

# 1 Grundzüge der qualitativen anorganischen Analyse

## 1.1 Begriffsbestimmungen

1

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

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

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

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

## 1.2 Auswahl der zu prüfenden Substanzen

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

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

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

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

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

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

### 1.3 Analytik der Arzneibücher

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

- Europäisches Arzneibuch – Allgemeiner Teil, Monographiegruppen (Ph. Eur., Band 1)
- Europäisches Arzneibuch – Monographien A–B (Ph. Eur., Band 2)
- Europäisches Arzneibuch – Monographien C–L (Ph. Eur., Band 3)
- Europäisches Arzneibuch – Monographien M–Z (Ph. Eur., Band 4)

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

### 1.4 Prinzip des Kationen-Trennungsganges

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

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

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

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

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

## 1.5 Analyse der Anionen

---

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

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

## 1.6 Analyse von Einzelsubstanzen

---

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

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

---

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

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

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

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

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

## 1.8 Grundoperationen

---

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

## 1.9 Einige Regeln zu sicherem Arbeiten

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

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

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

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

### 1.10 Maßnahmen bei Unfällen und Bränden

---

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

## 4 Spezielle Analysenmethoden

Im Prinzip befasst sich die qualitative anorganische Analyse mit Reaktionen in wässriger Lösung. Es wäre auch möglich, in wasseranalogen Lösungsmitteln – z. B. in flüssigem Ammoniak – zu arbeiten, doch sind dann die Löslichkeiten der Substanzen anders als im Wasser.

Spezielle Analysenmethoden sind:

- Spektralanalyse durch Untersuchung der Flammenfärbung mit dem Spektroskop
- Aufschlüsse von in Wasser schwerlöslichen bzw. unlöslichen Substanzen.

4

### 4.1 Spektralanalyse

In die nichtleuchtende Brennerflamme gebracht, führen verschiedene Verbindungen der Alkali- und Erdalkalielemente, des Kupfers und des Bors zu charakteristischen Flammenfärbungen. Das trockene Erhitzen von zu analysierenden Substanzen erfolgt grundsätzlich unter dem **Abzug**. Durch Verwendung eines (Hand-)Spektroskops können diese sich zum Teil überdeckenden Flammenfärbungen für die Analyse nutzbar gemacht werden. Ein Kobaltglas (blau) kann zur Absorption des alles überdeckenden gelben Natriumlichtes verwendet werden.

#### 4.1.1 Flammenfärbung

Für die Flammenfärbung braucht man Magnesiastäbchen oder einen Platindraht (in einem Glasstab eingeschmolzen). Um Verunreinigungen, die schon durch Anfassen mit den Fingern entstehen, zu erkennen und eventuell zu beseitigen, glüht man ein Magnesiastäbchen in der besonders heißen Zone etwas über dem Ende des inneren Kegels der nichtleuchtenden Brennerflamme aus. Gebrauchte, d. h., verunreinigte Enden von Magnesiastäbchen werden abgebrochen; das verbliebene Stäbchen kann nach erneutem Ausglühen weiterverwendet werden.

Verunreinigungen an Platindrähten lassen sich durch Eintauchen in konz. Salzsäure abwaschen. Keinesfalls darf zum Reinigen *Königswasser* (konz. HCl + konz. HNO<sub>3</sub> im Verhältnis 3 : 1) verwendet werden, da sich Platin darin löst.

Das ausgeglühte Magnesiastäbchen (bzw. den ausgeglühten Platindraht) taucht man zuerst in verd. oder konz. Salzsäure, dann in die Analysesubstanz, von der eine ausreichende Menge am Magnesiastäbchen hängen bleibt, und hält das Ganze in die nicht leuchtende Brennerflamme. Es ist ein Kunstfehler, die zu untersuchende Substanz mit dem Spatel in die Flamme zu bringen.

Charakteristische Flammenfärbungen geben besonders die Chloride von Lithium, Natrium, Kalium, Calcium, Strontium und Barium sowie die Halogenide des Kupfers (jeweils Nachweis ①). Bei Gemischen wird meist eine Komponente die andere(n) überdecken. Keinesfalls identifiziere man ein Kation lediglich anhand einer Flammenfärbung. Zur Spezifizierung blickt man zusätzlich durch das Handspektroskop oder zieht eine geeignete nasschemische Umsetzung zum sicheren Nachweis der Identität heran.

#### 4.1.2 Spektroskopie

Betrachtet man das Licht einer Flammenfärbung durch ein Spektroskop, erkennt man, dass es sich aus einigen charakteristischen Linien und/oder Banden zusammensetzt.

Ein Hand-Spektroskop enthält üblicherweise ein aus drei Prismen (Kron-, Flint-, und Kronglas) zusammengesetztes Geradsichtprisma nach Amici, das das Licht ohne Strahlblenkung zerlegt, und einen regelbaren Spalt, um das Licht eintreten zu lassen. Es ist erforderlich, dass sich jeder Benutzer das Spektroskop seinem Auge entsprechend scharf einstellt. Die Ränder einer Linie – meist der gelben Natriumlinie oder auch z. B. der gelben Doppellinie (Hg) einer Leuchtstoffröhre – müssen scharf eingestellt werden; anschließend verengt man den Spalt, dadurch wird der Hintergrund dunkel und die Linien und Banden heben sich besser ab. Auch die Wellenlängenskala muss individuell scharf eingestellt werden, zur Justierung wird die gelbe Natriumlinie, in der die Linien von 589 nm und 590 nm zusammenfallen, verwendet. Anschließend wird die Wellenlängenskala mit einer Feststellschraube gegen Verrutschen gesichert. Für die Aufstellung des Spektroskops wählt man einen nicht zu hellen Platz mit einem möglichst schwarzen Hintergrund, um Fremdlicht einzudämmen und dadurch den Hintergrund dunkel zu halten. Um das Spektroskop nicht durch Hitzeinwirkung zu beschädigen, muss man die flache Hand ohne Schwierigkeit zwischen Flamme und Spektroskop halten können. In den Spalt des Spektroskops darf nur Licht aus der Flamme oberhalb des inneren Kegels fallen, das Bandenspektrum des Kohlenmonoxids im inneren Kegel würde sonst die Zuordnung der Spektrallinien und -banden unnötig erschweren. Für die Beobachtung des Spektrums sollte eine Sitzgelegenheit zur Verfügung stehen.

Man beobachte zunächst die einzelnen Spektren der gut löslichen Chloride von Lithium, Natrium, Kalium, Calcium, Strontium, Barium und Kupfer. Die Carbonate oder Oxide dieser Ionen werden durch die Salzsäure ebenfalls in lösliche Chloride umgewandelt. Die Sulfate z. B. sind meist nicht mehr ausreichend flüchtig, um eine Flammenfärbung hervorzurufen.

Um die jeweiligen Linien und Banden auch von sonst im Spektroskop nur schwierig erkennbaren Verbindungen – wie z. B. Erdalkalisulfaten und -chromaten – deutlich und dauerhaft beobachten zu können, mischt man die Analysesubstanz mit 1–5 Teilen  $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  oder Mg-Pulver (Schutzbrille!). Es empfiehlt sich, Vergleichsmischungen mit Salzen der nachzuweisenden Elemente auf Vorrat herzustellen. Da  $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  hygroskopisch ist, müssen diese Mischungen dicht verschlossen aufbewahrt werden. Bei der Berührung mit einem heißen Magnesiastäbchen bleibt daran genügend Mischung für die Spektroskopie hängen. In der Flamme entweicht das Kristallwasser unter Zurückklas-

sung einer großen Oberfläche. Für die Intensivierung der Linien und Banden spielen die Oberfläche und die ständige Übertragung von Chlorid durch HCl, das bei der thermischen Zersetzung von  $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  frei wird, eine Rolle. Magnesium wird unter den angewendeten Bedingungen nicht zur Aussendung einer bestimmten Wellenlänge angeregt. Die Phosphate und Kaliumchromsulfat entziehen sich auch bei Zusatz von  $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  dem spektroskopischen Nachweis. Daher mischt man diese Substanzen mit etwa der gleichen Menge Magnesiumpulver und bringt diese Mischung mit einem feuchten Magnesiastäbchen in die Flamme. Dabei verbrennt das Magnesium in wenigen Sekunden blitzartig (Schutzbrille!). Während dieser Zeit erkennt man die jeweiligen Linien und Banden. Durch das brennende Magnesium wird die Temperatur und damit die Flüchtigkeit der Substanzen erhöht. Gleichzeitig erfolgt durch das Magnesium auch Reduktion zu den ungeladenen Atomen, die für die Linienspektren verantwortlich sind. Das Licht des brennenden Magnesiums darf nicht in das Spektroskop fallen, d. h., das Magnesiastäbchen sollte möglichst weit unten in die Flamme gehalten werden.

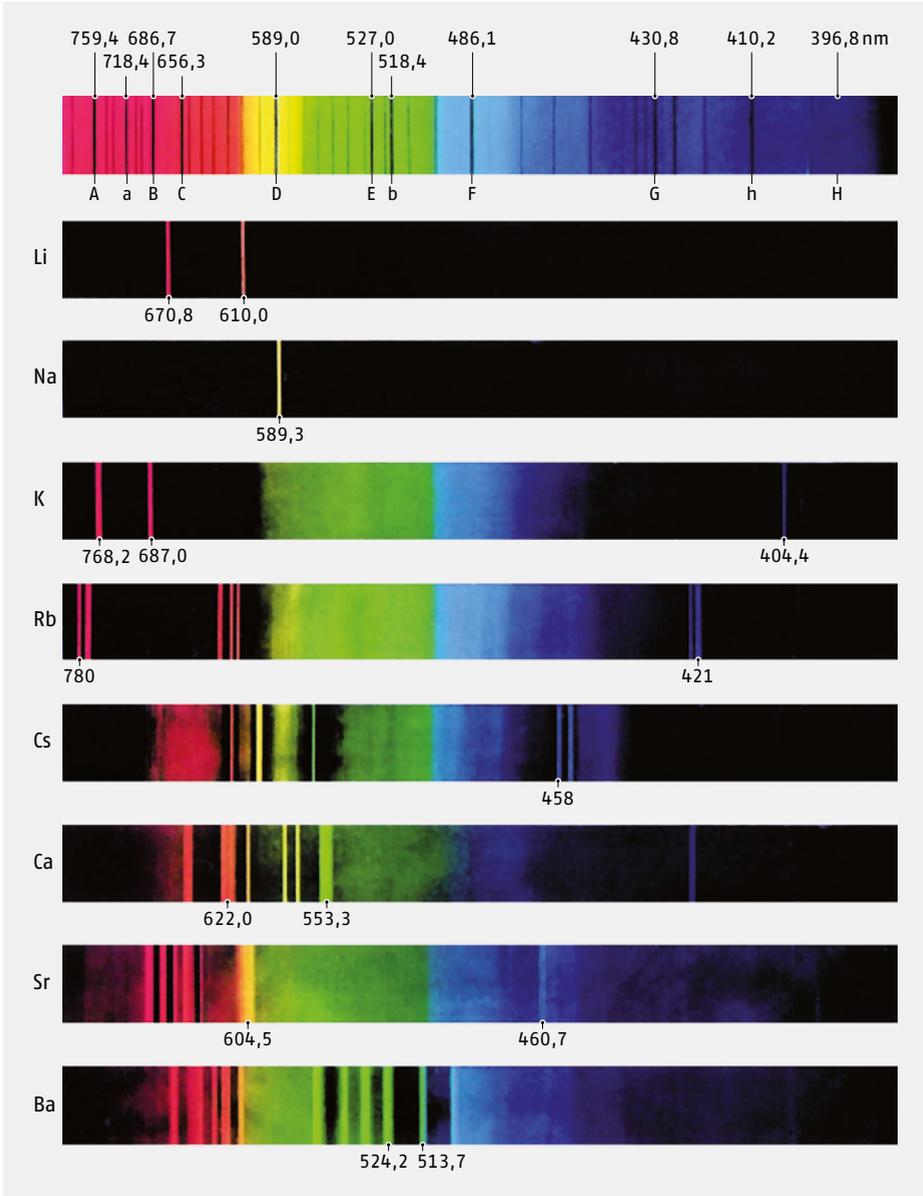
Die gelbe Natriumlinie bei 589 nm ist sehr dominant und praktisch immer vorhanden, da kaum eine Substanz frei von Natriumionen ist. Selbst der Staub, der vom Brenner mit der Luft angesaugt wird, reicht meist als Natriumionenquelle aus. Die Linie resultiert aus dem Übergang des äußeren Elektrons aus dem angeregten 3p-Zustand in den 3s-Grundzustand (Emission). Besitzt das Spektroskop eine beleuchtete Wellenlängenskala, wird die gelbe Natriumlinie zum Justieren verwendet. Bei Anwesenheit einer Natriumverbindung (nicht nur von Spuren) leuchtet die Flamme sehr lange (mind. 10–15 min) unverändert kräftig. Die Natriumlinie ist so intensiv, dass sie blendet. Das gelbe Licht kann durch ein blaues Kobaltglas (Komplementärfarbe) herausgefiltert werden (►  $\text{K}^+$  ①).

Für die Erkennung des Lithiums achtet man auf die sehr intensive rote Linie bei 670 nm, die nicht mit der roten Kaliumlinie bei 770 nm verwechselt werden darf. Die erste rote Kaliumlinie erscheint erst langsam bei längerem Erhitzen, die zweite rote Kaliumlinie bei 694 nm bleibt oft ganz aus (► Kap. 10). Charakteristisch für das Calcium sind die beiden meist nicht aufgelösten orangeroten Banden bei 618 nm und 620 nm zusammen mit der grünen Bande bei 554 nm. Für das Strontium ist auf die roten Banden zwischen 660 nm und 690 nm und die orange Bande bei 606 nm zu achten. Charakteristisch für Barium ist das Muster grüner Banden zwischen 514 nm und 554 nm, die Banden bei 514 nm und 524 nm sind besonders intensiv. Kupfer(II)-chlorid (►  $\text{Cu}^{2+}$  ①) führt zu einem intensiv grünen Bandensystem um 550 nm sowie orangeroten Banden zwischen 600 nm und 650 nm, die dem Kupfer(II)-nitrat fehlen. Kupfer(II)-sulfat erteilt der Flamme dagegen praktisch keine Färbung.

Es gibt außerdem noch Linien im blauen und violetten Bereich, die sich jedoch für die Zuordnung schlecht eignen, da das menschliche Auge in diesem Bereich weniger empfindlich ist.

Brennen im Labor Leuchtstoffröhren, sieht man die Linien des Quecksilberdampfes: 579 nm und 577 nm (gelb), 546 nm (grün), 436 nm (blau) und 408 nm und 405 nm (violett). Auch Borverbindungen können unter anderen Bedingungen zu grünen Flammenfärbungen führen (►  $\text{BO}_3^{3-}$  ①, ②). Die für das Erkennen der Elemente wichtigsten Linien und Banden sind mit Angaben der Wellenlängen in ◉ Abb. 4.1 zusammengestellt.

Die Linienmuster und ihre absolute Lage sind für die jeweiligen Elemente charakteristisch und addieren sich bei Anwesenheit von zwei oder mehr Elementen. Daher lässt sich die Flammenspektroskopie analytisch nutzen. Glaubt man im Spektrum die Linie z. B. des Kaliums erkannt zu haben, bringt man etwas Kaliumchlorid an einem zweiten Magnesia-



• **Abb. 4.1** Tafel der im sichtbaren Gebiet liegenden Spektrallinien der Alkali- und Erdalkalimetalle im Vergleich zum Sonnenspektrum mit Fraunhofer-Linien

stäbchen zusätzlich in die Flamme. Wenn es sich wirklich um die rote Kaliumlinie handelte, wird ihre Intensität durch die Vergleichsprobe verstärkt. Wenn es sich nicht um die vermutete Kaliumlinie handelte, tritt mit dem Einbringen von Kaliumchlorid am zweiten Magnesiastäbchen diese Linie zusätzlich ins Blickfeld.

Die Spektroskopie ist eine sehr empfindliche Methode, daher sei vor Schmutz im Brenner und am Magnesiastäbchen gewarnt. Die Empfindlichkeit ist sehr unterschiedlich; so sind z. B. schon Spuren von Lithium und Natrium zu erkennen, die durch Fällungsreaktionen nicht erfasst werden. Deshalb wertet man die **Flammenemissionsspektroskopie** in der beschriebenen Ausführung nur als Vorprobe.

## 4.2 Aufschlüsse schwerlöslicher Verbindungen

Es gibt einige Verbindungen, die weder durch Säuren noch durch Komplexbildner in Lösung gebracht werden können. Um ein Ion durch Reaktionen identifizieren zu können, muss es in den allermeisten Fällen in wässriger Lösung vorliegen. Daher ist es notwendig, die schwerlöslichen (d. h. praktisch unlöslichen) Verbindungen  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  (ohne oder mit nur wenig Kristallwasser) und  $\text{SnO}_2$  durch besondere Aufschlüsse in Verbindungen umzuwandeln, die sich direkt (z. B.  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ) oder indirekt (z. B.  $\text{BaCO}_3$ ) lösen lassen. Der **Rückstand** vom Lösen der Analysesubstanz wird abzentrifugiert und mit wenig Wasser in einem Tiegel gespült. Vor dem Aufschluss muss das Wasser durch Erhitzen verdampft werden.

Die Aufschlüsse werden in möglichst kleinen, dünnwandigen Platin-, Porzellan- oder Nickeltiegeln durchgeführt. Die Wahl des Tiegelmateriale – man kommt mit einem Nickel- und einem Porzellantiegel aus – ist wichtig und wird bei jedem Aufschluss angegeben. Den Tiegel füllt man mindestens zur Hälfte mit dem Gemisch aufzuschließende Verbindung/Aufschlussmittel, im Zweifelsfall nimmt man mehr Aufschlussmittel. Der Tiegel wird in ein Tondreieck gehängt und das Gemisch mit einem oder zwei Bunsenbrennern oder einem Elektrobrenner zur Schmelze erhitzt. Der innere Kegel der Bunsenflamme darf den Platin- oder Nickeltiegel nicht berühren: Platin wird spröde, Nickel bildet unter diesen Bedingungen gasförmiges  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  und der Tiegel wirdleck.

Man hält die Schmelze mindestens 5 min aufrecht und gießt sie dann auf ein Kupferblech. Lässt man die gesamte Schmelze im Tiegel erkalten, ist das Herauslösen wegen der geringen Oberfläche äußerst langwierig. Der erkaltete Schmelzkuchen wird zur Vergrößerung der Oberfläche und dadurch bedingten Beschleunigung des Lösevorganges in der Reibschale zerkleinert.

### 4.2.1 Basischer Aufschluss

Man kann den basischen Aufschluss mit Natriumcarbonat (Soda, Smp.  $851^\circ\text{C}$ ) oder mit Kaliumcarbonat (Pottasche, Smp.  $891^\circ\text{C}$ ) durchführen. Ein Gemisch (sog. Soda-Pottasche-Aufschluss) mit dem Stoffmengenanteil Kaliumcarbonat  $x_1 = 55\%$  und Natriumcarbonat  $x_1 = 45\%$  bzw.  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  (Kristallsoda), das bei  $32^\circ\text{C}$  im Kristallwasser schmilzt und bei  $36,5^\circ\text{C}$  in  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$  übergeht, (Massenanteil  $w = 61,4\%$  Kaliumcarbonat und  $w = 38,6\%$  Natriumcarbonat) schmilzt schon bei  $712^\circ\text{C}$ , wird also leichter zum Schmelzen gebracht. Man spricht von einem eutektischen Gemisch oder **Eutektikum**. Der Schmelzpunkt eines Eutektikums liegt tiefer als die Schmelzpunkte der Komponenten. Ein Gemisch aus etwa gleichen Massenanteilen Natriumcarbonat (wasserfrei)

und Natriumhydroxid schmilzt dagegen schon bei ca. 320°C und ist ebenfalls für den basischen Aufschluss geeignet; wegen der Aggressivität der Schmelze gegenüber Porzellan muss ein Nickel- oder Platintiegel verwendet werden. Zur Herabsetzung der Schmelztemperatur lässt die Ph. Eur. ein Gemisch aus 3 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und 1 g  $\text{KNO}_3$  verwenden (Ph. Eur., Ident. Bentonit, mit 0,5 g Substanz) oder ein Gemisch aus 0,2 g wasserfreiem Natriumcarbonat und 2,0 g Kaliumcarbonat (Ph. Eur., Ident. Talkum, mit 0,1 g Substanz).

Mit dem basischen Aufschluss werden **Barium-, Strontium- und Calciumsulfat** in die in Wasser schwerlöslichen Carbonate umgewandelt, das Sulfat liegt als leicht lösliches Alkalisulfat vor ( $\blacktriangleright \text{Ba}^{2+}$  ⑥). Zur Unterscheidung von Barium, Strontium und Calcium siehe Ammoniumcarbonat-Gruppe  $\blacktriangleright$  Kap. 6.3. Wurde das Bleisulfat nicht sorgfältig aus dem Rückstand gelöst ( $\blacktriangleright \text{Pb}^{2+}$  ⑤), kann Blei Barium vortäuschen.

Aus **Aluminiumoxid** bildet sich unter den Bedingungen des basischen Aufschlusses Natriumaluminat ( $\text{NaAlO}_2$ ), das sich in Wasser zu Hydroxoaluminat löst ( $\blacktriangleright \text{Al}^{3+}$  ⑧). Da Aluminium im Porzellan enthalten ist, darf kein Porzellantiegel verwendet werden. Ungeeignet ist auch die Magnesiumrinne, da Magnesiumoxid-Körner mit Aluminiumsilicat verklebt und gesintert werden.

**Siliciumdioxid und Silicate** werden in lösliche Silicate übergeführt ( $\blacktriangleright \text{SiO}_4^{4-}$  ② a). Auch hier kann kein Porzellantiegel verwendet werden. Vor dem Aluminium-Nachweis muss allerdings das lösliche Silicat durch mehrmaliges Abrauchen mit konz. Salzsäure in unlösliches Siliciumdioxid umgewandelt werden ( $\blacktriangleright \text{SiO}_4^{4-}$  ①).

Bei Anwesenheit von Silberhalogeniden darf kein Platin- oder Nickeltiegel verwendet werden. Es entsteht elementares Silber ( $\blacktriangleright \text{Ag}^+$  ⑧). Es ist jedoch günstiger,  $\text{AgX}$  ( $\text{X} = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ) mit Zink und verd. Schwefelsäure zu reduzieren und anschließend in konz. Salpetersäure zu lösen ( $\blacktriangleright \text{Ag}^+$  ①, ⑦ b).  $\text{AgX}$  kann, auch wenn es sich um Silberiodid handelt, in gesättigter Natriumthiosulfat-Lösung komplex gelöst werden ( $\blacktriangleright \text{Ag}^+$  ⑩ b).

**Zinn(IV)-oxid** ergibt in der basischen Schmelze Stannat(IV)  $\text{SnO}_3^{2-}$ , das beim Lösen in Wasser weitgehend zu schwerlöslichem Zinn(IV)-hydroxid bzw. -oxid hydrolysiert wird. Zum Freiburger Aufschluss siehe  $\blacktriangleright \text{Sn}^{2+}$  ⑧ sowie  $\blacktriangleright$  Kap. 4.2.4. Hinsichtlich des Lösen in Ammoniumsulfid:  $\blacktriangleright \text{Sn}^{2+}$  ⑨. Titan(IV)-oxid ergibt in der basischen Schmelze Titanate, die mit Wasser zur Ausgangsverbindung (wasserhaltig) hydrolysieren.

Da der Luftsauerstoff Zutritt zur Schmelze hat, wird besonders bei längeren Aufschlusszeiten etwas **Chrom(III)-oxid** in Chromat ( $\blacktriangleright \text{Cr}^{3+}$  ③) umgewandelt, das die Lösung leicht gelb färbt.

Man gießt die Schmelze auf ein Kupferblech und lässt erkalten. Der zerkleinerte Schmelzkuchen wird bei Zimmertemperatur oder im warmen Wasserbad mit wenig Wasser in einem Zentrifugenglas unter Rühren mit einem Glasstab ausgelaut. In einem kleinen Teil dieses ersten Waschwassers prüft man nach dem Ansäuern mit verd. bis halbkonz. Salzsäure auf Sulfat ( $\blacktriangleright \text{SO}_4^{2-}$  ①). Dieses erste Waschwasser kann außerdem  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$  und  $\text{SiO}_4^{4-}$  enthalten, die beide den Nachweis von Sulfat nicht stören. Der Rückstand kann auch in Essigsäure gelöst werden und der Barium-Nachweis als Chromat ( $\blacktriangleright \text{Ba}^{2+}$  ④) erfolgen.

Man säuert das Waschwasser mit viel konz. Salzsäure an und dampft in der Porzellschale unter dem **Abzug** zur Trockene ein. Dabei bildet sich Siliciumdioxid, das sich anschließend in verd. Salzsäure nicht mehr löst ( $\blacktriangleright \text{SiO}_4^{4-}$  ①). Macht man die salzsaure Lösung ammoniakalisch, fällt Aluminiumhydroxid aus ( $\blacktriangleright \text{Al}^{3+}$  ③). Wenn die Probe auf Sulfat, das aus den Erdalkalisulfaten stammen muss, positiv war, wird der Schmelzkuchen so oft ausgelaut, bis das Waschwasser kaum noch Sulfat enthält. Der ungelöste Teil ent-

hält neben  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und eventuell nicht vollständig umgesetztem  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  das  $\text{BaCO}_3$ , das in verd. Salzsäure gelöst wird. In dieser Lösung wird Barium mit einigen Tropfen verd. Schwefelsäure zum Nachweis gefällt (►  $\text{Ba}^{2+}$  ②).

Nach dem bas. Aufschluss reinigt man die Tiegel mit verd. Salzsäure. Der Nickeltiegel sollte nicht länger als ca. 15 min in der verd. Salzsäure belassen werden und muss danach gut mit Wasser gespült werden.

#### 4.2.2 Saurer Aufschluss

Beim sauren Aufschluss schmilzt man den Rückstand mit Kaliumhydrogensulfat ( $\text{KHSO}_4$ ). Dieses saure Sulfat schmilzt bei  $> 195^\circ\text{C}$ , verliert Wasser durch Kondensation unter Bildung von Kaliumdisulfat (ältere Bezeichnung: Kaliumpyrosulfat,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ , Smp. ca.  $325^\circ\text{C}$ ). Beim Lösen von Kaliumdisulfat in Wasser bildet sich Kaliumhydrogensulfat zurück. Die Schmelze wird unter dem **Abzug** bis zum Beginn der Bildung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Nebel (aus  $\text{SO}_3$  + Luftfeuchtigkeit) bei ca.  $500^\circ\text{C}$  erhitzt und etwa 5 min aufrechterhalten. Zu kräftiges Erhitzen führt zu starkem Verlust an  $\text{SO}_3$  und Bildung des als Aufschlussmittel unwirksamen Kaliumsulfats mit einem Schmelzpunkt von  $1069^\circ\text{C}$ . Bei zu schwachem und zu kurzem Erhitzen wird das Aluminiumoxid nur unvollständig aufgeschlossen.

Durch diese Schmelze wird  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in wasserlösliches Aluminiumsulfat umgewandelt (►  $\text{Al}^{3+}$  ③), was bei grobkörnigem Material länger dauern kann bzw. bei Abbruch des Aufschlusses noch nicht abgeschlossen ist.  $\text{MgO}$  wird in wasserlösliches Magnesiumsulfat umgewandelt.

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  wird analog umgesetzt; jedoch ist dieses Oxid fast immer in heißer konz. Salzsäure löslich und erfordert dann keinen Aufschluss. Für den sauren Aufschluss von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist der Porzellantiegel nicht geeignet, da er selbst Aluminium enthält. Aus dem Nickeltiegel löst sich ebenfalls etwas Metall, was die Fällung des Aluminiumhydroxids durch Ammoniak (►  $\text{Al}^{3+}$  ③) nicht beeinträchtigt und den Nachweis von Aluminium nicht stört. Allerdings ist die überstehende Lösung durch  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  leicht blau gefärbt. Wird der pH-Wert von 9 nicht überschritten, bleibt  $\text{Mg}^{2+}$  in Lösung (►  $\text{Mg}^{2+}$  ①).

Der in der Reibschale zerkleinerte Schmelzkuchen wird in wenig Wasser gelöst. Dabei bildet sich Kaliumhydrogensulfat zurück. Die wässrige Lösung reagiert durch den Überschuss Kaliumhydrogensulfat sauer und enthält Aluminium, das durch Ammoniak ausgefällt wird (s. o.). Beim Neutralisieren der  $\text{KHSO}_4$ -Lösung fällt oft auch ein Konzentrationsniederschlag von  $\text{K}_2\text{SO}_4$  aus, der sich schnell absetzt und durch Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst werden kann. Die farblosen glasigen  $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Flocken sinken nur langsam zu Boden und lösen sich nicht bei Zugabe von Wasser. Bei Aufschluss mit  $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Smp.  $58.5^\circ\text{C}$ ) bzw.  $\text{NaHSO}_4$  (Schmp.  $> 315^\circ\text{C}$ ) wird der Konzentrationsniederschlag vermieden, da Natriumsulfat besser löslich ist. Für den Nachweis mit Morin (►  $\text{Al}^{3+}$  ⑤) bringt man die stark saure Lösung durch Zugabe von festem Natriumacetat auf den geeigneten pH-Wert von 4,5. Zinn(IV)-oxid wird auch nicht in Spuren aufgeschlossen, stört demnach den Aluminium-Nachweis mit Morin nicht. Die anderen Rückstände (außer  $\text{TiO}_2$  ►  $\text{Ti}^{4+}$  ②) bleiben ungelöst zurück. Titan gibt mit Morin eine Gelbfärbung, stört aber die grüne Fluoreszenz des Aluminium-Morin-Farblackes nicht. Der Nachweis von Titan erfolgt mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  (►  $\text{Ti}^{4+}$  ④) und wird durch Aluminium nicht gestört.

#### 4.2.3 Oxidationsschmelze

Man mischt 1 Teil  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (grün) oder  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  (grün oder lavendelgrau) mit 5–10 Teilen einer der Mischungen für die Oxidationsschmelze (▣ Tab. 4.1) und schmilzt auf einer

▣ **Tab. 4.1** Schmelztemperaturen von Gemischen (4 : 1) für die Oxidationsschmelze

Gemisch (4 : 1) % (m/m)	Schmelztemperatur (°C)
NaNO <sub>3</sub> : NaOH	215
NaNO <sub>3</sub> : K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	220
Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : NaOH	280
NaNO <sub>3</sub> : Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	290
KNO <sub>3</sub> : Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	310

Magnesianrinne oder im Porzellantiegel. Auch die Verwendung eines Nickeltiegels ist möglich. Da sich die Oxidationsmittel bei 400 °C zersetzen, sollte die Schmelze nicht bis zur Rotglut (600 °C) erhitzt werden. Chrom(III) wird in der Schmelze in kurzer Zeit zum gelben Chromat oxidiert (►Cr<sup>3+</sup> ③), das man in wenig Wasser löst. Bismut kann den erkalteten Schmelzkuchen auch gelb färben, aber nur Chromat führt zu einer gelben Lösung; Nachweis des Chromats mit Diphenylcarbazid (►Cr<sup>3+/6+</sup> ⑩). Da keine anderen Substanzen unter diesen Bedingungen zu einer gelben Lösung (!) führen, kann von einer zusätzlichen Nachweisreaktion abgesehen werden. Da die Oxidationsschmelze in kürzester Zeit abgeschlossen ist, werden die anderen Rückstände (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaSO<sub>4</sub>, SnO<sub>2</sub> und SiO<sub>2</sub>) nur wenig angegriffen, stören aber auch nicht in größeren Mengen. Bei Anwesenheit von Mangan bildet sich das tiefgrüne Manganat(VI) (►Mn<sup>2+</sup> ⑥), das das gelbe Chromat überdeckt. Durch Zugabe von Mangan(II) bildet sich Braunstein (Synproportionierung ►Mn<sup>2+</sup> ⑤ b). Nach Zentrifugation ist die gelbe Farbe des Chromats zu erkennen.

#### 4.2.4 Freiburger Aufschluss

Für die Überführung von SnO<sub>2</sub> in lösliches Thiostannat(IV) SnS<sub>3</sub><sup>2-</sup> ist das Schmelzen bzw. Sintern mit Natrium- (und Kaliumcarbonat) und Schwefel im Porzellantiegel erforderlich (►Sn<sup>2+</sup> ⑧). Die stets auftretende und störende Bildung von Polysulfid wird vermieden, wenn man den pulverisierten Schmelzkuchen des basischen Aufschlusses mit Natriumcarbonat/Natriumhydroxid in wenig Ammoniumsulfid löst (►Sn<sup>2+</sup> ⑨). Der Nachweis von Zinn als Zinn(IV)-sulfid wird durch die anderen Rückstände nicht beeinträchtigt.

### 4.3 Reihenfolge der Aufschlüsse

Zunächst muss die Farbe des in konz. Salzsäure und *Königswasser* unlöslichen Rückstands festgestellt werden:

SiO <sub>2</sub> und Silicate farblos	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> farblos	BaSO <sub>4</sub> farblos
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> grün	SnO <sub>2</sub> farblos	TiO <sub>2</sub> farblos

Das grüne Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kann sehr leicht die Farbe der anderen Rückstände überdecken, selbst aber nicht überdeckt werden. Die Rückstände spült man mit wenig Wasser aus den Zentrifugengläsern in den Nickeltiegel. Vor dem Schmelzen verdampft man das Wasser mit kleiner Flamme.

Man führt zunächst die basische Schmelze mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaOH}$  durch, mit der man  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaSO}_4$ , und  $\text{SnO}_2$  gleichzeitig aufschlieft. Ein Teil des zerkleinerten Filterkuchens wird mit Wasser ausgelaugt. Die wässrige Lösung wird auf  $\text{Al}^{3+}$  und  $\text{SO}_4^{2-}$ , der Rückstand auf  $\text{BaCO}_3$  untersucht. Ist Silicat zugegen, muss dieses vor dem Aluminium-Nachweis durch zweimaliges Abrauchen mit konz. Salzsäure unlöslich gemacht werden. Aus dem anderen Teil des zerkleinerten Schmelzkuchens wird das Stannat(IV) mit farblosem Ammoniumsulfid als Thiostannat herausgelöst und als gelbes Zinn(IV)-sulfid gefällt (►  $\text{Sn}^{2+}$  ⑦ und ⑨).

War Zinn anwesend, muss man dieses für den Aluminiumionen-Nachweis mit Morin (►  $\text{Al}^{3+}$  ⑤) binden, wenn man nicht den sauren Aufschluss durchführen will, bei dem  $\text{SnO}_2$  auch nicht in Spuren gelöst wird.

Die Oxidationsschmelze kann man mit dem schwerlöslichen, grünen Rückstand auf der Magnesiumrinne ausführen. Man kann die Oxidationsschmelze auch mit neuem Rückstand – nicht Ursubstanz! – durchführen.

## 6 Analyse der Kationen

### 6.1 Salzsäure- und Schwefelwasserstoff-Gruppe

HCl-Gruppe	$\text{Ag}^+$ , $\text{Hg}_2^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$
$\text{H}_2\text{S}$ -Gruppe	$\text{Hg}_2^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Bi}^{3+/5+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{As}^{3+/5+}$ , $\text{Sb}^{3+/5+}$ , $\text{Sn}^{2+/4+}$
Rückstände	$\text{AgX}$ , $\text{PbSO}_4$ , $(\text{PbCl}_2)$ , $\text{SnO}_2$

#### 6.1.1 Einzelreaktionen Silber

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

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

Silberverbindungen wirken adstringierend, eiweißfällend und bakterizid. Die Ätzwirkung des Silbernitrats (Silbernitratstäbchen, „Höllenstein“-Ätztift) wurde bei der Behandlung von Warzen und Wucherungen genutzt. Die Schwarzfärbung der Haut bei Berührung mit Silbernitrat entsteht durch die Reduktion des  $\text{Ag}^+$  zu  $\text{Ag}^0$ , die eigentliche Ätzwirkung erfolgt durch die dabei freigesetzte Salpetersäure. Silberionen reagieren mit schwefelhaltigen Gruppen bestimmter Aminosäuren und Proteine und zeigen ein breites antimikrobielles Spektrum. Die Credéche Prophylaxe mit  $\text{AgNO}_3$ -Augentropfen (1%ige Lösung) zur Prävention der Gonokokken-Konjunktivitis bei Neugeborenen gilt als obsolet. Vergiftungen werden erst bei Einnahme von 2 g Silbernitrat beobachtet. Die Bildung von schwerlöslichem Silberchlorid und -sulfid sowie metallischem Silber erfolgt schneller als die Resorption im Magen-Darm-Kanal.

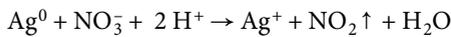
**Chemische Eigenschaften:** Das Edelmetall Silber löst sich nur in oxidierenden Säuren und kann aus seinen Lösungen leicht zum Metall reduziert werden. Außer Silberfluorid sind die Silberhalogenide und -pseudohalogenide wenig löslich. Silbersulfat löst sich nur

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

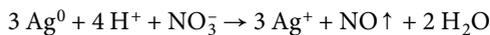
**Probelösung:**  $\text{AgNO}_3$ -Lösung,  $c = 0,05 \text{ mol/L}$  (Herstellung  $\blacksquare$  Tab. 2.4).

### ① Lösen von metallischem Silber

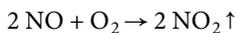
Metallisches Silber, z. B. aus  $\blacktriangleright \text{Ag}^+$  ⑦ oder ⑧, löst sich beim Erwärmen in konz. Salpetersäure unter Bildung von braunem Stickstoffdioxid, Gold löst sich nicht. Daher wurde früher konz. Salpetersäure auch als Scheidewasser bezeichnet:



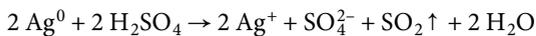
In halbkonz. Salpetersäure löst sich Silber bei Ausschluss von Luftsauerstoff unter Entwicklung von farblosem Stickstoffmonoxid:



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



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



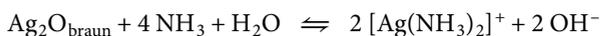
### ② Reaktion mit Natronlauge

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



### ③ Reaktion mit Ammoniak

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

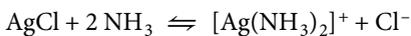
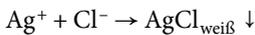


$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  darf wegen Bildung von dunklem, explosivem Knallsilber  $\text{Ag}_3\text{N}$  nicht aufbewahrt werden (►  $\text{Ag}^+$  ⑦). Bei Verwendung von verd. oder konz. Ammoniak wird die Ausfällung von Silberoxid nicht beobachtet, da sich der farblose Diamminsilberkomplex schneller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

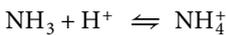
#### ④ Reaktion mit Chloridionen

Ph. Eur. (Identitätsreaktion auf Silber)

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



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



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

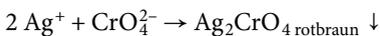
Silberbromid ist schwerer löslich als Silberchlorid, Silberiodid noch schwerer (►  $\text{Br}^-$  ① und ►  $\text{I}^-$  ① sowie Löslichkeitsprodukte ► Kap. 11.1). In stark verd. Ammoniak löst sich nur Silberchlorid, in konz. Ammoniak auch Silberbromid. Die Löslichkeit der Silberhalogenide sinkt mit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

#### ⑤ Pseudohalogenide

(►  $\text{CN}^-$  ① sowie ►  $\text{SCN}^-$  ①)

#### ⑥ Chromat

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



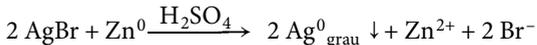
### ⑦ Reduzierende Substanzen (*Tollens-Reagenz*)

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



**Entsorgungshinweis:** Aus dem *Tollens-Reagenz* können sich bei längerem Stehenlassen explosionsgefährliche Silbersalze (AgN<sub>3</sub>, Ag<sub>3</sub>N, AgNH<sub>2</sub>, AgCNO) bilden. Um dies zu vermeiden, sollte nach Reaktionsende ein Glucoseüberschuss zugegeben werden. Bei Reduktion mit Weinsäure darf die Lösung nur ganz schwach ammoniakalisch sein (►C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub><sup>2-</sup> ⑤). Bei Verwendung von Eisen(II)-sulfat-, Zinn(II)-chlorid- oder -fluorid-Lösungen sowie Zink, Eisen, Zinn oder Hypophosphit als Reduktionsmittel (Redoxpotenziale ►Kap. 11.3) scheidet sich das elementare Silber lediglich als grauer Schlamm ab.

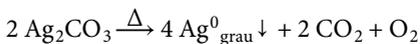
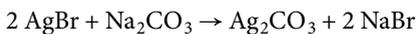
- b Silberhalogenide als Suspension in verd. Salpeter- oder Schwefelsäure werden durch Zink-Granalien reduziert (Entwicklung dieser Gleichung in ►Kap. 11.3.4):



Nach Zentrifugation: Lösen und Nachweis des Silbers: ►Ag<sup>+</sup> ①, ④.

### ⑧ Basischer Aufschluss von Silberhalogeniden

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



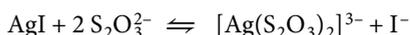
Lösen des Silbers: ►Ag<sup>+</sup> ①; Nachweis: anschließend Ag<sup>+</sup> ④ (Halogenide ►Kap. 7.3).

### ⑨ Silbersulfid

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

### ⑩ Reaktion mit Thiosulfat

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



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

### Quecksilber

Hg

Z = 80

 $A_r = 200,59$ 

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

In der aktuellen Ph. Eur. sind keine Quecksilber(I)-Verbindungen in Form von Monographien oder Reagenzien aufgeführt. Quecksilber(I)-chlorid ist Bestandteil der „Kalomelektrode“, einer wichtigen Bezugs elektrode für elektrochemische Potenzialmessungen. Hg(II) kommt in Form einiger Reagenzien in der Ph. Eur. vor (HgBr<sub>2</sub>-Papier, GP auf As, Methode A; Nessler's Reagenz, GP auf Ammonium, Methode A). Das sehr toxische Sublimat (Quecksilber(II)-chlorid, Hydrargyrum bichloratum, HgCl<sub>2</sub>) wurde insbesondere zur Salbenherstellung verwendet. In früheren Arzneibüchern aufgeführte quecksilberhaltige Externa wie Quecksilberpräzipitatsalbe (aus Hg(NH<sub>2</sub>)Cl) und Gelbe Quecksilberoxidsalbe sind obsolet.

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

\* Zur Aufnahme von verschüttetem Quecksilber ► Hg<sup>2+</sup> ②

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

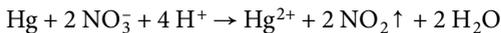
**Chemische Eigenschaften:** Quecksilber ist edler als Wasserstoff (▣ Tab. 11.3 Spannungsreihe) und wird daher nur von oxidierenden Säuren gelöst. Quecksilber(II) ( $X\text{-Hg-X}$  bzw.  $\text{Hg}^{2+} 2X^-$ ) und das stets dimer vorliegende Quecksilber(I) ( $X\text{-Hg-Hg-X}$  bzw.  $[\text{Hg-Hg}]^{2+}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

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

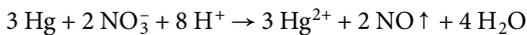
**Vorprobe:** Trockenes Erhitzen  $\blacktriangleright \text{Hg}^{2+} \textcircled{C}$ .

### ① Lösen von metallischem Quecksilber

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



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

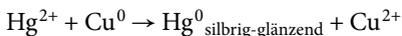


Das farblose Stickstoff(II)-oxid oder Stickstoffmonoxid wird durch den Luftsauerstoff zum rotbraunen Stickstoff(IV)-oxid  $\text{NO}_2$  oxidiert (**Abzug!**,  $\blacktriangleright \text{Ag}^+ \textcircled{1}$ ).

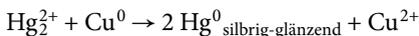
### ② Kupferamalgam

Ph. Eur. (Identitätsreaktion Quecksilber)

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



bzw.



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

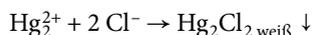
keit der Entsorgung sollte dem Nachweis als  $\text{Cu}_2[\text{HgI}_4]$ , der außerdem empfindlicher ist, der Vorzug gegeben werden (►  $\text{Hg}^{2+}$  ⑩).

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

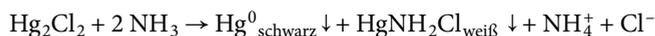
**Aufnahme von verschüttetem Quecksilber:** Man taucht einen Zinkblechstreifen (ggf. auch ein Cu-Blech) kurz in etwas Salzsäure und berührt die Quecksilberkügelchen mit dem noch säurefeuchten Metall. Dabei nimmt das Zink das Quecksilber unter Zinkamalgambildung auf. Die aufgenommenen Tropfen sammelt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

### ③ Quecksilber(I)-chlorid und Ammoniak

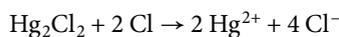
- a Fügt man zu einer Quecksilber(I)-Lösung verd. Salzsäure (oder eine chloridhaltige Lösung), bildet sich ein weißer Niederschlag von Quecksilber(I)-chlorid (►  $\text{Hg}_2^{2+}$  ⑫, ►  $\text{Ag}^+$  ④ und ►  $\text{Pb}^{2+}$  ⑥):



- b Übergießt man den Niederschlag mit Ammoniak, erfolgt Disproportionierung (► Kap. 10). Das fein verteilte, schwarze Quecksilber überdeckt die Farbe des weißen Quecksilber(II)-amidchlorids und hat zu dem Trivialnamen *Kalomel* (griech.: kalos, schön und melas, schwarz, Schönes Schwarz) für  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  geführt. Die Reaktion kann zur Unterscheidung von Silberchlorid herangezogen werden:



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

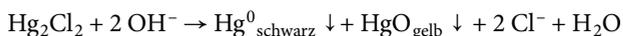


### ④ Reaktion von Quecksilber(II)-chlorid mit Ammoniak

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

### ⑤ Reaktion von Quecksilber(I) mit Natronlauge

Gibt man zur Quecksilber(I)-Probeflösung oder zu einer Suspension von  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  verd. Natronlauge, erfolgt Disproportionierung. Die schwarze Farbe des fein verteilten metallischen Quecksilbers überdeckt das gelbe Quecksilber(II)-oxid:

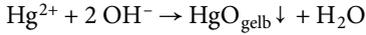


Wenn sich eine braune Fällung bildet, ist die Oxidation des Hg(I) zu Hg(II) durch Luftsauerstoff schon weit fortgeschritten.

### ⑥ Reaktion von Quecksilber(II) mit Natronlauge

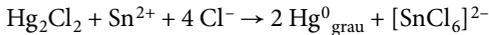
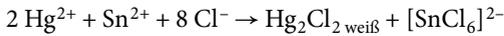
Ph. Eur. (Identitätsreaktion Quecksilber)

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



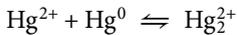
### ⑦ Reduktion von Quecksilber(II)

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



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

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



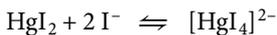
### ⑧ Quecksilber(I)-iodid

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

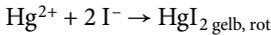
### ⑨ Quecksilber(II)-iodid

Ph. Eur.

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



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



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

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



#### ⑩ Kupfer(I)-tetraiodidomercurat(II)

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



Es stören Oxidationsmittel wie Nitrit und nitrose Gase (nicht aber  $\text{NO}_3^-$ ), die nach dem Lösen von Quecksilbersulfid mit *Königswasser* anwesend sind, da sie Kupfer(I) oxidieren und das Komplexsalz auflösen. Sie lassen sich durch Erwärmen mit wenig Harnstoff zu Stickstoff und Wasser zersetzen (►  $\text{NO}_2$  ⑦); ein Überschuss Harnstoff bildet einen farblosen Niederschlag von Harnstoff-Nitrat, der nicht stört. Quecksilber(I) bildet gelbes  $\text{Hg}_2\text{I}_2$ , das durch einige Tropfen Iod-Lösung oxidiert werden kann (►  $\text{Hg}^{2+}$  ⑧). Silber(I), das durch Kupfer(I) reduziert wird, lässt sich als Silberchlorid abtrennen.

#### ⑪ Quecksilber(II)-sulfid

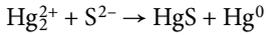
Ph. Eur.

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

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

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

Quecksilber(II)-sulfid löst sich in konz. Salpetersäure oder *Königswasser* durch Oxidation des Sulfidschwefels. Alternativ kann ein Gemisch aus konz. HCl und Kaliumchlorat eingesetzt werden ( $\text{Cl}_2$ -Entwicklung, **Abzug!**). Es ist nicht löslich in Ammoniumsulfid-, Ammoniumpolysulfid-Lösung und heißer verd. Salpetersäure. Bei Verwendung einer  $\text{Hg}_2^{2+}$ -Probelösung oder einer Suspension von Quecksilber(I)-chlorid erfolgt Disproportionierung zu Quecksilber(II)-sulfid und metallischem Quecksilber:

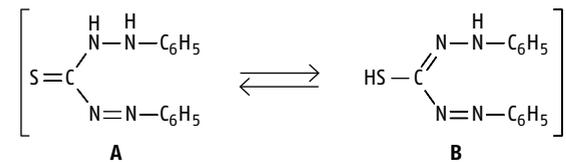


### ⑫ Trockenes Erhitzen von Quecksilberverbindungen (Abzug!)

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

### ⑬ Quecksilber(II)-dithizonat

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



**A**  
Dithizon

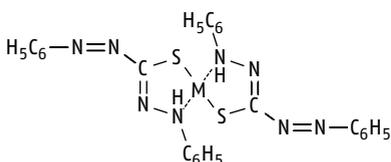
**B**

(Diphenylthiocarbazon)

▣ **Tab. 6.1** Farben von Metall-Dithizonaten in  $\text{CHCl}_3$  und pH-Bereiche ihrer Bildung

Ion	pH	Farbe	Ion	pH	Farbe
$\text{Ag}^+$	1–7	Gelb	$\text{Sn}^{2+}$	5–9	Rot
▶ $\text{Hg}^{2+}$ ③	1–4	Orange	$\text{Co}^{2+}$	6–10	Violett
	7–14	Violett		13–14	Gelbbraun (nur mit $\text{CCl}_4$ )
▶ $\text{Pb}^{2+}$ ④	6,5–10,5	Karminrot	$\text{Ni}^{2+}$	6–9	Braunviolett
$\text{Bi}^{3+}$	2–9	Orange	$\text{Fe}^{2+}$	7,5–8,5	Violett
▶ $\text{Cu}^{2+}$ ⑩	2–5	Rotviolett	$\text{Mn}^{2+}$	9,5–10,5	Grauviolett
	7–14	Gelbbraun	▶ $\text{Zn}^{2+}$ ⑤	6,5–8,5	Purpurrot
$\text{Cd}^{2+}$	6–14	Rosarot-orange			

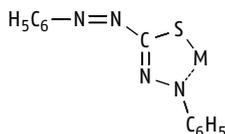
Es sind nur die in diesem Buch behandelten Kationen berücksichtigt. In pH-Grenzbereichen bilden sich oft Mischfarben aus, zumindest Gemische können nicht über die Farbe einzelnen Kationen zugeordnet werden.



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

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

Primäres Dithizonat



Sekundäres Dithizonat

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

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

## Blei

Pb

$Z = 82$

$A_r = 207,2$

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

leitungen nicht mehr zulässig. Bleihaltige mineralische Farben sind schon sehr lange bekannt, wegen ihrer Giftigkeit aber nur als Ölfarbe zu verwenden. Bleihaltige Gläser haben eine hohe Brechzahl. Aus Bleiglas wie aus bleihaltigen Glasuren darf nur eine begrenzte Menge Blei abgegeben werden. Wegen der besonderen Giftigkeit ist das Tetraethylblei zu erwähnen, das dem Benzin früher als Antiklopfmittel für Ottokraftstoffe zugesetzt wurde. Heute findet es nur noch im Flugbenzin Verwendung. Das lipophile Bleitetraethyl wird durch die Haut leicht aufgenommen. Für Blei(II)-Verbindungen gibt es keine Monographie in der Ph. Eur. Akute Bleivergiftungen treten erst bei der Aufnahme von 2–3 g Bleiverbindung auf und werden von Darmkoliken begleitet. Viele Bleisalze werden gut resorbiert. Für chronische Bleivergiftungen genügt die tägliche Aufnahme von 1–2 mg Blei. Blei wird in die Knochen eingelagert. Neben einer gelblichen Blässe der Haut (Störung der Blutbildung) werden neurologische Symptome wie Kopfschmerz, Appetitlosigkeit, Müdigkeit, Zittern, Verstopfung und Muskelschwäche beobachtet. Die toxische Wirkung entsteht wahrscheinlich durch die Blockierung der SH-Gruppen in Enzymen und Proteinen.

Lösliche Bleiverbindungen wie z. B. basisches Bleiacetat wirken stark adstringierend. Früher waren viele bleihaltige Salben und Pflaster (Bleipflastersalben) in Gebrauch. Ph. Eur. verwendet Pb(II)-Lösung als Referenz im Rahmen der Grenzprüfung auf Schwermetalle und zur Herstellung von Blei(II)-acetat-Papier.

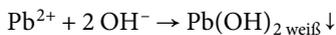
**Chemische Eigenschaften:** Metallisches Blei ist bläulichweiß und sehr weich. Es ist unedler als Wasserstoff, wird aber trotzdem von Schwefelsäure, Salzsäure und Flußsäure kaum angegriffen. Es bilden sich festhaftende Überzüge der entsprechenden schwerlöslichen Salze, die das Metall vor weiterem Angriff schützen. In Verbindungen ist das Blei meist zweifach, selten auch vierfach positiv geladen. Blei(II)-Ionen sind farblos. Viele Bleiverbindungen ähneln den schwer löslichen Erdalkali-Verbindungen. Blei(IV)-oxid (schwarzbraun) und *Mennige* (Blei(II)-orthoplumbat(IV),  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ , leuchtend rot) sind schwerlöslich. Sie lösen sich in  $\text{H}_2\text{O}_2$ /verd. Essig- oder Salpetersäure unter Reduktion zu Blei(II) (►  $\text{Mn}^{2+}$  ⑦ b, ►  $\text{Br}^-$  ③ g, ►  $\text{I}^-$  ③ h).

**Probelösung:**  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung,  $c = 0,05 \text{ mol/L}$  (► Tab. 2.4).

**Vorprobe:** Flammenfärbung (► Kap. 12.1).

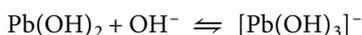
#### ① Reaktion mit Ammoniak

Versetzt man die Probelösung mit Ammoniak, fällt weißes Bleihydroxid aus, das sich im Überschuss des Fällungsmittels nicht löst, da Blei(II) keine Amminkomplexe bildet:



#### ② Reaktion mit Natronlauge (oder Kalilauge)

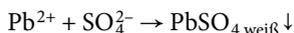
Versetzt man die Probelösung mit verd. Natronlauge, fällt zunächst weißes Blei(II)-hydroxid aus, das sich im Überschuss des Fällungsmittels als Hydroxidoplumbat (II) löst. Blei(II)-hydroxid – genauer ein Oxidhydrat  $\text{PbO} \cdot x \text{H}_2\text{O}$ , mit  $x < 1$  – ist amphoter:



In verd. Natronlauge lösen sich entsprechend auch Blei(II)-sulfat, -chromat, -chlorid, -carbonat und -thiocyanat; notfalls erhitzt man.

### ③ Bleisulfat

Aus der Probelösung fällt bei Zugabe von verd. Schwefelsäure ein weißer Niederschlag von Bleisulfat aus, der im Überschuss des Fällungsmittels sowie in verd. Salzsäure oder verd. Salpetersäure schwerlöslich ist:



#### (► Pb<sup>2+</sup> ⑤)

Blei(II)-sulfat löst sich teilweise beim Erhitzen in konz. Schwefelsäure zu einem Komplex unbekannter Zusammensetzung, der beim Verdünnen (der erkalteten Lösung!) auf das doppelte Volumen wieder zerfällt.

In konzentrierten Alkalilauge bilden sich lösliche Hydroxidokomplexe Ph. Eur., (Unterscheidung Bariumsulfat!). In gesättigter Natriumthiosulfat-Lösung löst es sich unter Bildung von  $[\text{Pb}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{4-}$ . Durch Ammoniumsulfid oder -polysulfid wird Bleisulfat, nicht aber Bariumsulfat, in schwarzes Bleisulfid umgewandelt.

Da auch einige andere Anionen (z. B. Chlorid, Acetat) die Fällung von Bleisulfat durch Komplexbildung stören, muss im Trennungsgang *bis zum Auftreten von weißen Schwefelsäurenebeln* unter dem **Abzug** erhitzt werden, um die Anionen flüchtiger Säuren zu vertreiben.

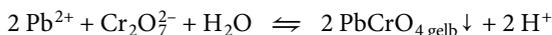
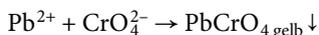
### ④ Bleichromat

---

Ph. Eur. (Identitätsreaktion Blei)

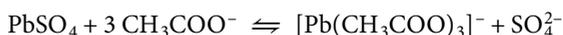
---

Aus einer Probelösung oder Trisacetatoplumbat-Lösung (► Pb<sup>2+</sup> ⑤) fällt mit Alkalichromat- oder Alkalidichromat-Lösungen gelbes Bleichromat aus (► Cr<sup>3+</sup> ⑤), das in Essigsäure schwerlöslich ist. Der Niederschlag löst sich in heißer konz. Salpetersäure, warmer Natronlauge (► Pb<sup>2+</sup> ②) und teilweise in ammoniakalischer Tartrat-Lösung, nicht jedoch in Ammoniak allein. Mit Ammoniak oder stärker verdünnter Natronlauge (0,1–0,5 mol/L) bildet sich ein Bodensatz von orangem basischem Bleichromat. Bi<sup>3+</sup> gibt in neutraler oder essigsaurer Lösung mit Chromat einen gelben Niederschlag, der sich in verd. Salpetersäure, nicht jedoch in verd. Natronlauge löst. Bi<sup>3+</sup> gibt mit Chromat in alkalischer Lösung einen hellorangenen Niederschlag! Andere schwerlösliche Chromate: ► Cr<sup>3+</sup> ⑦, besonders aber ► Ba<sup>2+</sup> ④:



### ⑤ Trisacetatoplumbat(II)

Bleisulfat, -fluorid, -chlorid, -thiocyanat, -hydroxid und -oxid werden von konz. Natrium- oder Ammoniumacetat-Lösung zu einem farblosen Komplex gelöst:



Die anderen schwerlöslichen Verbindungen wie auch  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , und  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  bleiben in Ammoniumacetat ungelöst; dagegen lösen sich wasserlösliche Barium-, Strontium- und Quecksilber(II)-Salze wie auch  $\text{HgO}$ , die anschließend bei Zugabe von Dichromat ebenfalls als gelbe Chromate ( $\blacktriangleright \text{Pb}^{2+}$  ④ und  $\blacktriangleright \text{Cr}^{3+}$  ⑦) ausfallen können. In ammoniakalischer Tartrat-Lösung lösen sich die genannten Bleiverbindungen (außer dem Carbonat und Thiocyanat) ebenfalls ( $\blacktriangleright \text{Pb}^{2+}$  ④).

#### ⑥ Bleichlorid

Konz. Salzsäure fällt aus der Probelösung weißes Bleichlorid, das in der Siedehitze teilweise in Lösung geht und beim langsamen Abkühlen in Form von charakteristischen Nadeln wieder auskristallisiert. Bei Zimmertemperatur ist Bleichlorid zu 1 %, bei 100 °C zu 3 % in reinem Wasser löslich. Aus gleichen Teilen Bleinitrat-Lösung ( $c = 0,05 \text{ mol/L}$ ) und verd. Salzsäure fällt Bleichlorid aus, das beim Erwärmen vollständig in Lösung geht ( $\blacktriangleright \text{Ag}^+$  ④,  $\blacktriangleright \text{Hg}^{2+}$  ③ und  $\blacktriangleright \text{Ba}^{2+}$  ③).

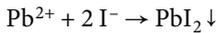
#### ⑦ Bleiiodid

---

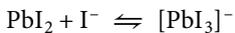
Ph. Eur. (Identitätsreaktion Blei)

---

Eine Kaliumiodid-Lösung fällt aus einer Bleinitrat-Probelösung gelbes Bleiiodid,



das in siedendem Wasser löslich ist (0,5 % statt 0,08 % bei Zimmertemperatur) und beim Abkühlen in goldglänzenden Blättchen (Mikroskop!) auskristallisiert. Die Lösung in heißem Wasser ist farblos. Konz. Kaliumiodid-Lösung löst den Niederschlag zu schwach gelbem Tri- oder Tetraiodidoplumbat(II):



Beim Verdünnen fällt wieder Bleiiodid aus. Hohe Konzentrationen von Acetationen verhindern die Bildungen von Bleiiodid ( $\blacktriangleright \text{Pb}^{2+}$  ⑤).

#### ⑧ Bleisulfid

---

Ph. Eur.

---

Leitet man Schwefelwasserstoff in eine essigsäure oder schwach salzsaure Probelösung oder fügt eine Natriumsulfid-Lösung hinzu, fällt schwarzes Bleisulfid aus, das in verd. Salzsäure und Ammoniumsulfid-Lösung schwerlöslich ist. Konz. Salzsäure und hohe Chloridionenkonzentrationen sind zu vermeiden, da sich Bleichloridokomplexe bilden, die die Fällung von Bleisulfid stören. Bei Verwendung von Thioacetamid als Schwefelwasserstofflieferant muss auf dem Wasserbad erhitzt werden.

### ⑨ Bleidithizonat

Schüttelt man eine schwach basische bis neutrale Probelösung mit einer frisch bereiteten Dithizon-Lösung, färbt sich die organische Phase durch  $\text{Pb}(\text{HDz})_2$  rotviolett (Formel und Erklärung ▶  $\text{Hg}^{2+}$  ⑬).

### ⑩ Thermochromie von Blei(II)-oxid

Erhitzt man gelbes Bleioxid im Glühröhrchen über der Bunsenflamme, färbt es sich rot und schmilzt bei 884 °C. Beim Abkühlen kehrt die gelbe Farbe zurück.

### ⑫ Komplex mit Pyrrolidindithiocarbamat

Bei Zugabe einer frisch bereiteten 1%igen Lösung von Natrium- oder Ammoniumpyrrolidindithiocarbamat zu einer schwach essigsäuren Probelösung bildet sich ein gelber Komplex (Struktur analog ▶  $\text{Cu}^{2+}$  ⑨), der sich mit Isobutylmethylketon ausschütteln lässt.

## Bismut

Bi	Z = 83	$A_r = 208,980$
----	--------	-----------------

Bismut (früher Wismut) ist ein wesentlicher Bestandteil niedrigschmelzender Legierungen. In der Ph. Eur. finden sich die Monographien Basisches Bismutcarbonat, Basisches Bismutgallat sowie Schweres basisches Bismutnitrat und Bismutsalicylat. Schwerlösliche Bismutsalze wirken auf Grund der Reaktion des Bi(III) mit Thiolgruppen (Sulphydrylgruppen, -SH) in Proteinstrukturen adstringierend und sekretionshemmend. Sie werden äußerlich zur Wundbehandlung (Hämorrhoiden) und oral bei Magen- und Darmentzündungen (basisches Bismutnitrat) therapeutisch verwendet. Bismutverbindungen werden auch im Rahmen der Eradikation von *Helicobacter pylori* verwendet, einem bedeutenden Krankheitserreger in der Gastroenterologie. Bevorzugt wird zu diesem Zweck ein Bismut(III)-citrat-hydroxid-Komplex eingesetzt. Eine Resorption von Bi(III) im Magen-Darm-Trakt erfolgt bei Anwendung therapeutischer Dosen kaum, so dass chronische Vergiftungen nicht zu befürchten sind.

**Chemische Eigenschaften:** Elementares Bismut ist mit einem Normalpotenzial von + 0,32 Volt edler als Wasserstoff und löst sich daher nur in oxidierenden Säuren. Die im sauren Bereich klar löslichen  $\text{BiX}_3$ -Salze hydrolysieren beim Verdünnen oder Neutralisieren zu meist schwerlöslichen Bismutyl- oder Bismutoxidsalzen ( $\text{BiOX}$ ). Das im üblichen pH-Bereich überwiegend polynuklear vorliegende „Bismutylion“  $\text{BiO}^+$  ( $6 \text{ BiO}^+ + 2 \text{ H}_2\text{O} \triangleq \text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4^{6+}$ ) liegt in zahlreichen basischen Bi-Salzen vor. Basisches Bismutnitrat ist nicht einheitlich zusammengesetzt und besteht aus einem Gemisch basischer Salze ( $\text{BiONO}_3$ ,  $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3$ ). Durch starke Oxidationsmittel können Bismutverbindungen der Oxidationsstufe +5 erhalten werden.  $\text{Bi}^{3+}$ - und  $\text{BiO}^+$ -Ionen sind farblos. Bismutate(V) sind gelb bis rotbraun.

**Probelösung:**  $\text{BiONO}_3$ -Lösung,  $c = 0,05 \text{ mol/L}$  (□ Tab. 2.4)

**Vorprobe:** Trockenes Erhitzen ① b.

## ① Bismuthydroxid, Bismutoxid

- a Verd. Natronlauge oder Ammoniak fällen aus der Probelösung weißes Bismuthydroxid, das sich im Überschuss des Fällungsmittels nicht löst. Es ist somit nicht amphoter sondern hat ausgesprochen basischen Charakter. Löst man in der Suspension etwas festes Natriumhydroxid und erhitzt, wird unter Wasserabspaltung gelbes Bismutoxid gebildet: In 40%iger heißer Natronlauge löst sich Bismuthydroxid:



- b Erhitzt man das gelbe Bismutoxid trocken in einem Glühröhrchen, wandelt es sich etwas oberhalb 700 °C reversibel in eine rotbraune Modifikation um (Thermochromie). Entsprechend verhalten sich  $\text{Bi}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Bi}(\text{OH})\text{CO}_3$ ,  $\text{BiONO}_3$  und  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ , die sich beim Glühen zu Bismut(III)-oxid zersetzen.

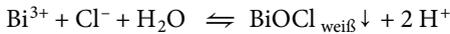
## ② Hydrolyse

---

Ph. Eur. (Identitätsreaktion)

---

Beim Verdünnen der salpetersauren Probelösung bildet sich eine milchig weiße Trübung von Bismutylsalzen. Es ist zweckmäßig, zur Durchführung des Versuchs einige Tropfen der salpetersauren Probelösung zu einer Natriumchlorid- oder Kaliumchlorid-Lösung zu geben und umzuschütteln:



Das Bismutylchlorid (Bismutoxidchlorid) löst sich nicht bei Zugabe von Weinsäure (Unterscheidung von Antimonylverbindungen). In konz. Ammoniumacetat-Lösung sind  $\text{BiOX}$ ,  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  und  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  nicht löslich (Unterscheidung von Bleiverbindungen, sie lösen sich in Salzsäure).

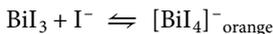
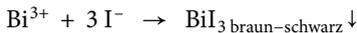
## ③ Bismutiodid, Tetraiodidobismutat(III)

---

Ph. Eur.

---

Aus einer Probelösung fällt eine Kaliumiodid-Lösung ( $c = 0,05 \text{ mol/L}$ ) einen braunschwarzen Niederschlag von Bismutiodid. Im Überschuss einer konz. Kaliumiodid-Lösung löst sich der Niederschlag zu dem orangen Komplex  $[\text{BiI}_4]^-$ ; diese Reaktion kann zur Unterscheidung von Quecksilber ( $\blacktriangleright \text{Hg}^{2+}$  ③) dienen:



Dieser Komplex bildet mit organischen Basen, z. B. 8-Hydroxychinolin (Oxin, ►  $\text{Mg}^{2+}$  ⑥) orange bis hellrote schwerlösliche Verbindungen. Zum Nachweis von Alkaloiden und tertiären Aminen, etwa mittels der Dünnschichtchromatographie, verwendet man das *Dra-gendorff-Reagenz* (*Ph. Eur.*), erhältlich aus basischem Bismut(III)-nitrat, Weinsäure oder Essigsäure und Kaliumiodid. Die durch die Säure protonierten organischen Basen bilden mit Tetraiodidobismutat(III) Ionenpaare in Form schwerlöslicher Niederschläge.

$\text{H}[\text{BiI}_4]$  lässt sich mit Methylisobutylketon, Isoamylalkohol oder Diethylether ausschütteln.

#### ④ Bismut-Thioharnstoff-Komplex

Ph. Eur.

Gibt man zu einer schwach (keinesfalls konz.!) salpetersauren Probelösung eine Spatelspitze Thioharnstoff oder Thioharnstoff-Lösung, bildet sich eine orangegelbe Lösung des Bismutkomplexes  $[\text{Bi}(\text{S}=\text{C}(\text{NH}_2)_2)_3]^{3+}$ . Bei Verwendung von Schwefelsäure und besonders von Salzsäure resultiert eine hellgelbe Lösung. Die durch Antimon hervorgerufene schwächere Gelbfärbung kann durch Zugabe von Natriumfluorid zum Verschwinden gebracht werden, der Bismut(III)-Komplex dagegen wird durch Fluorid nicht entfärbt. Nach Ph. Eur. darf innerhalb von 30 min keine Entfärbung auftreten. Durch Erwärmen und durch Oxidationsmittel (auch Eisen(III)) wird Thioharnstoff zerstört. Nitrit, das beim Lösen von  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  entsteht, wird mit Harnstoff entfernt. Überschüssiger Harnstoff bildet weiße Kristalle von Harnstoffnitrat, die die Reaktion mit Thioharnstoff nicht stören.

#### ⑤ Reduktion zu elementarem Bismut

Die Probelösung wird mit Zinn(II)-Lösung versetzt und mit verd. Natronlauge alkalisch gemacht oder man versetzt eine alkalische Bismuthydroxid-Suspension (►  $\text{Bi}^{3+}$  ①) mit Natriumhydroxidostannat(II)-Lösung (►  $\text{Sn}^{2+}$  ② a). Das fein verteilte elementare Bismut ist tiefschwarz:



Auch andere in alkalischem Milieu relativ zum Zinn edlere Kationen wie Quecksilber, Silber, Kupfer, Arsen, Antimon und Blei werden zu Metallen reduziert, die, da fein verteilt, ebenfalls schwarz sind.

Auf der Reduktion von Bi(III) zu elementarem Bismut beruht auch der Nachweis reduzierender Zucker im Harn mit alkalischer tartrathaltiger Bismutsalzlösung (*Nylandersche Lösung*, ►  $\text{Ag}^+$  ⑦ a):



## ⑥ Bismutsulfid

Ph. Eur.

Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine saure Probelösung fällt dunkelbraunes, fast schwarzes Bismutsulfid aus. Bei Verwendung von Thioacetamid als Feststoff oder als Lösung muss im Wasserbad erhitzt werden. Verwendet man eine Natriumsulfid-Lösung bildet sich der Niederschlag sofort. Bismutsulfid löst sich in 20%iger Salpetersäure (= 4 mol/L,  $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O} = 1:2$ ) im siedenden Wasserbad, nicht aber in Ammoniumsulfid- oder -polysulfid-Lösung.

## Kupfer

Cu

Z = 29

$A_r = 63,546$

Wegen der guten Leitfähigkeit wird elementares Kupfer in großen Mengen in der Elektrotechnik gebraucht. Kupfer ist weiterhin Legierungsbestandteil u. a. von Messing (+ Zn) und Bronze (+ Sn). Kupferverbindungen werden als Schädlingsbekämpfungsmittel verwendet.

Kupfer ist ein wichtiges Spurenelement für Pflanze und Tier. Es existieren zahlreiche kupferabhängige Proteine, die am Elektronentransport beteiligt sind. Nahezu alle kupferhaltigen Enzyme sind Oxidasen, die Elektronen auf Sauerstoff übertragen. Die zytoplasmatische Superoxiddismutase (Cu-/Zn-enthaltend) katalysiert die Umwandlung von Superoxidradikalanionen zu Sauerstoff und Wasserstoffperoxid. Kupferionen setzen auch die Beweglichkeit und Lebensdauer von Spermien herab. Kupfer ist daher ein wesentlicher Bestandteil von Intrauterinpeessaren (Kupferspirale). Für Mikroorganismen sind Kupferionen schon in geringer Konzentration giftig. Gegen den Falschen Mehltau der Rebe setzte man bereits 1885 als erstes Fungizid eine Calciumhydroxid-Lösung in Kupfersulfat-Lösung ein („Bordeauxbrühe“). In größeren Konzentrationen wirken Kupferionen adstringierend und emetisch. Die orale Aufnahme von 0,25–0,5 g Kupfersulfat induziert Erbrechen. Daher sind Vergiftungen selten. Bei der Kupferspeicherkrankheit (Morbus Wilson) kommt es zur Leberschädigung durch eine Akkumulation von Cu in der Leber. Offizinell (Ph. Eur.) sind wasserfreies Kupfer(II)-sulfat sowie Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat.

**Chemische Eigenschaften:** Kupfer hat ein Normalpotenzial von +0,35 Volt (▣ Tab. 11.4 Spannungsreihe) und löst sich nur in oxidierenden Säuren. In Lösungen liegt meist das Kupfer(II)-Ion ( $[\text{Ar}]d^9$ ) vor, das blaue bis grüne, in konz. Salzsäure auch gelbe Komplexe bildet. Durch Reduktion erhält man farblose Kupfer(I)-Ionen in Form von schwerlöslichen Salzen oder löslichen Komplexverbindungen. Sowohl  $\text{Cu}^+$  als auch  $\text{Cu}^{2+}$  neigen ausgeprägt zur Komplexbildung, wobei aber nur die Komplexe des  $\text{Cu}^{2+}$  farbig sind!

**Probelösung:**  $\text{CuSO}_4$ -Lösung,  $c = 0,05 \text{ mol/L}$  (▣ Tab.2.4).

**Vorprobe:** Flammenfärbung ①.

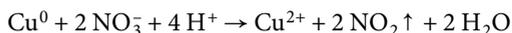
### ① Flammenfärbung (Beilsteinprobe)

Bringt man etwas Kupferchlorid oder eine andere in der Hitze flüchtige Kupferverbindung vermischt mit  $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  in eine nichtleuchtende Bunsenflamme, wird diese

intensiv grün gefärbt. Unter dem Namen *Beilsteinprobe* ist die Flammenfärbung als Nachweis von Halogenen in organischen Substanzen bekannt: Man hält einen ausgeglühten Kupferdraht mit der fraglichen Substanz in die Flamme (**Abzug!**, insbesondere, wenn mit Anwesenheit von flüchtigen, toxischen Elementen wie As, Hg, Sb gerechnet werden muss. Auch die Bildung von Dioxinen ist möglich).

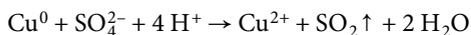
### ② Lösen von metallischem Kupfer

Konz. Salpetersäure löst Kupfer unter Entwicklung von braunem Stickstoff(IV)-oxid (**Abzug!**) (►  $\text{Ag}^+$  ①, ►  $\text{Hg}^{2+}$  ① und ►  $\text{Sn}^{2+}$  ①):



In halbkonz. Salpetersäure löst sich Kupfer unter Bildung von farblosem Stickstoff(II)-oxid, das mit Luftsauerstoff zu braunem Stickstoff(IV)-oxid reagiert (Gleichung ►  $\text{Ag}^+$  ①).

Mit heißer konz. Schwefelsäure entwickelt sich Schwefeldioxid (**Abzug!**):

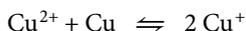


### ③ Reduktion von Kupfer(II)

a Bringt man einen Eisennagel (oder eine Zink-Perle) in eine schwach saure Probelösung, überzieht er sich mit Kupfer (■ Tab. 11.4 Spannungsreihe):

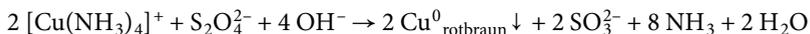


b Schüttelt und erhitzt man eine salzsaure Probelösung mit Kupfer-Pulver, entfärbt sich die Lösung (Synproportionierung ► Kap. 10):



Lösungen von Kupfer(I)-Komplexen werden je nach Liganden (► Kap. 10) unterschiedlich leicht durch Luftsauerstoff oxidiert.

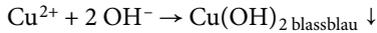
c In einer stark ammoniakalischen Probelösung (►  $\text{Cu}^{2+}$  ④) löst man eine Spatelspitze Natriumdithionit: Die Lösung entfärbt sich langsam (ca. 5 min), es fällt rotbraunes Kupfer aus. Erwärmt man im Wasserbad (max. 50 °C), wird die Reduktion beschleunigt, der Niederschlag ist dann von Kupfersulfiden (Nebenprodukt) eher schwarz gefärbt:



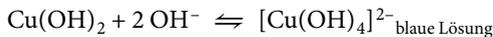
Die Reaktion kann zur Trennung des Cu(II) von Cd(II) herangezogen werden und stellt eine Alternative zur Trennung mittels der Cyanidokomplexe dar. Der Cadmiumamminkomplex bleibt bei Dithioniteinwirkung unverändert; die Hydroxide oder Amminkomplexe edlerer Metalle (■ Tab. 11.4 und ■ Tab. 11.5 Spannungsreihe) werden reduziert (fein verteilte Metalle sind meist schwarz).

**④ Reaktion mit Ammoniak**

Gibt man zur Probelösung wässriges Ammoniak, fällt zunächst blassblaues Kupferhydroxid aus, das sich im Überschuss zu dem kornblumenblauen Tetramminkupferkomplex löst (►Ni<sup>2+</sup> ②):

**⑤ Reaktion mit Natronlauge**

Bei Zugabe von verd. oder konz. Natronlauge zur Probelösung fällt hellblaues Kupfer (II)-hydroxid aus, das sich in einem Überschuss des Fällungsmittels etwas zu blauem Tetrahydroxidocuprat(II) löst:



Das Kupferhydroxid wandelt sich beim Aufkochen der Suspension, langsam auch bei Zimmertemperatur, in schwarzes Kupfer(II)-oxid um:



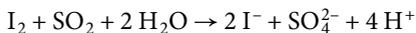
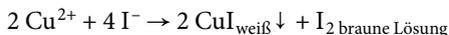
In Natronlauge,  $c = 0,5 \text{ mol/L}$ , löst sich Kupferhydroxid kaum, sehr gut dagegen bei Zusatz von Tartrat als *Fehling'sche Lösung* (►C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub><sup>2-</sup> ⑥).

**⑥ Kristallwasser**

Erhitzt man einige Kristalle CuSO<sub>4</sub> · 5 H<sub>2</sub>O in einem Glühröhrchen über dem Bunsenbrenner, entweicht das Kristallwasser. Die ursprünglich hellblauen Kristalle werden undurchsichtig schmutzweiß. Durch Wasseraufnahme – auch aus wasserhaltigen organischen Lösungsmitteln – bildet sich die blaue Farbe zurück.

**⑦ Kupfer(I)-iodid, Kupfer(I)-thiocyanat**

Bei der Zugabe einer Kaliumiodid-Lösung zur Probelösung fällt weißes bis hellgraues Kupfer(I)-iodid fein verteilt aus; die Suspension ist durch gleichzeitig gebildetes Iod braun gefärbt. Auf dieser Redoxreaktion beruht die iodometrische Kupferbestimmung. Mit Cl<sup>-</sup> und Br<sup>-</sup> liefert Cu<sup>2+</sup> dagegen lösliche Komplexe. Die weiße Eigenfarbe des Kupfer(I)-iodids wird nach Reduktion des Iods mit schwefliger Säure (oder Natriumhydrogensulfit oder Natriumsulfit und verd. Schwefelsäure) sichtbar (►SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> ② b):



Analog verläuft die Reaktion mit einer Kalium- oder Ammoniumthiocyanat-Lösung, allerdings ist das intermediär gebildete schwarze Kupfer(II)-thiocyanat etwas beständiger als das entsprechende Kupfer(II)-iodid (►SCN<sup>-</sup> ③).



stoffwechsel ein (Zn- und Cu-Antagonismus). Zink, das mit Lebensmitteln in Kontakt kommt, muss frei von Cadmium sein. Akute Vergiftungen gehen mit Krämpfen, Leibschmerzen, Leber- und Nierenschäden sowie Erbrechen einher. Chronische Vergiftungen beginnen mit Gelbfärbung der Zahnhäule, es folgen Schmerzen in der Wirbelsäule, Knochenveränderungen und Nierenschäden. Cadmiumchlorid kann in Form atembare Stäube/Aerosole im Tierversuch Krebs erzeugen.

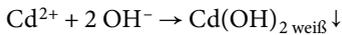
**Chemische Eigenschaften:** Cadmium löst sich in Säuren unter Wasserstoffentwicklung zu farblosen Cadmium(II)-Ionen. Es bildet leicht Komplexe, das Cadmiumhydroxid ist im Unterschied zu den sonst ähnlichen Reaktionen des Zinks nicht amphoter.

**Probelösung:**  $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -Lösung,  $c = 0,05 \text{ mol/L}$  (■ Tab. 2.4).

**Vorprobe:** Glühröhrchenprobe ④

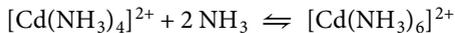
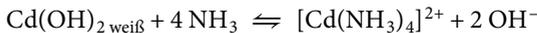
#### ① Reaktion mit Natronlauge

Verd. Natronlauge fällt aus der Probelösung weißes Cadmiumhydroxid, das sich im Überschuss des Fällungsmittels nicht löst:



#### ② Reaktion mit Ammoniak

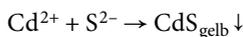
Verd. Ammoniak fällt aus der Probelösung zunächst Cadmiumhydroxid, das sich im Überschuss von Ammoniak zu farblosen Komplexen löst:



#### ③ Cadmiumsulfid

- a Aus einer schwach salzsauren Probelösung (max.  $0,5 \text{ mol/L}$ ) fällt beim Einleiten von Schwefelwasserstoff oder bei Zugabe von Thioacetamid und Erwärmen auf dem Wasserbad (10–20 min) intensiv gelbes Cadmiumsulfid aus. Konz. Salzsäure und hohe Chloridionenkonzentrationen sind zu vermeiden, da sich Cadmiumchloridkomplexe bilden, die die Fällung des Cadmiumsulfids durch Verringerung der freien  $\text{Cd}^{2+}$ -Ionen beeinträchtigen. Die Fällung kann durch vorsichtiges Zutropfen von farblosem (!) Ammoniumsulfid oder einer Lösung von Thioacetamid in verd. Ammoniak vervollständigt werden, falls die Lösung zu sauer war. Nach jedem Zutropfen ist kräftig umzuschütteln und der pH-Wert zu prüfen, der zwischen pH 1–2 bleiben soll. Die Einhaltung dieser Arbeitsvorschrift ist bei der Durchführung des Trennungsgangs wichtig.

- b Aus einer ammoniakalischen Probelösung fällt mit Schwefelwasserstoff oder Thioacetamid sofort Cadmiumsulfid aus:



Aus ammoniakalischer Lösung gefälltes Cadmiumsulfid ist hellgelb; das aus saurer Lösung langsamer ausfallende ist dunkler, da die Partikel größer sind. Cadmiumsulfid ist in halbkonz. Säuren unter Schwefelwasserstoffentwicklung löslich, es löst sich nicht in Ammoniumsulfid und Ammoniumpolysulfid.

- c Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Kupferionen (im Trennungsgang) überdeckt schwarzes Kupfersulfid das gelbe Cadmiumsulfid. Kupferionen wurden früher als sehr stabiler Tetracyanidocuprat(I)-Komplex maskiert. Der unter denselben Bedingungen gebildete weniger stabile Cadmiumcyanidokomplex dissoziiert ausreichend, um Cadmiumsulfid zu bilden. In Kupfer-Cadmium-Gemischen können Kupferionen mit Dithionit reduziert und abgeschieden werden: ►  $\text{Cu}^{2+}$  ③ c.

#### ④ Cadmiumsulfid im Glühröhrchen

**Nur unter dem Abzug durchzuführen!**

Die streichholzgroße Menge einer Cadmiumverbindung oder auch der Ursubstanz wird im Glühröhrchen mit der 5- bis 10-fachen Menge Natriumoxalat vermischt und geglüht. Dabei reduziert Oxalat Cadmium(II) und es scheidet sich ein Metallspiegel von  $\text{Cd}^0$  im kühleren, oberen Teil des Reagenzglases ab. Gibt man anschließend eine Spatelspitze Schwefel hinzu und erhitzt erneut, reagiert das metallische Cadmium in einer Elementarreaktion zu Cadmiumsulfid, das in der Hitze rot, bei Zimmertemperatur gelb ist (Thermochromie, reversibel). Das Cadmiumsulfid lässt sich durch Erhitzen mit der Bunsenflamme im Gegensatz zu geschmolzenem Schwefel nicht verflüchtigen. Arsen führt ebenfalls zu einem gelben Beschlag (Arsensulfid), der sich in der Hitze reversibel über rot bis nach schwarz verfärbt und sich im Unterschied zu Cadmiumsulfid im Glühröhrchen (trockenes Reagenzglas) hochtreiben lässt. Antimon, Quecksilber und Zinn geben keine ähnlichen Beschläge im Glühröhrchen. Das Glühröhrchen wird bei der Umsetzung irreversibel verschmutzt und wird entsorgt (anorganischer Feststoffabfall).

