehe ► Kap. 2.3.2.1 und 3.6.3.11).

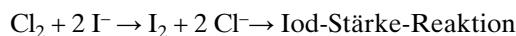
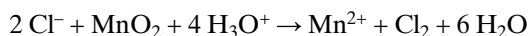


Die AgCl-Fällung wird gestört durch Ionen wie:  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{CN}^-$  oder  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ , die gleichfalls schwer lösliche Silbersalze bilden. Fluorid-Ionen stören *nicht*, da Silberfluorid ( $\text{AgF}$ ) leicht wasserlöslich ist und nicht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

Die Störung durch Thiocyanat ( $\text{SCN}^-$ ) kann durch vorherige Umsetzung mit  $\text{CuSO}_4$  in Gegenwart von Sulfid (oder Schwefeldioxid) beseitigt werden, weil Cu(I) mit Thiocyanat als schwer lösliches  $\text{CuSCN}$  ausgefällt wird. Cu(I)-Ionen entstehen dabei durch Reduktion von Cu(II) mit  $\text{SO}_2$ .

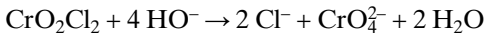
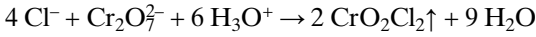


**(2) Oxidation zu elementarem Chlor:** Chlorid-Ionen können in salpetersaurer Lösung mit Kaliumpermanganat ( $\text{KMnO}_4$ ) oder Braunstein ( $\text{MnO}_2$ ) zu elementarem Chlor oxidiert werden. Dieses oxidiert anschließend zugesetztes Iodid zu Iod und färbt somit Kaliumiodid-Stärke-Papier *blau* [vgl. **MC-Frage Nr. 149**].

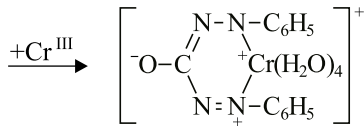
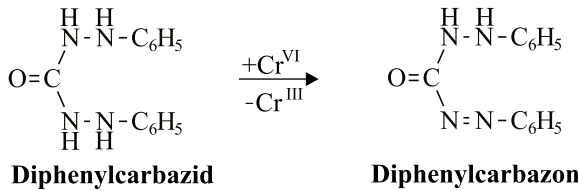




**(3) Chromylchlorid-Reaktion:**  $\text{Cl}^-$ -Ionen reagieren in schwefelsaurem Milieu mit Kaliumdichromat ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) zu flüchtigem, *rotbraunem* Chromylchlorid ( $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ ), dem Säurechlorid der Chromsäure [ $\text{H}_2\text{CrO}_4 = \text{CrO}_2(\text{OH})_2$ ]. Chromylchlorid kann in der Hitze in eine  $\text{NaOH}$ -Lösung übergetrieben werden und hydrolysiert darin zu *gelbem* Chromat ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) [vgl. **MC-Fragen Nr. 150–152, 154, 155, 170, 251, 822**].



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



Normalerweise wird der Test so ausgeführt, dass man ein mit Diphenylcarbazid-Lösung getränktes Filterpapier über die Reagenzglasöffnung hält. Der Papierstreifen darf dabei nicht in Kontakt mit der  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung kommen.

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

**(4) Grenzprüfung auf Chlorid:** Zur Grenzprüfung auf Chlorid-Ionen nach *Arzneibuch* werden 15 mL der vorgeschriebenen Probelösung mit verd.  $\text{HNO}_3$  versetzt. Die Mischung wird auf einmal in ein Reagenzglas gegossen, in dem sich eine  $\text{AgNO}_3$ -Lösung befindet. Eine Referenzlösung mit 5 ppm Chlorid wird in analoger Weise behandelt. Die Lösungen werden 5 Minuten vor Licht geschützt aufbewahrt und gegen einen dunklen Hintergrund betrachtet. Die zu prüfende Lösung darf bei horizontaler Durchsicht durch *Silberchlorid* ( $\text{AgCl}$ ) nicht stärker getrübt sein als die Referenzlösung.

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

▣ **Tab.2.3 Reihenfolge der Anionen-Nachweise**

Anion	Nachweis aus	Anion	Nachweis aus
Fluorid	Ursubstanz	Iodid	Sodaauszug
Tartrat	Ursubstanz/ Sodaauszug	Bromid	Sodaauszug
Borat	Ursubstanz	Chlorid	Sodaauszug
Cyanid	Ursubstanz	Chlorat	Sodaauszug
Oxalat	Sodaauszug	Bromat	Sodaauszug
Hexacyanoferrat(II)/(III)	Sodaauszug	Iodat	Sodaauszug
Thiocyanat	Sodaauszug	Nitrit	Sodaauszug
Sulfid	Ursubstanz	Nitrat	Sodaauszug
Silicat	<sup>1)</sup>	Carbonat	Ursubstanz
Thiosulfat	Sodaauszug	Acetat	Ursubstanz
Sulfit	Sodaauszug	Phosphat	<sup>2)</sup>
Sulfat	Sodaauszug		

<sup>1)</sup> salzsäureunlöslicher Rückstand

<sup>2)</sup> nach der H<sub>2</sub>S-Gruppenfällung

Vielzahl von Störmöglichkeiten beachten muss, empfiehlt sich eine bestimmte Abfolge der Nachweise einzuhalten, wie dies ▣Tab. 2.3 ausweist.

## 2.3 Analyse von Kationen

### 2.3.1 Trennungsgänge

Die verschiedenen in der Literatur beschriebenen Kationentrennungsgänge gehen mit Ausnahme der Erdalkali- und Alkalielemente nicht parallel mit der Stellung des betreffenden Elements im Periodensystem der Elemente (PSE); sie richten sich vielmehr nach der Löslichkeit der Chloride, Sulfide, Hydroxide und Carbonate im sauren und alkalischen pH-Bereich. Der in diesem Buch hauptsächlich vorgestellte Trennungsgang beruht auf der *unterschiedlichen Löslichkeit von Metallsulfiden* im sauren und alkalischen Medium. Im Verlaufe der Kationen-Analyse werden dabei nacheinander folgende Gruppen abgetrennt:

**(1) Salzsäure-Gruppe:** Sie umfasst die Elemente, die in Wasser und Säuren *schwer lösliche Chloride* bilden. Hierzu zählen: **Ag, Pb, Hg(I)**.

**(2) Schwefelwasserstoff-Gruppe:** Zu dieser Gruppe gehören Elemente, die in *saurer Lösung schwer lösliche Sulfide* bilden. Man teilt diese Elemente weiter ein in die:

**(a) Kupfer-Gruppe: Bi, Cd, Cu, Hg(II), Pb, Tl(III)**

**(b) Arsen-Zinn-Gruppe: As, Sb, Sn**

Die Sulfide der Kupfer-Gruppe sind in Ammoniumpolysulfid-Lösung schwer löslich; demgegenüber lösen sich die Sulfide der Arsen-Zinn-Gruppe beim Behandeln mit Ammoniumpolysulfid unter Bildung von Thiosalzen.

▣ **Tab.2.4 Löslichkeitsprodukte ausgewählter Metallsulfide ( $pK_L = -\log K_L$ )**

Sulfid	$pK_L$ -Wert	Sulfid	$pK_L$ -Wert	Sulfid	$pK_L$ -Wert
Ag <sub>2</sub> S	49	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	28,6	α-CoS <sup>1)</sup>	21,3
Hg <sub>2</sub> S	47	As <sub>2</sub> S <sub>5</sub>	39,7	β-CoS <sup>1)</sup>	26,7
HgS	52	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	27,8	α-NiS <sup>1)</sup>	20,5
PbS	28	SnS	28	β-NiS <sup>1)</sup>	26,0
Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	72	SnS <sub>2</sub>	26	FeS	18,4
Cu <sub>2</sub> S	46,7			MnS	15
CuS	44			ZnS	24
CdS	27				

<sup>1)</sup> Bei den α-Formen handelt es sich um die frisch gefällten Sulfide der betreffenden Elemente; als β-Formen bezeichnet man die in Salzsäure (c=2 mol·L<sup>-1</sup>) nicht mehr löslichen Sulfide des Cobalts und Nickels.

**(3) Ammoniumsulfid-Gruppe:** Sie umfasst Elemente, die in *ammoniakalischer Lösung schwer lösliche Sulfide* oder *schwer lösliche Hydroxide* bilden. Dabei werden die zweiwertigen Elemente als Sulfide gefällt: **Co, Mn, Ni, Zn**, während die dreiwertigen Elemente als schwer lösliche Hydroxide abgetrennt werden: **Al, Cr, Fe**.

**(4) Ammoniumcarbonat-Gruppe:** Hierzu zählen Elemente, die durch die vorstehend genannten Reagenzien nicht ausgefällt werden, die jedoch in *ammoniakalischer Lösung* mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> *schwer lösliche Carbonate* bilden: **Ba, Ca, Sr**.

**(5) Lösliche Gruppe:** Zu dieser Gruppe gehören Elemente, die – unter bestimmten Bedingungen – mit allen voranstehenden Fällungsreagenzien *keine* schwer löslichen Niederschläge bilden: **Cs, K, Li, Mg, Na** und NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Ionen.

### 2.3.1.1 Fällung schwer löslicher Sulfide

**(1) Schwefelwasserstoff als Fällungsreagenz:** Gasförmiger Schwefelwasserstoff (H<sub>2</sub>S) reagiert mit vielen Metallionen unter Bildung von Sulfiden, die sich in ihren Löslichkeiten stark unterscheiden. Auf dieser pH-abhängigen, unterschiedlichen Löslichkeit beruht der in diesem Kapitel skizzierte Kationentrennungsgang. ▣ Tab. 2.4 informiert über die *Löslichkeitsprodukte* (K<sub>L</sub>) einiger analytisch wichtiger Metallsulfide. Je größer hierbei der  $pK_L$ -Wert ist, desto schwerer löslich ist die betreffende Verbindung [vgl. **MC-Frage Nr. 105**].

Die *Löslichkeit von Schwefelwasserstoff in Wasser* ist gering (6,72 g·L<sup>-1</sup> bei 0 °C und 1000 hPa). In wässriger Lösung reagiert Schwefelwasserstoff als schwache zweiwertige Säure ( $pK_{s1} = 7,00$ ;  $pK_{s2} = 12,92$ ). Demzufolge ist das *Hydrosulfid-Ion* (HS<sup>-</sup>) eine schwache, das *Sulfid-Ion* (S<sup>2-</sup>) eine starke Base.

In wässriger Lösung existieren für Schwefelwasserstoff folgende Dissoziationsgleichgewichte:

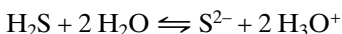


$$pK_{s1} = -\log K_{s1} = 7,00$$



$$pK_{s2} = -\log K_{s2} = 12,92$$

Daraus folgt für die Gesamtdissoziationskonstante des Schwefelwasserstoffs:



$$K_{s(\text{gesamt})} = [\text{S}^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^2 / [\text{H}_2\text{S}] = K_{s1} \cdot K_{s2}$$

$$[\text{S}^{2-}] = K_{s(\text{gesamt})} \cdot [\text{H}_2\text{S}] / [\text{H}_3\text{O}^+]^2$$

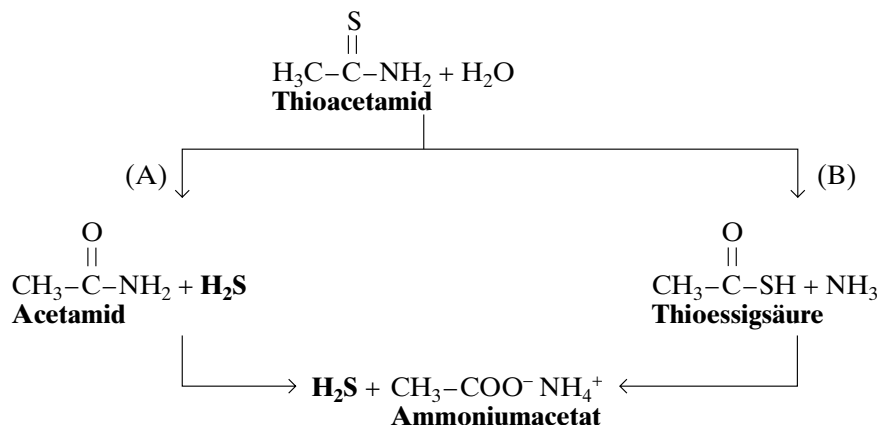
Je nach dem **pH-Wert** der Lösung ist also die Dissoziation des Schwefelwasserstoffs mehr oder weniger stark zugunsten der Sulfid-Ionen verschoben. Mit steigender Hydroxonium-Ionenkonzentration (fallendem pH-Wert) nimmt die Sulfid-Ionenkonzentration ab.

Für die Fällung eines zweiwertigen Metallsulfids ergibt sich dessen Löslichkeitsprodukt ( $K_L$ ) zu:



In *saurer* Lösung ( $\text{pH} < 7$ ) ist die Konzentration an Sulfid-Ionen  $[\text{S}^{2-}]$  so gering, dass nur bei den Sulfiden der Elemente der  $\text{H}_2\text{S}$ -Gruppe das Löslichkeitsprodukt überschritten wird und diese ausfallen. In ammoniakalischer Lösung ( $\text{pH} = 8\text{--}10$ ) ist die Sulfid-Ionenkonzentration erheblich höher, sodass dann die Sulfide mit größerem Löslichkeitsprodukt (Ammoniumsulfid-Gruppe) gefällt werden. Eine Reihe von Kationen bildet dagegen in wässriger Lösung keine schwer löslichen Sulfide (Ammoniumcarbonat-Gruppe und lösliche Gruppe) [siehe auch Ehlers, **Analytik II**, ► Kap. 5.1.2 „Löslichkeit, Löslichkeitsprodukt“ und **MC-Fragen Nr. 277–282, 290–295, 339**].

**(2) Thioacetamid als Fällungsreagenz:** Thioacetamid (Fp = 113–114 °C) ist eine farblose, nahezu geruchlose Substanz. Sie zerfällt in wässriger Lösung in Schwefelwasserstoff und Ammoniumacetat.



Thioacetamid hydrolysiert bei einem pH-Wert um den Neutralpunkt ( $\text{pH} \sim 7$ ) nur äußerst langsam; auch in saurer Lösung ( $\text{pH} \sim 1$ ; 80 °C) ist nach 45 Minuten erst die

Hälfte des Thioacetamids umgesetzt. In alkalischer Lösung verläuft dagegen die Hydrolyse etwa 8–10-mal schneller als im sauren Milieu.

Für die Hydrolyse sind zwei Reaktionswege denkbar. Untersuchungen haben ergeben, dass in saurer Lösung die Hydrolyse zu etwa 80% über den Weg (A) und nur zu etwa 20% über den Weg (B) erfolgt; in alkalischer Lösung ist dieses Verhältnis gerade umgekehrt.

Es zeigt sich aber auch, dass in ammoniakalischer Lösung die Bildung von Metallsulfiden in *homogener Lösung* mit Thioacetamid schneller abläuft, als H<sub>2</sub>S durch Hydrolyse von Thioacetamid freigesetzt wird. Offenbar entstehen aus der intermediär gebildeten Thioessigsäure und Schwermetallkationen Salze oder Komplexe, die diese Hydrolyse beschleunigen.

### 2.3.1.2 Salzsäure-Gruppe

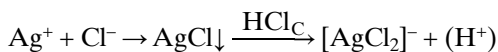
Zur Salzsäure-Gruppe gehören die Elemente, die in Wasser schwer lösliche Chloride bilden; es sind dies: **Silber** (als Ag<sup>+</sup>), **Quecksilber** (als Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup>) und teilweise **Blei** (als Pb<sup>2+</sup>).

Aus praktischen Gründen trennt man diese Kationen vor der Durchführung der H<sub>2</sub>S-Gruppe ab. Zum einen ist es günstiger, H<sub>2</sub>S in eine salzsaure statt in eine salpetersaure Lösung einzuleiten, weil sonst zu viel H<sub>2</sub>S zu elementarem Schwefel oxidiert wird. Zum anderen disproportioniert Hg(I) in Gegenwart von H<sub>2</sub>S zu Hg(0) und Hg(II). Da sich metallisches Quecksilber in Salpetersäure löst, würden daraus Störungen in der Kupfer-Gruppe resultieren. Hg(II) und das restliche Pb(II) werden dagegen als Sulfide in der H<sub>2</sub>S-Gruppe gefällt [vgl. **MC-Frage Nr. 295**].

Für die Abtrennung der HCl-Gruppe muss eine salpetersaure Lösung vorliegen. Bei Zugabe von Salzsäure fallen folgende Chloride als *weiße* Niederschläge aus:

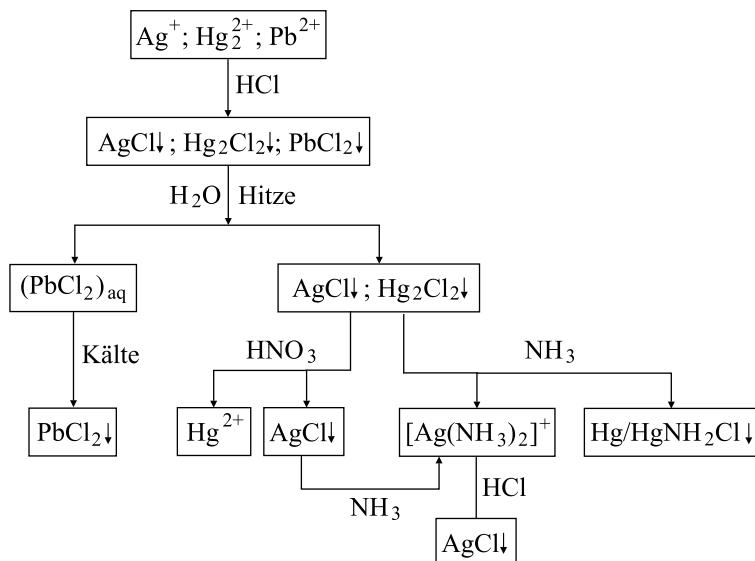
Silberchlorid (AgCl), Quecksilber(I)-chlorid (Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) und teilweise Blei(II)-chlorid (PbCl<sub>2</sub>).

Ein zu starker Überschuss an HCl kann zur Bildung von löslichem [AgCl<sub>2</sub>]<sup>-</sup> führen, sodass Ag(I) in die H<sub>2</sub>S-Gruppe gelangen kann und sich beim Quecksilber wiederfindet.



Der Chlorid-Niederschlag wird abfiltriert und mit *kaltem* Wasser gewaschen. Anschließend wird der Niederschlag in Wasser suspendiert, die Suspension zum Sieden erhitzt und sofort zentrifugiert. Das in der Hitze gelöste **PbCl<sub>2</sub>** kristallisiert beim Erkalten des Zentrifugats erneut aus und kann näher charakterisiert werden.

Der verbleibende Rückstand wird zum Herauslösen von restlichem PbCl<sub>2</sub> mehrmals mit heißem Wasser gewaschen. Ein Teil des Niederschlags wird in der Kälte mit halbkonzentriertem Ammoniak behandelt. Eine durch Disproportionierung entstehende Schwarzfärbung von metallischem Quecksilber und Quecksilberamidochlorid (HgNH<sub>2</sub>Cl) zeigt **Hg** an. AgCl geht hierbei als Diamminsilber-Komplex, [Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>, in Lösung. Man zentrifugiert die ammoniakalische Lösung und säuert das Filtrat mit HCl an; bei Anwesenheit von Silber fällt erneut **AgCl** aus.



Die skizzierte Trennung versagt, wenn wenig Ag(I) neben viel Hg(I) vorhanden ist. Deshalb wird ein zweiter Teil des Rückstandes mit Salpetersäure behandelt, um Hg(I) zu Hg(II) zu oxidieren. Das farblose *Quecksilber(II)-chlorid* ( $\text{HgCl}_2$ ) ist im Gegensatz zu  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  bzw.  $\text{AgCl}$  in Wasser löslich. Der nach Verdünnen mit Wasser resultierende Niederschlag von  $\text{AgCl}$  wird mit Ammoniak versetzt und wie oben beschrieben analysiert. Das voranstehende Schema fasst die erwähnten Trennoperationen der HCl-Gruppe nochmals zusammen [vgl. **MC-Fragen Nr. 271, 272**].

Nach Abtrennung der Chloride muss im Filtrat die Salpetersäure abgeraucht werden, um anschließend die Schwefelwasserstoff-Gruppe durchführen zu können. Dieses Abrauchen hat jedoch oft den Verlust flüchtiger Verbindungen des Quecksilbers, Arsens oder des Antimons zur Folge.

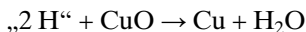
Silber und Quecksilber(I) sind nur selten in der Analyse vorhanden, Chlorid hingegen häufig. Aus diesem Grund kann man fast nie die Salzsäure-Gruppe lehrbuchmäßig abtrennen. Deshalb werden im Allgemeinen die oben genannten Chlorid-Niederschläge den unlöslichen Rückständen zugeschlagen und bei deren Aufarbeitung identifiziert.

### 2.3.1.3 Schwefelwasserstoff-Gruppe

Zur Fällung der Sulfide von **Quecksilber** (als  $\text{Hg}^{2+}$ ), **Blei** (als  $\text{Pb}^{2+}$ ), **Bismut** (als  $\text{Bi}^{3+}$ ), **Kupfer** (als  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ), **Cadmium** (als  $\text{Cd}^{2+}$ ), **Arsen** (als  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{As}^{5+}$ ), **Antimon** (als  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{5+}$ ) und **Zinn** (als  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ) wird in eine salzsaure Analysenlösung ( $c = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) Schwefelwasserstoff eingeleitet und zur quantitativen Abscheidung von *Cadmiumsulfid* ( $\text{CdS}$ ) allmählich mit Wasser verdünnt. Durch das Verdünnen mit Wasser sollte jedoch ein pH-Wert von 5 *nicht* überschritten werden, da dann bereits *Zinksulfid* ( $\text{ZnS}$ ) ausfallen kann [vgl. **MC-Frage Nr. 280**].

### 3.5.1.2 Wasserstoff

Der Nachweis des Wasserstoffs in organischen Verbindungen erfolgt ebenfalls durch Erhitzen der Substanz mit CuO unter Freisetzung von *Wasser*.



Das gebildete Wasser, das an den kälteren Teilen des Reagenzglases kondensiert, kann anschließend durch Umsetzung mit weiteren Reagenzien näher identifiziert werden. Hierfür eignen sich beispielsweise [vgl. **MC-Frage Nr. 531**]:

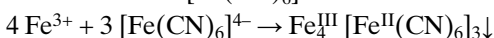
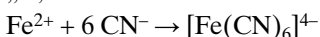
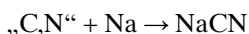
- Karl-Fischer-Lösung:  $\text{SO}_2 + \text{I}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{HI}$
- Grignard-Reagenzien:  $\text{CH}_3\text{MgI} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4\uparrow + \text{Mg}(\text{OH})\text{I}$
- Lithiumaluminiumhydrid:  $\text{LiAlH}_4 + 4 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + \text{LiOH} + 4 \text{H}_2\uparrow$
- Calciumcarbid:  $\text{CaC}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2\uparrow + \text{Ca}(\text{OH})_2$

### 3.5.1.3 Stickstoff

Einige stickstoffhaltige Verbindungen spalten beim Erhitzen mit Kalkwasser oder einem Gemisch aus NaOH/CaO *Ammoniak* ( $\text{NH}_3$ ) ab, das an seinem charakteristischen Geruch oder mithilfe eines Indikatorpapiers nachgewiesen werden kann. Diese Methode der Ammoniak-Freisetzung ist jedoch *nicht* allgemein anwendbar, sodass man zum Stickstoff-Nachweis zurückgreifen sollte auf:

**Lassaigne-Probe:** Hierzu erhitzt man die Substanz in einem Glühröhrchen mit metallischem Natrium. Nach dem Aufschluss der stickstoffhaltigen, schwefelfreien organischen Verbindung liegt der Stickstoff als *Natriumcyanid* ( $\text{NaCN}$ ) vor und kann z. B. durch die *Berliner-Blau-Reaktion* nachgewiesen werden [siehe ► Kap. 2.2.3.28 und ► Kap. 2.3.2.12 sowie **MC-Fragen Nr. 532, 533, 535, 536, 539, 543**].

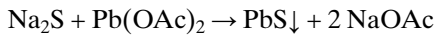
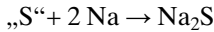
Dazu versetzt man die Aufschlussmasse mit Wasser, filtriert und kocht das alkalische Filtrat mit Eisen(II)-sulfat ( $\text{FeSO}_4$ ). Das entstandene Natriumhexacyanoferrat(II) bildet nach Ansäuern mit verdünnter HCl und Zugabe von Fe(III)-Ionen „unlösliches Berliner Blau“.



Ist nur wenig Stickstoff in der Substanz enthalten, so resultiert zunächst eine blaugrüne Lösung, aus der sich erst nach längerem Stehenlassen ein *blauer* Niederschlag abscheidet.

### 3.5.1.4 Schwefel

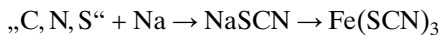
**Lassaigne-Probe:** Beim Aufschluss einer schwefelhaltigen, stickstofffreien Substanz mit metallischem Natrium wird organisch gebundener Schwefel in *Natriumsulfid* ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) umgewandelt. Das Aufschlussgemisch wird mit Wasser aufgenommen und filtriert. Versetzt man anschließend das wässrige Filtrat mit einer essigsäuren Blei(II)-acetat-Lösung, so fällt *schwarzes* Bleisulfid ( $\text{PbS}$ ) aus. Bei Anwesenheit von wenig Schwefel färbt sich die Lösung nur dunkelbraun [vgl. **MC-Fragen Nr. 102, 532, 534–536, 542, 794**].



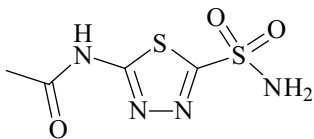
Alternativ dazu kann man in der Kälte zu einer zweiten Probe des Filtrats Natriumpentacyanonitrosylferrat(II)-Lösung hinzufügen. Bei Anwesenheit von Sulfid beobachtet man in alkalischer Lösung eine *Violettfärbung* unter Bildung des komplexen  $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NOS}]$  [vgl. **MC-Frage Nr. 541**].



- Das *gemeinsame* Vorliegen von *Schwefel und Stickstoff* in einer organischen Substanz kann nach Lassaigne-Aufschluss und Auflösen der Aufschlussmasse in verdünnter Salzsäure direkt durch die Farbreaktion mit Eisen(III)-Ionen unter Bildung von *rotem* Eisen(III)-thiocyanat  $[\text{Fe}(\text{SCN})_3]$  nachgewiesen werden, weil beim Lassaigne-Aufschluss der organischen Substanz, die sowohl Schwefel als auch Stickstoff enthält, *Natriumthiocyanat* ( $\text{NaSCN}$ ) entsteht [vgl. **MC-Fragen Nr. 532, 535, 536**].



- Außer durch Schmelzen mit Natrium kann man eine schwefelhaltige Verbindung auch mit Zink/HCl aufschließen, wobei der organisch gebundene Schwefel zu *Schwefelwasserstoff* ( $\text{H}_2\text{S}$ ) reduziert wird und anschließend mit Pb(II)-Ionen als *Bleisulfid* ( $\text{PbS}$ ) nachgewiesen werden kann. Dieses Verfahren nutzt das Arzneibuch z. B. bei einer Identitätsreaktion von **Acetazolamid** [N-(5-Sulfamoyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)acetamid].



**Acetazolamid**

Weitere Nachweisreaktionen für Schwefel werden in den ► Kap.2.1.3 und ► Kap.3.5.1.7 beschrieben [vgl. **MC-Fragen Nr. 101–103, 554, 555, 880, 886, 889**].

### 3.5.1.5 Halogene

Für den qualitativen und quantitativen Nachweis von Halogenen in organischen Molekülen stehen verschiedene Methoden zur Verfügung:

**Beilstein-Probe:** Hierzu erhitzt man einen ausgeglühten Kupferdraht mit einigen Körnchen der zu untersuchenden Substanz in der nichtleuchtenden Bunsenflamme. Bei Anwesenheit von Halogenen zeigt die Flamme die charakteristische *grüne* bis *blaugrüne* Farbe der verdampfenden *Kupferhalogenide*. Mit diesem empfindlichen Nachweis lassen sich nieder- und hochmolekulare halogenhaltige organische Verbindungen untersuchen. Allerdings ist die Beilstein-Probe nicht absolut zuverlässig, da

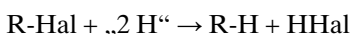


auch andere Substanzen die Bunsenflamme grün färben [vgl. **MC-Fragen Nr. 6–8, 10, 11, 546–549**].

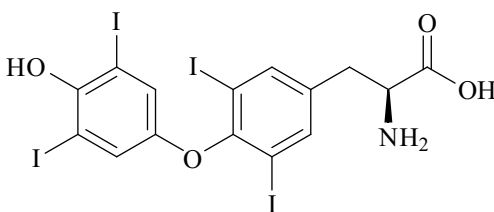
**Lassaigne-Probe:** Durch den Aufschluss mit Natrium wird organisch gebundenes Halogen in das betreffende Halogenid übergeführt, das anschließend im salpetersauren Filtrat der Aufschlussmasse als schwer lösliches *Silbersalz* nachgewiesen werden kann [vgl. **MC-Fragen Nr. 535–538, 545, 547, 550, 552, 553**].

Zur Identifizierung von Fluorid, das ein lösliches Silbersalz bildet, eignet sich die Entfärbung eines Zircon-Alizarin-Farblackes unter Bildung des komplexen Anions  $[\text{ZrF}_6]^{2-}$ . Bromide können auch durch die nachfolgende Oxidation mit Permanganat zu elementarem Brom, gefolgt von der Umsetzung mit Fluorescein-Natrium/ $\text{NH}_3$  zu *rotem Eosin* nachgewiesen werden [vgl. **MC-Frage Nr. 540**].

**Reduktive Spaltung:** Neben dem Lassaigne-Aufschluss mit metallischem Natrium kann organisch gebundenes Halogen auch reaktiv durch *Hydrogenolyse* als Halogenid abgespalten werden. Ein weit verbreitetes Verfahren ist die Hydrogenolyse mit Raney/Nickel in Ethanol oder in einer wässrig-alkalischen Suspension. Auch Zinkstaub in Ethanol oder in schwefelsaurer Lösung wird häufig zur Halogenabspaltung genutzt. *Ph. Eur.* setzt bei der Gehaltsbestimmung iodhaltiger Röntgenkontrastmittel Zinkstaub in konzentrierter Natriumhydroxid-Lösung als Reduktionsmittel ein [siehe auch Ehlers, **Analytik II**, ▶ Kap.8.2.4 und **MC-Fragen Nr. 545, 546, 549–553**].



**Oxidative Spaltung:** Die Abspaltung von Halogen aus organischen Verbindungen kann auch mithilfe von Oxidationsmitteln erfolgen. Zum Nachweis organisch gebundenen Fluors verwendet man zum oxidativen Aufschluss Chromschwefelsäure ( $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Dabei entsteht Fluorwasserstoff (HF), der die Wände des Reagenzglases ätzt und sie schwer benetzbar macht. Auch eine alkalische Permanganat-Lösung ( $\text{KMnO}_4/\text{HO}^-$ ) oder eine Wasserstoffperoxid-Lösung ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HO}^-$ ) sind als Oxidationsmittel geeignet. Zur oxidativen Zerstörung einiger Substanzen wie z.B. **Levothyroxin-Natrium** setzt man konzentrierte Schwefelsäure ein. Es entstehen beim Erhitzen *violette* Iod-Dämpfe [vgl. **MC-Frage Nr. 553**].



**Levothyroxin**

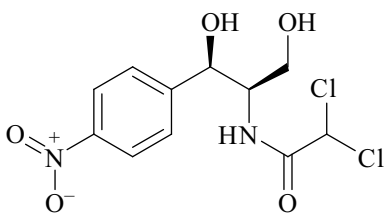
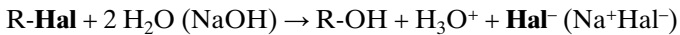
Eine interessante Abfolge von Nachweisen für verschiedene Halogene lässt *Ph. Eur.* für **Halothan** (2-Brom-2-chlor-1,1,1-trifluoethan)  $[\text{F}_3\text{C-CHBrCl}]$  durchführen. Nach *oxidativer Spaltung* mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  liegen Fluorid-, Bromid- und Chlorid-Ionen *nebeneinander* vor. Fluorid-Ionen bilden mit Zircon(IV) den stabilen Komplex  $[\text{ZrF}_6]^{2-}$ , sodass

die Bildung eines rotviolettten Farblackes von Zr(IV) mit zugesetztem Alizarin S ausbleibt.

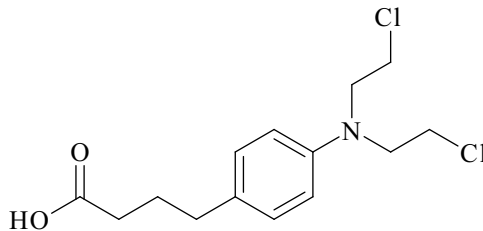
Bromid wird mit Chloramin T-Lösung zu Brom oxidiert, das durch die gelbliche Farbe der Lösung erkannt werden kann. Der Bromid-Nachweis wird spezifischer, wenn man Phenolrot-Lösung zusetzt, die bei pH = 5,2 eine *gelbe* Farbe zeigt. Brom wandelt Phenolrot in Bromphenolblau um, das bei diesem pH-Wert *blauviolett* gefärbt ist.

Zum Chlorid-Nachweis als schwer lösliches AgCl müssen Bromid-Ionen abwesend sein. Daher oxidiert man vor der Fällung mit Silbernitrat Bromid mit Kaliumbromat zu Brom, das hinzugefügtes Aceton bromiert und so gebunden wird.

**Hydrolytische Spaltung:** In zahlreichen Fällen gelingt die hydrolytische Halogenid-Abspaltung durch Versetzen mit einer verdünnten wässrigen Alkalihydroxid-Lösung, wie z. B. bei **Chloralhydrat** und **Chloramphenicol**; manchmal genügt auch das Erhitzen in Wasser oder einer Alkalicarbonat-Lösung [vgl. **MC-Fragen Nr. 546, 547, 549–551, 573**].



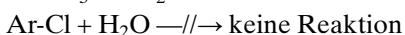
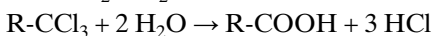
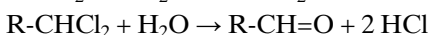
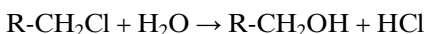
**Chloramphenicol**



**Chlorambucil**

Beispielsweise spalten zahlreiche Alkylhalogenide,  $\text{RCH}_2\text{Cl}$  wie **Chlorambucil** oder geminale Dihalogenide,  $\text{RCHCl}_2$  wie **Chloramphenicol** bzw. Trihalogenide,  $\text{RCCl}_3$  wie **Chloralhydrat** (2,2,2-Trichlorethan-1,1-diol)  $[\text{CCl}_3\text{-CH}(\text{OH})_2]$ , **Chlorobutanol** (1,1,1-Trichlor-2-methylpropan-2-ol)  $[\text{CCl}_3\text{-COH}(\text{CH}_3)_2]$  oder **Metrifonat** [Dimethyl-(2,2,2-trichlor-1-hydroxyethan)phosphonat]  $[\text{CCl}_3\text{-CHOH-PO}(\text{OCH}_3)_2]$ , leicht das organisch gebundene Halogen als Halogenid ab, das anschließend durch Fällung mit  $\text{AgNO}_3$ -Lösung nachgewiesen werden kann.

Die hydrolytische Halogenidabspaltung misslingt normalerweise bei *Arylhalogeniden* (Ar-Hal) wie z. B. Haloperidol, Chlorkresol, Iopansäure oder Levothyroxin-Natrium. Bei vielen Arylhalogeniden gelingt jedoch die Halogensubstitution durch *Alkalischesmelze* oder mithilfe einer *Alkalicarbonat-Schmelze* [siehe auch ► Kap. 3.6.1 und **MC-Fragen Nr. 548, 552, 553, 573**].

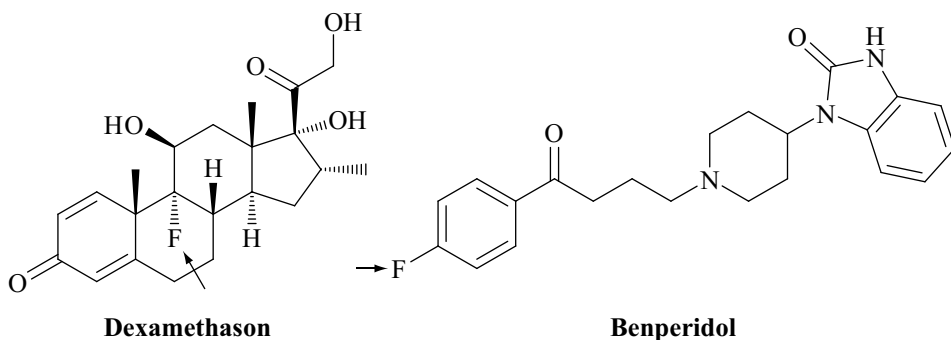


**Wurzschmitt-Methode:** Eine quantitative Halogenbestimmung ist möglich, indem in eine Nickelbombe Ethylenglycol, die abgewogene Substanzmenge und Natriumperoxid ( $\text{Na}_2\text{O}_2$ ) eingebracht und gezündet werden. Das Reaktionsgemisch wird anschließend in Wasser gelöst. Bromid bzw. Chlorid werden danach argentometrisch bestimmt. Iod, das zu Iodat oxidiert wurde, bestimmt man iodometrisch (siehe Ehlers, **Analytik II**, ►Kap.7.2.3.3 und ►Kap.8.2.4).

**Nachweis organisch gebundenen Fluors:** Das Arzneibuch nutzt für diese Prüfung aus, dass beim Glühen fluorhaltiger organischer Moleküle mit *Magnesiumoxid* ( $\text{MgO}$ ) das gebundene Fluor in anorganisches Fluorid überführt wird. Fluorid wird dann mit Alizarin S nachgewiesen. Alizarin S bildet mit Zirconium(V)-Ionen einen *violetten* Farblack. In Gegenwart von Fluorid-Ionen entstehen jedoch stabilere Fluorzirconium-Komplexe unter Freisetzung von *gelbem* Alizarin S (siehe ►Kap.2.2.3.1, Ziffer 1).

*Ph.Eur.* wendet diese Methode bei Identitätsprüfungen von fluorhaltigen Steroiden wie **Betamethason** oder **Dexamethason** an.

Bei fluorhaltigen Butyrophenon-Derivaten wie **Benperidol** erfolgt nach der Mineralisierung der Substanz mit  $\text{MgO}$  ein *indirekter Nachweis* von freigesetzten Fluorid-Ionen. Dabei wird die Bildung eines roten Farblacks aus Magnesium-Ionen und Alizarin S in schwach saurem Milieu in Gegenwart von Fluorid verhindert (siehe auch ►Kap.2.3.2.17).



### 3.5.1.6 Phosphor

Organisch gebundener Phosphor kann als *Phosphat* nachgewiesen werden, in dem man das Substrat mit Natriumperoxid [ $\text{Na}_2\text{O}_2$ ] (Wurzschmitt-Bombe) oxidativ zerstört bzw. die Verbindung durch Erhitzen mit rauchender  $\text{HNO}_3$  im Einschlussrohr oder durch Oxidationsschmelze mit einem Gemisch aus einem Teil Kaliumnitrat und zwei Teilen Soda aufschließt [vgl. **MC-Frage Nr. 544**].

### 3.5.1.7 Schöniger-Methode (Verbrennen im Sauerstoffkolben)

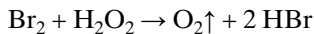
Der **Schöniger-Aufschluss** ist ein mikroanalytisches Verfahren zur Bestimmung von *Halogenen* und *Schwefel*. Bei dieser Methode verbrennt man die zu analysierende und pulverisierte Substanz in einer *Sauerstoffatmosphäre* und bestimmt maßanalytisch die gebildeten Verbrennungsprodukte.

*Ausführung:* Die zu analysierende Substanz wird auf einem aschefreien Filterpapier, das eine Papierzunge enthält, genau eingewogen. Das Filterpapier, in dem die

Substanz eingewickelt wurde, wird in einen speziellen Erlenmeyerkolben aus Borosilicatglas eingebracht, der mit einer Absorptionsflüssigkeit befüllt ist und mit Sauerstoff gespült wurde. Das Papier wird an der Papierzunge angezündet. Während des Verbrennungsvorganges wird der Kolben mit einem Schliffstopfen fest verschlossen. Der Schliffstopfen ist mit einem Probenhalter (Pt-Drahtnetz) zur Aufnahme des gefalteten Papierfilters verbunden. Nach der vollständigen Verbrennung wird der Kolben kräftig geschüttelt, um die Verbrennungsprodukte zu lösen. Kolbeninhalt und Waschflüssigkeiten werden vereinigt und gemäß der jeweiligen Monographie titrimetrisch analysiert.

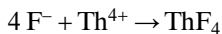
Für die einzelnen Elemente bieten sich folgende Vorgehensweisen an [vgl. **MC-Fragen Nr. 545–561, 886, 899**]:

**Brom:** Zur Absorption dient  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , der zur Reduktion des bei der Verbrennung entstehenden elementaren Broms ( $\text{Br}_2$ ) Wasserstoffperoxid ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) zugesetzt wird. Anschließend werden die Bromid-Ionen argentometrisch nach Volhard bestimmt [siehe Ehlers, **Analytik II**, ▶ Kap. 8.2.1 und **MC-Fragen Nr. 545, 554, 555, 557**].



**Chlor:** Zur Absorption des gebildeten *Chlorwasserstoffs* ( $\text{HCl}$ ) wird Natriumhydroxid-Lösung verwendet. Anschließend werden die gebildeten Chlorid-Ionen argentometrisch nach Volhard titriert [vgl. **MC-Fragen Nr. 546–551, 554–558**].

**Fluor:** Der gebildete *Fluorwasserstoff* ( $\text{HF}$ ) wird in verdünnter Lauge absorbiert; anschließend werden die Fluorid-Ionen fällungsanalytisch mit Thorium(IV)-nitrat-Lösung gegen Alizarinsulfonsäure als Indikator titriert [siehe hierzu auch ▶ Kap. 2.2.3.1 und **MC-Fragen Nr. 144, 554–557**].



Sobald alle Fluorid-Ionen in Thoriumtetrafluorid ( $\text{ThF}_4$ ) übergeführt sind, entsteht mit überschüssiger Maßlösung und dem Indikator ein *roter* Farblack. Da der Farbwechsel des Indikators stöchiometrisch nicht exakt erfolgt und sein Erkennen individuell unterschiedlich ist, wird die Thoriumnitrat-Lösung zuvor gegen eine Fluorid-Standardlösung eingestellt.

**Iod:** Das bei der Verbrennung im Sauerstoffkolben entstandene *Iod* ( $\text{I}_2$ ) wird in Natronlauge absorbiert und mit Hypobromit ( $\text{BrO}^-$ ) zu *Iodat* ( $\text{IO}_3^-$ ) oxidiert. Durch Zugabe von Kaliumhydrogenphthalat wird ein pH-Wert von 4–5 eingestellt. Das dabei aus dem überschüssigen Hypobromit gebildete Brom wird teilweise verkocht oder an Phthalsäure gebunden. Anschließend setzt man Kaliumiodid ( $\text{KI}$ ) hinzu und titriert das durch die Komproportionierung mit der vorliegenden *Iodsäure* ( $\text{HIO}_3$ ) gebildete elementare *Iod* mit Thiosulfat ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ) zurück. Bei der Schöniger-Bestimmung von kovalent gebundenem Iod laufen somit folgende Teilprozesse ab [vgl. **MC-Fragen Nr. 556, 557, 559, 560**]:

