

INHALTSÜBERSICHT

Chemische Nachweisreaktionen, Allgemeines	2
Fällungsreaktionen	2
Farbreaktionen	2
Freisetzung von Gasen	2
spezielle Reaktionen	3
Gruppenreaktionen - spezifische Reaktionen	3
Bemerkungen zur Ausführung der Nachweisreaktionen	4
Analyse der wichtigsten Anionen	5
Sodaauszug	5
Reaktionen des Carbonations	7
Reaktionen des Sulfations	8
Reaktionen des Chloridions	9
Reaktionen des Phosphations	10
Reaktionen des Nitrations	12
Reaktionen des Acetations	14
Analyse weiterer wichtiger Anionen	
Reaktionen des Bromidions	15
Reaktionen des Iodidions	17
Reaktionen des Rhodanidions (Thiocyanations)	18
Reaktionen des Sulfidions	19
Reaktionen des Sulfitions	21
Reaktionen des Thiosulfations	23
Reaktionen des Nitritions	25
Reaktionen des Chlorations	27
Reaktionen des Perchlorations	27
Reaktionen des Formiations	28
Reaktionen des Oxalations	29
Reaktionen des Tartrations	30
Reaktionen des Borations	31
Reaktionen des Silikations	32
Reaktionen des Peroxidions	34

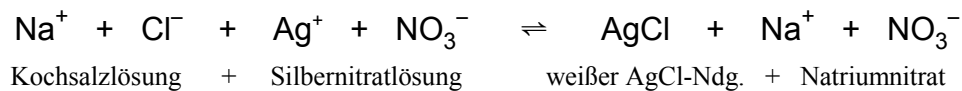
CHEMISCHE NACHWEISREAKTIONEN

Um zu ergründen, welche Anionen oder Kationen in einer Probenlösung vorhanden sind, wird versucht, diese zu irgendwelchen Reaktionen zu veranlassen, durch die sie sich verraten. Meistens geschieht dies durch Zugabe von Reagenzien.

Die wichtigsten Möglichkeiten sind:

a) Fällungsreaktionen:

Dabei wird durch den Zusatz entsprechender Reagenzien die Bildung von Niederschlägen bewirkt. Beim Zusammentreffen von bestimmten Metallkationen und bestimmten Anionen vereinigen sich die beiden Ionenarten so fest, dass sie praktisch unlöslich werden und als Niederschlag ausfallen. z.B.:



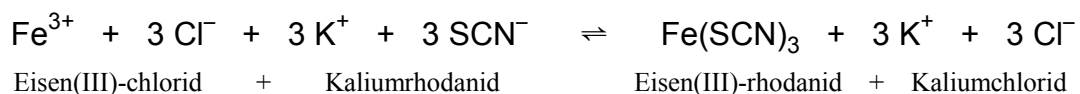
Beobachtet wird bei solchen Fällungsreaktionen vor allem die Farbe des Niederschlags, seine Form (fein, flockig usw.) und ob er sich durch Zugabe von weiteren Reagenzien, besonders von Säuren oder Basen, wieder auflösen lässt.

Wichtig ist auch, ob die Fällung nur aus neutraler Lösung oder auch aus einer sauren Lösung erfolgt. (Löst sich ein aus einer neutralen Lösung ausgefällter Niederschlag in Säure auf, so lässt er sich aus einer sauren Lösung natürlich nicht ausfällen!)

b) Farbreaktionen:

Durch Zugabe von bestimmten Reagenzlösungen bilden sich aus den nachzuweisenden Stoffen in der Probe lösliche, aber gefärbte Verbindungen. Die Lösung färbt sich daher, es bildet sich aber kein Niederschlag \Rightarrow die Lösung bleibt klar und durchsichtig!

z.B.:

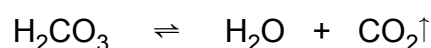
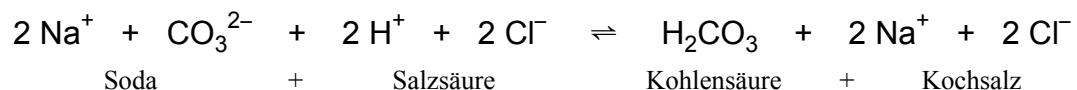


c) Freisetzung von Gasen:

Durch Zusatz bestimmter Reagenzien, z.B. einer starken Säure, wird ein Stoff in der Probe zersetzt, wobei sich ein Gas bildet.

Beobachtet wird, ob die Zersetzung schnell unter Aufbrausen oder langsam bzw. erst beim Erwärmen erfolgt, welche Farbe und welchen Geruch das entstehende Gas hat usw.

z.B.:



d) Spezielle Reaktionen:

Für viele Anionen und Kationen gibt es eine Anzahl von Nachweisreaktionen, die zu keiner der obigen Möglichkeiten passen, und die manchmal nur bei einem einzigen Ion oder einer kleinen Gruppe von Ionen zu einer Aussage führen.

Z.B.: Flammenfärbung, Boraxperlen, Ringreaktion, Leuchtprobe usw.

Gruppenreaktionen – spezifische Reaktionen

Sehr oft kommt es vor, dass ein Reagenz mit mehreren verschiedenen Ionen die in einer Probe sein könnten, die gleiche Reaktion zeigt.

Z.B. erzeugt Bariumchlorid einen weißen Niederschlag mit Sulfat-, Sulfid-, Carbonat-, ortho-Phosphat- und noch einigen anderen Ionen. Erhält man mit Bariumchlorid also einen weißen Niederschlag, so muss mindestens eines dieser Anionen vorhanden sein, ohne dass man sagen kann, welches. Der Fällungsversuch mit Ba-Chlorid ist eine typische **Gruppenreaktion!**

Wichtig ist hier aber der **Umkehrschluss**: Fällt bei Zugabe von Bariumchlorid zur neutralen Probenlösung **kein weißer Niederschlag** aus, dann kann auch **kein Anion aus der ganzen Gruppe** vorhanden sein!

Unter einer **spezifischen Reaktion** versteht man eine Reaktion, die bei den jeweils angegebenen Arbeitsbedingungen nur mit einem einzigen Ion positiv verläuft, wodurch dieses sicher nachgewiesen ist.

Versetzt man im obigen Beispiel die Probenlösung zuerst mit HCl und erst dann mit der Ba-Chloridlösung, so erzeugt nur mehr das Sulfation einen weißen Niederschlag, alle anderen Ionen nicht mehr. Die Fällung eines weißen Niederschlags mit Ba-Chloridlösung in stark salzsaurer Lösung ist ein spezifischer Nachweis für Sulfationen.

Wie das Beispiel zeigt, lässt sich eine Gruppenreaktion durch Änderung der Reaktionsbedingungen zu einer spezifischen Reaktion abwandeln.

Zwischen den Gruppenreaktionen und den spezifischen Reaktionen gibt es natürlich noch eine große Zahl von Nachweisen, die bei einigen wenigen Ionen positiv ausfallen. Durch geschickte Kombination mehrerer solcher **"halbspezifischer"** Reaktionen lässt sich ein fragliches Ion ebenfalls sicher nachweisen, indem man andere Möglichkeiten ausschließt. (Es ist also nicht unbedingt eine spezifische Reaktion nötig!)

Anmerkung:

Viele der im Folgenden angegebenen Reaktionen werden eigentlich nicht für Nachweise benötigt. Ihre Kenntnis ist aber wichtig, weil sie entweder als Gruppenreaktionen zur Auftrennung bei Ionenmischungen verwendet werden können, oder weil sie bei Nachweisversuchen für andere Ionen eintreten können und so ihre Angabe als Erklärungshilfe dient.

Bemerkungen zur Ausführung der Nachweisreaktionen

Vor Beginn der einzelnen Nachweisreaktionen ist zu überlegen, mit welchen Flüssigkeitsmengen, d.h. in welchem Maßstab die Reaktion ausgeführt werden soll.

Für die meisten Nachweisreaktionen wird man das Arbeiten in Standard-Reagenzgläsern (Durchmesser ca. 16 mm) wählen, wenn genügend Probenlösung vorhanden ist. Probenvolumen für einen Versuch 1–3 mL. Das eventuell nötige Abtrennen von Niederschlägen erfolgt bei dieser Arbeitsweise im Allgemeinen durch Filtration, seltener in Zentrifugen.

Um Probenlösung (und auch Reagenzien und Zeit) zu sparen ist ein Arbeiten in Reagenzgläsern mit 5–8 mm Lumen üblich ("**Halbmikroanalyse**"). Das Probenvolumen für einen Versuch liegt bei dieser Arbeitsweise zwischen einigen Tropfen und 0,5 mL; die zugesetzten Reagenzmen gen liegen im Bereich von einem bis mehreren Tropfen. Die Reagenzlösungen besitzen oft die doppelte Konzentration gegenüber der Ausführung im Makromaßstab. Ein eventuell nötiges Abtrennen von Niederschlägen erfolgt praktisch nur durch Zentrifugieren.

Unangenehm bei der Ausführung im Halbmikromaßstab sind die Probleme die sich ergeben, wenn die Lösung einige Zeit gekocht werden muss. Man benötigt dazu entweder große Geschicklichkeit oder leert in ein kleines Becherglas (2 mL oder 5 mL) um. Vorteilhaft ist die kurze Zeit, die man zum evtl. nötigen Eindampfen der Probenlösung benötigt. Gasentwicklungen sind oft etwas schlechter zu erkennen bzw. nachzuweisen.

Viele Farb- und Fällungsreaktionen lassen sich ausgezeichnet auf einer sog. **Tüpfelplatte** ausführen. Das sind dicke Glas- oder Porzellanplatten mit meist unterschiedlich großen, runden Vertiefungen, in denen Probenlösung und Reagenzlösung tropfenweise zur Reaktion gebracht werden. Ein Erwärmen der Probenmischung ist nur ziemlich schwierig, z.B. im Trockenschrank möglich. Das Abtrennen des Niederschlags kann evtl. durch seitliches Absaugen der Flüssigkeit mittels Filterpapier erfolgen, wenn man die Lösung nicht mehr braucht.

Manche Fällungsreaktionen erfolgen auf einem **Mikroskop-Objektträger** mit kleinen Tropfen an Probenlösung und Reagenz. Die Auswertung erfolgt dann unter dem Mikroskop, wobei es sehr häufig um die genaue Beurteilung der Kristallform des entstandenen Niederschlags geht. Diese Methode erfordert daher größere Erfahrung oder gute Bildvorlagen für den jeweiligen Versuch.

Bevor man mit den eigentlichen Nachweisreaktionen beginnt, beobachte bzw. prüfe man Aussehen und pH-Wert der Probe und mache auch die entsprechenden Notizen.

Viele Anionen und Kationen sind in Lösung nur in bestimmten pH-Bereichen beständig bzw. verraten sich durch ihre Farbe.

Eine Angabe wie "**stark saure Lösung**" oder "**stark ansäuern**" bedeutet bei den Nachweisreaktionen nicht eine pH-Wertangabe von z.B. 1 oder 2, sondern dass der Probenlösung je nach Umständen etwa 10–30% ihres Volumens eine verd. starke Mineralsäure zugesetzt werden.

Bei der Wahl der Säure sollte man aber die Auswirkungen auf spätere Versuche schon vorher bedenken, um nicht irgendwelche Störungen zu provozieren. (Z.B. fällt ein Chloridnachweis nach dem Ansäuern mit Salzsäure meistens positiv aus !!!)

Ähnliches gilt auch für die zum Lösen einer festen Probe notwendige Säure !

Der bewusste oder unbewusste Nachweis des selbst zugesetzten Anions im späteren Verlauf der Analyse bringt meist keine wesentlichen Erkenntnisse.

ANIONENANALYSE

Der **Nachweis der Anionen** kann oft direkt aus der Analysenlösung erfolgen, wenn keine störenden Kationen vorhanden sind. Mit Ausnahme der Alkalimetallionen und des Ammoniumions, muss man aber bei den meisten Kationen damit rechnen, dass sie mit evtl. zugesetzten Reagenzien irgendwelche Reaktionen zeigen, die mit den nachzuweisenden Anionen nichts zu tun haben, aber deren Nachweise stören. Viele Metallkationen bilden auch mit den in der Probe vorhandenen Anionen schwer lösliche Salze und verhindern so deren Nachweis.

Werden auch andere Kationen als Alkalimetallionen in der Probe vermutet, ist es daher meist sicherer, einen sogenannten **Sodauszug (SA)** herzustellen. Durch diesen werden alle evtl. störenden Kationen als unlösliche Carbonate bzw. Hydroxide ausgefällt und durch Filtration abgetrennt. In der Lösung bleiben die Anionen als gut lösliche Natriumsalze.

Durchführung:

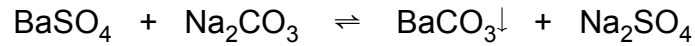
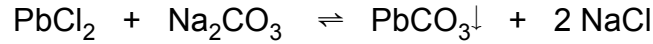
Man kocht ca. 200–500 mg der fein gepulverten Probe mit 5–15 mL ca. 10%iger Sodalösung ungefähr 10 Minuten lang, lässt gut absetzen und dekantiert die oben stehende Lösung durch ein kleines Filter. (Gegen Siedeverzüge kann man einen kleinen Siedestein zusetzen!) Der verbleibende Rückstand wird nochmals einige Minuten mit ca. 3–8 mL Sodalösung gekocht, abkühlen gelassen und dann mit der Lösung auf das selbe Filter gebracht. Nach dem Ablaufen der Lösung wird mit 1–2 mL Wasser nachgewaschen. (Eventuell vorhandenes Carbonat in der Probe muss natürlich direkt in der Urprobe nachgewiesen werden!)

Anmerkungen:

- a) Durch das Kochen mit dem großen Sodaüberschuss gehen die in der Probe enthaltenen Anionen als Na-Salze in Lösung und können dann wie üblich im Filtrat nachgewiesen werden. (Vorsicht wenn später angesäuert werden muss; erreichten pH-Wert kontrollieren!)
- b) Gleichzeitig werden fast alle Kationen mit Ausnahme der Alkalimetalle als Hydroxide oder als Carbonate ausgefällt. Durch Auflösen des Niederschlags in wenig verd. Säure erhält man eine Kationenlösung ohne störende Anionen für den Trennungsgang der Kationen.
- c) Ammoniumsalze werden zersetzt und das NH_3 -Gas ausgetrieben. Ammoniumionen müssen daher wie auch Carbonat direkt aus der Urprobe nachgewiesen werden! Tritt Ammoniakgeruch auf, so kocht man etwas länger, um NH_3 vollständig zu vertreiben. NH_3 hält sonst einige Schwermetalle als Komplex in Lösung, was zu Schwierigkeiten führen kann.
- d) Arsen und teilweise auch Antimon gehen als Na-Salze gelöst in den SA; man prüft dies durch Einleiten von Schwefelwasserstoff oder Zugabe von Sulfidlösung.
- e) Vorhandenes Kupfer wird teilweise als Cu-Na-Carbonat-Doppelsalz gelöst und färbt den Sodauszug blau.

f) Viele in Säuren unlösliche Verbindungen werden durch den SA in die säurelöslichen Carbonate umgewandelt und so löslich gemacht, ohne dass ein eigener Aufschluss nötig ist. Ein Aufschluss ist immer wesentlich arbeits- und materialaufwendiger als ein doch relativ schnell durchgeführter Sodauszug.

z.B. Silber- und Bleihalogenide, Blei- und Erdalkalisulfate usw.



g) Manche unlösliche Substanzen werden durch Kochen mit Sodalösung aber nicht angegriffen (z.B. Schwermetallsulfide, manche Silikate, manche Oxide). Wenn auch nach eventuell wesentlich verlängerter Behandlung mit kochender Sodalösung noch ein in verd. Salpetersäure unlöslicher Rückstand überbleibt, so ist meist eine der sehr aufwendigen chem. Aufschlussprozeduren notwendig (manchmal auch mehrere verschiedene, wenn die Zusammensetzung der Probe völlig unbekannt ist).

Eigenschaften und Reaktionen des Carbonations

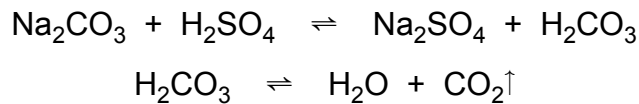
Die dazugehörige Säure, die Kohlensäure (H_2CO_3), ist eine sehr schwache, zweibasige Säure und existiert in Wasser nur in sehr geringer Konzentration. Bei höherer Konzentration zerfällt sie in ihr Anhydrid und Wasser:



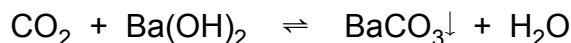
Dieses Gleichgewicht liegt sehr weit auf der rechten Seite, so dass auch in mit Kohlendioxid gesättigtem Wasser nur sehr geringe Mengen an freier Kohlensäure vorhanden sind. Zusätzlich sind diese nur zu einem sehr geringen Teil dissoziiert.

Das Anhydrid der Kohlensäure, das Kohlendioxid, ist ein farbloses, praktisch geruchloses schweres Gas. Es ist ungiftig, unterhält aber durch seine sauerstoffverdrängende Wirkung nicht die Atmung.

Alle stärkeren Säuren zersetzen Carbonate unter Aufbrausen und Entwicklung von CO_2 :



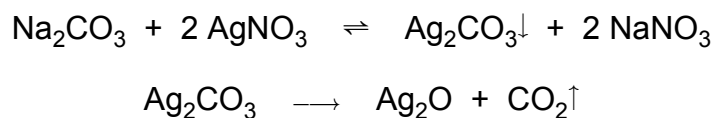
Das entstehende CO_2 weist man durch Einleiten in eine Lösung von Ba-Hydroxid in Wasser (Barytwasser) nach, wobei sich ein feiner, weißer Niederschlag von Ba-Carbonat bildet:



Sind Sulfid- oder Thiosulfation anwesend, so entwickeln diese beim Ansäuern stechend riechendes SO_2 -Gas, welches mit Barytwasser ebenfalls einen weißen Niederschlag bildet. Diese Gasentwicklung kann man verhindern, indem man mit verd. Schwefelsäure ansäuert, welche mit CrO_3 (oder $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) gesättigt ist. (Das entwickelte SO_2 wird dadurch oxidiert und bildet mit Wasser Schwefelsäure.)

Silbernitrat fällt einen weißen Niederschlag von Ag_2CO_3 , welcher sich in verdünnten Säuren, in Ammoniak und in Ammoncarbonat auflöst.

Beim Kochen färbt sich der Niederschlag braun wegen der Zersetzung zu Silberoxid:



Außer den Alkalimetallen und dem Ammoniumion bilden praktisch alle löslichen Metallsalze mit Carbonaten Niederschläge, welche je nach Metall aus Metallcarbonat, basischem Metallcarbonat oder Metallhydroxid bestehen.

Eigenschaften und Reaktionen des Sulfations

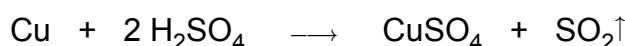
Die dazugehörige Säure, die Schwefelsäure (H_2SO_4), ist eine sehr starke Säure und bildet in reiner, konzentrierter Form eine farblose, ölige, stark wasseranziehende Flüssigkeit.

Die sogenannte "konzentrierte Schwefelsäure" des Handels ist meist eine 98,33%ige Schwefelsäure (Azeotrop mit Wasser) mit einer Dichte von 1,84 g/mL (66 °Bé), einem Schmelzpunkt von ca. 10,3 °C und einem Siedepunkt von 338 °C.

Eine der wichtigsten Eigenschaften der konz. Schwefelsäure ist ihre hohe Affinität zu Wasser und die dadurch bedingte wasserentziehende Wirkung, welche im Labor zum Trocknen von Gasen und bei chemischen Reaktionen zur Verlagerung von Gleichgewichten benützt wird.

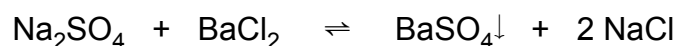
Bei Aufnahme von Wasser bilden sich in einer stark exothermen Reaktion die verschiedenen Hydrate der Schwefelsäure ($\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$). Besonders die Aufnahme der ersten Wasseranteile bewirkt eine sehr starke Wärmeentwicklung (Temperaturen > 170 °C !). Ein Verdünnen von konz. Schwefelsäure darf daher immer nur durch Zusatz der Säure zu kaltem Wasser erfolgen, nie umgekehrt, weil es sonst durch eine örtliche Dampfbildung zum Herausspritzen der heißen Säure kommen kann!

Konzentriertere Schwefelsäure besitzt auch deutlich oxidierende Eigenschaften und löst daher auch edlere Metalle wie z.B. Kupfer, wobei sich als Reduktionsprodukt SO_2 bildet:

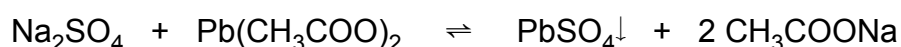


Bei stärkerer Verdünnung verschwindet diese oxidierende Eigenschaft fast vollständig.

Bariumchlorid fällt auch aus sehr stark Mineralsäurer Lösung einen sehr feinen, weißen Niederschlag von Ba-Sulfat, welcher in Mineralsäuren unlöslich ist:

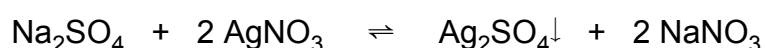


Bleiacetat fällt auch aus Mineralsäurer Lösung einen feinen, weißen Niederschlag von Pb-Sulfat. Der Niederschlag ist unlöslich in verdünnten Mineralsäuren, aber löslich in konz. Schwefelsäure, Ammoniacatlösung, Ammontartratlösung und Natronlauge:



(Achtung! Diese Lösereaktionen sind typisch für alle hellgefärbten Bleiniederschläge und haben mit dem Sulfation wenig zu tun. Sie können aber bei Gelegenheit für irgendwelche Trennversuche eingesetzt werden!)

Silbernitrat fällt nur aus konzentrierteren, neutralen Sulfatlösungen einen weißen kristallinen Niederschlag von Ag-Sulfat, löslich beim Verdünnen mit Wasser und in verdünntem Ammoniak:



Eigenschaften und Reaktionen des Chloridions

Die dazugehörige Säure ist die Salzsäure (Chlorwasserstoffsäure, HCl).

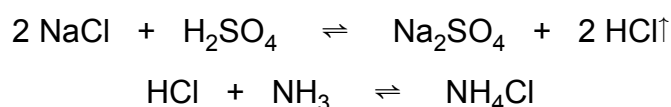
Der Chlorwasserstoff ist ein stechend riechendes Gas, sehr gut löslich in Wasser (1 Liter löst ca. 450 L HCl-Gas), mit einem Siedepunkt von $-85\text{ }^{\circ}\text{C}$ und einem Schmelzpunkt von $-115\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Die "konzentrierte Salzsäure" des Handels enthält ca. 37% HCl in Wasser gelöst.

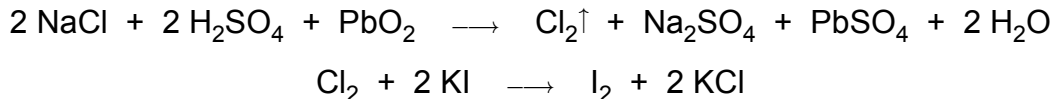
Mit Ausnahme von AgCl , AuCl , CuCl , Hg_2Cl_2 , PbCl_2 und TlCl sind alle Chloride leicht in Wasser löslich (also kaum ausfällbar!).

Konzentrierte Schwefelsäure treibt aus Chloriden HCl-Gas aus (evtl. etwas erwärmen), das man an seinem stechenden Geruch erkennen kann.

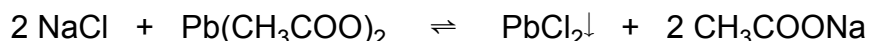
Das HCl-Gas bildet (wie viele andere saure Gase auch) weiße Nebel um einen mit konz. Ammoniak befeuchteten Glasstab (Bildung von festem Ammonchlorid):



Bei Anwesenheit oder Zugabe von **starken Oxidationsmitteln** wie Bleidioxid, Mangandioxid, Kaliumpermanganat usw. und einer **starken Säure**, wird das Chloridion zu elementarem Chlor oxidiert, das als gelbgrünes, erstickend riechendes Gas entweicht (eventuell etwas erwärmen). Das Chlorgas färbt (wie auch andere oxidierende Gase!) feuchtes Kaliumiodid-Stärke-Papier sofort blau:

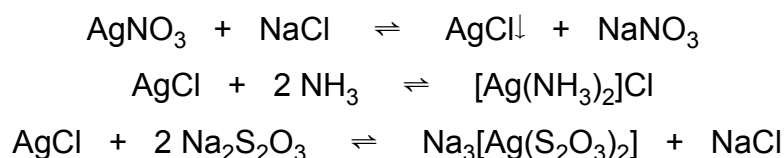


Bleiacetat fällt aus nicht zu sauren Lösungen einen weißen Niederschlag von PbCl_2 . Dieser Niederschlag ist in der Hitze deutlich besser löslich als kalt. Kleine Niederschlagsmengen können daher durch Erhitzen in Lösung gebracht werden. Beim Erkalten kristallisiert das Bleichlorid aus dieser Lösung in Form von langen, weißen Nadeln wieder aus:



Silbernitrat fällt auch aus stark mit Salpetersäure angesäuerter Lösung einen weißen, käsigen Niederschlag von Silberchlorid.

Der Niederschlag ist unlöslich in konz. Salpetersäure, löst sich aber unter Komplexbildung in verd. Ammoniaklösung, in Ammoncarbonatlösung und in Thiosulfatlösung:



Alle diese gelösten Komplexe werden durch ansäuern zerstört, wodurch der AgCl -Niederschlag wieder ausfällt.

Eigenschaften und Reaktionen des Phosphations

Die dazugehörige Orthophosphorsäure (H_3PO_4) ist eine dreibasige, mittelstarke Säure und bildet primäre, sekundäre und tertiäre Salze.

Reine Phosphorsäure bildet farblose, geruchlose, harte Kristalle mit einem Smp. von $42,3^\circ\text{C}$, welche bereits mit kleinen Wassermengen in eine schwere, viskose Flüssigkeit übergehen.

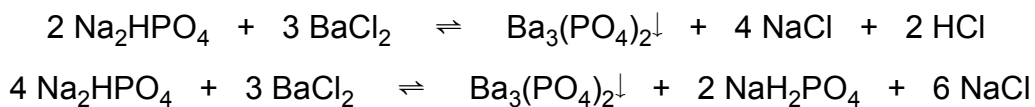
Die "konzentrierte Phosphorsäure" des Handels ist meist 85%ig und bildet eine viskose farblose Flüssigkeit mit einem Smp. von $21,1^\circ\text{C}$ und einer Dichte von $1,687\text{ g/mL}$.

Im Gegensatz zur Salpetersäure besitzt die Phosphorsäure auch in konzentrierter Form praktisch keine oxidierenden Eigenschaften.

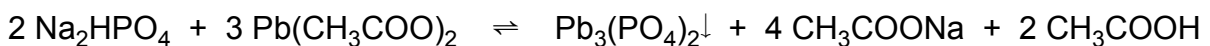
Die **primären Phosphate** sind ausnahmslos in Wasser löslich (Frage des pH-Wertes!). Von den **sekundären** und den **tertiären Phosphaten** sind nur die Alkali- und Ammoniumsalze löslich. Die meisten Metallphosphate sind aber in verd. Mineralsäuren löslich.

Ausnahmen bilden nur Bi-, Sn- und Ti-Phosphat, die sich nur in konz. Säuren lösen, und Zirkon- bzw. Thoriumphosphat, die auch in konz. Salzsäure nicht löslich sind.

Bariumchlorid fällt aus neutraler Lösung einen weißen Niederschlag von Bariumphosphat, löslich in Essigsäure und verd. Mineralsäuren:



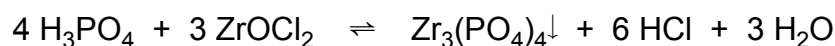
Bleiacetat fällt aus neutralen und schwach sauren Lösungen einen weißen Niederschlag von Bleiphosphat, unlöslich in Essigsäure aber löslich in verd. Salpetersäure:



Silbernitrat fällt aus neutraler Lösung einen gelben Niederschlag von Silberphosphat, löslich in verd. Ammoniak unter Komplexbildung, sowie in Essigsäure und verd. Salpetersäure:



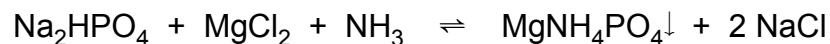
Zirkonylchlorid (ZrOCl_2) fällt auch aus stark saurer Lösung einen weißen, flockigen Niederschlag von Zirkonphosphat ($\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4$). Diese Reaktion ist allerdings weniger als Nachweisreaktion gedacht, sondern dient vor allem, um eventuell bei der Kationenanalyse störende Phosphationen zu entfernen:



Eisen(III)-chlorid fällt aus neutraler bis schwach saurer Lösung flockiges, gelbliches Eisenphosphat, unlöslich in Essigsäure, aber löslich in verd. Mineralsäuren:



Magnesia-Mixtur (das ist eine Mischung aus $\text{MgCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_3$), fällt einen weißen, kristallinen Niederschlag von Magnesium-Ammonium-Phosphat aus, welcher in Ammoniak unlöslich ist, sich aber in verd. Mineralsäuren auflöst:



Ammoniumheptamolybdat ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$), zugesetzt in großem Überschuss, fällt aus sehr stark salpetersaurer Lösung bereits beim Erwärmen auf 40°C einen feinen Niederschlag aus gelben Würfeln (= Ammoniummolybdatophosphat, $(\text{NH}_4)_3[\text{PO}_4(\text{Mo}_3\text{O}_9)_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Der Niederschlag ist löslich in Ammoniak oder in Natronlauge.

Reagenz: 100 g Ammoniumheptamolybdat + 200 g Ammonnitrat + 70 mL konz. Ammoniak werden mit Wasser zu 1 Liter gelöst.

Ausführung: Eine kleine Spatelspitze (ca. 10 mg) Probe werden mit ca. 15 Tropfen konz. HNO_3 erhitzt, bis keine braunen Dämpfe mehr aufsteigen, um alle reduzierenden Substanzen zu entfernen, die den Nachweis stören würden (Abzug!). Nach dem Abkühlen versetzt man mit 15 Tropfen Reagenz. Bei Anwesenheit von größeren Phosphatmengen kommt es innerhalb von einigen Minuten zur Bildung des gelben Niederschlags. (Evtl. geringes Erwärmen und kratzen an der Glaswand innerhalb der Lösung fördert die Niederschlagsbildung.)

Anmerkungen: Das Erwärmen und ein Zusatz von Ammonnitrat beschleunigen die Fällung. Es hat sich gezeigt, dass die für den Nachweis verwendete Reagenzlösung nur begrenzte Zeit brauchbar ist. Bei Verwendung einer zu alten Lösung erhält man auch bei Anwesenheit von Phosphationen den Niederschlag nur sehr stark verzögert oder überhaupt nicht. Es empfiehlt sich daher, bei der Durchführung dieser wichtigsten Phosphatnachweisreaktion einen Parallelversuch mit einer Phosphatlösung durchzuführen!

Wird die Lösung blau, dann waren noch reduzierende Substanzen vorhanden, weil zu wenig mit konz. Salpetersäure gekocht wurde.

Anwesendes Arsenat ergibt einen gleichartigen gelben Niederschlag, wobei man evtl. etwas stärker erwärmen muss. (Arsenat vorher entfernen!)

Anwesendes Silikat ergibt unter den gleichen Bedingungen eine Gelbfärbung, keine Fällung!

Oft verwendet man statt der obigen Reagenzlösung zwei getrennte Lösungen:

Phosphatreagenz A: ammoniakalische Ammonmolybdatlösung

Phosphatreagenz B: salpetersaure Ammonnitratlösung

Zum Phosphatnachweis versetzt man die mit HNO_3 ausgekochte Probe nach dem Abkühlen zuerst mit 6 Tropfen Reagenz B und anschließend mit 3 Tropfen Reagenz A.

Eigenschaften und Reaktionen des Nitrations

Die dazugehörige Säure, die Salpetersäure (HNO₃) ist eine sehr starke einwertige Säure.

Absolut reine, 100%ige Salpetersäure ist eine farblose Flüssigkeit mit einem Smp. von -41 °C, einem Sdp. von 84 °C und einer Dichte von 1,522 g/mL. Mit der Zeit färbt sie sich durch teilweise Zersetzung durch das dabei gebildete NO₂ gelb bis braun.

Normalerweise verwendet man aber die sog. "konzentrierte Salpetersäure" des Handels. Diese ist etwa 67%ig, hat eine Dichte von 1,410 g/mL und bildet mit dem in ihr enthaltenen Wasser ein bei 122 °C siedendes azeotropes Gemisch. (D.h. diese Mischung ändert beim Destillieren trotz der unterschiedlichen Siedepunkte der beiden Komponenten ihre Zusammensetzung nicht!)

Salpetersäure in höheren Konzentrationen besitzt stark oxidierende Eigenschaften, und löst daher auch die meisten der sogenannten Edelmetalle, die von nichtoxidierenden Säuren nicht angegriffen werden. (Nicht gelöst werden jedoch Gold und Platin!) Je nach Konzentrations- und Temperaturverhältnissen wird sie dabei zu NO oder zu NO₂ reduziert.

Eine weitere wichtige Eigenschaft der Salpetersäure besteht darin, dass alle ihre Metallsalze in Wasser gut löslich sind. Metallnitratniederschläge sind daher nicht zu erhalten!

Verdünnte Schwefelsäure zeigt mit Nitraten keine Reaktion (Unterschied zu Nitrit!).

Konzentrierte Schwefelsäure entwickelt beim Erwärmen Salpetersäuredämpfe, die durch Stickstoffoxide gelb – braun gefärbt sein können.

Kaliumiodid wird durch eine angesäuerte Nitratlösung nicht zu elementarem Iod oxidiert, die Mischung färbt sich daher nicht braun (Unterschied zu Nitrit).

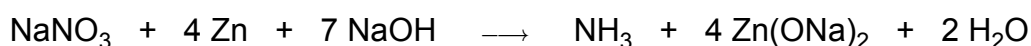
Devarda-Legierung (eine Legierung aus Kupfer, Zink und Aluminium, meist in Pulverform) reduziert Nitrate in alkalischer Lösung zu Ammoniak.

Erwärmt man daher die Probe nach Zusatz von NaOH und einer kleinen Spatelspitze Devarda-Legierung vorsichtig, so lässt sich an der Reagenzglasöffnung Ammoniakgeruch feststellen. (Achtung vor herausspritzender Lösung!!!)

Ein in die Mündung gehaltenes feuchtes pH-Papier zeigt deutlich alkalische Reaktion an. (Nitrite geben die gleiche Reaktion!)

(Achtung, das bei zu heftiger Reaktion der Devarda-Legierung mit der Natronlauge sich bildende Wasserstoffgas bewirkt dass sich ganz feine Nebel der stark alkalischen Flüssigkeit bilden, die sich am pH-Papier niederschlagen und so Ammoniak vortäuschen können.

Bei genauerer Betrachtung erkennt man am pH-Papier aber lauter feine alkalische Tupfen und keine gleichmäßige Farbänderung der ganzen Fläche, wie es bei einer Gaseinwirkung der Fall ist.)



Sulfanilsäure und α -Naphthylamin, gelöst in verd. Essigsäure, geben bei Anwesenheit von Nitrat eine rote Färbung, wenn man dieses zuerst mit Zn- oder Mg-Pulver zu Nitrit reduziert.

Dieser Nachweis ist eigentlich ein sehr empfindlicher Nitrit-Nachweis (siehe dort!) und kann für Nitrat nur dann eingesetzt werden, wenn kein Nitrit in der Probe vorhanden ist.

Ausführung:

Man versetzt die Probe mit einer 1%igen Lösung von Sulfanilsäure in 30%iger Essigsäure und mit einer gesättigten Lösung von α -Naphthylamin in 30%iger Essigsäure.

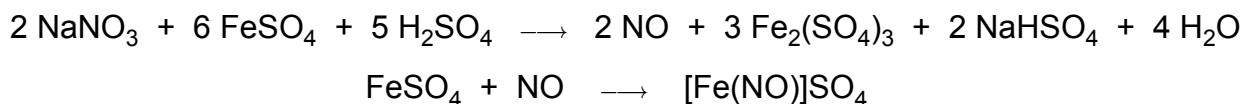
Es darf nun noch keine Rotfärbung auftreten, weil damit das Vorhandensein von Nitrit nachgewiesen wäre. Gibt man nun etwas Zink- oder Magnesiumpulver (oder -späne) zu, so beginnt sich nach einiger Zeit (vom Boden des Reagenzglases aufsteigend) die Lösung rot zu färben, wenn Nitrat in der Probe vorhanden ist, weil das unten liegende Metallpulver die Nitrationen zu Nitriten reduziert. Diese diazotieren die Sulfanilsäure, wodurch eine Kupplung an das α -Naphthylamin unter Bildung eines roten Azofarbstoffs eintritt.

Ringreaktion

Dieser bekannteste aller Nitratnachweise beruht auf der Bildung von braunem, löslichem Nitroisen(II)-sulfat ($[\text{Fe}(\text{NO})]\text{SO}_4$), welches sich aus Eisen(II)-sulfat und Nitrationen bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure bildet.

Bei Anwesenheit von viel überschüssiger konz. Schwefelsäure wird Fe(II)-ion von den Nitrationen zu Fe(III)-ion oxidiert, wobei die Nitrationen ihrerseits zu NO reduziert werden.

Durch die Anlagerung des gebildeten NO an überschüssiges Fe(II)-sulfat entsteht das braunviolett gefärbte $[\text{Fe}(\text{NO})]\text{SO}_4$:



Ausführung:

Um alle zur Reaktion nötigen Komponenten wenigstens an einer Stelle in der erforderlichen Konzentration zusammenzubringen, wird der Versuch als Unterschichtungsreaktion ausgeführt. Das genaue Einhalten der Arbeitsvorschrift sowie eine gewisse Übung sind dabei erforderlich.

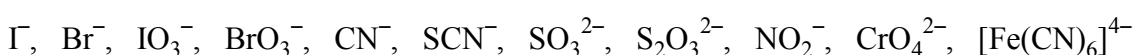
Die Probenlösung wird mit der gleichen Menge an kalt gesättigter FeSO_4 -Lösung vermischt und mit etwas verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Das Gemisch wird dann ganz vorsichtig mit einer ca. 10–15 mm hohen Schwefelsäureschicht unterschichtet, indem man die Säure an der schrägen Reagenzglaswand hinablaufen lässt. Dabei darf es zu keiner nennenswerten Durchmischung der beiden Phasen kommen. (Durch die so ausgelöste Wärmeentwicklung würde sich evtl. die ganze Flüssigkeit durchmischen oder gar herauspritzen!)

Ist Nitrat in der Probe vorhanden, so bildet sich an der Phasengrenzfläche ein brauner Ring.

Anmerkungen:

Färbt sich die Probe bereits beim Ansäuern braun, dann ist wahrscheinlich Nitrit vorhanden.

Die folgenden Ionen stören diese Nachweisreaktion, weil sie entweder unter den Arbeitsbedingungen ebenfalls einen dunklen Ring bilden oder durch oxidative oder reduktive Eigenschaften eine Ringbildung verhindern:



Eigenschaften und Reaktionen des Acetations

Die dazugehörige Essigsäure (CH_3COOH) ist eine schwache, einbasige organische Säure.

Reine, konzentrierte Essigsäure ("Eisessig") ist eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit mit einer Dichte von 1,049 g/mL, einem Smp. von 16,7°C und einem Sdp. von 118°C.

Achtung: Obwohl Essigsäure eine sehr schwache Säure darstellt, wirkt Eisessig auf der Haut sehr stark und schnell ätzend. Konzentriertere Essigsäure und ihre Dämpfe sind auch relativ giftig!

Mit Ausnahme von Silber- und Quecksilber(I)-acetat sind alle anderen Acetate leicht wasserlöslich und daher nicht ausfällbar. (Cu-Acetat nur mäßig gut löslich!)

Verdünnte und konzentrierte Schwefelsäure setzen aus Acetaten Essigsäure frei, welche am Geruch erkannt werden kann (evtl. vorsichtig etwas erwärmen).

Wesentlich empfindlicher und eindeutiger wird dieser Nachweis, wenn man etwas trockene Probe (Lösungen vorher eindampfen!) in einer kleinen Schale mit etwa der doppelten Menge an **Na-Hydrogensulfat** verreibt.

Bei dieser Art der Ausführung besteht nicht die Gefahr, dass man bei Anwesenheit von Chloriden oder Sulfiten den bei der Zersetzung mit konz. Schwefelsäure auftretenden HCl- oder SO_2 -Geruch mit dem Geruch nach Essigsäure verwechselt weil die zweite Dissoziationsstufe der Schwefelsäure nur einer mittelstarken Säure entspricht und daher HCl nicht freisetzt. Weil kein Wasser anwesend ist, riecht man auch bereits kleine Essigsäuremengen ohne zu erwärmen.

Silbernitrat fällt nur aus konzentrierteren Lösungen einen weißen Niederschlag von Silberacetat, löslich beim stärkeren Verdünnen, in verd. Ammoniak oder in verd. Salpetersäure.

Eisen(III)-chlorid gibt mit Acetaten in neutraler Lösung eine braunrote Färbung der Lösung infolge der Bildung von basischen Eisenacetatokomplexen.

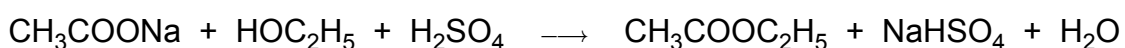
Achtung! Man verwechsle diese Farbreaktion nicht mit der rotbraunen Färbung durch fein verteiltes Fe-Hydroxid, welches durch die pH-Änderung ausgefallen ist.

Ethanol (Alkohol) bildet mit Acetaten beim vorsichtigen Erwärmen mit konz. Schwefelsäure den sogenannten Essigsäureethylester. Dieser ist besonders beim Abkühlen an seinem Lösungsmittelgeruch zu erkennen.

Zur Ausführung dieses Nachweises dampft man einige Milliliter der Probe zur Trockene ein (kleine Porzellanschale oder Tiegel), gibt dann etwa 10 Tropfen Ethanol und ca. 0,5 mL konz. Schwefelsäure zu und erwärmt etwas. Nach 20–30 Sekunden ist der Geruch feststellbar.

Anmerkung: Der auftretende Geruch wird auch oft als "obstartig" beschrieben. Das führt leider oft zu falschen Ergebnissen, weil dann offenbar viele "Analytiker", die den Geruch nicht kennen, durch den natürlich auch immer vorhandenen Alkoholgeruch an den Geruch nach "Obstler" denken. Wenn man unsicher ist, führe man daher immer auch einen Parallelversuch mit einer bekannten Acetatprobe aus.

Statt Ethanol sind auch Propanol oder Butanol verwendbar, wobei sich ebenfalls sehr charakteristische Lösungsmittelgerüche ergeben:



Eigenschaften und Reaktionen des Bromidions

Die dazugehörige Säure ist die Bromwasserstoffsäure (HBr).

Der Bromwasserstoff ist ein farbloses, stechend riechendes Gas, sehr leicht löslich in Wasser, mit einem Siedepunkt von -67°C und einem Schmelzpunkt von -87°C .

Die "konzentrierte Lösung" des Handels enthält ca. 48 % HBr in Wasser gelöst.

Mit Ausnahme von AgBr, AuBr, CuBr, Hg_2Br_2 , HgBr_2 , PbBr_2 und TlBr sind alle Bromide leicht in Wasser löslich.

Konzentrierte Schwefelsäure zersetzt alle Bromide unter Entwicklung von HBr und Br_2 . Das Brom ist an seiner braunen Farbe und am unangenehmen Geruch zu erkennen. (Man verwechsle es aber nicht mit dem praktisch gleich aussehenden und auch gleich riechenden NO_2 -Gas, das bei der Zersetzung von Nitraten oder Nitriten entsteht!)

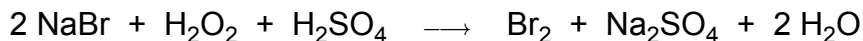
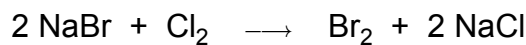
Bei Anwesenheit oder bei **Zugabe von starken Oxidationsmitteln** wird nur elementares Brom entwickelt. Braunstein (MnO_2) + Schwefelsäure oder Bleidioxid (PbO_2) + Essigsäure scheiden bereits in der Kälte Brom aus:



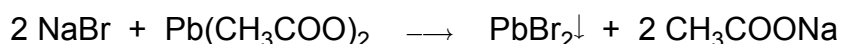
Um auch **sehr kleine Mengen Bromdampf** nachzuweisen, bringt man in den Gasraum ein mit Fluoreszeinlösung getränktes Stück Filterpapier (evtl. erwärmen). Das vorher gelbe Papier färbt sich nach einigen Minuten rot, weil sich der Farbstoff Eosin bildet.

(Die Farbe wird noch viel besser sichtbar, wenn man das Papier nachher an die Mündung einer Flasche mit konz. Ammoniak hält.)

Chlorwasser (eine Lösung von Cl_2 in Wasser) oder auch H_2O_2 setzen aus angesäuerten Bromidlösungen elementares Brom frei, das sich mit organischen Lösungsmitteln wie Chloroform, Ether usw. ausschütteln lässt und dann die organische Phase braun färbt:

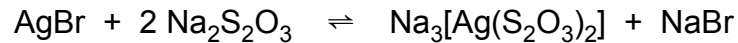
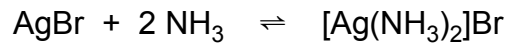
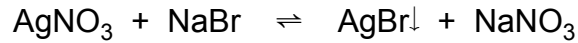


Bleiacetat fällt aus nicht zu sauren Lösungen einen weißen Niederschlag von PbBr_2 . Dieser Niederschlag ist in der Hitze deutlich besser löslich als kalt. Kleine Niederschlagsmengen können daher durch Erhitzen in Lösung gebracht werden. Beim Erkalten kristallisiert das Bleibromid aus dieser Lösung in Form von langen, weißen Nadeln wieder aus:



Silbernitrat fällt auch aus stark mit Salpetersäure angesäuerter Lösung einen gelblichen, käsigen Niederschlag von Silberbromid.

Der Niederschlag ist unlöslich in konz. Salpetersäure und verd. Ammoniak, löst sich aber unter Komplexbildung in konz. Ammoniaklösung und in Thiosulfatlösung. (Achtung: Beim Löseversuch mit konz. Ammoniaklösung muss man vorher die Lösung über dem Niederschlag so weit wie möglich abdekantieren, weil sonst die zugesetzte Ammoniaklösung verdünnt würde und zwar AgCl aber nicht AgBr lösen kann!)



Alle diese gelösten Komplexe werden durch ansäuern zerstört, wodurch der AgBr-Niederschlag wieder ausfällt.

Eigenschaften und Reaktionen des Iodidions

Die dazugehörige Säure ist die Iodwasserstoffsäure (HI).

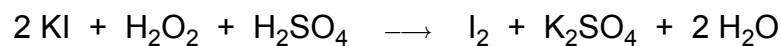
Der Iodwasserstoff ist ein farbloses, stechend riechendes Gas, sehr leicht löslich in Wasser, mit einem Siedepunkt von -35 °C und einem Schmelzpunkt von -51 °C .

HI ist sehr leicht zu Iod oxidierbar, so dass bereits Luft zu einer langsamen Iodbildung und zur Verfärbung nach Braun führt. Auch Iodidlösungen färben sich bei Luftzutritt durch Iodausscheidung langsam Gelb.

Mit Ausnahme von AgI, AuI, CuI, Hg₂I₂, HgI₂, PbI₂ und TlI sind alle Iodide leicht in Wasser löslich.

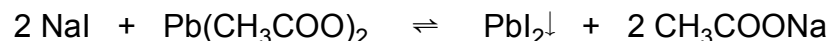
Konzentrierte Schwefelsäure zersetzt Iodide unter Abscheidung von elementarem Iod, das sich beim Erwärmen unter Entwicklung violetter Dämpfe verflüchtigt. An den kälteren Teilen des Probenglases sublimieren die Dämpfe zu blauschwarzen, metallisch glänzenden Iodkristallen.

Oxidationsmittel wie Chlorwasser, Bromwasser, H₂O₂, Chromat und viele andere setzen aus angesäuerten Iodidlösungen Iod frei. (Achtung: Ein Überschuss an starken Oxidationsmitteln oxidiert das ausgeschiedene Iod weiter zum Iodat, wodurch die Lösung wieder farblos wird!)



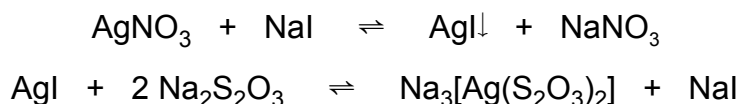
Das ausgeschiedene Iod lässt sich durch mit Wasser nicht mischbare Lösungsmittel wie z.B. Chloroform, Ether usw. ausschütteln. Die Farbe der organischen Phase hängt vom Lösungsmittel ab (z.B. Chlorkohlenwasserstoffe: rotviolett, Ether: braun)

Bleiacetat fällt aus nicht zu sauren Lösungen einen gelben Niederschlag von PbI₂. Dieser Niederschlag ist in der Hitze deutlich besser löslich als kalt. Kleine Niederschlagsmengen können daher durch Erhitzen in Lösung gebracht werden. Die entstehende Lösung ist farblos. Beim Erkalten kristallisiert das PbI₂ aus dieser Lösung in Form von goldgelben Plättchen wieder aus:



Silbernitrat fällt auch aus stark mit Salpetersäure angesäuerter Lösung einen gelben, käsigen Niederschlag von Silberiodid.

Der Niederschlag ist unlöslich in konz. Salpetersäure, sowie in verd. und konz. Ammoniaklösung, löst sich aber unter Komplexbildung in Thiosulfatlösung:



Der gelöste Komplex wird durch ansäuern zerstört, wodurch der AgI-Niederschlag neben einer Schwefelausscheidung wieder ausfällt.

Eigenschaften und Reaktionen des Rhodanidions (Thiocyanations)

Die dazugehörige Säure ist die Rhodanwasserstoffsäure (Thiocyanwasserstoffsäure, HSCN). Die freie Säure ist eine sehr unbeständige Flüssigkeit mit einem Schmelzpunkt von 5 °C, welche mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar ist.

Die Rhodanidionen ähneln in vielen ihrer Eigenschaften den Chloridionen und bilden schwer lösliche Ag-, Cu(I)- und Pb-Salze. Abweichend von den Chloridionen sind auch $\text{Cu}(\text{SCN})_2$ und $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ in Wasser schwer löslich.

Wegen ihrer Eigenschaften zählt man Rhodanide zu den sogenannten "**Pseudohalogeniden**", zu denen auch noch Cyanide (CN^-) und Azide (N_3^-) gehören. (Durch die Einwirkung von Oxidationsmitteln bilden diese Anionen das dem Chlorgas entsprechende Dirhodan ($\text{SCN})_2$ bzw. Dicyan ($\text{CN})_2$.)

Halbkonzentrierte Schwefelsäure zersetzt Rhodanide unter Entwicklung von gasförmigem Kohlenoxidsulfid (COS), das an der Luft entzündet, mit blauer Flamme brennt.

Mit **konzentrierter Schwefelsäure** erfolgt eine heftige Reaktion unter Entwicklung stechend riechender Dämpfe, die COS, CS_2 und SO_2 enthalten (Geruch!). Gleichzeitig wird Schwefel abgeschieden.

Konzentrierte Salpetersäure zersetzt Rhodanide in heftiger Reaktion unter Entwicklung von NO_2 (braune Dämpfe, sehr giftig!) und CO_2 und Bildung von Sulfatanionen. Die vorher farblose Lösung färbt sich dabei meistens hellgrün. War die Lösung vorher frei von Sulfationen, so kann man diese anschließend (nach dem Verdünnen) mit Ba-Chlorid nachweisen.

Bleiacetat fällt auch aus sauren Lösungen einen weißen Niederschlag von $\text{Pb}(\text{SCN})_2$.

Silbernitrat fällt auch aus stark mit Salpetersäure angesäuerter Lösung einen weißen, käsigen Niederschlag von Silberrhodanid.

Der Niederschlag ist unlöslich in verd. Salpetersäure, löst sich aber unter Komplexbildung in verd. Ammoniaklösung und in Thiosulfatlösung. Im Gegensatz zu Silberchlorid, ist der Niederschlag nicht löslich in Ammoncarbonat und ist auch nicht lichtempfindlich. (D.h. der Niederschlag bleibt auch bei Einwirkung von Tageslicht und Leuchtstoffröhrenlicht weiß, und wird nicht wie die anderen Silberhalogenidniederschläge nach kurzer Zeit grauviolett.) Alle diese gelösten Komplexe werden durch Ansäuern wieder zerstört.

Eisen(III)-salze geben in saurer Lösung eine intensive blutrote Färbung durch die Bildung von $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ bzw. $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$.

Die Rotfärbung lässt sich mit Amylalkohol oder mit Ether ausschütteln. Verwendet man dazu nur kleine Mengen Lösungsmittel, so lassen sich durch die Anreicherung in der organischen Phase auch sehr kleine Rhodanidmengen nachweisen.

Kobaltnitrat bildet in neutralen oder essigsauren Lösungen lösliches, blaues $\text{Co}(\text{SCN})_2$, welches sich mit Amylalkohol oder Ether ausschütteln lässt und die organische Phase blau färbt, auch wenn die blaue Färbung in der wässrigen Phase durch das rosa gefärbte Co-Salz überdeckt wird. Die Reaktion ist aber trotzdem wesentlich unempfindlicher als die Reaktion mit Eisen(III)-ionen.

Eigenschaften und Reaktionen des Sulfidions

Die dazugehörige Säure, der Schwefelwasserstoff, ist eine sehr schwache, zweibasige Säure.

H₂S ist ein farbloses, unangenehm nach faulen Eiern riechendes, äußerst giftiges Gas mit einem Schmelzpunkt von –86 °C und einem Siedepunkt von –61 °C.

Das Gas ist recht gut in Wasser löslich (2,61/ Liter Wasser, ca. 0,1 mol/L) und verbrennt – an der Luft entzündet – mit blauer Flamme zu SO₂ und H₂O.

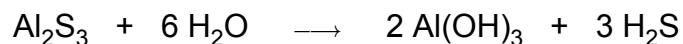
Achtung: Schwefelwasserstoff ist in seiner Giftigkeit mit Blausäure oder NO₂ gleichzusetzen. Bei akuter Vergiftung tritt zuerst plötzliche Bewusstlosigkeit ein. Die Vergiftungsgefahr wird allerdings durch seinen intensiven Geruch stark reduziert.

Mit Ausnahme der Alkalisulfide und der Erdalkalisulfide sind alle übrigen Metallsulfide in Wasser unlöslich und werden daher bei Zugabe der entsprechenden Me-Ionen ausgefällt.

Zahlreiche Sulfide lösen sich auch in verd. Mineralsäuren nicht, sondern nur in warmer, halbkonzentrierter Salpetersäure.

Arsensulfid, Quecksilbersulfid sowie gealtertes Kobalt- und Nickelsulfid lösen sich nur in Königswasser, also in der sehr stark oxidierenden Mischung aus konz. HNO₃ und konz. HCl (gemischt meist im Volumenverhältnis 1 : 3).

Aluminium-, Chrom- und Siliciumsulfid sind nur trocken beständig und werden von Wasser unter H₂S-Entwicklung zersetzt (Hydrolyse):

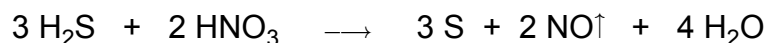


Verdünnte nichtoxidierende Mineralsäuren (HCl, H₂SO₄) zersetzen die meisten Sulfide unter Entwicklung von H₂S-Gas (eventuell erwärmen), welches leicht an seinem Geruch erkennbar ist.

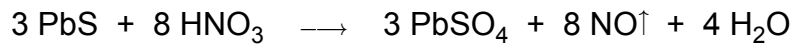
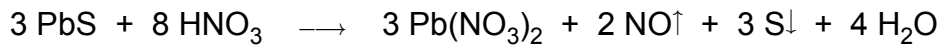
Das Gas färbt feuchtes Bleiacetatpapier durch Bildung von Pb-Sulfid dunkel, wenn man das Papier an die Reagenzglasöffnung hält.

Falls Sulfide vorliegen, die sich durch Säure nicht zersetzen lassen, kann oft durch die Einwirkung von naszierendem Wasserstoff, erzeugt aus Zinkstaub und Salzsäure, doch noch eine H₂S-Entwicklung erreicht werden. Man beachte aber, dass unter diesen Reaktionsbedingungen auch Sulfit, Thiosulfat, Rhodanid und elementarer Schwefel ebenfalls H₂S bilden können.

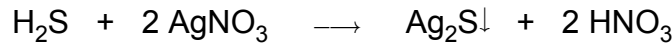
Salpetersäure (und auch Nitrate) werden von Sulfiden reduziert und führen zu einer Ausscheidung von elementarem Schwefel. (Sulfidionen und Nitrationen in einer Lösung sind daher nicht verträglich!):



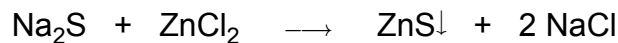
Bleiacetat fällt auch aus stark sauren Lösungen einen braunen Niederschlag von PbS, welcher in warmer, halbkonzentrierter Salpetersäure löslich ist. Je nach Temperatur- und Konzentrationsverhältnissen beim Lösen, bildet sich in einer Nebenreaktion auch Bleisulfat, welches als weißer Niederschlag (neben dem ausgeschiedenen Schwefel!) zurückbleibt:



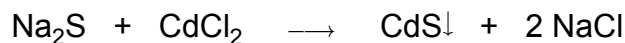
Silbernitrat fällt auch aus stark mineral-sauren Lösungen einen schwarzen Niederschlag von Ag₂S, löslich in konz. Salpetersäure:



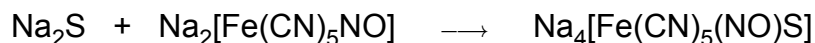
Zinkionen fallen aus neutralen bis essigsaurer Sulfidlösungen einen weißen, flockigen Niederschlag von ZnS, löslich in verd. Mineralsäuren:



Cadmiumionen fallen aus neutralen bis mäßig mineral-sauren Sulfidlösungen einen gelben Niederschlag von CdS, löslich in halbkonz. Salz- oder Schwefelsäure:



Nitroprussid-Natrium (Na₂[Fe(CN)₅NO]) bildet in sodaalkalischer Lösung mit Sulfidionen eine rotviolette Färbung, welche nur einige Zeit bestehen bleibt. In zu stark alkalischer oder in saurer Lösung bleibt die Reaktion aus. (Sehr empfindliche Reaktion! Probenlösung evtl. etwas verdünnen! Die Reagenzlösung sollte nicht zu alt sein!)



Eigenschaften und Reaktionen des Sulfitions

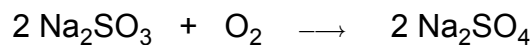
Die dazugehörige Säure, die schwefelige Säure (H_2SO_3), ist eine relativ schwache, zweibasige Säure, die nur in sehr verdünnter, wässriger Lösung beständig ist.

Bei höheren Konzentrationen zerfällt sie in ihr Anhydrid (SO_2) und Wasser:

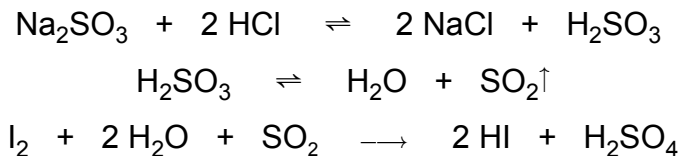


Schwefeldioxid ist ein farbloses, stechend riechendes, unbrennbares Gas, das in Wasser gut löslich ist (1 Liter Wasser löst ca. 36 Liter SO_2 -Gas).

Sowohl H_2SO_3 als auch ihre Salze, die Sulfiten werden in wässriger Lösung leicht zu Sulfat oxidiert. Wegen der Einwirkung von Luftsauerstoff wird man bei der Analyse daher immer auch mehr oder weniger große Mengen an Sulfat finden:



Starke Mineralsäuren setzen aus Sulfiten die schwefelige Säure frei, welche zu Wasser und SO_2 zerfällt. Das entwickelte Gas ist an seinem stechenden Geruch erkennbar. Durch seine reduzierenden Eigenschaften entfärbt es feuchtes, blau gefärbtes KI-Stärkepapier:



Oxidationsmittel, auch konz. Salpetersäure, oxidieren Sulfiten zu Sulfaten.

Iodlösung wird von Sulfiten entfärbt. Waren beide Lösungen vor der Reaktion neutral, so reagiert die Mischung anschließend sauer (Unterschied zu Thiosulfat!):



Kaliumpermanganat wird in schwefelsaurer Lösung durch Sulfiten infolge Reduktion entfärbt:



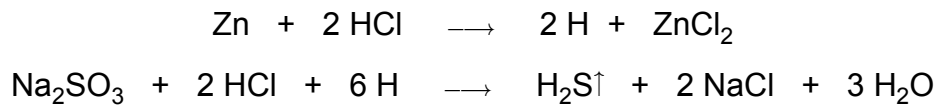
Dichromat wird in saurer Lösung zu Chrom(III)-Salzen reduziert, wodurch die Farbe von Orange gelb nach Grün umschlägt:



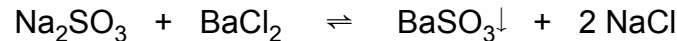
Anmerkung: Sowohl bei der Entfärbung von Permanganat als auch bei der Reduktion von Dichromat, sollte man die kräftig gefärbten Reagenzien nur sehr stark verdünnt und tropfenweise zusetzen, da sonst leicht die Gefahr besteht, dass man die Entfärbung bzw. die Grünfärbung durch einen Reagenzüberschuss nicht sehen kann.

Versetzt man eine Sulfitlösung mit **Zinkstaub und Salzsäure**, so bildet sich naszierender Wasserstoff (atomarer Wasserstoff), welcher Sulfit zu Schwefelwasserstoff reduziert.

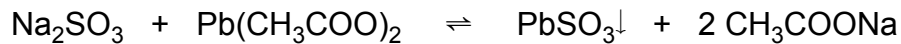
H₂S ist leicht am Geruch erkennbar:



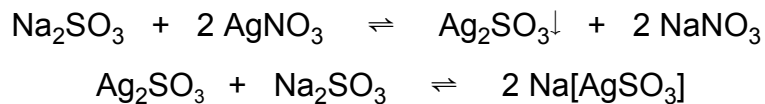
Bariumchlorid fällt aus neutralen Sulfitlösungen einen weißen Niederschlag von Ba-Sulfit, löslich in verd. Mineralsäuren. (Löst sich der Niederschlag bei Säurezusatz nicht vollständig auf, so wurde das Sulfit wahrscheinlich teilweise zu Sulfat oxidiert!):



Bleiacetat fällt aus neutralen Sulfitlösungen einen weißen Niederschlag von Pb-Sulfit, löslich in verd. Salpetersäure (Löst sich der Niederschlag bei Säurezusatz nicht vollständig auf, so wurde das Sulfit wahrscheinlich teilweise zu Sulfat oxidiert!):



Silbernitrat fällt aus neutralen Sulfitlösungen einen weißen Niederschlag von Silbersulfit aus, welcher sich leicht in verd. Ammoniak oder verd. Salpetersäure lösen lässt. Da der Niederschlag unter Komplexbildung auch in überschüssiger Sulfitlösung löslich ist, kann es sein, dass der beim Zusatz der ersten Reagentropfen ausfallende Niederschlag sich beim Durchmischen wieder auflöst und erst nach Zusatz weiterer Reagenzlösung ein Niederschlag erhalten bleibt:

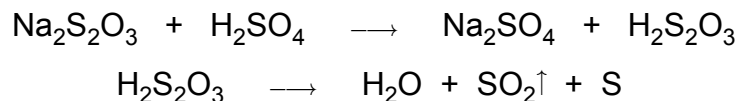


Eigenschaften und Reaktionen des Thiosulfations

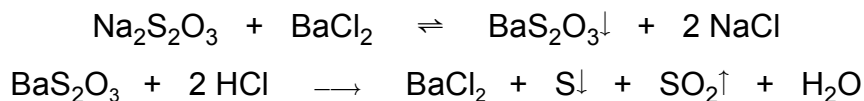
Die dazugehörige Thioschwefelsäure ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$) ist eine relativ schwache Säure, die in freier Form instabil ist und bald in Wasser, Schwefeldioxid und elementaren Schwefel zerfällt.

Von den Thiosulfaten sind nur das $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$, PbS_2O_3 und das BaS_2O_3 unlöslich und können daher in neutraler Lösung ausgefällt werden.

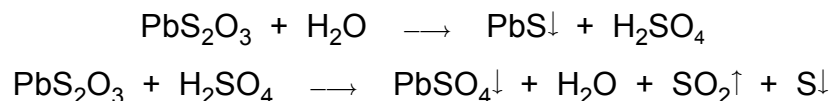
Mineralsäuren zersetzen Thiosulfate unter Entwicklung von SO_2 und Abscheidung von feinst verteiltem Schwefel. Da es sich dabei nicht nur um eine Ionenreaktion handelt, tritt die Trübung durch die Schwefelabscheidung je nach zugesetzter Säuremenge erst nach einer Verzögerung von 5–30 Sekunden ein. Das entwickelte SO_2 ist wie bei der Zersetzung von Sulfit nachweisbar:



Bariumchlorid fällt aus neutraler Lösung einen weißen Niederschlag von Ba-Thiosulfat, welcher beim Erhitzen merklich löslich ist. Der Niederschlag löst sich in verd. Mineralsäuren (HCl , HNO_3) unter SO_2 -Entwicklung und Schwefelabscheidung:

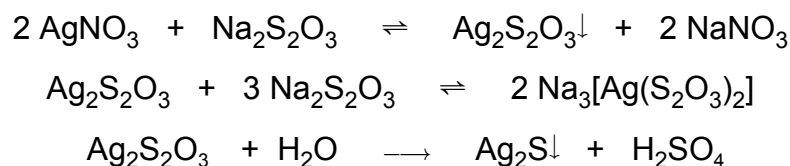


Bleiacetat fällt aus neutraler Lösung einen weißen Niederschlag von Pb-Thiosulfat, löslich in verd. Salpetersäure, welcher beim Kochen in ein braun gefärbtes Gemisch aus Bleisulfid, Schwefel und Bleisulfat zerfällt:



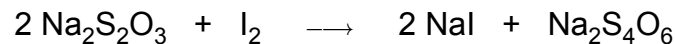
Silbernitrat fällt aus neutralen Thiosulfatlösungen einen weißen Niederschlag von Silberthiosulfat, löslich im Überschuss von Thiosulfat und in verd. Ammoniak unter Komplexbildung; weiters in verd. Salpetersäure unter Schwefelabscheidung.

Beim Kochen des weißen Niederschlages zerfällt dieser nach einiger Zeit zu schwarzem Ag_2S und färbt sich daher dunkel:



Achtung: Da der Niederschlag unter Komplexbildung auch in überschüssiger Thiosulfatlösung löslich ist, kann es sein, dass der beim Zusatz der ersten Reagenztropfen ausfallende Niederschlag sich beim Durchmischen wieder auflöst und erst nach Zusatz weiterer Reagenzlösung ein Niederschlag erhalten bleibt.

Iodlösung wird von Thiosulfat entfärbt. Waren beide Lösungen vor der Reaktion neutral, so reagiert die Mischung anschließend immer noch neutral, weil sich dabei Na-Tetrathionat, das Salz einer relativ starken Säure bildet (Unterschied zu Sulfit!):



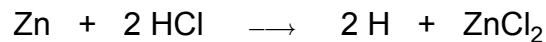
Chlor oder Brom oxidieren Thiosulfat in neutraler oder alkalischer Lösung zu Sulfat, welches dann als Ba-Sulfat nachgewiesen werden kann.

Befindet sich in der Probe bereits Sulfat, so kann man dieses vor der Oxidation durch Zusatz von Strontiumchlorid ausfällen. (Strontiumionen geben mit Thiosulfat keine Fällung!)

(Vorsicht: Sulfit werden auch zu Sulfat oxidiert!):

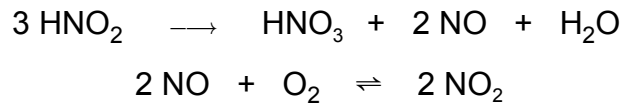


Versetzt man eine Thiosulfatlösung mit **Zinkstaub und Salzsäure**, so bildet sich neben der Schwefelabscheidung auch naszierender Wasserstoff, welcher das Thiosulfation zu Schwefelwasserstoff reduziert. H_2S ist leicht am Geruch erkennbar:



Eigenschaften und Reaktionen des Nitrits

Die dazugehörige salpetrige Säure (HNO_2) ist eine mittelstarke, einbasige Säure und nur in kalter, verdünnter, wässriger Lösung einige Zeit beständig. Beim Erwärmen zerfällt sie nach der Gleichung



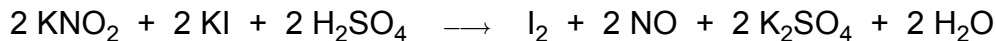
zu Salpetersäure, Stickstoffmonoxid und Wasser. Das farblose NO reagiert mit dem Luftsauerstoff sofort unter Bildung des braunefärbten Stickstoffdioxids.

Bis auf Silbernitrit sind alle Nitrite in Wasser relativ gut löslich und es sind daher keine Metallnitritniederschläge erhältlich!

Nitrit, besonders wenn es in Wasser gelöst ist, wird langsam bereits von Luftsauerstoff zu Nitrat oxidiert. Man wird daher in nitrithaltigen Proben praktisch immer auch kleine Mengen Nitrat nachweisen können!

Verdünnte Mineralsäuren und auch **konz. Essigsäure** zersetzen alle Nitrite unter Bildung von NO bzw. NO_2 , welches als braunes Gas entweicht. In Farbe, Geruch und Giftigkeit ist es praktisch mit Bromdämpfen gleichzusetzen. Durch seine oxidierenden Eigenschaften färbt es auch feuchtes Kaliumiodid-Stärke-Papier blau.

Kaliumiodid wird von Nitriten in mineral-saurer Lösung zu Iod oxidiert:



Silbernitrat fällt aus nicht zu verdünnten, neutralen Lösungen einen weißen Niederschlag von Silbernitrit, löslich in kochendem Wasser, in verd. Salpetersäure und in überschüssiger Alkalinitritlösung (und natürlich auch in verd. Ammoniak) unter Komplexbildung.

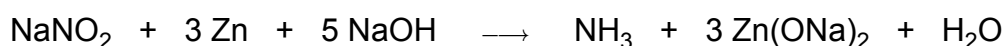
Devarda-Legierung (eine Legierung aus Kupfer, Zink und Aluminium, meist in Pulverform) reduziert Nitrite in alkalischer Lösung zu Ammoniak.

Erwärmt man daher die Probe nach Zusatz von NaOH und einer kleinen Spatelspitze Devarda-Legierung vorsichtig, so lässt sich an der Reagenzglas-mündung Ammoniakgeruch feststellen. (Achtung vor herausspritzender Lösung!)

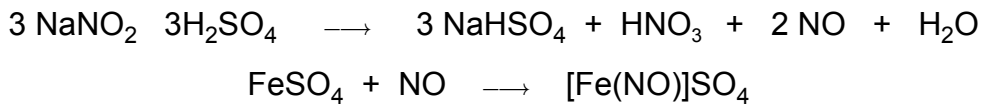
Ein in die Mündung gehaltenes feuchtes pH-Papier zeigt deutlich alkalische Reaktion an. (Nitrate geben die gleiche Reaktion!)

(Achtung, das bei zu heftiger Reaktion der Devarda-Legierung mit der Natronlauge sich bildende Wasserstoffgas bewirkt auch ganz feine Nebel der stark alkalischen Flüssigkeit, die sich am pH-Papier niederschlagen und so Ammoniak vortäuschen können.

Bei genauerer Betrachtung erkennt man am pH-Papier aber lauter feine alkalische Tupfen und keine gleichmäßige Farbänderung der ganzen Fläche, wie es bei einer Gaseinwirkung der Fall ist.)



Eisen(II)-sulfat bildet mit Nitrit schon in schwach schwefelsaurer Lösung braunes, lösliches Nitroisen(II)-sulfat ($[\text{Fe}(\text{NO})]\text{SO}_4$) (Unterschied zu Nitrat!):



Sulfanilsäure und α -Naphthylamin, gelöst in verd. Essigsäure, geben bei Anwesenheit von Nitrit eine rote Färbung durch die Bildung eines roten Azofarbstoffes.

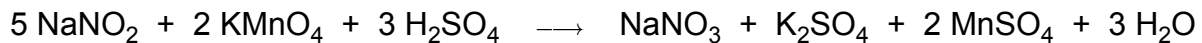
Ausführung:

Man versetzt die Probe der Reihe nach mit einer 1%igen Lösung von Sulfanilsäure in 30%iger Essigsäure und dann mit einer gesättigten Lösung von α -Naphthylamin in 30%iger Essigsäure (ca. 1%ige Lösung).

Das anwesende Nitrit diazotiert in saurer Lösung die Sulfanilsäure, wodurch eine Kupplung an das α -Naphthylamin unter Bildung eines roten Azofarbstoffs eintritt.

Achtung! Bei dieser sehr empfindlichen Reaktion oxidieren größere anwesende Mengen von Nitrit das zwischendurch entstehende Diazoniumsalz, so dass dieses nicht mehr kuppeln kann und nur eine gelbe Färbung entsteht. Die üblichen Probenkonzentrationen sollten daher vorher mindestens 1 : 10 bis 1 : 50 verdünnt werden!

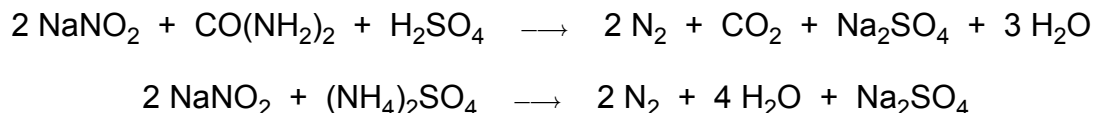
Kaliumpermanganat wird in schwefelsaurer Lösung von Nitrit entfärbt, wobei Nitrit zu Nitrat oxidiert wird:



Entfernung von Nitrit aus Lösungen:

Sollte Nitrit bei anderen Nachweisreaktionen stören, so lässt es sich auf die folgende Weise aus der Lösung entfernen, ohne dass die meisten anderen Ionen (besonders Nitrat) dadurch zerstört werden:

Man kocht die schwach schwefelsaure Lösung nach Zusatz von etwas Harnstoff (oder notfalls auch von Ammonsulfat), wodurch eine Synproportionierungsreaktion eintritt und das Nitrit zu gasförmigem N_2 reduziert wird:



("Azoreaktion")

Reaktionen des Chlorations

Die dazugehörige Chlorsäure (HClO_3) ist eine sehr starke aber unbeständige einbasige Säure, die sich bei Konzentrationen über 40% ohne besonderen Anlass explosionsartig zersetzen kann.

Alle Salze der Chlorsäure sind ausnahmslos wasserlöslich und es gibt daher keine Fällungsreagenzien, die mit Chlorationen einen Niederschlag bilden.

Die trockenen Salze der Chlorsäure ergeben zusammen mit brennbaren Stoffen sehr gefährliche Mischungen, deren Verhalten unberechenbar ist und die oft schon bei nur leichter Berührung detonieren können.

Da die Chlorsäure eine sehr starke Säure ist, zeigen **verdünnte Mineralsäuren** mit Chloraten keine Wirkung.

Konzentrierte Schwefelsäure zersetzt Chlorate unter Entwicklung von sehr giftigem grüngelbem Chlordioxid-Gas, das auch beim vorsichtigen Erwärmen explodiert.

Konzentrierte Salzsäure entwickelt mit Chloraten freies Chlorgas, das feuchtes Kaliumiodid-Stärke-Papier blau färbt, und auch am Geruch erkennbar ist.

Kaliumiodid reagiert mit sehr stark angesäuerten Chloratlösungen unter Iodausscheidung.

Reduktionsmittel wie SO_2 , Fe(II)-Ionen, Sn(II)-Salze in saurer Lösung, naszierender Wasserstoff aus Zink, Aluminium oder Devarda-Legierung in saurer oder alkalischer Lösung reduzieren Chlorate zu Chloriden. Diese können dann bei Abwesenheit von Chloridionen in der Ausgangsprobe wie üblich nachgewiesen werden.

Reaktionen des Perchlorations

Die dazugehörige Perchlorsäure (HClO_4) ist die beständigste aller Chlorsauerstoffsäuren und gehört zu den stärksten Säuren die wir kennen.

Die "konzentrierte" Säure des Handels ist etwa 72%ig und siedet unzersetzt bei etwa 203 °C.

Bei höherer Konzentration kann es beim Erhitzen zu explosionsartiger Zersetzung kommen. Auch bei Anwesenheit von organischen Substanzen erfolgt leicht eine Explosion.

Alle Perchlorate mit Ausnahme des Kalium- und Ammoniumperchlorats sind leicht in Wasser löslich, die üblichen Fällungsreagenzien zeigen daher keine Reaktion.

Der Zusatz von **verdünnten oder konzentrierten Säuren** ergibt keine Reaktion, weil die Perchlorsäure praktisch immer wesentlich stärker ist.

Kaliumsalze fällen in der Kälte aus nicht zu verdünnten Lösungen einen weißen Niederschlag von KClO_4 . (Ammoniumsalze reagieren ähnlich!)

Reaktionen des Formiations

Die dazugehörige Ameisensäure (HCOOH) ist eine schwache, einbasige organische Säure.

Reine, konzentrierte Ameisensäure ist eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit mit einer Dichte von $1,220 \text{ g/mL}$, einem Schmelzpunkt von $8,4 \text{ }^\circ\text{C}$ und einem Siedepunkt von $100,7 \text{ }^\circ\text{C}$.

Achtung: Obwohl Ameisensäure eine schwache Säure darstellt, wirkt sie in konzentrierter Form auf der Haut sehr stark und sehr schnell ätzend. Sie verursacht dabei sehr langsam heilende Wunden, die oft erst nach einiger Zeit eine ärztliche Behandlung nötig machen! Ameisensäure und ihre Dämpfe sind auch als ziemlich giftig anzusehen!

Die meisten Eigenschaften des Formiations sind sehr ähnlich denen des Acetations. Praktisch alle Formiate sind in Wasser löslich und daher nicht ausfällbar.

Als Unterschied zum Acetation besitzt das Formiation auch reduzierende Eigenschaften und lässt sich mit starken Reduktionsmitteln seinerseits reduzieren.

Verdünnte und konzentrierte Schwefelsäure setzen aus Formiaten Ameisensäure frei, welche am Geruch erkannt werden kann (evtl. vorsichtig etwas erwärmen).

(Achtung! Der Geruch ist recht stechend und wird leicht mit dem HCl -Geruch verwechselt!)

Bei Verwendung von konz. Schwefelsäure tritt auch eine teilweise Zersetzung zu Wasser und Kohlenmonoxid ein, welches sich langsam in Form kleiner Bläschen abscheidet.

Silbernitrat fällt nur aus neutralen, konzentrierteren Lösungen einen weißen Niederschlag von Silberformiat, löslich in Salpetersäure und in verd. Ammoniak (und beim stärkeren Verdünnen). Löst man den Niederschlag in möglichst wenig Ammoniak auf, so wird beim Erwärmen metallisches Silber abgeschieden, welches meist ganz fein verteilt ausfällt.

Nascierender Wasserstoff (entstehend aus HCl plus Zn oder Mg) reduziert Formiate in der Kälte zu Formaldehyd, welches sich mit Chromotropsäure in einer sehr empfindlichen Farb-reaktion nachweisen lässt.

Zur Ausführung wird ca. 1 mL Probenlösung mit 1 mL verd. HCl und einem kleinen Zink- oder Magnesiumspan versetzt. Nachdem die Gasentwicklung beendet ist, gibt man von der Lösung 5 Tropfen in eine andere Epruvette, versetzt mit 1 mL 60 Vol.-%iger Schwefelsäure und gibt nach dem Durchmischen ein kleines Körnchen fester Chromotropsäure zu.

Dann wird das ganze in einem Wasserbad mind. 10 Minuten auf etwa $60 \text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt.

Eine Violettfärbung zeigt Formiat an!

Ethanol (Alkohol) bildet mit Formiaten beim vorsichtigen Erwärmen mit konz. Schwefelsäure den sog. Ameisensäureethylester (Ethylformiat). Dieser ist besonders beim Abkühlen an seinem Geruch nach Rum zu erkennen.

Zur Ausführung dieses Nachweises dampft man einige Milliliter der Probe zur Trockene ein (kleine Porzellanschale oder Tiegel), gibt dann etwa 10 Tropfen Ethanol und ca. $0,5 \text{ mL}$ konz. Schwefelsäure zu und erwärmt etwas. Nach 20–30 Sekunden ist der Geruch feststellbar.

Reaktionen des Oxalations

Die dazugehörige Oxalsäure ((COOH)₂) ist eine mittelstarke, zweibasige organische Säure. In reiner Form kristallisiert sie (meist mit zwei Molekülen Kristallwasser) in Form farbloser Kristalle, die in Wasser und in Alkohol leicht löslich sind.

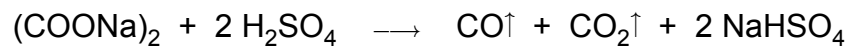
Die Säure und ihre Salze sind ziemlich giftig!

Bis auf Alkali-, Ammonium- und Magnesiumoxalat sind die meisten ihrer Metallsalze in Wasser schwer löslich und können daher ausgefällt werden. Alle diese Salze lösen sich aber in verd. Mineralsäuren.

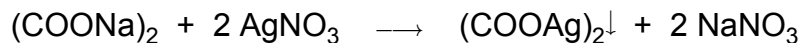
Oxalsäure im Überschuss bildet mit vielen Metallionen aber lösliche Komplexe, wodurch die Metallionen nicht mehr die gewohnten Reaktionen zeigen ("Maskierung"). Vor der Kationenanalyse muss das Oxalation daher (wie auch das Tartration) entfernt werden.

Verdünnte Mineralsäuren zeigen keine erkennbare Wirkung.

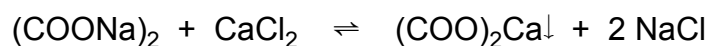
Konzentrierte Schwefelsäure zersetzt Oxalate in der Hitze unter Entwicklung kleiner Gasbläschen aus CO und CO₂.



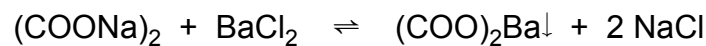
Silbernitrat fällt aus neutralen Lösungen weißes Silberoxalat, löslich in verd. Salpetersäure und in verd. Ammoniak. Die ammoniakalische Komplexlösung ändert sich beim Erwärmen nicht (Unterschied zu Tartrat!).



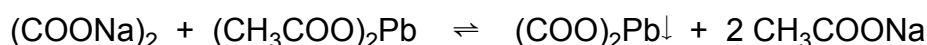
Kalziumchlorid fällt aus neutralen Lösungen weißes Ca-Oxalat, löslich in Mineralsäuren, aber unlöslich in Essigsäure (Unterschied zu Tartrat!).



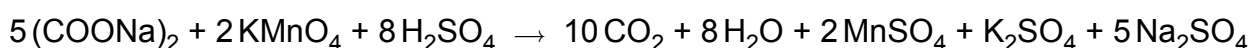
Bariumchlorid fällt aus neutralen Lösungen weißes Ba-Oxalat, löslich in verd. Mineralsäuren und in Essigsäure.



Bleiacetat fällt aus neutralen Lösungen weißes Pb-Oxalat, löslich in verd. Salpetersäure.



Kaliumpermanganat oxidiert Oxalsäure in schwefelsaurer Lösung zu CO₂ und H₂O, und wird dadurch selbst entfärbt (evtl. etwas erwärmen!).



Reaktionen des Tartrations

Tartrate sind die Salze der Weinsäure: HOOC-CHOH-CHOH-COOH

Die Weinsäure ist eine mittelstarke, zweibasige Säure. Sie bildet in reiner Form farblose Kristalle, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich sind.

Wie jede zweibasige Säure bildet sie zwei Reihen von Salzen, die neutralen Tartrate und die Hydrogentartrate (Bitartrate, saure Tartrate).

Von den neutralen Tartraten sind nur die Alkali- und Ammonsalze in Wasser leicht löslich, von den sauren Salzen ist nur das Na-Salz leicht in Wasser löslich. Das Kalium- und das Ammoniumhydrogentartrat sind in Wasser nur wenig löslich! Alle Metalltartrate lösen sich jedoch in verd. Mineralsäuren.

Das Tartration zeigt wegen seiner OH-Gruppen große Neigung zur **Bildung von Komplexen**.

Viele Metalltartrate lösen sich daher in alkalischer Tartratlösung unter Komplexbildung.

Besonders Al-, Cr, Cu-, Fe-, Mo-, Mn-, Pb-, Sn- und Ti-Ionen bilden gerne Komplexe und zeigen dann nicht mehr die gewohnten Reaktionen ("Maskierung"). Daher muss vor der Kationenanalyse das Tartration durch "Abrauchen" der Probe mit konz. Schwefelsäure und etwas Persulfat zerstört werden.

Kaliumsalze fällen weißes K-Hydrogentartrat ("Weinstein"), wenn man die Lösung schwach essigsauer einstellt. Bei Zugabe von Mineralsäure oder Alkali (auch von Soda) löst sich der Niederschlag wieder auf.

Eisen(II)-sulfat gibt mit alkalischer Tartratlg. in Gegenwart von H₂O₂ eine Violett färbung.

Beim starken Erhitzen einer trockenen Probe tritt Verkohlung und ein charakteristischer brenzlicher Geruch auf (viele organische Verbindungen zeigen die gleiche Reaktion!).

Silbernitrat fällt aus neutraler Lösung einen weißen Niederschlag von Ag-Tartrat, leicht löslich in Essigsäure, verd. Salpetersäure und verd. Ammoniak.

Wird der Niederschlag in möglichst wenig verd. Ammoniak gelöst, so scheidet sich beim Erwärmen dieser Lösung (im Wasserbad) an der fettfreien Glaswand ein Silberspiegel ab. (Verwendet man zu viel Ammoniak, so wird die Abscheidung stark verzögert!)

Kalziumchlorid bzw. **Bariumchlorid** fällen aus neutraler Lösung weißes Ca-Tartrat bzw. Ba-Tartrat, leicht löslich in Mineralsäuren. Das Ca-Tartrat löst sich auch in verd. Essigsäure und in starker Alkalilauge (Unterschied zu Oxalat).

Bleiacetat fällt weißes Pb-Tartrat, löslich in verd. Salpetersäure oder in Ammoniak.

Reaktionen des Borations

Die Borsäure bildet sich bei der Reaktion von Bortrioxid (B_2O_3) mit Wasser. Je nachdem wieviele Moleküle der beiden Stoffe miteinander reagieren, bilden sich verschiedene Borsäuren. Die wichtigsten sind die Orthoborsäure ($B(OH)_3$), die Metaborsäure (HBO_3) und die Tetraborsäure ($H_2B_4O_7$). Die einzelnen Säuren und auch deren Salze können je nach Arbeitsbedingungen durch Wasseraufnahme oder -abspaltung ineinander übergehen.

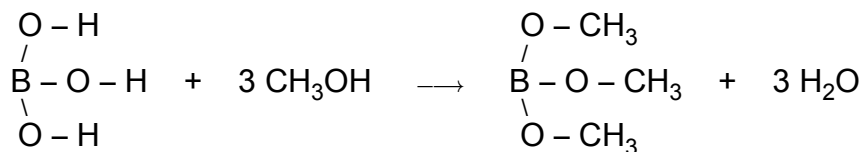
Alle Borsäuren sind sehr schwache Säuren und auch nicht besonders gut in Wasser löslich (ca. 40 g/L). Von den Salzen lösen sich in Wasser nur die Alkaliborate. Alle anderen Metallborate sind aber in verd. Mineralsäuren löslich.

Silbernitrat, Bariumchlorid, Bleiacetat usw. fällen aus neutralen Lösungen die jeweiligen weißen Niederschläge aus, die sich durch Säurezusatz wieder auflösen lassen.

Borsäure bildet **mit etwas Methanol** und konzentrierter Schwefelsäure leicht den flüchtigen Borsäuremethylester, den man anzünden kann, und der dann mit grüner Flamme brennt. Dieser Nachweis ist sehr empfindlich und fast spezifisch. Nur Iodide, Barium- und Kupferverbindungen können ebenfalls eine grüne Flammenfärbung bewirken, und so evtl. Borsäure vortäuschen.

Zur Ausführung wird ca. 1 mL der Probenlösung in einer kleinen Porzellanschale oder einem Porzellantiegel zur Trockene eingedampft.

Nach dem Abkühlen versetzt man mit ca. 0,5 mL Methanol und 1 mL konz. Schwefelsäure, schwenkt das Gefäß (um den Inhalt gut zu durchmischen) und entzündet diesen nach ca. 30 Sekunden. Ist in der Probe Boration vorhanden, so brennt der Inhalt durch den gebildeten Borsäuretrimethylester mit grüner Flamme.

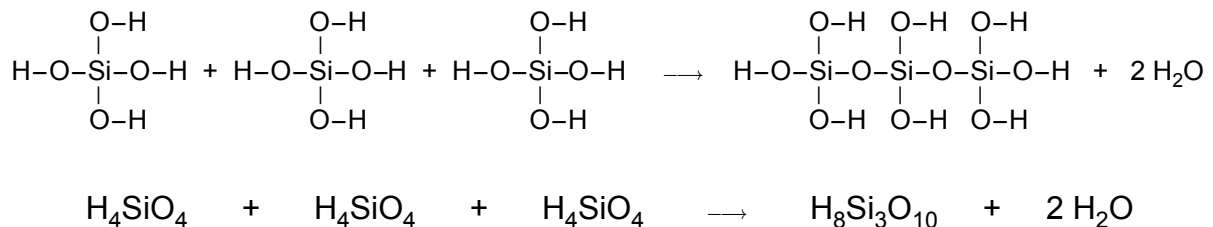


Reaktionen des Silikations

Die dazugehörige Säure ist die Kieselsäure. Diese bildet in weit größeren Ausmaß als alle anderen anorganischen Säuren eine große Anzahl unterschiedlicher Formen, die sich im Verhältnis zwischen der Anzahl der Säureanhydridmoleküle (SiO_2) und den mit diesen reagierenden Wassermolekülen unterscheiden.

Die - analytisch gesehen - wichtigsten Kieselsäuren sind die Ortho-Kieselsäure (H_4SiO_4) und die Meta-Kieselsäure (H_2SiO_3).

Beide sind ausgesprochen schwache Säuren, die sogar schon von der Kohlensäure aus ihren löslichen Salzen ausgetrieben werden. Sie sind zwar in Wasser löslich, die Lösungen sind aber nur kurze Zeit beständig. Durch Abspaltung von Wasser bilden sich immer hochmolekulare Kieselsäureformen:



Bei weiterem Wasseraustritt kommt es zur Bildung von Netzen und räumlichen Strukturen, die dann gelartig ausfallen.

Von den Salzen sind nur die Alkalisilikate in Wasser löslich. (Ammoniumsilikat hydrolysiert in Wasser unter Ausscheidung von Kieselsäure!)

Da die Silikate viele Nachweisreaktionen für Anionen und Kationen stören, müssen sie meist vor der weiteren Analyse aus der Probenlösung entfernt werden.

Dies geschieht, indem man die Probe mit konz. Salzsäure oder Salpetersäure versetzt und dann zur Trockene eindampft. Der Rückstand muss dann noch einige Male mit halbkonzentrierter Säure befeuchtet und wieder getrocknet werden, um die ausgeschiedene Kieselsäure in eine vollkommen unlösliche Form von SiO_2 zu überführen. Der verbleibende Rückstand wird dann in etwas schwach angesäuertem Wasser aufgelöst und das SiO_2 abfiltriert.

Verdünnte Säuren fällen aus Lösungen von Alkalisilikaten die freie Kieselsäure aus, die anfangs oft gelartig "gelöst" bleibt (d.h. die Lösung wird anscheinend nur viskoser) und erst später oder beim Erhitzen ausfällt.

Ammoniumsalze fällen aus Silikatlösungen ein Kieselsäuregel aus.

Silbernitratlösung fällt gelbes Silbersilikat, löslich in verd. Salpetersäure oder in verd. Ammoniak, wobei in beiden Fällen ein Kieselsäuregel abgeschieden wird.

Bariumchlorid bzw. **Bleiacetat** fällen die jeweiligen weißen Silikate aus, die sich in verd. Salzsäure bzw. Salpetersäure wieder auflösen.

Beim Lösevorgang wird der größte Teil der Kieselsäure als Gel abgeschieden.

Tetrafluoridprobe (Bleietiegeltest):

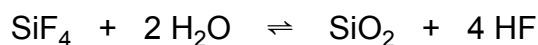
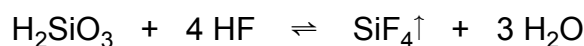
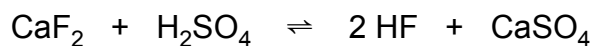
Etwas eingetrocknete Probe oder getrockneter Silikatniederschlag wird in einem kleinen Bleietiegel mit ca. der gleichen Menge an Ca-Fluorid gemischt. Dann werden einige Tropfen konz. Schwefelsäure zugesetzt und der Tiegel mit einem Glasplättchen, an dessen Unterseite ein ganz kleiner Tropfen Wasser hängt, bedeckt. Bei Anwesenheit von Silikat bildet sich am Rand des Wassertropfens eine weiße (meist ringförmige) Abscheidung von SiO_2 .

Bei der Durchführung des Versuchs laufen eine Reihe von Reaktionen hintereinander ab:

Aus Ca-Fluorid und Schwefelsäure bildet sich Fluorwasserstoff.

Dieser reagiert mit der Kieselsäure unter Bildung des gasförmigen Siliziumtetrafluorids, wobei die Schwefelsäure das entstehende Wasser bindet und so das Gleichgewicht nach rechts verschiebt.

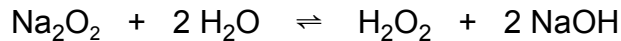
Das gasförmige SiF_4 steigt auf und wird am Wassertropfen zu SiO_2 und HF hydrolysiert.



Anmerkung: Dieser absolut spezifische Silikatnachweis wird durch kaum irgendwelche andere anwesende Stoffe gestört. Durch Umkehrung ergibt sich ein ebenso guter Fluoridnachweis, indem man die trockene Probe mit etwas trockenem SiO_2 vermischt und dann mit konz. Schwefelsäure versetzt.

Reaktionen des Peroxidions

Die Peroxide kann man als Salze der extrem schwachen Säure Wasserstoffperoxid ansehen. Die Metallsalze sind im trockenen Zustand beständig, unterliegen aber bei Einwirkung von Wasser der Hydrolyse:



In den Handel kommt Wasserstoffperoxid meist als 30–40%ige Lösung unter der Bezeichnung "Perhydrol". Daneben gibt es auch noch 3%iges und 8%iges H_2O_2 für kosmetische und pharmazeutische Zwecke im Handel.

Im Laufe der Zeit zerfällt H_2O_2 zu Wasser und Sauerstoff.



Dieser Zerfall verläuft umso schneller, je verdünnter die Lösung ist.

Viele Stoffe wie Pt-Metall, Fe-, Cu- und Mn-Verbindungen beschleunigen ihn sehr stark.

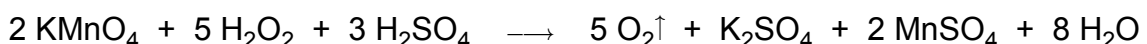
Die handelsüblichen Lösungen sind je nach Qualität durch Zusätze von etwas Schwefelsäure oder Phosphorsäure oder Barbitursäure bzw. Harnsäure stabilisiert. An diese Zusätze sollte man bei der Verwendung von H_2O_2 bei Analysen denken!

Wegen dieser langsamen Gasentwicklung, sollte man Wasserstoffperoxid nie in vollkommen dichten Flaschen oder Gebinden lagern!

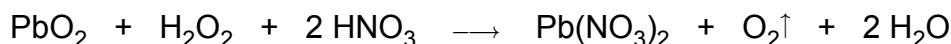
Achtung, Perhydrol bewirkt auf der Haut sehr schnell ziemlich schmerzhaft weiße Verfärbungen, weil es durch ein Enzym in der Haut rasch zu Sauerstoff zerlegt wird.

Wasserstoffperoxid wirkt stark oxidierend, gegenüber sehr starken Oxidationsmitteln wirkt es aber reduzierend und wird dabei selbst zu Sauerstoff und Wasser oxidiert.

Kaliumpermanganat wird in saurer Lösung unter Entwicklung von Sauerstoff entfärbt.

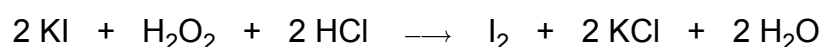


Auch durch **MnO₂** bzw. **PbO₂** wird Wasserstoffperoxid in saurer Lösung oxidiert.

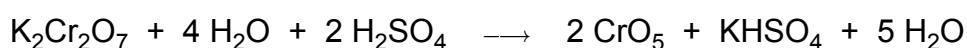


Kaliumiodid wird in saurer Lösung sofort unter Freisetzung von Iod oxidiert. Kaliumiodid-Stärke-Papier wird daher von Peroxidlösungen blau-violett gefärbt.

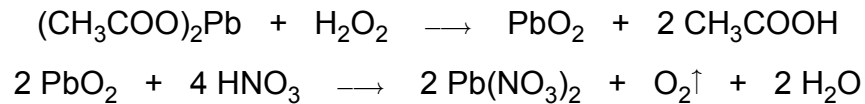
(Viele andere Oxidationsmittel reagieren ähnlich.)



Dichromate bilden mit Wasserstoffperoxid in kalter, schwefelsaurer Lösung das blau gefärbte instabile Chromperoxid (CrO_5), welches sich mit Ether oder Amylalkohol ausschütteln lässt.



Bleiacetat bildet in neutraler Lösung einen braunen Niederschlag von Blei(IV)-oxid. Beim Ansäuern erfolgt Zersetzung unter Sauerstoffentwicklung.



Braunes Bleisulfid wird durch Wasserstoffperoxid auch in neutraler Lösung zu weißem Bleisulfat oxidiert. (Unterschied zu vielen anderen Oxidationsmitteln, die Bleisulfid nur in saurer Lösung oxidieren!)

Die **Ausführung** erfolgt am besten, indem man einen Tropfen Bleiacetatlösung auf ein Stück Filterpapier aufbringt und durch Einwirkung von H_2S -Gas (z.B. an der Öffnung einer Ammoniumsulfidflasche) die Bildung von PbS erreicht. Bringt man auf den entstandenen dunklen Fleck einen Tropfen der neutralen Probenlösung auf, so wird dieser bei Anwesenheit von Peroxid entfärbt.

