



Wolfgang Werner

Qualitative Anorganische Analyse

für Pharmazeuten
und Naturwissenschaftler

Bearbeitet von Helge Prinz

6. AUFLAGE

WVG

Wissenschaftliche
Verlagsgesellschaft
Stuttgart

Wolfgang Werner

Qualitative Anorganische Analyse

für Pharmazeuten
und Naturwissenschaftler

Von
Wolfgang Werner[†], Münster

Bearbeitet von
Helge Prinz, Münster

6., überarbeitete Auflage

Mit 47 Abbildungen und 33 Tabellen

Zuschriften an

lektorat@dav-medien.de

Anschrift des Bearbeiters

Dr. Helge Prinz

Westfälische Wilhelms-Universität Münster
Institut für Pharmazeutische und Medizinische Chemie
Corrensstr. 48
48149 Münster

Alle Angaben in diesem Buch wurden sorgfältig geprüft. Dennoch können die Autoren und der Verlag keine Gewähr für deren Richtigkeit übernehmen.

Ein Markenzeichen kann markenrechtlich geschützt sein, auch wenn ein Hinweis auf etwa bestehende Schutzrechte fehlt.

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet unter <https://portal.dnb.de> abrufbar.

Jede Verwertung des Werkes außerhalb der Grenzen des Urheberrechtsgesetzes ist unzulässig und strafbar. Das gilt insbesondere für Übersetzungen, Nachdrucke, Mikroverfilmungen oder vergleichbare Verfahren sowie für die Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen.

6., überarbeitete Auflage 2024
ISBN 978-3-8047-4516-2 (Print)
ISBN 978-3-8047-4553-7 (E-Book, PDF)

© 2024 Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft Stuttgart
Maybachstraße 8, 70469 Stuttgart
www.wissenschaftliche-verlagsgesellschaft.de

Printed in Germany

Satz: primustype Hurler GmbH, Notzingen
Druck und Bindung: Aumüller Druck GmbH & Co. KG, Regensburg
Umschlaggestaltung: deblik, Berlin
Umschlagabbildung: Photocreo Bednarek/stock.adobe.com



Vorwort zur 6. Auflage

In die nun vorliegende, mittlerweile bereits 6. Auflage der von Wolfgang Werner begründeten Qualitativen Anorganischen Analyse für Pharmazeuten und Naturwissenschaftler sind wichtige Hinweise und Anregungen eingeflossen, insbesondere auch solche aus der Studierendenschaft. Dafür sei allen Leserinnen und Lesern ganz herzlich gedankt. Insbesondere mit Blick auf die aktuelle Ausgabe des Europäischen Arzneibuches erfolgten notwendige Ergänzungen und Aktualisierungen, ohne jedoch den bewährten Aufbau des Buches zu verlassen. Wo es sinnvoll und für das Verständnis angezeigt erschien, wurden Reaktionsgleichungen und ausführlichere Reaktionsschemata hinzugefügt oder Formeldarstellungen nach gründlicher Durchsicht optimiert. An zahlreichen Stellen im Buch sind die Identitäts- und Reinheitsprüfungen des Europäischen Arzneibuches enthalten, ohne hier jedoch – bedingt durch die Auswahl der Ionen – einen Anspruch auf Vollständigkeit zu erheben.

Neben der Aneignung und der Anwendung von theoretischem Wissen wird die naturwissenschaftliche Forschung nie als eine Art Black Box-Modell funktionieren, sondern auf experimenteller Erfahrung und auf Kenntnissen beruhen. Zwar gewinnt beispielsweise die Nahinfrarot-(NIR-)Spektroskopie als Arzneibuchmethode, etwa zur Identifizierung von Rezeptur- und Defekturstoffen im Apothekenlabor an Bedeutung, sie ist aber nach wie vor nicht für alle Substanzen die Methode der Wahl. So sind zahlreiche anorganische Salze NIR-inaktiv, zahlreiche nicht-apothekenübliche Ausgangsstoffe oder Schadstoffe nicht erfasst. Experimentelle Fertigkeiten spielen zudem eine eher untergeordnete Rolle.

Auch im Zeitalter einer immer präziser werdenden ausgefeilten Instrumentalanalytik behalten nasschemische Identitätsreaktionen ihren didaktisch hohen Stellenwert für die chemische Grundausbildung, ermöglichen sie doch vielen Studierenden erste spannende Einblicke in labortechnische Grundoperationen, chemische Stoffeigenschaften und Gesetzmäßigkeiten. Als nach wie vor essenzieller Bestandteil der Identitäts- und Reinheitsprüfungen des Europäischen Arzneibuches erlaubt der additive Nachweis von Kationen und Anionen zudem eine preiswerte, schnelle, und aussagekräftige Identifizierung, insbesondere anorganischer Arznei-, Hilfs- und Schadstoffe.

Mit der Vielzahl an Identitätsreaktionen und der damit verbundenen notwendigen Auseinandersetzung mit den unterschiedlichsten Reaktionstypen trägt die nasschemische qualitative Analytik mit ihren Experimentalbefunden gerade im ersten Semester des Pharmaziestudiums wesentlich zur Erlangung eines soliden und breit gefächerten chemischen Grundwissens bei.

Münster, im Mai 2024

Helge Prinz

Vorwort zur 1. Auflage

Mit der qualitativen anorganischen Analyse soll nicht nur analytisches Arbeiten erlernt und geübt werden, gleich wichtig ist die dabei erworbene Stoffkenntnis. Für die in Vorlesungen gebotenen theoretischen Grundlagen der allgemeinen und anorganischen Chemie vermitteln die Übungen in qualitativer anorganischer Analyse die Anschauung. Von besonderem didaktischen Wert ist es, daß der Anfänger zwingend zu selbständigem chemischen Denken und Handeln geführt wird.

Die vorliegende „Qualitative anorganische Analyse für Pharmazeuten“ ist als Praktikumsbuch gedacht. Die Reaktionsbedingungen der einzelnen Versuche wurden überprüft und teilweise neu ausgearbeitet, damit die beschriebenen Reaktionen auch dem Studenten gelingen. Trotzdem ist dieses Buch kein reines „Kochbuch“. Den Versuchen sind in der Regel die Reaktionsgleichungen und – falls für das Verständnis erforderlich – weitere knappe Hinweise beigelegt. Wichtige Begriffe werden am Schluß des Buches lexikalisch erklärt. Für Ableitungen und ausführliche Darstellungen wird auf die in ausreichender Zahl vorliegenden Lehrbücher der allgemeinen und anorganischen Chemie verwiesen.

Als Einleitung zu jedem Ion (Element) werden knappe Angaben zur Toxikologie und zur pharmazeutischen Verwendung gemacht. Auch Hinweise zum sonstigen Vorkommen des jeweiligen Ions (Elements) sind zur Berücksichtigung der Toxikologie im Alltag angebracht. Zum Teil sind charakteristische chemische Eigenschaften in wenigen Sätzen zusammengefaßt.

Für jedes Ion (Element) folgen die Einzelreaktionen. Die Anleitungen zum Nachweis im Gemisch, zur Durchführung des Trennungsganges, finden sich jeweils am Ende der Einzelreaktionen einer Gruppe. Am Schluß des Buches sind diese Angaben in übersichtliche Tabellen gebracht.

Die Behandlung der Kationen folgt ihrer Abtrennung und Identifizierung im Trennungsgang, d. h., es wird mit den Metallen der Salzsäure- und Schwefelwasserstoff-Gruppe begonnen. Die Reaktionen der Schwermetalle sind chemisch gesehen wohl komplizierter als die der sonst am Anfang stehenden Alkali- und Erdalkalimetalle, zeichnen sich aber in der Regel durch augenfällige Unterschiede aus. Die Reaktionen besonders der Erdalkalimetalle können viel leichter zu Verwechslungen führen und erfordern daher größeres experimentelles Geschick, das erst erlernt wird, aber nicht vorausgesetzt werden kann.

Die Anionen werden zusammenhängend im Anschluß an die Kationen beschrieben. Es hat sich bewährt, die Kationen zunächst ohne Berücksichtigung der Anionen zu behandeln, wobei der Praktikumsleiter auf die Auswahl von Anionen achten muß, die die Reaktionen der Kationen und den Trennungsgang nicht stören.

Im Kationen-Trennungsgang wird Thioacetamid als Schwefelwasserstoff-Lieferant verwendet, da dieses Reagenz inzwischen in viele Arzneibücher aufgenommen ist. Das Arbeiten mit Thioacetamid erfordert einige Änderungen gegenüber der Verwendung von Schwefelwasserstoff-Gas, erlaubt aber die leichte und saubere Durchführung eines Trennungsganges im Halbmikromaßstab, auch im Labor einer öffentlichen Apotheke. Die Beschreibung ist so gehalten, daß auch mit Schwefelwasserstoff-Gas gearbeitet werden kann.

Außer den klassischen analytischen Reaktionen, die meist mit denen der Arzneibücher identisch sind, wurden einige einfache Reaktionen für das Praktikum bearbeitet und dem Buch beigelegt.

Es werden, besonders zur Trennung, hauptsächlich anorganische Reagenzien verwendet. Die ablaufenden Reaktionen können von Anfängern mit etwas Anleitung und eigenem Studium verstanden werden. Im Prinzip kann auch mit organischen Reagenzien gearbeitet werden, doch reichen die Kenntnisse in organischer Chemie zu diesem Zeitpunkt des Studiums noch nicht aus, um die Strukturen der organischen Reagenzien zu verstehen. Daher sei dringend empfohlen, sich die organischen Reagenzien nach dem Studium der Grundlagen der organischen Chemie noch einmal anzusehen. Der meist höhere Preis für organische Reagenzien darf nicht dazu verleiten, in ihnen eine Art Wunderdroge zur problemlosen und bequemen Lösung von qualitativen anorganischen Analysen zu sehen.

Im Prinzip kann eine qualitative anorganische Analyse auch mittels der Dünnschichtchromatographie durchgeführt werden. Mit dieser Methode würde jedoch der didaktische Wert der Analyse stark zurückgehen. Als Beispiel ist die Trennung von Oxalsäure und Weinsäure angegeben. Das Hauptanwendungsgebiet der chromatographischen Verfahren liegt im Bereich der organischen Chemie und wird dort ausführlich behandelt.

Mit dem Begriff „instrumentelle Analytik“ wird die Verwendung von physikalischen Apparaten angesprochen. Der wohl billigste Apparat, der im Rahmen der Übungen in qualitativer anorganischer Analyse Verwendung findet, ist das Handspektroskop, das auch für das Apothekerlabor erschwinglich ist. Alle anderen Analysenapparate sind, auf jeden Fall für das Apothekerlabor, zu teuer. Mit ihrer Verwendung würden außerdem die didaktischen Werte der qualitativen anorganischen Analyse für die chemische Ausbildung verloren gehen. In der Pharmazie läßt sich die Stoffkenntnis nicht durch Theorie ersetzen.

Die große Variabilität in der Zusammenstellung der Analysen ist ein Vorteil, der es erlaubt, jedem Studenten eine individuelle Aufgabe zu stellen. Im Übermaß dieser Variabilität liegt jedoch auch ein Ansatz zur Kritik. Daher sollte jeder Praktikumsleiter nach den örtlichen Gegebenheiten Grenzen vorgeben (z.B. Anzahl der Ionen, Zeit). Aus den angebotenen Reaktionen wird er ohnehin eine Auswahl treffen. Bei entsprechender Auswahl kann das vorliegende Buch auch für andere Ausbildungsgänge mit Übungen in qualitativer anorganischer Analyse Verwendung finden. Besonders hingewiesen sei auf die Tab. 16, mit Ionen, die miteinander reagieren. Die dort aufgeführten Kombinationen sollten ausgeschlossen werden, um Komplikationen, die eher einen negativen pädagogischen Effekt haben, zu vermeiden.

Münster, im September 1980

Wolfgang Werner

Inhaltsverzeichnis

Vorwort zur 5. Auflage	V
Vorwort zur 1. Auflage	VI
Abkürzungsverzeichnis	XII
1 Grundzüge der qualitativen anorganischen Analyse	1
1.1 Begriffsbestimmungen	1
1.2 Auswahl der zu prüfenden Substanzen	1
1.3 Analytik der Arzneibücher	3
1.4 Prinzip des Kationen-Trennungsganges	3
1.5 Analyse der Anionen	4
1.6 Analyse von Einzelsubstanzen	4
1.7 Wie kann eine Identitätsreaktion überprüft werden? – Vergleichsprobe und Blindprobe	4
1.8 Grundoperationen	5
1.9 Einige Regeln zu sicherem Arbeiten	6
1.10 Maßnahmen bei Unfällen und Bränden	8
2 Arbeitsanleitung und Arbeitsmittel	9
2.1 Arbeiten im Halbmikromaßstab	9
2.2 Erforderliche Grundausrüstung	10
2.2.1 Sachgemäße Verwendung der Zentrifuge	11
2.2.2 Sachgemäße Verwendung und Behandlung der Gefäße	11
2.2.3 Wärmequellen im Labor	13
2.3 Benötigte Chemikalien	15
2.3.1 Wasser	16
2.3.2 Säuren und Basen	17
2.3.3 Anorganische Probe- und Reagenzlösungen	21
2.3.4 Organische Reagenzlösungen	39
2.3.5 Feststoffe und organische Lösungsmittel	45
3 Vorbereitung der Analyse	55
3.1 Mischen und Zerkleinern der Analysensubstanz	55
3.2 Glühen	55
3.3 Lösen der Analysensubstanz	56
3.4 Unterbrechen der Analyse	58

4	Spezielle Analysenmethoden	59
4.1	Spektralanalyse	59
4.1.1	Flammenfärbung	59
4.1.2	Spektroskopie	60
4.2	Aufschlüsse schwerlöslicher Verbindungen	63
4.2.1	Basischer Aufschluss	63
4.2.2	Saurer Aufschluss	65
4.2.3	Oxidationsschmelze	65
4.2.4	Freiberger Aufschluss	66
4.3	Reihenfolge der Aufschlüsse	66
5	Schwefelwasserstoff als Fällungsmittel	68
5.1	Eigenschaften von Schwefelwasserstoff	68
5.2	Schwefelwasserstoff-Bereitstellung	69
5.2.1	Entnahme aus einer Druckflasche	69
5.2.2	Verwendung von Thioacetamid	70
5.3	Toxikologie	72
5.3.1	Schwefelwasserstoff	72
5.3.2	Thioacetamid	72
6	Analyse der Kationen	73
6.1	Salzsäure- und Schwefelwasserstoff-Gruppe	73
6.1.1	Einzelreaktionen	73
6.1.2	Trennungsgang der HCl/H ₂ S-Gruppe	111
6.2	Ammoniumsulfid-Gruppe	115
6.2.1	Einzelreaktionen	115
6.2.2	Trennungsgang der (NH ₄) ₂ S-Gruppe	145
6.3	Ammoniumcarbonat-Gruppe	150
6.3.1	Einzelreaktionen	150
6.3.2	Trennungsgang der (NH ₄) ₂ CO ₃ -Gruppe	157
6.4	Lösliche Gruppe	159
6.4.1	Einzelreaktionen	159
6.4.2	Trennungsgang der löslichen Gruppe	172
7	Analyse der Anionen	174
7.1	Herstellung eines Sodauszuges	175
7.1.1	Kationen, die in den Sodauszug gelangen können	175
7.2	Gruppenreaktionen der Anionen	176
7.2.1	Gruppenvorproben	176

7.3	Halogenide und Pseudohalogenide	177
7.3.1	Einzelreaktionen.....	178
7.3.2	Nachweis der Halogenide und Pseudohalogenide im Gemisch.....	201
7.4	Schwefelhaltige Anionen	207
7.4.1	Einzelreaktionen.....	207
7.4.2	Nachweise der schwefelhaltigen Anionen im Gemisch.....	217
7.5	Kohlenstoffhaltige Anionen	219
7.5.1	Einzelreaktionen.....	220
7.5.2	Nachweise der kohlenstoffhaltigen Anionen im Gemisch	234
7.6	Borat, Silicat, Nitrit, Nitrat und Phosphat	236
7.6.1	Einzelreaktionen.....	237
7.6.2	Nachweise von Borat, Silicat, Nitrit, Nitrat und Phosphat im Gemisch	251
7.7	Störende Anionen im Kationen-Trennungsgang	253
8	Analyse sonstiger anorganischer Substanzen in Arzneibüchern	254
9	Durchführung einer Vollanalyse	262
9.1	Gemische	262
9.2	Einzelsubstanzen	263
9.2.1	Kation.....	264
9.2.2	Anion	266
10	Wichtige Begriffe	267
11	Wichtige Konstanten	277
11.1	Löslichkeitsprodukte	277
11.2	Säurekonstanten	281
11.3	Redoxpotenziale	283
11.3.1	Normalpotenzial, <i>Nernst'sche Gleichung</i>	283
11.3.2	Spannungsreihe	286
11.3.3	Oxidationszahl	288
11.3.4	Redoxgleichungen.....	289
12	Die Vollanalyse in Kurzfassung	294
12.1	Vorproben	294
12.2	Nachweise der Anionen	296
12.2.1	Entfernung der Anionen, die den Kationen-Trennungsgang stören .	303

12.3	Nachweise der Kationen	305
12.3.1	Lösen und Behandlung der Rückstände.....	306
12.3.2	Aufschlüsse schwerlöslicher Verbindungen.....	307
12.3.3	Schwefelwasserstoff-Gruppe	309
12.3.4	Ammoniumsulfid-Gruppe	311
12.3.5	Ammoniumcarbonat-Gruppe	314
12.3.6	Lösliche Gruppe	315
12.4	Miteinander reagierende Ionen	316
13	Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe	319
13.1	Sicheres Arbeiten	319
13.2	Arbeitsplatzgrenzwerte	319
13.3	Entsorgung von Abfällen	320
	Literaturverzeichnis	321
	Sachregister	323
	Die Autoren	333
	Periodensystem	334

Abkürzungsverzeichnis

A_r	relative Atommasse („Atomgewicht“)
aq.	H_2O
C. I. Nr.	Color Index Nr.
E xyz	Lebensmittelzusatzstoff Nr. xyz
g	Gramm (= 1000 mg)
GBHA	Glyoxal-bis-(2-hydroxyanil)
K_L	Löslichkeitsprodukt
K_s	Säurekonstante
KW	Königswasser
L	Liter (= 1000 mL)
Me	Metall
mg	Milligramm, 10^{-3} g
MIBK	Methylisobutylketon
min	Minute
mL	Milliliter, 10^{-3} L
M_r	relative Molmasse („Molekulargewicht“)
nm	Nanometer, 10^{-9} m
pH	negativer dekadischer Logarithmus der Wasserstoffionenkonzentration
pK_L	negativer dekadischer Logarithmus der Löslichkeitskonstante
pK_s	negativer dekadischer Logarithmus der Säurekonstante
s	Sekunde
SA	Sodauszug
Schmp.	Schmelzpunkt
Sdp.	Siedepunkt
TAA	Thioacetamid
US	Ursubstanz
Z	Ordnungszahl

1 Grundzüge der qualitativen anorganischen Analyse

1.1 Begriffsbestimmungen

1

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

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

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

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

1.2 Auswahl der zu prüfenden Substanzen

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

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

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

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

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

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

1.3 Analytik der Arzneibücher

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

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

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

1.4 Prinzip des Kationen-Trennungsganges

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

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

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

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

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

1.5 Analyse der Anionen

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

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

1.6 Analyse von Einzelsubstanzen

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

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

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

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

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

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

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

1.8 Grundoperationen

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

1.9 Einige Regeln zu sicherem Arbeiten

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

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

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

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

1.10 Maßnahmen bei Unfällen und Bränden

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

2 Arbeitsanleitung und Arbeitsmittel

2.1 Arbeiten im Halbmikromaßstab

Bei der Arbeitsweise im Halbmikromaßstab geht man von einer Spatelspitze Analysesubstanz aus, das sind etwa 10–100 mg. Zum Lösen reichen 4–7 mL verd. Salzsäure, das ist etwa ein zu $\frac{1}{4}$ – $\frac{1}{3}$ gefülltes Reagenzglas. In einem solchen Reagenzglas führt man auch die Schwefelwasserstoff-Gruppenfällung durch. Die Abtrennung von Rückständen und Niederschlägen erfolgt durch Zentrifugieren in Zentrifugengläsern. Die **Nachweisreaktionen** werden in kleineren Reagenzgläsern oder auf einer Tüpfelplatte durchgeführt. Die Reagenzien füllt man in Polyethylenflaschen (50 mL) mit aufgeschraubtem Tropfrohr, da man nur einige Tropfen benötigt. Für Diethylether und Dichlormethan (Methylenchlorid) sind Polyethylengefäße nicht geeignet, da diese organischen Lösungsmittel durch die Kunststoffwände diffundieren. Ether und Dichlormethan müssen daher in verschlossenen Glasgefäßen aufbewahrt werden. Gegenüber der früher üblichen Arbeitsweise im **Makromaßstab** (0,5–1,0 g Analysesubstanz) ist die Erkennbarkeit der Nachweisreaktionen nicht beeinträchtigt.

Vorteile des Halbmikromaßstabs sind

- Zeitersparnis durch Zentrifugieren,
- Energieersparnis, z. B. sind wesentlich kleinere Mengen Lösung einzudampfen,
- geringerer Reagenzienverbrauch,
- bessere Laborluft und
- weniger Abfall.

Jeder Arbeitsgang mit Schwefelwasserstoff, Ammoniumsulfid und Cyaniden, das Eindampfen von Lösungen, Erhitzen von Säuren, Abbrauchen von Ammoniumsalzen sowie das trockene Erhitzen von Analysesubstanzen, z. B. auf der Magnesiarinne, müssen grundsätzlich im **Abzug** erfolgen! Für feste und flüssige Analysenreste mit Schwermetallsalzen stehen Sammelgefäße (Sondermüllkanister) bereit. **Reste von Cyaniden** dürfen niemals in den Ausguss gegeben, sondern müssen nach Versuch ►CN⁻ ⑤ oxidativ zerstört werden.

Bunsenbrenner abstellen, wenn nichts mehr erhitzt werden muss, auch aus Sparsamkeitsgründen. Neben einem brennenden Bunsenbrenner stellt man keine Chemikalien ab, auch keine unbrennbaren. Wenn möglich, abends den Gashaupthahn des Labors

schließen. Es empfiehlt sich, die Stecker der elektrischen Zentrifugen nach der Arbeit herauszuziehen. Insbesondere ein sauberer Arbeitsplatz, saubere Zentrifugen und Waagen, deutlich beschriftete Gefäße für die benötigten Chemikalien und Ausgüsse ohne Scherben, Streichhölzer, alte Etiketten, Zink-Perlen, Indikatorpapiere usw. tragen zur Sicherheit am Arbeitsplatz bei.

2.2 Erforderliche Grundausrüstung

In **Tab. 2.1** ist die erforderliche Grundausrüstung für das Arbeiten im Labor aufgelistet.

Tab. 2.1 Grundausrüstung

50	Reagenzgläser, 100 mm lang, 10 mm Ø („kleine“ Reagenzgläser, auch „Glühröhrchen“)	1	Spatel
1	Reagenzglasklammer dazu passend	1	Reibschale mit Pistill (Porzellan)
1	Reagenzglasständer dazu passend	1	Tüpfelplatte
1	Reagenzglasbürste dazu passend	1	Porzellantiegel mit Deckel
5	Gummistopfen dazu passend	1	Nickeltiegel, dünnwandig, gleiche Größe wie Porzellantiegel
20	Reagenzgläser 160 mm lang, 16 mm Ø („große“ oder „normale“ Reagenzgläser)	1	Tondreieck, passend für beide Tiegel
1	Reagenzglasklammer dazu passend	1	Tiegelzange
1	Reagenzglasständer dazu passend	1	Bunsen- oder Teclubrenner (auf Gasart achten!) mit Gasschlauch
1	Reagenzglasbürste dazu passend	1	Gasanzünder, Feuerzeug oder Streichhölzer
5	Gummistopfen dazu passend	1	Elektrobrenner (eventuell)
3	durchbohrte Gummistopfen dazu passend	1	Vierfuß mit Ceranplatte oder Dreifuß mit Drahtnetz
1	Gärröhrchen, passend zum durchbohrten Gummistopfen und großen Reagenzglas	1	Becherglas 400 mL (mit Wasserbad-einsatz für Reagenzgläser)
1	ausgezogenes Glasrohr passend zum durchbohrten Gummistopfen und großen Reagenzglas	2	Abdampfschalen
1	Gasüberleitungsrohr, passend zum durchbohrten Gummistopfen und großen Reagenzglas	1	Bleittiegel mit durchbohrtem Deckel oder PVC-Tiegel mit durchbohrtem Deckel mit Schlitz (Gebrauchsmuster DE 200 03 986 U 1)
		10	Magnesiumrinnen

■ **Tab. 2.1** Grundausstattung (Fortsetzung)

20	Magnesiastäbchen	ca. 50	Polyethylentropfflasche, 50 mL (Anzahl von der Zahl der Reagenzien abhängig) und einige Polyethylenpulverflaschen mit Schraubverschluss, 50 mL
1	Handspektroskop mit Stativ	2	Glasflaschen, 50 mL (für Ether und Chloroform)
4	Tropfpipetten	1	UV-Kabinett mit UV-Lampe 366 nm (z. B. für Al-Nachweis mit Morin) Cellulose-Dünnschichtplatten: Polygram CEL 300 Fertigfolien 4 × 8 cm
2	Uhrgläser	1	Glasgefäß mit Deckel, z. B. Färbekasten nach Hellendahl als DC-Entwicklungskammer
1	Spritzflasche, 500 mL, für demin. H ₂ O	1	DC-Zerstäuber (Glas) mit Gummischlauch und Gummiball für die Dünnschichtchromatographie
2	Glasstäbe verschiedener Längen		
1	elektrische Zentrifuge		
8	Zentrifugengläser passend (!)		
1	Rolle Indikatorpapier (pH-Papier)		
ca. 3 ×	Objektträger + Deckgläser		
1	Mikroskop		

2.2.1 Sachgemäße Verwendung der Zentrifuge

Durch Zentrifugieren wird die Sedimentierung von Suspensionen beschleunigt, um anschließend das Zentrifugat abdekantieren zu können. Es ist wichtig, passende Zentrifugengläser zu verwenden, die dickwandiger sind als Reagenzgläser. Die ersatzweise Verwendung von Glühröhrchen ist nicht gestattet, da diese beim Zentrifugieren leicht bersten.

Zu einem mit einer Suspension gefüllten Zentrifugenglas ist ein zweites als Gegengewicht gleich hoch mit Wasser zu füllen. In der Regel lassen sich acht bis zwölf Gläser in eine elektrische Laborzentrifuge einstellen.

Deckelverriegelung und Deckelzuhaltung der Kleinzentrifugen erlauben aus Sicherheitsgründen ein Öffnen der Zentrifuge erst nach völligem Stillstand des Rotors. In den meisten Fällen ist es im Rahmen der qualitativen Analytik völlig ausreichend für die Zeitdauer von 3 min bei max. 2 300 rpm zu zentrifugieren. Bei modernen Tischzentrifugen können Zeit und Umdrehungen/min vor Gebrauch eingestellt werden. Nach Ablauf der Zeit bremst die Zentrifuge von selbst ab. Die Zentrifuge – insbesondere die Einsätze für die Gläser – muss sauber gehalten werden. Es dürfen keine Zentrifugengläser – auch wenn sie nur mit Wasser gefüllt sind – über Nacht im Gerät bleiben.

Eine defekte Zentrifuge darf bis zur Überprüfung durch das Aufsichtspersonal nicht benutzt werden.

2.2.2 Sachgemäße Verwendung und Behandlung der Gefäße

Reagenzgläser nur zu $\frac{1}{4}$ – $\frac{1}{3}$ füllen, damit man den Inhalt durch Umschütteln durchmischen kann. Beim Erhitzen über freier Flamme das Reagenzglas mit der Reagenzglaslammer halten und stets schütteln, um Siedeverzüge zu vermeiden. Ein Siedeverzug im Reagenzglas hat oft den Verlust eines Teiles der Lösung und die Kontamination des

Arbeitsplatzes zur Folge. Öffnung eines Reagenzglases bei Reaktionen und beim Erhitzen nicht auf Personen halten. Nachweisreaktionen führt man in der Regel in kleinen Reagenzgläsern oder auf der Tüpfelplatte durch. Kleine Reagenzgläser darf man maximal zu $\frac{1}{4}$ füllen, um noch umschütteln zu können. Kleine Mengen lassen sich gut durch Ansaugen und Ausdrücken mit einer Tropfpipette durchmischen.

Zentrifugengläser dürfen nicht über freier Flamme erhitzt werden, da sich im relativ dickwandigen Glas innere Spannungen ausbilden können, die zum Bruch führen. Gleiches gilt für Reibschalen aus dickwandigem Porzellan.

Bechergläser verwendet man zum Aufkochen einer Lösung oder Suspension. Sie sollen maximal zur Hälfte gefüllt sein, um ein Überkochen zu vermeiden. Siedeverzüge werden durch einen kleinen in die Lösung hineingestellten Glasstab vermieden. Bechergläser erhitzt man nicht über der freien Flamme, sie werden am besten auf eine Ceranplatte gestellt.

Porzellanschalen werden zum Eindampfen von Lösungen, Abrauchen und Glühen benutzt. Beim Eindampfen auf Drahtnetz oder Ceranplatte ist es wichtig, dass die Flüssigkeit eine große Oberfläche ausbilden kann und die Dämpfe leicht entweichen können. Durch Kondensation des Wasserdampfes an der Becherglaswand würde das Eindampfen im Becherglas zu lange dauern. Zum Abrauchen erhitzt man vorsichtig, d. h. langsam und gleichmäßig mit freier Flamme, um ein Zerplatzen der Porzellanschale aufgrund innerer Spannungen zu vermeiden. Aus dem gleichen Grund dürfen heiße Porzellanschalen nicht auf die kalten Kacheln des Labortisches gestellt werden. In heiße Porzellanschalen darf man nicht mit der Tiegelflange fassen, da die Gefahr besteht, dass sich Material der Tiegelflange löst und in die Analyse gerät.

Porzellantiegel sind Gefäße für Aufschlüsse. Es ist zu beachten, dass bei Aufschlüssen etwas Aluminium und Silicium aus dem Tiegelmateriale gelöst werden kann. Tiegel werden zum Erhitzen in ein Tondreieck gehängt. Durch Verbiegen des Dreiecks kann man den Tiegel in die geeignete Flammenzone bringen. Porzellantiegel werden durch Auskochen in Säure gereinigt.

Nickeltiegel dürfen nicht mit dem inneren Kegel der nicht leuchtenden Brennerflamme in Berührung kommen. Das dort gebildete Kohlenmonoxid reagiert mit dem Nickel zu $\text{Ni}(\text{CO})_4$ (Sdp. 42°C), das am Flammenrand verbrennt, der Nickeltiegel bekommt auf diese Weise nach 10–20 min ein Loch.

Platintiegel (und -geräte) sind gegen Chemikalien beständiger. Verbindungen von Schwermetallen (z. B. Ag, Bi, Pb, As, Sb), die in der Hitze leicht reduziert werden, und Sulfide dürfen nicht mit Platin in Berührung kommen. Es bilden sich Legierungen bzw. Verbindungen, die nicht mehr die thermische, chemische und mechanische Widerstandsfähigkeit des Platins besitzen. Der Kontakt mit einer leuchtenden Flamme, wie mit dem inneren Kegel der nicht leuchtenden Brennerflamme, muss ebenfalls vermieden werden, da Platin durch Kohlenstoff brüchig wird.

Bleietiegel dienen dem Nachweis von Silicat oder Fluorid (Bleietiegelprobe). Blei schmilzt bei $327,5^\circ\text{C}$. Der Tiegel darf daher niemals mit dem Brenner direkt, sondern allenfalls im Wasserbad unter Aufsicht schwach erwärmt werden.

Gärröhrchen werden zur Absorption von Gasen verwendet, die man im Reagenzglas entwickelt. Mit der Flüssigkeit, die ein Gas absorbieren soll, füllt man nur das Glasrohr zwischen den beiden „Kugeln“, die bei Über- oder Unterdruck diese Flüssigkeit aufnehmen können müssen. Die obere „Kugel“ ist ein Trichter beim Füllen des Gärröhrchens.

Die **Reinigung von Laborgefäßen** wird mit einem nicht zu groben Scheuerpulver und einer geeigneten Bürste vorgenommen. Detergenzien sind nicht erforderlich, da hier nicht mit fettigen Rückständen zu rechnen ist. Glas- und Porzellangefäße können mit *Königswasser* (NH_4^+ ③ d) gereinigt werden. Nickel- und Platintiegel aber auf *keinen* Fall! Vor der Verwendung von *Königswasser* (**Abzug!**) sollte allerdings geprüft werden, ob wirklich eine Verunreinigung (z. B. in der rauen Innenfläche der Reibschale) vorliegt, die mit *Königswasser* oxidiert werden muss. Meist reicht die Einwirkung von wenig konz. Salzsäure (**Abzug!**), notfalls in der Wärme.

Bei 400 °C bildet sich auf dem **Nickeltiegel** ein fest haftender, dunkler Oxidfilm; durch Reinigung kann der ursprüngliche Glanz nicht wieder hergestellt werden. Kurzfristig kann man den Nickeltiegel mit verd. Salzsäure behandeln, womit man Reste des basischen Aufschlusses schnell löst. Für die Entfernung von Resten des sauren Aufschlusses kocht man den Nickeltiegel in einem Becherglas mit Wasser. Reste von Schmelzen, die man mechanisch entfernen kann, kratzt man vorsichtig mit dem Spatel heraus. Für die Reinigung von letzten Resten kann man den vorgesehenen Aufschluss ohne Analysensubstanz durchführen und die Schmelze verwerfen.

2.2.3 Wärmequellen im Labor

Bunsenbrenner, Teclubrenner

Der Bunsenbrenner (♣ Abb. 2.1A) dient zum Erhitzen im Labor, er wurde 1855 nach Angaben von Robert Bunsen (1812–1899) in Heidelberg konstruiert und 1892 von Nicolae Teclu (1838–1916) in Wien modifiziert. Man erhitzt, um die Geschwindigkeit von Reaktionen, auch des Lösevorgangs, zu beschleunigen. Als Faustregel gilt die Verdoppelung der Geschwindigkeit bei einer Temperaturerhöhung um 10 °C.

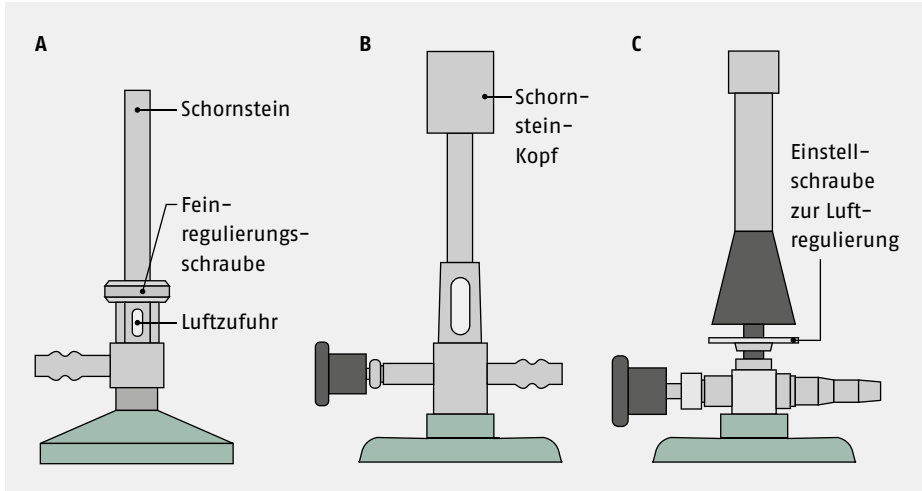
Stadt- und Erdgas oder auch Flüssiggas aus einem Druckgefäß verbrennen bei geschlossener Luftzufuhr mit leuchtender Flamme:

Der Wasserstoff des Heizgases verbrennt mit wenig leuchtender Flamme. Durch Sauerstoffmangel verbrennt vom im Gas enthaltenen Methan (CH_4) zunächst nur der Wasserstoff, die Kohlenstoff-Partikel kommen in der Flamme zum Glühen, d. h., sie leuchten und verbrennen am Rand der Flamme. Wird die Temperatur der leuchtenden Flamme z. B. durch eine kalte Ceranplatte abgekühlt, scheidet sich Ruß ab. Eine leuchtende Flamme wird im Labor praktisch nicht benötigt.

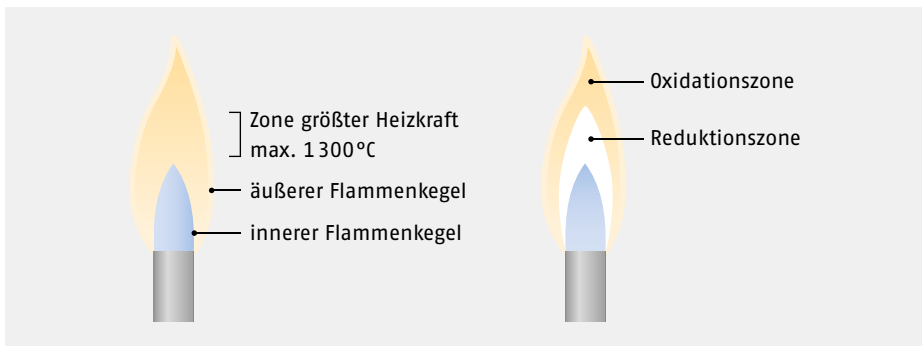
Bei geöffneter Luftzufuhr findet eine vollständige Verbrennung statt, das Leuchten verschwindet. Durch stärkere Luftzufuhr bildet sich ein blaugrüner Flammenkegel in der Flamme (♣ Abb. 2.2). Gleichzeitig tritt ein charakteristisches Rauschen auf:

Durch das aus der Düse austretende Heizgas wird Luft durch die Luftzufuhr (*Primärluft*) angesaugt. Der Sauerstoff reicht nur zur Verbrennung bis zum Kohlenmonoxid am Rand des inneren Flammenkegels. Die Verbrennung des Kohlenmonoxids durch den herantretenden Luftsauerstoff (*Sekundärluft*) erfolgt im äußeren Flammensaum.

Im inneren Kegel werden 300 °C, in der Flamme maximal 1 300 °C erreicht. Man kann die verschiedenen Temperaturen in der Flamme an der Glühfarbe eines hineingehaltenen Magnesiastäbchens beobachten (Rotglut ab ca. 525 °C, Gelbglut ca. 1 200 °C). Der zum



● Abb. 2.1 A Bunsenbrenner (für Stadtgas), B Schornsteinkopf (für Erdgas), C Teclubrenner



● Abb. 2.2 Heizzonen des Bunsenbrenners

Erhitzen günstigste Bereich ist in ● Abb. 2.2 eingezeichnet. Die Phosphorsalz- oder Boraxperlen (► Kap. 6.2, ► Kap. 12.1 und ▣ Tab. 12.1) schmilzt man in der Oxidationszone (● Abb. 2.2). In der Reduktionszone werden viele Schwermetallsalze zu ihren Elementen reduziert, die die Phosphorsalz- oder Boraxperle grau färben.

Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Flamme in Richtung zum ausströmenden Gas und die Strömungsgeschwindigkeit des Gasgemischs halten sich die Waage. Bei Stadtgas wird bei zu starker Zufuhr von Primärluft das Verhältnis Strömungsgeschwindigkeit des Gasgemischs zur Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Flamme so verändert, dass die Flamme *durchschlägt*, d. h. direkt auf der Düse brennt. Ein durchgeschlagener Brenner ist an einem charakteristischen Pfeifton zu erkennen. Das Metall des Brenners erhitzt sich schnell so stark, dass der Gummischlauch zu schmoren beginnt: sofort abstellen, abkühlen lassen und neu regulieren.

Durch den höheren Kohlenwasserstoffanteil (Methan) ist die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Flamme im Erdgas geringer als im Stadtgas (höherer Wasserstoffanteil). Daher

haben Brenner für Erdgas einen besonderen Schornsteinkopf (Metall- oder Schamotte-Einsatz), um die Strömungsgeschwindigkeit am Rande des Schornsteins zu drosseln (● Abb. 2.1B).

Bei Verstopfung des Einsatzes durch hineingefallene Schmelze, z. B. von der Phosphorsalzperle oder bei der Spektroskopie, kann die Flamme ausgeblasen werden, d. h. abheben. Die Strömungsgeschwindigkeit des Gasgemischs ist größer als die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Flamme. Das Durchschlagen wird bei Erdgasbrennern nicht beobachtet. Um einen Erdgasbrenner anzünden zu können, muss man zuvor die Luftzufuhr schließen. Verschmutzte Brennerrohre können nach Abschrauben kurzfristig mit stark verdünnter Salzsäure und anschließend mit viel Wasser gereinigt werden. Verstopfte Düsen, die an einer zu kleinen Flamme erkannt werden, müssen mit einem Draht (höchstens gleicher Durchmesser) wieder geöffnet werden.

Wasserbad

Ein Wasserbad kann auch elektrisch beheizt werden. Die maximal erreichbare Temperatur ist durch den Siedepunkt des Wassers (100 °C) begrenzt. Es muss darauf geachtet werden, dass das Wasser nicht verdunstet.

Elektrobrenner

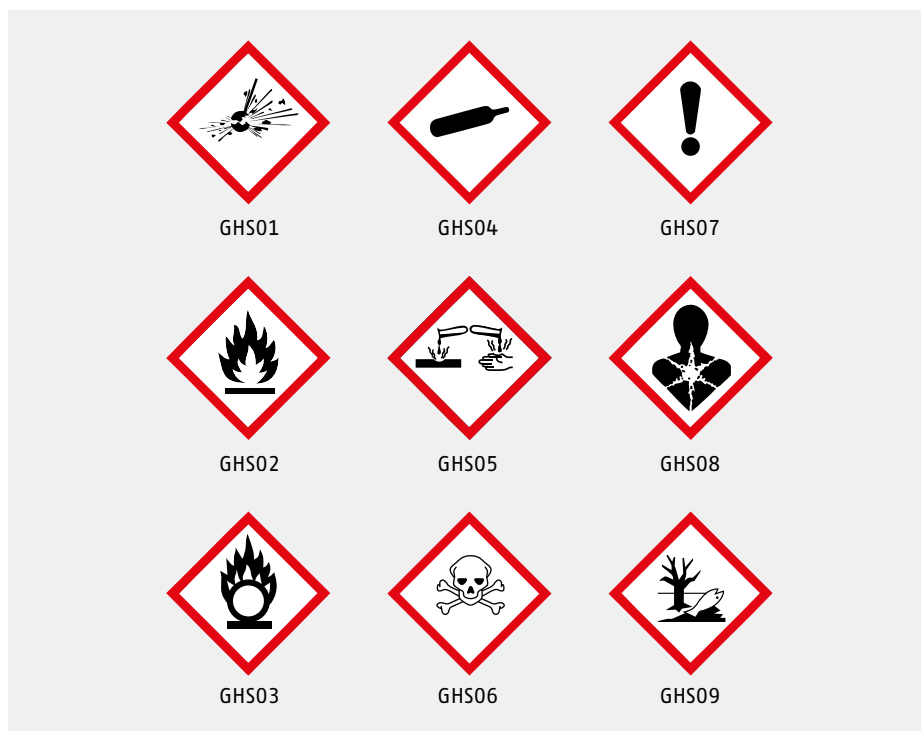
Beim Einsatz von Elektrobrennern müssen die Sicherheitsbestimmungen für Elektrogeräte beachtet werden.

2.3 Benötigte Chemikalien

Gefahrstoffe werden mit GHS-Piktogrammen (GHS: „*Global Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals*“) gekennzeichnet (● Abb. 2.3). Diese ersetzen die früher verwendeten orangefarbenen Gefahrenpiktogramme.

Die weiß-roten Symbole orientieren sich an den bisherigen Piktogrammen. Das neue Piktogramm der menschlichen Silhouette mit „Strahlen“ kennzeichnet chronisch toxische Stoffe, etwa die KMR-Stoffe (kanzerogen, mutagen und reproduktionstoxisch). Das Ausrufezeichen gilt für reizende, sensibilisierende und erst in höheren Dosen akut toxische Stoffe, das Gasflaschensymbol kennzeichnet Druckgase. Das Kreuz-Symbol für gesundheitsschädlich (Xn) und reizend (Xi) ist entfallen. Die Gefährlichkeit und der Umgang mit dem einzelnen Stoff werden durch Gefahrenhinweise, sog. H-Sätze (hazard statements, „H“ + dreistellige Zahl) sowie Sicherheitshinweise, sog. P-Sätze (precautionary statements, „P“ + dreistellige Zahl) näher charakterisiert. Diese ersetzen die früher verwendeten R- und S-Sätze. Gefahrenhinweise beschreiben Art und Schweregrad der Gefährdung. Die erste Ziffer steht jeweils für die Gruppierung der Gefahr oder des Sicherheitshinweises, bei den beiden letzten Stellen handelt es sich um fortlaufende Nummern. Die neuen H-Sätze zur Gefahrenbeschreibung sind weitaus differenzierter als die alten R-Sätze (Gefahrenhinweise). Die P-Sätze geben Sicherheitshinweise bezüglich „Allgemeines“, „Prävention“, „Reaktion“, „Lagerung“ und „Entsorgung“.

Über den relativen Gefährdungsgrad wird man durch die Signalwörter **Gefahr** und **Achtung informiert**. Das Signalwort „Gefahr“ beschreibt die schwerwiegenden Gefahren und ersetzt den Hinweis „Achtung“, wenn beide Gefahrenklassen oder Differenzierungen vorliegen.



• Abb. 2.3 Die neuen Gefahrenpiktogramme gemäß GHS

Sollten mehrere GHS-Gefahrenpiktogramme auf dem Kennzeichnungsetikett notwendig sein, wird eine **Rangfolgeregelung** angewendet, um die Anzahl der Symbole zu minimieren.

Der Arbeitskreis „Laboratorien“ des Fachausschusses Chemie der DGUV hat ein vereinfachtes Kennzeichnungssystem für Standflaschen in Laboratorien entwickelt. Kernelement dieser Systematik sind **Piktogramm-Phrasenkombinationen**. Der Informationsgehalt der H-Sätze wurde dabei komprimiert und in sogenannte Phrasen überführt.

2.3.1 Wasser

Die Reinheit des für die Analyse wie für die Herstellung der Reagenzlösungen verwendeten Wassers ist wichtig. Leitungswasser muss durch Destillation, Ionenaustausch oder Umkehrosmose von gelösten anorganischen Substanzen gereinigt werden, so gereinigtes Wasser wird als demineralisiertes Wasser (Aqua demineralisata) bezeichnet. Die nachfolgend genannten Mengenangaben bzw. Volumina sind an die jeweiligen Praktikumsgegebenheiten anzupassen bzw. entsprechend umzurechnen. Im studentischen Chemiepraktikum kommt man üblicherweise mit Reagenzvolumina von maximal 50 mL/Reagenz (Tropfflaschen aus Kunststoff) gut zurecht.

2.3.2 Säuren und Basen

■ Tab. 2.2 Gehalte und Konzentrationen von Säuren und Basen

Säure bzw. Base	Gefahrensymbole	Massen- anteil (%)	c (mol/L) Stoffmengen- konzentration	c^{eq} (mol/L) Äquivalent- konzentration
Konz. H_2SO_4	 Gefahr	96	18	36
Verd. H_2SO_4	 Gefahr	10	1	2
Konz. HCl (rauchend)	 +  Gefahr	37	12	12
Verd. HCl	 Gefahr	7	2	2
Konz. HNO_3	 +  Gefahr	65	14	14
Verd. HNO_3	 Gefahr	12	2	2
CH_3COOH (Eisessig)	 +  Gefahr	mind. 99	17	17