

aprentas
Hrsg.

Laborpraxis Band 4: Analytische Methoden

6. Auflage

 Springer

Laborpraxis Band 4: Analytische Methoden

aprentas
Herausgeber

Laborpraxis Band 4: Analytische Methoden

6. Auflage

 Springer

Herausgeber
aprentas
Muttenz, Schweiz

ISBN 978-3-0348-0971-9 ISBN 978-3-0348-0972-6 (eBook)
DOI 10.1007/978-3-0348-0972-6

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

1. Aufl. © Birkhäuser Basel 1977, 2. Aufl. © Birkhäuser Basel 1983, 3. Aufl. © Birkhäuser Basel 1987, 4. Aufl. © Birkhäuser Basel 1990, 5. Aufl. © Birkhäuser Basel 1996

© Springer International Publishing Switzerland 2017

Mit freundlicher Genehmigung von aprentas

Das Werk einschließlich aller seiner Teile ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung, die nicht ausdrücklich vom Urheberrechtsgesetz zugelassen ist, bedarf der vorherigen Zustimmung des Verlags. Das gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Bearbeitungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und die Einspeicherung und Verarbeitung in elektronischen Systemen.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Der Verlag, die Autoren und die Herausgeber gehen davon aus, dass die Angaben und Informationen in diesem Werk zum Zeitpunkt der Veröffentlichung vollständig und korrekt sind. Weder der Verlag noch die Autoren oder die Herausgeber übernehmen, ausdrücklich oder implizit, Gewähr für den Inhalt des Werkes, etwaige Fehler oder Äußerungen.

Gedruckt auf säurefreiem und chlorfrei gebleichtem Papier.

Springer ist Teil von Springer Nature

Die eingetragene Gesellschaft ist Springer International Publishing AG Switzerland

Vorwort zur 6. Auflage

Die LABORPRAXIS hat sich seit ersten Anfängen Mitte der Siebzigerjahre des letzten Jahrhunderts immer grösserer Beliebtheit bei der Ausbildung von Laborpraktikern in chemischen Labors erfreut. Ursprünglich war sie als Lehrmittel zur Laborantenausbildung in der Werkschule der Firma Ciba-Geigy AG konzipiert. Sie gilt heutzutage vielerorts als Standardwerk für die grundlegende praktische Arbeit im chemisch-pharmazeutischen Labor. Als Nachfolgeinstitution der Werkschule Ciba-Geigy AG gibt der Ausbildungsverbund aprentas die LABORPRAXIS in der 6. völlig neu überarbeiteten Auflage heraus.

Die vierbändige LABORPRAXIS mit Schwerpunkten bezüglich organischer Synthesemethoden, Chromatographie und Spektroskopie, dient Berufseinsteigern als sehr breit angelegtes Lehrmittel und erfahrenen Fachkräften als Nachschlagewerk mit übersichtlich dargestellten theoretischen Grundlagen und konkreten, erprobten Anwendungsideen.

Die theoretischen Grundlagen für jedes Kapitel sind für Personen mit allgemeiner Vorbildung verständlich abgefasst. Sie zeigen theoretische Hintergründe von praktischen Arbeiten auf und erläutern Gerätefunktionen. Zu jedem Kapitel gibt es Hinweise auf vertiefende und weiterführende Literatur. Arbeitssicherheit und -hygiene sowie die zwölf Prinzipien der nachhaltigen Chemie finden neben den entsprechenden Kapiteln in der ganzen LABORPRAXIS Beachtung. Die im Buch erwähnten praktischen, theoretischen und rechtlichen Grundlagen gründen auf Gegebenheiten bei Kunden von aprentas aus der chemisch-pharmazeutischen Industrie in der Schweiz, haben aber meist allgemeine Gültigkeit. Wenn spezifisch schweizerische Gegebenheiten vorkommen, ist das ausdrücklich erwähnt. Die LABORPRAXIS findet zudem Anwendung in Labors von verwandten Arbeitsgebieten wie biochemischen, klinischen, werkstoffkundlichen oder universitären Einrichtungen.

Die LABORPRAXIS eignet sich für den Einsatz in der Grund- und in der Weiterbildung von Fachpersonal. Der Inhalt entspricht den aktuellen Anforderungen der Bildungsverordnung und des Bildungsplanes zum Beruf Laborantin/Laborant mit eidgenössischem Fähigkeitszeugnis (EFZ), welche vom Staatssekretariat für Bildung, Forschung und Innovation (SBFI) in Bern verordnet wurden.

Inhaltsübersicht

Inhaltsübersicht Band 1

▪ **Das Chemische Labor**

Grundeinrichtungen, Aufbewahren von Chemikalien, Gefässe für die Aufbewahrung von Chemikalien, Handhabung von Chemikalien, Laborunterhalt, Betrieb bei Abwesenheit der Mitarbeitenden

▪ **Arbeitsicherheit und Gesundheitsschutz**

Organisation Sicherheit, Gefährdungsbeurteilung im Umgang mit Gefahrstoffen, Generelle Bestimmungen, Spezifische Bestimmungen, Technische Schutzmassnahmen und deren Prüfung

▪ **Umgang mit Abfällen und Emissionen**

Gesetzliche Grundlagen, Reduzieren, Rezyklieren, Ersetzen, Grüne Chemie, Entsorgen, Spezielle Chemikalien entsorgen, Übersicht über ausgewählte Stoffklassen

▪ **Werkstoffe im Labor**

Metallische Werkstoffe, Nichtmetallische Werkstoffe, Kunststoffe

▪ **Protokollführung, Wort- und Zeichenerklärungen**

Grundsätzlicher Aufbau eines Protokolls, GLP- ISO 9001- und Akkreditierungs-Grundsätze für Protokolle, Sicherung der im Labor erarbeiteten Erkenntnisse, Häufig angewandte Terminologie, Fachliteratur

▪ **Bewerten von Mess- und Analyseergebnissen**

Einleitung, Begriffe, Fehlerarten, Zusammenhang der Fehlerarten, Statistische Messgrössen, Praktische Anwendungsbeispiele von Messgrössen

▪ **Apparaturenbaufür organische Synthesen**

Grundlagen, Schliffverbindungen, Versuchsapparaturen

▪ **Zerkleinern, Mischen, Rühren**

Theoretische Grundlagen, Übersicht: Homogene und heterogene Systeme, Zerkleinern und Mischen von Feststoffen, Korngrösse, Rühren von Flüssigkeiten, Mischen von Flüssigkeiten

▪ **Lösen**

Theoretische Grundlagen, Lösemittel, Herstellen von Lösungen in der Praxis, Physikalisches Verhalten von Lösungen

▪ **Heizen und Kühlen**

Physikalische Grundlagen Heizen und Kühlen, Heizmittel und Heizgeräte, Temperaturregelgeräte, Wärmeübertragungsmittel, Heizmedien, Allgemeine Grundlagen Kühlen, Wärmeübertragungsmittel, Kühlmedien, Kühlgeräte, Spezielle Kühlmethoden, Hilfsmittel

■ **Heizen mit Mikrowellen**

Einsatzgebiete, Energieübertragung, Permittivität (ϵ), dielektrische Leitfähigkeit, Verlustfaktor ($\tan \delta$) und Dissipationsfaktor, Die Mikrowelle, Wärmeübertragung, Sicherheit

■ **Arbeiten mit Vakuum**

Physikalische Grundlagen, Pumpen zum Erzeugen von vermindertem Druck, Pumpenstände und Peripheriegeräte

■ **Arbeiten mit Gasen**

Physikalische Grundlagen, Technisch hergestellte Gase, Umgang mit Gasen, Gaskenndaten

Inhaltsübersicht Band 2

■ **Wägen**

Physikalische Grundlagen, Allgemeine Grundlagen, Waagen

■ **Volumenmessen**

Physikalische Grundlagen, Allgemeine Grundlagen, Volumenmessgeräte in der Praxis, Volumenmessen im Mikrobereich, Hilfsmittel

■ **Dichtebestimmung**

Physikalische Grundlagen, Dichtebestimmung von Flüssigkeiten

■ **Temperaturmessen**

Allgemein, Temperaturskalen, Laborübliche Temperaturmessgeräte, Flüssigkeitsausdehnungsthermometer, Elektrische Temperaturmessfühler, Metallausdehnungsthermometer, Wärmestrahlungsmessgeräte

■ **Thermische Kennzahlen**

Die Aggregatzustände, Aggregatzustandsübergänge

■ **Schmelzpunktbestimmung**

Grundlagen, Anwendung in der Praxis, Ablauf und Dokumentation, Praktische Durchführung, Geräte

■ **Erstarrungspunktbestimmung**

Grundlagen, Bestimmung nach Pharmacopoea (Ph.Helv.VI)

■ **Siedepunktbestimmung**

Grundlagen, Siedepunktbestimmung

■ **Druck- und Durchflussmessung von Gasen**

Grundlagen, Mechanische Manometer, Elektronische Manometer, Anzeige- und Messgeräte für Gasdurchfluss

Inhaltsübersicht

■ Bestimmen der Refraktion

Physikalische Grundlagen, Refraktometer, Messen im durchfallenden Licht von klaren, farblosen Flüssigkeiten, Messen im reflektierten Licht, Elektronische Refraktometer

■ pH-Messen

Theoretische Grundlagen, Säuren und Basen, Der pH-Wert, Puffer, Visuelle pH-Messung, Elektrometrische Messung

Inhaltsübersicht Band 3

■ Filtrieren

Allgemeine Grundlagen, Filtrationsmethoden, Filterarten, Filterhilfsmittel, Filtermaterialien, Filtrationsgeräte, Filtration bei Normaldruck, Filtration bei vermindertem Druck, Filtration mit Überdruck, Filtration mit Filterhilfsmitteln, Arbeiten mit Membranfiltern

■ Trocknen

Feuchtigkeitsformen, Trockenmittel, Trocknen von Feststoffen, Trocknen von Flüssigkeiten, Trocknen von Gasen, Spezielle Techniken

■ Extrahieren

Allgemeine Grundlagen, Extraktionsmittel, Löslichkeit, Verteilungsprinzip, Extraktionsmethoden, Endpunktkontrolle, Extrahieren von Extraktionsgutlösungen in Portionen, Extrahieren mit spezifisch leichteren Extraktionsmitteln nach dem Drei-Scheidetrichterverfahren, Extrahieren mit spezifisch schwereren Extraktionsmittel nach dem Drei-Scheidetrichterverfahren, Kontinuierliches Extrahieren von Extraktionsgut-Lösungen, Kontinuierliches Extrahieren von Feststoffgemischen

■ Umfällen

Theoretische Grundlagen, Allgemeine Grundlagen, Durchführung einer Umfällung

■ Chemisch-physikalische Trennung

Allgemeine Grundlagen, Trennen durch Extraktion, Trennen durch Wasserdampfdestillation

■ Umkristallisation

Physikalische Grundlagen, Allgemeine Grundlagen, Praktische Durchführung einer Umkristallisation, Alternative Umkristallisationsmethoden

■ Destillation, Grundlagen

Allgemeine Grundlagen, Siedeverhalten von binären Gemischen, Durchführen einer Destillation

■ Gleichstromdestillation

Allgemeine Grundlagen, Destillation von Flüssigkeiten bei Normaldruck, Destillation von Flüssigkeiten bei vermindertem Druck

■ **Abdestillieren**

Der Rotationsverdampfer, Abdestillieren

■ **Gegenstromdestillation**

Allgemeine Grundlagen, Destillationskolonnen, Rektifikation ohne Kolonnenkopf, Rektifikation mit Kolonnenkopf

■ **Destillation azeotroper Gemischen**

Maximumazeotrop-Destillation, Minimumazeotrop-Destillation, Wasserdampfdestillation

■ **Spezielle Destillationen**

Destillation unter Inertgas, Abdestillieren aus dem Reaktionsgefäß, Destillation unter Feuchtigkeitsausschluss, Kugelrohrdestillation

■ **Sublimieren**

Physikalische Grundlagen, Sublimationsapparatur, Lyophilisationsapparatur

■ **Zentrifugieren**

Physikalische Grundlagen, Laborzentrifugen

■ **Chromatographie Grundlagen**

Einleitung, Die chromatographische Trennung, Begriffe und Erklärungen, Physikalische und chemische Effekte, Trennmechanismen, Stationäre Phasen, Entstehung und Verbreiterung von Peaks, Mobile Phasen, Chromatogramm, Kenngrößen, Integration von Chromatogrammen, Nachweisgrenze und Bestimmungsgrenze, Quantifizierungsmethoden

■ **Dünnschichtchromatographie DC**

Einsatzbereich, Dünnschichtplatten, Probelösung und Probenauftragung, Eluiermittel, Entwicklung der DC-Platte, Lokalisierung der Analyten auf der DC-Platte, Auswertung von verschiedenen DC-Anwendungen, Interpretation von DC-Anwendungen, Dokumentation, Spezielle DC-Techniken, Präparative Dünnschichtchromatographie

■ **Flash-Chromatographie**

Mobile Phase, Stationäre Phase, Manuelle Flash-Chromatographie, Instrumentelle Flash-Chromatographie

■ **Flüssigchromatographie, HPLC**

Reversed Phase HPLC, Aufbau HPLC Anlagen, HPLC Pumpen, Einlasssystem bei der HPLC, Detektion in der HPLC, Mobile Phasen, Stationäre Phasen, Trennsysteme, Probenvorbereitung, Behebung von Fehlern, Tipps und Tricks rund um die Basislinie, Tipps rund um die Retentionszeit, Tipps und Tricks rund um den Druck, Wenn Lecks auftreten

■ **Gaschromatographie, GC**

Einleitung, Der Aufbau einer GC Anlage, Trägergasquelle, mobile Phase, Injektor, Einlasssystem, Trennsäule, stationäre Phase, Säulenofen, Detektoren, Auswertung, Probenvorbereitung, GC Troubleshooting

Inhaltsübersicht Band 4

■ Nachweis von Ionen in Lösungen

Allgemeine Grundlagen, Kationen, Anionen, Zusammenfassung des praktischen Vorgehens

■ Organisch-quantitative Elementaranalyse

Bestimmung von Stickstoff nach Kjeldahl, Weitere Aufschlussmethoden

■ Grundlagen der Massanalyse

Einleitung, Masslösung, Titrationsarten und Methoden, Arbeitsvorbereitung, Berechnungen, Endpunktbestimmung, Potentiometrie, Voltammetrie / Ampèrometrie, Elektrodentypen, Potentiometrische Titration mit automatisierten Systemen, Praxistipps Titration

■ Neutralisationstiteration in wässrigen Medium

Theoretische Grundlagen, Äquivalenzpunktbestimmung, Titration von Säuren oder Basen, Allgemeine Arbeitsvorschrift direkte Titration, Allgemeine Arbeitsvorschrift indirekte Titration, Allgemeine Arbeitsvorschrift Rücktitration

■ Neutralisations-Titrations in nichtwässrigem Medium

Allgemeine Grundlagen, Neutralisation in nichtwässrigem Medium, Wahl des Lösemittels, Titration von schwachen Basen mit HClO_4 , Endpunktbestimmung, Allgemeine Arbeitsvorschrift, Titration von schwachen Säuren mit TBAOH, Endpunktbestimmung, Allgemeine Arbeitsvorschrift Geräte

■ Redoxitrationen in wässrigem Medium

Chemische Grundlagen, Titration von oxidierbaren Stoffen mit Kaliumpermanganat, Titration von oxidierbaren Stoffen mit Iod, Bestimmung von reduzierbaren Stoffen mit Iodid

■ Fällungs-Titrations

Allgemeine Grundlagen, Masslösung, Endpunktbestimmung, Bestimmung von Halogenidionen mit Silbernitrat, Allgemeine Arbeitsvorschriften

■ Komplexometrische Titration

Chemische Grundlagen, Allgemeine Grundlagen, Direkte Titration von Kupfer-II-Ionen, Direkte Titration von Magnesium- oder Zink-Ionen, Direkte Titration von Calcium-Ionen, Substitutions-Titration von Barium-Ionen, Bestimmung der Wasserhärte

■ Wasserbestimmung nach Karl Fischer

Einführung, Chemische Reaktionen, Masslösung, Detektionsmethoden, Praktische Durchführung, Literatur

■ Spektroskopie

Theoretische Grundlagen, Absorptionsspektren, Emissionsspektren, Elektromagnetische Strahlung, Physikalische Zusammenhänge, Absorption, Absorptionsgesetze, Anwendung des Lambert-Beer'schen Gesetzes, Spektroskopischen Methoden: häufig verwendete Methoden in der organischen Chemie

■ **UV-VIS Spektroskopie**

Grundlagen, UV-VIS Spektrophotometer, Geräteparameter, Gerätetests, Probenvorbereitung, Lösemittel, Küvetten, Messmethoden, Qualitative Interpretation von Spektren organischer Verbindungen

■ **IR-Spektroskopie**

Physikalische Grundlagen, IR-Spektrometer, Aufnahmetechniken, Das IR Spektrum, Auswerten eines Spektrums, Interpretation eines Spektrums

■ **¹H-NMR-Spektroskopie**

Einführung in die ¹H-NMR-Spektroskopie, Zur Geschichte der NMR-Spektroskopie, Grundlagen, Das NMR-Gerät, Spektreninterpretation, Probenvorbereitung, Kriterien zur Auswertung von Spektren, Gehaltsbestimmungen, Interpretationshilfen

■ **Massenspektroskopie**

Grundlagen, Begriffe und Erklärungen, Ionen-Erzeugung, Analysatoren, Detektoren, Kopplungen MS mit anderen Methoden, Aufbau und Aussagen eines Massenspektrums, Isotopen-Verhältnis bei Chlor und Brom, Verzeichnis von charakteristischen Massendifferenzen

Inhaltsverzeichnis

1	Nachweis von Ionen in Lösungen	1
2	Organisch-quantitative Elementaranalyse	15
3	Grundlagen der Massanalyse	21
4	Neutralisations-Titration in wässrigem Medium	49
5	Neutralisations-Titrationsen in nichtwässrigem Medium	61
6	Redox-titrationsen in wässrigem Medium	71
7	Fällungs-Titrationsen	89
8	Komplexometrische Titration	95
9	Wasserbestimmung nach Karl Fischer	105
10	Spektroskopie	113
11	UV-VIS Spektroskopie	125
12	IR-Spektroskopie	157
13	H-NMR-Spektroskopie	181
14	Massenspektroskopie	243
	Serviceteil	261
	Nachwort zur 6. Auflage	262
	Stichwortverzeichnis	264

Nachweis von Ionen in Lösungen

- 1.1 Allgemeine Grundlagen – 2**
 - 1.1.1 Kationen und Anionen – 2
 - 1.1.2 Nachweisreaktionen – 2
 - 1.1.3 Methodische Hinweise – 3
- 1.2 Kationen – 5**
 - 1.2.1 Aspekt der Lösung – 5
 - 1.2.2 Nachweis von Ammoniumionen – 5
 - 1.2.3 Nachweis von Kupferionen – 6
 - 1.2.4 Nachweis von Eisen-II-Ionen – 6
 - 1.2.5 Nachweis von Eisen-III-Ionen – 6
- 1.3 Anionen – 7**
 - 1.3.1 Nachweis von Sulfidionen – 7
 - 1.3.2 Nachweis von Carbonationen – 7
 - 1.3.3 Nachweis von Sulfationen – 8
 - 1.3.4 Allgemeiner Nachweis von Halogenidionen – 9
 - 1.3.5 Spezifischer Nachweis von Iodidionen – 10
 - 1.3.6 Spezifischer Nachweis von Bromidionen – 10
 - 1.3.7 Spezifischer Nachweis von Chloridionen – 11
- 1.4 Zusammenfassung des praktischen Vorgehens – 11**
 - 1.4.1 Nachweis der Kationen – 11
 - 1.4.2 Nachweis der Anionen – 12
- 1.5 Zusammenfassung – 13**


1.1 Allgemeine Grundlagen


Die im folgenden Kapitel beschriebenen Ionennachweise sind auf einige häufig zu bestimmende *Kationen und Anionen in wässriger Lösung* beschränkt. Enthält eine Lösung mehrere Ionen, sind je nach Situation Trennvorgänge nötig um einzelne Ionen nachzuweisen. Diese sind der entsprechenden Literatur zu entnehmen.

Liegen Lösungen mit unbekannter Zusammensetzung vor, sind alle Nachweisreaktionen in sinnvoller Reihenfolge hintereinander durchzuführen.

Geht es aber darum, die Anwesenheit oder Abwesenheit bestimmter Ionen zu überprüfen, beispielsweise bei der Kontrolle eines Reaktionsverlaufs oder beim Auswaschen eines Filterrückstands, wird spezifisch auf das gesuchte Ion geprüft. Die Konzentration, der pH-Wert und fremde Ionen können die Nachweisreaktion beeinflussen.

1.1.1 Kationen und Anionen

Viele anorganische Verbindungen bestehen aus Ionen oder sie bilden in Wasser Ionen. Ionen sind geladene Teilchen. Die Ladung kommt durch die Übertragung von Elektronen zustande. Die positiv geladenen Teilchen heissen Kationen, die negativ geladenen Teilchen Anionen. Die  Tab. 1.1 zeigt wichtige Beispiele.


 Tab. 1.1 Beispiele für Kationen und Anionen


<i>Kationen</i>	NH_4^+	Fe^{2+}	<i>Anionen</i>	Cl^-	I^-	CO_3^{2-}
	Cu^{2+}	Fe^{3+}		Br^-	SO_4^{2-}	S^{2-}

1.1.2 Nachweisreaktionen

Die Nachweisreaktionen für Ionen in Lösungen können in drei Gruppen aufgeteilt werden:

- Bildung von leicht zu identifizierenden Gasen
- Bildung von schwerlöslichen Niederschlägen
- Bildung von gefärbten Verbindungen

Die  Tab. 1.2 zeigt die Bildung von Gasen

 Tab. 1.2 Zwei Beispiele für Reaktionen bei denen Gase entstehen

Kohlenstoffdioxidgas:	CO_3^{2-}	+	$2\text{H}_3\text{O}^+$	→	$3\text{H}_2\text{O}$	+	$\text{CO}_2 \uparrow$
Ammoniakgas:	NH_4^+	+	OH^-	→	H_2O	+	$\text{NH}_3 \uparrow$

Die **Tab. 1.3** zeigt die Bildung von schwerlöslichen Niederschlägen

Tab. 1.3 Zwei Beispiele für Fällungsreaktionen

Silberchlorid:	Ag^+	+	Cl^-	\rightarrow	$\text{AgCl} \downarrow$
Bariumsulfat:	Ba^{2+}	+	SO_4^{2-}	\rightarrow	$\text{BaSO}_4 \downarrow$

Die **Tab. 1.4** zeigt die Bildung von gefärbten Verbindungen

Tab. 1.4 Zwei Beispiele für Farbreaktionen

Tetraminkupfer-II-salz:	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	+	4NH_3	\rightarrow	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ tiefblau	+	2OH^-
Eisenrhodanid:	Fe^{3+}	+	3SCN^-	\rightarrow	$\text{Fe}(\text{SCN})_3$ braun-rot		

1.1.3 Methodische Hinweise

Beim Prüfen einer Lösung auf Anwesenheit oder Abwesenheit bestimmter Ionen ist es von Vorteil, *mit dem Nachweis der Kationen zu beginnen*. Aufgrund der nachgewiesenen Kationen lassen sich Rückschlüsse ziehen auf die Abwesenheit einiger Anionen, da diese mit den bereits nachgewiesenen Kationen schwerlösliche Niederschläge bilden würden.

Enthält die Nachweislösung Kupfer- oder Eisenionen, kann die Anwesenheit von Sulfidionen in der gleichen Lösung ausgeschlossen werden, wie die **Tab. 1.5** zeigt.

Tab. 1.5 Das Vorhandensein von Kupfer- oder Eisenionen schließt die Anwesenheit von Sulfid aus

Cu^{2+}	+	S^{2-}	\rightarrow	$\text{CuS} \downarrow$	schwarzer Niederschlag
Fe^{2+}	+	S^{2-}	\rightarrow	$\text{FeS} \downarrow$	schwarzer Niederschlag
2Fe^{3+}	+	3S^{2-}	\rightarrow	$\text{Fe}_2\text{S}_3 \downarrow$	schwarzer Niederschlag

Ebenso kann die Anwesenheit von Carbonationen ausgeschlossen werden, wie die **Tab. 1.6** zeigt.

Tab. 1.6 Das Vorhandensein von Kupfer- oder Eisenionen schließt die Anwesenheit von Carbonat aus

Cu^{2+}	+	CO_3^{2-}	\rightarrow	$\text{CuCO}_3 \downarrow$
Fe^{2+}	+	CO_3^{2-}	\rightarrow	$\text{FeCO}_3 \downarrow$
2Fe^{3+}	+	3CO_3^{2-}	\rightarrow	$\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3 \downarrow$

Enthält die Nachweislösung Kupfer-II- oder Eisen-III-Ionen kann aber auch die Anwesenheit von Iodidionen ausgeschlossen werden, da diese zu Iod oxidiert werden. Das dabei entstehende Iod ist in Wasser schwerlöslich und fällt aus, wie die **Tab. 1.7** zeigt. In verdünnten Lösungen jedoch ist das schwer zu erkennen.

Tab. 1.7 Das Vorhandensein von Kupfer- oder Eisenionen lässt vorhandenes Iod ausfallen

2Cu^{2+}	+	4I^-	\rightarrow	2CuI	+	$\text{I}_2 \downarrow$
2Fe^{3+}	+	2I^-	\rightarrow	2Fe^{2+}	+	$\text{I}_2 \downarrow$

Im Weiteren ist es sinnvoll, die Nachweise von Anionen in einer bestimmten Reihenfolge auszuführen. Dabei soll zuerst auf Anwesenheit derjenigen Anionen geprüft werden, welche bei anderen Nachweisreaktionen störend wirken, beispielsweise der Nachweis Sulfid vor dem Nachweis von Carbonat, der Nachweis von Carbonat vor dem Nachweis von Sulfat.

pH-Wert der Lösung

Weist die zu prüfende Lösung einen *pH-Wert von mehr als 9* auf, kann die Anwesenheit von *Kupfer- oder Eisenionen ausgeschlossen* werden: Kupfer- und Eisenionen bilden in alkalischer Lösung gefärbte Niederschläge, wie die **Tab. 1.8** zeigt.

Tab. 1.8 Ein hoher pH-Wert schließt die Anwesenheit vieler Metalle aus

Cu^{2+}	+	2OH^-	\rightarrow	$\text{Cu}(\text{OH})_2 \downarrow$	blau-weißer Niederschlag
Fe^{2+}	+	2OH^-	\rightarrow	$\text{Fe}(\text{OH})_2 \downarrow$	grünlich-weißer Niederschlag
Fe^{3+}	+	3OH^-	\rightarrow	$\text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow$	brauner Niederschlag

Bei einem pH-Wert von *weniger als 3* ist die Anwesenheit von Sulfid- oder Carbonationen in der gleichen Lösung auszuschließen. Sulfid- und Carbonationen bilden *in saurer Lösung flüchtige Gase*, wie die **Tab. 1.9** zeigt.

Tab. 1.9 Ein tiefer pH-Wert schließt die Anwesenheit von Sulfid und Carbonat aus

S^{2-}	+	$2\text{H}_3\text{O}^+$	\rightarrow	$2\text{H}_2\text{O}$	+	$\text{H}_2\text{S} \uparrow$
CO_3^{2-}	+	$2\text{H}_3\text{O}^+$	\rightarrow	$3\text{H}_2\text{O}$	+	$\text{CO}_2 \uparrow$

Blindprobe

Verläuft eine Nachweisreaktion negativ, muss im Resultat vermerkt werden: „nicht nachweisbar“. In diesem Fall muss das Resultat durch eine Blindprobe bestätigt werden.

- Der Nachweislösung wird eine geringe Menge des gesuchten Ions zugesetzt und der Nachweis wiederholt. Auf diese Weise kann die Richtigkeit der verwendeten Nachweisreagenzien und die Arbeitsmethode überprüft werden.

1.2 Kationen

1.2.1 Aspekt der Lösung

Der Aspekt einer Lösung kann einen Anhaltspunkt über die Anwesenheit bestimmter Ionen geben. Gewisse Ionen, wie beispielsweise Kupfer- oder Eisenionen, hydratisieren in wässriger Lösung zu farbigen Komplexionen. Die farblosen Kupfer 2^+ Ionen beispielsweise hydratisieren zu blauen $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ Ionen. Die **■** Tab. 1.10 gibt Hinweise zur Färbung.

■ Tab. 1.10 Der Aspekt einer wässrigen Lösung kann einen Hinweis auf bestimmte Kationen geben

Farbe der wässrigen Lösung	mögliche Kationen
farblos	Ammoniumionen
blau	Kupferionen
blau-grün	Kupferionen, Eisen-II-Ionen
gelb, gelb-braun	Eisen-III-Ionen

Genauere Aussagen sind nicht möglich. Hingegen können Vermutungen angestellt werden. Eine farblose Lösung lässt vermuten, dass, mit Ausnahme wenn sie in sehr grosser Verdünnung vorhanden wären, keine Kupfer- oder Eisenionen vorhanden sind.

Die Farbe der Lösung kann in Anwesenheit verschiedener farbgebender Ionen nebeneinander beeinflusst werden.

1.2.2 Nachweis von Ammoniumionen

Reagenzien

— Natronlauge $w(\text{NaOH}) \approx 0,3 \text{ g/g}$

Die **■** Tab. 1.11 zeigt die Reaktion zum Nachweis von Ammoniumionen. 1 mL Nachweislösung wird mit 1 mL Natronlauge versetzt und zum Sieden erhitzt. Ammoniumionen bilden Ammoniakgas. Dieses entweicht und wird in der Dampfphase mit angefeuchtetem pH-Universalindikatorpapier nachgewiesen. Eine Blaufärbung des Papiers bestätigt die Anwesenheit.

■ Tab. 1.11 Nachweis von Ammoniak mit heisser Natronlauge

NH_4^+	+	OH^-	→	H_2O	+	$\text{NH}_3 \uparrow$	Geruch nach Ammoniak
-----------------	---	---------------	---	----------------------	---	------------------------	----------------------

Entsteht bei der Zugabe der Natronlauge ein gefärbter Niederschlag, weist das auf die Bildung von schwerlöslichen Metallhydroxiden und damit auf die Anwesenheit von Kupfer- oder Eisenionen hin.

1.2.3 Nachweis von Kupferionen

Reagenzien

— Ammoniaklösung $w(\text{NH}_3) \approx 0,25 \text{ g/g}$

Die **Tab. 1.12** zeigt den ersten Schritt des Kupfernachweises. 1 mL Nachweislösung wird mit 1 mL Ammoniaklösung tropfenweise versetzt. Kupfer-II-Ionen ergeben zuerst einen blassblauen Niederschlag.

Tab. 1.12 Der erste Schritt des Kupfernachweises: Es fällt Kupferhydroxid aus

NH_3	+	H_2O	\leftrightarrow	NH_4^+	+	OH^-
Cu^{2+}	+	2OH^-	\rightarrow	$\text{Cu}(\text{OH})_2 \downarrow$		

Bei weiterer Ammoniakzugabe bis zu einem pH-Wert von zirka 10, entsteht der tiefblau gefärbte Tetramminkupferkomplex welcher in Lösung geht, wie die **Tab. 1.13** zeigt.

Tab. 1.13 Der zweite Schritt des Kupfernachweises: Der Tetramminkupferkomplex geht tiefblau in Lösung

$\text{Cu}(\text{OH})_2 \downarrow$	+	4NH_3	\rightarrow	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	+	2OH^-
-------------------------------------	---	-----------------	---------------	-----------------------------------	---	-----------------

Mögliche Störungen: Eisenionen bilden mit Ammoniak eine Eisenhydroxidfällung. Diese störende Fällung wird abfiltriert und dann der Aspekt des Filtrats beurteilt.

1.2.4 Nachweis von Eisen-II-Ionen

Reagenzien

— Kaliumhexacyanoferrat (III) $w(\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]) \approx 0,01 \text{ g/g}$ in Wasser

Die **Tab. 1.14** zeigt den Nachweis von Eisen-II-Ionen. 1 mL Nachweislösung wird mit 1 mL Kaliumhexacyanoferrat-III-Lösung versetzt. Eisen-II-Ionen ergeben je nach Konzentration einen tief blauen manchmal auch blauschwarzen Niederschlag.

Tab. 1.14 Der Nachweis von Eisen-II-Ionen mit dem Turnbells-Blau

3Fe^{2+}	+	$2 [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	\rightarrow	$\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \downarrow$	Turnbells-Blau
--------------------	---	-----------------------------------	---------------	--	----------------

1.2.5 Nachweis von Eisen-III-Ionen

Reagenzien

— Kaliumthiocyanat, Kaliumrhodanid $w(\text{KSCN}) \approx 0,01 \text{ g/g}$ in Wasser

Die **Tab. 1.15** zeigt den Nachweis von Eisen-III-Ionen. 1 mL Nachweislösung wird mit 1 mL Kaliumthiocyanatlösung versetzt.

Eisen-III-Ionen ergeben je nach Konzentration eine orange-rote bis tief braun-rote Eisenrhodanid-Farbe.

Tab. 1.15 Der Nachweis von Eisen-III-Ionen mit Rhodanid

Fe^{3+}	+	3SCN^-	\rightarrow	$\text{Fe}(\text{SCN})_3$	
------------------	---	------------------	---------------	---------------------------	--

Mögliche Störungen: Eisen-II-Ionen oxidieren in wässriger Lösung leicht. Sind bereits Eisen-II-Ionen nachgewiesen worden, muss berücksichtigt werden, dass sich auch in einer frisch hergestellten Nachweislösung Spuren von Eisen-III-Ionen bilden.

1.3 Anionen

1.3.1 Nachweis von Sulfidionen

Reagenzien

— Schwefelsäure $w(\text{H}_2\text{SO}_4) \approx 0,5 \text{ g/g}$

Die **Tab. 1.16** zeigt die Reaktionen zum Nachweis von Sulfidionen. 1 mL Nachweislösung wird mit 1 mL Schwefelsäure versetzt und zum Sieden erhitzt.

Sulfidionen bilden Schwefelwasserstoffgas. Dieses entweicht und wird in der Gasphase mit angefeuchtetem Bleiacetatpapier nachgewiesen. Die Bildung von Bleisulfid bewirkt eine braunschwarze Färbung des Bleiacetatpapiers.

Tab. 1.16 Der indirekte Nachweis von Sulfidionen über das H_2S -Gas mit Bleiacetatpapier

S^{2-}	+	$2 \text{H}_3\text{O}^+$	\rightarrow	$2 \text{H}_2\text{O}$	+	$\text{H}_2\text{S} \uparrow$	Geruch nach faulen Eiern
H_2S	+	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$	H_2O \rightarrow	$2 \text{CH}_3\text{COOH}$	+	$\text{PbS} \downarrow$	

1.3.2 Nachweis von Carbonationen

Reagenzien

— Salzsäure $w(\text{HCl}) \approx 0,1 \text{ g/g}$

— Bariumhydroxid gesättigt in Wasser

Die **Tab. 1.17** zeigt den ersten Schritt des Nachweises von Carbonationen. 1 mL Nachweislösung wird mit 1 mL Salzsäure versetzt und zum Sieden erhitzt. Carbonationen bilden Kohlensäure, welche beim Erhitzen Kohlenstoffdioxidgas bildet.

1

■ Tab. 1.17 Der erste Schritt des Nachweises von Carbonationen: Die Bildung von CO₂

CO ₃ ²⁻	+	2 H ₃ O ⁺	→	2 H ₂ O	+	H ₂ CO ₃
		H ₂ CO ₃	→ Δ	H ₂ O	+	CO ₂ ↑

Dieses entweichende Kohlenstoffdioxidgas wird über eine Bariumhydroxidlösung geleitet. Dabei entsteht je nach Menge des Gases eine Trübung beziehungsweise eine weisse Fällung von Bariumcarbonat, wie die ■ Tab. 1.18 zeigt.

■ Tab. 1.18 Der zweite Schritt des Nachweises von Carbonationen: Die Fällung von CO₂ mit Bariumhydroxid

CO ₂	+	Ba(OH) ₂	→	H ₂ O	+	BaCO ₃ ↓
-----------------	---	---------------------	---	------------------	---	---------------------

Dieser Nachweis wird vorzugsweise in einem Reagenzglas mit aufgesetztem Gärröhrchen, welches die Bariumhydroxidlösung enthält, durchgeführt.

Mögliche Störungen: Enthält die Nachweislösung Sulfidionen, müssen diese zuerst entfernt werden, da Sulfidionen mit Bariumionen ebenfalls eine weisse Fällung bilden würden, wie die ■ Tab. 1.19 zeigt.

■ Tab. 1.19 Bariumhydroxid reagiert auch mit Schwefelwasserstoff

S ²⁻	+	2 H ₃ O ⁺	→	2 H ₂ O	+	H ₂ S ↑
H ₂ S	+	Ba(OH) ₂	→	2 H ₂ O	+	BaS ↓

Die in 1 mL Nachweislösung vorhandenen Sulfidionen werden mit 1 mL Iodlösung mit $\tilde{c}(\text{I}_2) = 0,05 \text{ mol/L}$ oxidiert, wie die ■ Tab. 1.20 zeigt.

■ Tab. 1.20 Nach einer Oxidation mit Iod fällt Sulfid als Schwefel aus und das Carbonat kann eindeutig nachgewiesen werden

S ²⁻	+	I ₂	→	2 I ⁻	+	S ↓
-----------------	---	----------------	---	------------------	---	-----

Der kolloidal ausgefallene Schwefel wird an Aktivkohle adsorbiert und abfiltriert. Danach wird das sulfidfreie Filtrat auf Carbonationen geprüft.

1.3.3 Nachweis von Sulfationen

Reagenzien

- Salzsäure $w(\text{HCl}) \approx 0,1 \text{ g/g}$
- Bariumchloridlösung $w(\text{BaCl}_2) \approx 0,4 \text{ g/g}$ in Wasser

1 mL Nachweislösung wird mit 1 mL Salzsäure versetzt und ausgekocht. Zur heissen, sauren Lösung wird 1 mL Bariumchlorid zugegeben. Bariumsulfat ergibt eine sehr feine, weisse Fällung, wie die ■ Tab. 1.21 zeigt.

■ Tab. 1.21 Die Fällungsreaktion von Bariumsulfat

SO_4^{2-}	+	Ba^{2+}	→	$\text{BaSO}_4 \downarrow$
--------------------	---	------------------	---	----------------------------

Mögliche Störungen: Enthält die Lösung Carbonationen und Sulfidionen, müssen diese nach dem Ansäuern als Kohlenstoffdioxid und Schwefelwasserstoff durch Kochen vollständig ausgetrieben werden, da sie mit Bariumionen ebenfalls einen weissen Niederschlag bilden würden, wie die ■ Tab. 1.22 zeigt.

■ Tab. 1.22 Mögliche Störreaktionen mit Carbonat und Sulfid

CO_3^{2-}	+	Ba^{2+}	→	$\text{BaCO}_3 \downarrow$
S^{2-}	+	Ba^{2+}	→	$\text{BaS} \downarrow$

1.3.4 Allgemeiner Nachweis von Halogenidionen

Reagenzien

- Salpetersäure $w(\text{HNO}_3) \approx 0,1 \text{ g/g}$
- Silbernitratlösung $\tilde{c}(\text{AgNO}_3) = 0,1 \text{ mol/L}$

1 mL Nachweislösung wird mit 1 mL Salpetersäure versetzt und ausgekocht. Nach dem Abkühlen wird tropfenweise Silbernitratlösung zugegeben. Silberhalogenide bilden flockige Niederschläge, wie die ■ Tab. 1.23 zeigt.

■ Tab. 1.23 Nachweis von Halogenidionen mit Silber

I^-	+	Ag^+	→	$\text{AgI} \downarrow$	gelb
Br^-	+	Ag^+	→	$\text{AgBr} \downarrow$	weiss-gelb
Cl^-	+	Ag^+	→	$\text{AgCl} \downarrow$	weiss

Mögliche Störungen: Enthält die Lösung Carbonationen und Sulfidionen, müssen diese nach dem Ansäuern als Kohlenstoffdioxid und Schwefelwasserstoff durch Kochen vollständig ausgetrieben werden, da sie mit Silberionen einen braun-schwarzen Niederschlag bilden würden, wie die ■ Tab. 1.24 zeigt.

Hydroxidionen müssen durch Ansäuern entfernt werden. Auch sie würden mit Silberionen einen braun-schwarzen Niederschlag bilden.

■ Tab. 1.24 Carbonat-, Sulfid- und Hydroxidionen würden mit Silber ebenfalls reagieren. Das Ansäuern entfernt sie

CO_3^{2-}	+	2Ag^+	→	$\text{Ag}_2\text{CO}_3 \downarrow$
S^{2-}	+	2Ag^+	→	$\text{Ag}_2\text{S} \downarrow$
OH^-	+	Ag^+	→	$\text{AgOH} \downarrow$

Zur genauen Unterscheidung können die Halogenidionen nebeneinander nachgewiesen werden.

1.3.5 Spezifischer Nachweis von Iodidionen

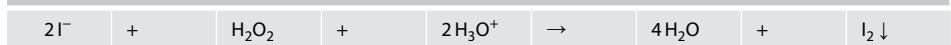
Reagenzien

- Eisessig $w(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,0 \text{ g/g}$
- Dichlormethan
- Wasserstoffperoxid $w(\text{H}_2\text{O}_2) \approx 0,3 \text{ g/g}$

1 mL Nachweislösung wird in einem Scheidetrichter mit 1 mL Eisessig, 5 mL Dichlormethan und 5 mL Wasserstoffperoxid versetzt und geschüttelt.

Iodidionen werden dabei oxidiert. Das entstehende elementare Iod löst sich in Dichlormethan mit violetter Farbe, wie die **Tab. 1.25** zeigt.

Tab. 1.25 Nachweisreaktion von Iodid mit Wasserstoffperoxid



Färbt sich die Dichlormethanphase violett, wird sie abgetrennt und die wässrige Phase mit Portionen von je 5 mL Dichlormethan weiter extrahiert, bis die organische Phase farblos bleibt. Die wässrige Phase kann jetzt auf Bromidionen geprüft werden.

1.3.6 Spezifischer Nachweis von Bromidionen

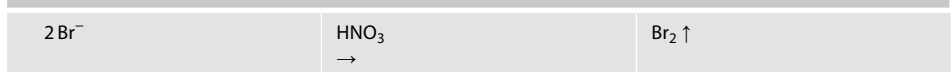
Reagenzien

- Salpetersäure $w(\text{HNO}_3) \approx 0,65 \text{ g/g}$
- $w(\text{Fluorescein}) \approx 0,005 \text{ g/g}$ in Ethanol

2 mL der wässrigen Phase aus dem Iodidnachweis werden mit 2 mL Salpetersäure versetzt und ausgekocht, wie die **Tab. 1.26** zeigt.

Bromidionen werden oxidiert und die entstehenden Bromdämpfe färben ein mit Fluoresceinlösung getränktes Filterpapier in der Dampfphase rosa.

Tab. 1.26 Nachweisreaktion von Bromid mit Salpetersäure



Wird das Filterpapier anschliessend über Ammoniakdämpfe gehalten, wird die rosa Färbung noch deutlicher erkennbar.

Die Nachweislösung wird solange ausgekocht, bis alles Brom ausgetrieben ist. Erst dann kann die wässrige Phase auf Chloridionen geprüft werden.

1.3.7 Spezifischer Nachweis von Chloridionen

Reagenzien

— Silbernitratlösung $\tilde{c}(\text{AgNO}_3) = 0,1 \text{ mol/L}$

Die gut ausgekochte wässrige Lösung aus dem Bromidnachweis wird nach dem Abkühlen tropfenweise mit Silbernitratlösung versetzt. Silberchlorid bildet eine weiße, flockige Fällung, wie die **Tab. 1.27** zeigt.

Tab. 1.27 Nachweis von Chlorid mit Silbernitrat. Das gelingt nur, wenn vorher Bromid- und Iodidionen entfernt wurden

Cl^-	+	Ag^+	\rightarrow	$\text{AgCl} \downarrow$
---------------	---	---------------	---------------	--------------------------

1.4 Zusammenfassung des praktischen Vorgehens

Die **Tab. 1.28** zeigt eine Übersicht der erwähnten nachweisbaren Ionen.

Tab. 1.28 Für diese Zusammenfassung wurden folgende Kationen und Anionen ausgewählt

Nachzuweisende Kationen:	NH_4^+	Cu^{2+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}		
Nachzuweisende Anionen:	S^{2-}	CO_3^{2-}	SO_4^{2-}	I^-	Br^-	Cl^-

1.4.1 Nachweis der Kationen

Die **Tab. 1.29** fasst die Nachweise für Kationen zusammen.

Tab. 1.29 Zusammengefasste Nachweise für Kationen

1.	<i>Ammoniumionen</i>	
	1 mL Lösung + 1 mL Natronlauge $w(\text{NaOH}) \approx 0,3 \text{ g/g}$ auskochen.	
	\rightarrow alkalisches Gas (pH-Papier)	$= \text{NH}_3 \rightarrow \boxed{\text{NH}_4^+}$
2.	<i>Kupfer-II-Ionen</i> (wenn Lösung bläulich, pH-Wert < 8 , oder bei Punkt 3. ein blau-weißer Niederschlag entstanden ist).	
	1 mL Lösung + Ammoniaklösung $w(\text{NH}_3) \approx 0,25 \text{ g/g}$ bis pH 10	
	(ev. entstandener Eisenhydroxidniederschlag muss abfiltriert werden).	
	\rightarrow blau-violette Lösung	$= [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]_2^+ \rightarrow \boxed{\text{Cu}^{2+}}$

1

■ Tab. 1.29 (Fortsetzung) Zusammengefasste Nachweise für Kationen

3.	Eisen-II-Ionen (nur wenn pH-Wert < 8, oder bei Punkt 1. oder 2. ein anfänglich grünlich-weißer, dann in braun resp. schwarz übergehender Niederschlag entstanden ist).	
	1 mL Lösung + 1 mL Kaliumhexacyanoferrat (III) $w(\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]) \approx 0,01 \text{ g/g}$	
	→ tief blauer, bei Anwesenheit von Cu^{2+} blau-schwarzer Niederschlag	$= \text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \rightarrow \boxed{\text{Fe}^{2+}}$
4.	Eisen-III-Ionen (nur wenn pH-Wert < 8, oder bei Punkt 1. oder 2. ein brauner Niederschlag entstanden ist).	
	1 mL Lösung + 1 mL Kaliumthiocyanat, Kaliumrhodanid $w(\text{KSCN}) \approx 0,01 \text{ g/g}$ in Wasser	
	→ orange-rote bis tief braun-rote Farbe	$= \text{Fe}(\text{SCN})_3 \rightarrow \boxed{\text{Fe}^{3+}}$

1.4.2 Nachweis der Anionen

Die ■ Tab. 1.30 fasst die Nachweise für Anionen zusammen.

■ Tab. 1.30 Zusammengefasste Nachweise für Anionen

5.	Sulfidionen (nur wenn pH-Wert > 5 und keine Kupfer- oder Eisenionen nachgewiesen wurden).	
	1 mL Lösung + 1 mL Schwefelsäure $w(\text{H}_2\text{SO}_4) \approx 0,5 \text{ g/g}$	
	→ Bleiacetatpapier wird braun-schwarz	$= \text{PbS} \rightarrow \boxed{\text{S}^{2-}}$
6.	Carbonationen (nur wenn pH-Wert > 5 und keine Kupfer- oder Eisenionen nachgewiesen wurden).	
	Wenn Sulfidionen vorhanden, dann 1 mL Lösung + 1 mL Iodlösung $\tilde{c}(\text{I}_2) = 0,05 \text{ mol/L}$ + Aktivkohle, abfiltrieren. Filtrat + 1 mL Salzsäure $w(\text{HCl}) \approx 0,1 \text{ g/g}$, sieden.	
	→ Gasperlen: Bariumhydroxid gesättigt trübt sich	$= \text{BaCO}_3 \rightarrow \boxed{\text{CO}_3^{2-}}$
	Wenn keine Sulfidionen vorhanden, dann direkt ansäuern.	
7.	Sulfationen	
	1 mL Lösung + 1 mL Salzsäure $w(\text{HCl}) \approx 0,1 \text{ g/g}$, zum Sieden erhitzen (wenn Carbonationen vorhanden, dann auskochen).	
	Zur heißen Lösung 1 mL Bariumchloridlösung $w(\text{BaCl}_2) \approx 0,4 \text{ g/g}$ zugeben.	
	→ weiße Ausfällung	$= \text{BaSO}_4 \rightarrow \boxed{\text{SO}_4^{2-}}$
8.	Halogenidionen	
	1 mL Lösung + 1 mL Salpetersäure $w(\text{HNO}_3) \approx 0,1 \text{ g/g}$, auskochen. Nach dem Abkühlen tropfenweise Silbernitratlösung $\tilde{c}(\text{AgNO}_3) = 0,1 \text{ mol/L}$ zugeben.	

■ **Tab. 1.30** (Fortsetzung) Zusammengefasste Nachweise für Anionen

→ gelber Niederschlag	= AgI	→	I ⁻
→ weiss-gelber Niederschlag	= AgBr	→	Br ⁻
→ weisser Niederschlag	= AgCl	→	Cl ⁻
Unterscheidung			
Iodidionen (nur wenn bei Punkt 8 ein Niederschlag entstanden ist und keine Kupfer- oder Eisen-III-Ionen nachgewiesen worden sind).			
1 mL Lösung + 1 mL Eisessig w(CH ₃ COOH) = 1 g/g + 5 mL Dichlormethan + 5 mL Wasserstoffperoxid w(H ₂ O ₂) ≈ 0,3 g/g im Scheidetrichter ausschütteln (Iodid wird zu Iod oxidiert).			
→ organische Phase violett	= I ₂	→	I ⁻
Mit Portionen à 5 mL Dichlormethan ausschütteln bis farblos.			
Bromidionen (nur wenn bei Punkt 8. ein Niederschlag entstanden ist).			
2 mL der wässrigen Phase (vom Iodidnachweis) abtrennen + 2 mL Salpetersäure w(HNO ₃) ≈ 0,65 g/g, auskochen (Bromid wird zu Brom oxidiert).			
→ Dämpfe färben Fluorescein-getränktes Filterpapier rosa	= Br ₂	→	Br ⁻
Chloridionen (nur wenn bei Punkt 8 ein Niederschlag entstanden ist). Die nach dem Bromidnachweis gut ausgekochte Lösung nach dem Abkühlen mit 1 mL Silbernitratlösung c̄(AgNO ₃) = 0,1 mol/L versetzen.			
→ weisser Niederschlag	= AgCl	→	Cl ⁻

1.5 Zusammenfassung

Bei der Kontrolle eines Reaktionsverlaufs oder beim Auswaschen eines Filtrerrückstands müssen manchmal die Anwesenheit oder Abwesenheit bestimmter Ionen in wässrigen Lösungen überprüft werden. Dies geschieht mit spezifischen Nachweisreaktionen. Die beschriebenen Nachweisreaktionen berücksichtigen die Schwierigkeiten, wenn mehrere Ionen nebeneinander vorhanden sind und ermöglichen so differenzierte Nachweise.

Organisch-quantitative Elementaranalyse

- 2.1 Bestimmung von Stickstoff nach Kjeldahl – 16**
 - 2.1.1 Übersicht über den Arbeitsablauf – 16
 - 2.1.2 Aufschlussbedingungen – 17
 - 2.1.3 Aufschluss – 17
 - 2.1.4 Aufschlussapparatur – 18
 - 2.1.5 Freisetzen und Auffangen des Ammoniaks – 18
 - 2.1.6 Titration – 19
 - 2.1.7 Berechnung – 19
 - 2.1.8 Durchführen der Reduktion – 20
- 2.2 Weitere Aufschlussmethoden – 20**
 - 2.2.1 Aufschluss mit Mikrowellen – 20
- 2.3 Zusammenfassung – 20**
 - Weiterführende Literatur – 20**

2.1 Bestimmung von Stickstoff nach Kjeldahl

Am Beispiel des Aufschlusses nach Kjeldahl soll aufgezeigt werden, wie organische Substanzen *aufgeschlossen und einzelne Bestandteile daraus quantitativ* bestimmt werden können. Es gibt noch weitere Aufschlussmethoden. Diese sollen der entsprechenden Literatur entnommen werden.

Die meisten organischen, stickstoffhaltigen Prüfsubstanzen können durch Kochen mit konzentrierter Schwefelsäure in Gegenwart geeigneter Aufschlusskatalysatoren mineralisiert werden. Dabei wird Stickstoff quantitativ in Ammoniumsulfat überführt. Durch Zugabe von Natronlauge wird Ammoniak freigesetzt und dieses im Wasserdampfstrom überdestilliert. Es wird entweder in Borsäure aufgefangen und mit Schwefelsäure direkt titriert oder in einer bestimmten Menge Schwefelsäure aufgefangen und mit Natronlauge zurücktitriert, wie die

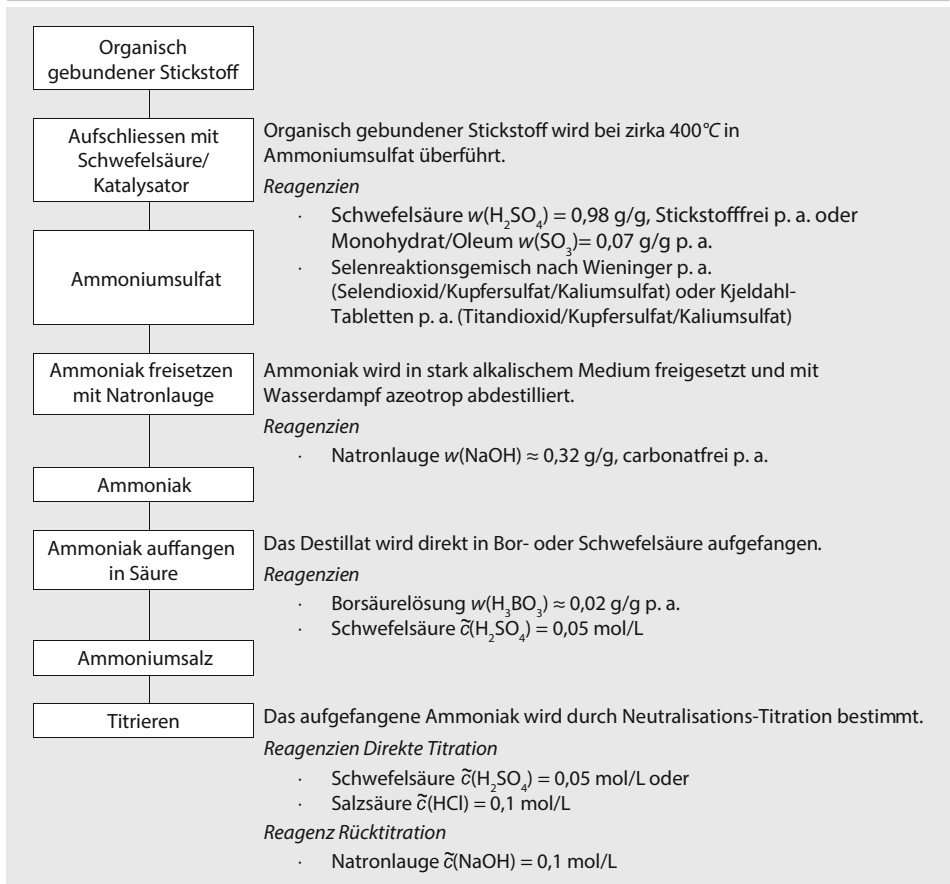
■ Tab. 2.1 zeigt.

Nitro-, Nitroso- und Azoverbindungen müssen vor der Bestimmung reduziert werden.

Hydrazine sowie heterocyclische Verbindungen mit benachbarten Stickstoffatomen können nicht bestimmt werden, da sie beim Aufschluss elementaren Stickstoff bilden.

2.1.1 Übersicht über den Arbeitsablauf

■ Tab. 2.1 Übersicht über den Arbeitsablauf



2.1.2 Aufschlussbedingungen

■ Tab. 2.2 Übersicht über die Aufschlussbedingungen ausgewählter stickstoffhaltiger Verbindungen

Stickstoffverbindung	Katalysator + 12 mL Schwefelsäure Wienerer Tablette		Nacherhitzungs- zeit in Minuten (Richtwerte)	Aufschluss- methode
	5 g	1 à 5 g		
Aliphatische Amine Aromatische Amine Aminosäuren Peptide Säureamide Verbindungen mit cyclisch gebundenem Stickstoff	5 g	1 à 5 g	30	direkt
Verbindungen mit aromatisch gebundenem Stickstoff	5 g	1 à 5 g	120	direkt
Nitroverbindungen Nitrosoverbindungen Azoverbindungen	5 g	1 à 5 g	60	vorgängige Reduktion; Aufschluss

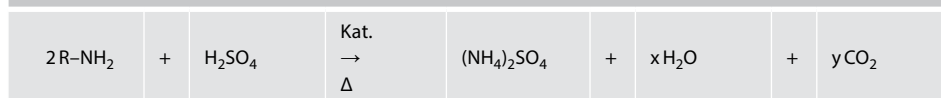
➤ Die Konzentration des Katalysators im Verhältnis zur Schwefelsäuremenge muss unbedingt eingehalten werden.

Die Grösse der Einwaage richtet sich nach dem *erwarteten Stickstoffgehalt* der Prüfsubstanz. Für die nachfolgend beschriebene allgemeine Aufschlussmethode soll die Einwaage 2 g nicht übersteigen. In der eingewogenen Prüfsubstanz sollen nicht mehr als 25 mg Stickstoff enthalten sein.

2.1.3 Aufschluss

Die Prüfsubstanz wird mit einem stickstofffreien Papierwägeschiffchen in das Aufschlussglas gegeben und mit 5 g Katalysator versetzt. Es werden 12 mL Schwefelsäure $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,98 \text{ g/g}$ so zugegeben, dass an der Glaswand anhaftende Substanz hinunter gespült wird. In die gut benetzte Substanz wird eine Glasperle gegeben, das Aufschlussglas in die Aufschlussapparatur gestellt und vorsichtig erhitzt, wie die ■ Tab. 2.3 zeigt.

■ Tab. 2.3 Reaktion für den Aufschluss eines primären Amins



Gegen Ende des Aufschlusses darf stärker geheizt werden, bis die Lösung gleichmässig siedet. Die Kondensationszone soll zirka 3 cm unter dem Rand des Aufschlussglases enden. Sobald die Aufschlusslösung klar ist, wird noch eine bestimmte Zeit nacherhitzt (siehe: ■ Tab. 2.2).

Bildet sich beim Aufschluss Schaum, muss durch Regulieren der Heizung dafür gesorgt werden, dass er im Aufschlussglas nicht zu hoch steigt und deswegen eventuell nicht aufgeschlossen wird.

Parallel zum Aufschluss der Prüfsubstanz wird ein Blindversuch mit allen verwendeten Reagenzien unter gleichen Bedingungen ausgeführt.