

Qualitatives anorganisches Praktikum für Biologen

LMU München

Rienäcker/Spieß

Fassung : 3.Nov. 1998

Kurzes Inhaltsverzeichnis:

Thema : Seite

Tips	: 2
Vorproben	: 3
Sodaauszug	: 5
Aufschlüsse	: 6
Literatur	: 23
Tabellen	: 25

Anionen : Seite

Carbonat	: 7
Fluorid	: 7
Silicat	: 8
Sulfid	: 9
Sulfat	: 9
Phosphat	: 9
Nitrit	: 10
Nitrat	: 10
Iodid, Bromid	: 11
Chlorid	: 12

Kationen: : Seite

Natrium	: 12
Ammonium	: 13
Kalium	: 13
Barium	: 15
Magnesium	: 16
Calcium	: 16
Cobalt	: 18
Nickel	: 17
Zink	: 18
Mangan	: 19
Chrom	: 21
Aluminium	: 22
Eisen	: 23

Die qualitative anorganische Analyse

Die qualitative Analyse soll es ermöglichen, schnell und sicher festzustellen, aus welchen Bestandteilen eine gegebene Probe besteht. Als Nachweis dienen z.B. Farbreaktionen, Farbänderung oder Niederschlagsbildung bei Zugabe von sog. Nachweisreagenzien. Eine Nachweisreaktion ist dann besonders geeignet, wenn diese spezifisch für ein Ion ist oder durch Störionen wenig beeinflusst wird und auch geringe Mengen des betreffenden Iones sicher nachgewiesen werden können.

Diese durchgeführten qualitativen Analysen wurden im wesentlichen im 19. Jht entwickelt, zur einer Zeit, als noch keine modernen Analysengeräte zur Verfügung standen und haben heutzutage fast nur noch didaktische Bedeutung. Die heute üblichen spezialisierten Geräte

können das Gleiche mit entsprechend geschultem Personal (CTA, Laboranten, Techniker) in wenigen Minuten vollbringen. Der Preis solcher Geräte liegt im allgemeinen im Bereich zwischen einem Mittelklasseauto und einer mittleren Eigentumswohnung.

Tips zur Arbeitstechnik

Vor dem Beginn des Praktikums ist auf Vollständigkeit und Sauberkeit der Ausrüstung zu achten. Der Arbeitsplatz soll trocken, sauber und geordnet gehalten werden. Sicherheits- und Umweltvorschriften sind zu beachten.

Vor jedem Versuch ist zu überlegen wie die Reaktion ablaufen wird (pers. Sicherheit ?). Möglichst geringe Mengen nehmen. Besonders auf evt. auftretende Gas- und Wärmeentwicklung ist zu achten.

Mit übelriechenden und giftigen Substanzen ist im Abzug zu arbeiten.

Es empfiehlt sich ein kurzes Protokoll (Beobachtungen, Arbeitsablauf,...) während der Analyse anzufertigen. Der Trennungsgang sollte auch zur eigenen Übersicht graphisch dargestellt werden. Gläser sollten mit einem wasserfesten Stift beschriftet werden.

Wenn etwas im Reagenzglas erwärmt wird besteht die Gefahr des Siedeverzuges.

Einmal aus einer Vorratsflasche entnommene Reagenzien nie wieder in diese zurückgeben.

Tips zum Arbeitsablauf

Arbeitsplatzvorbereitung (Vollständigkeit, Sauberkeit, Tücher, Literatur, Schreibsachen, ...)

Visuelle Prüfung der abgegebenen Substanz, evt einzelne Kristalle für Einzelnachweise Vorproben separieren, dann homogenisieren und trocken verwahren.

Ansetzen des Sodaauszuges

Vorproben

Nachweise aus der Ursubstanz

Anionennachweise aus dem Sodaauszug

Kationennachweise

Tips zum Analysenverlauf

Bei unbekanntem oder schwierigen Nachweisen sollten immer Blindproben (Nachweis mit dest. Wasser statt der Probenlösung) und Vergleichsproben (Nachweis mit einer Lösung, die das Ion enthält) durchgeführt werden.

Nie die gesamte Substanz bzw. Niederschlag/Lösung für einen Nachweis verwenden.

Nachweise, bei denen intensiv gefärbte Produkte entstehen, werden oft auf der Tüpfelplatte ausgeführt. Dabei reichen schon wenige Tropfen Gesamtvolumen aus.

Ein Konzentrationsniederschlag entsteht, wenn die Löslichkeit eines sonst löslichen Stoffes durch gleichionigen Zusatz überschritten wird. Bei Verdünnung mit Wasser löst sich dieser auf. Das kann einen Nachweis vortäuschen.

Ein Niederschlag wird entweder mit Hilfe von Zentrifugen (nur Zentrifugengläser verwenden) oder geeigneten Filtern abgetrennt.

Ein Niederschlag während des Trennungsganges muß mindestens 2-3 mal mit geeigneten Reagenzien (meist dest. Wasser) ausgewaschen werden, um sog. Verschleppungen zu vermeiden.

Prüfen Sie die Fällung auf Vollständigkeit.

Beim Ansäuern, alkalisch Machen oder Neutral Waschen pH überprüfen.

Durchführung einer qualitativen anorganischen Analyse

Hinweis : (s) = Niederschlag , (fb) = Farbreaktion , (g) = gasförmig
Kursiv gedruckte Textstellen dienen lediglich weiteren Informationen.

Vorproben

Vorproben sollen Hinweise (keine Nachweise) auf vorhanden Bestandteile der Ursubstanz geben. Diese werden vor dem eigentlichen Trennungsgang und den Nachweisen gemacht.

Prüfung mit verd. und konz. Schwefelsäure

In ein Reagenzglas wird eine gehäufte Spatelspitze mit 3-5 Tropfen verd. Schwefelsäure versetzt und die evt. auftretenden Gase beobachtet (u.U. Erwärmen). Danach wird ca. 0,5 ml konz. Schwefelsäure zugegeben (u.U. Erhitzen) und die Reaktion beobachtet.

Gas	Woher	Farbe	Geruch / Beobachtung
CO ₂ *	Carbonate	farblos	geruchlos
H ₂ S*	Sulfide	farblos	nach faulen Eiern
NO ₂ *	Nitrite	braun	stechend
NO ₂	Nitrit + Nitrat	braun	stechend
HF	Fluorid	farblos	stechend, sauer, bildet gr. Blasen
HCl, Cl ₂	Chloride	farblos-leicht gelb	stechend, sauer
HBr + Br ₂	Bromide	braun	stechend, unangenehm
I ₂	Iodide	violett	stechend

* bildet sich schon mit verd. Schwefelsäure

Boraxperle (Phosphorsalzperle)



Schmilzt man Borax $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (oder Phosphate) mit Schwermetallsalzen, so können charakteristische Färbungen auftreten.

Die Spitze des Magnesiastäbchens wird zum Glühen erhitzt und heiß in das Borax eingedrückt. Dabei schmilzt das Salz an. Es wird so lange weiter erhitzt bis eine glasklare Perle entsteht. Danach wird die noch heiße Perle in die Ursubstanz getaucht, so daß wenig Substanz an ihr hängen bleibt. Danach wieder in der Flamme ca. eine Minute erhitzen.

Substanz	Oxidationsflamme*	Reduktionsflamme*
Erdalkalien	farblos	farblos
Mangan	in d. Hitze: violett kalt: violett-braun	farblos
Cobalt	blau	blau
Eisen	in d. Hitze: gelb kalt: farblos, braun	schwach grünlich
Chrom	smaragdgrün	smaragdgrün
Nickel	braun	braun

* Der untere, innere, hellblaue Kegel der Flamme ist die Reduktionsflamme (O_2 Unterschuß), der obere, dunkel blaue Teil die Oxidationsflamme (O_2 Überschuß).

Borate und Phosphate sind wie Quarz sog. Glasbildner. Das Einfärben von Gläsern, Emaille und Porzellan glasuren beruht auf dieser Methode.

Flammenfärbung

Es wird das Ende eines Magnesiastäbchen in der nicht leuchtenden Flamme so lange ausgeglüht, bis praktisch keine Färbung der Flamme mehr eintritt (evtl. in konz HCl tauchen und nochmals glühen). Danach wird es schnell in die Ursubstanz getaucht, so daß etwas Substanz an der Oberfläche hängen bleibt. Darauf wird das Stäbchen in die nicht leuchtende Flamme des Brenners gehalten. Die Flamme nimmt durch die angehaftete Probe u.U. eine charakteristische Farbe an.

Diese Art der optischen Analyse wird Spektralanalyse (von lat. spectare = sehen) genannt. In der instrumentellen Analytik, d.h. Analytik mit modernen, elektronisch gesteuerten Geräten, erlangte sie als Spektroskopie (z.B. bei Schwermetalluntersuchungen, Wasser-, Pflanzen- und Bodenanalyse) große Bedeutung.

Element	Farbe der Flamme	Bemerkung
Na	gelb	lange anhaltend, sehr intensiv
K	hellviolett	rel. kurz anhaltend
Ca	ziegelrot	
Ba	fahlgrün	nicht gut sichtbar, wenn Bariumsulfat vorliegt

Durch das intensiv leuchtende Natrium können andere Elemente überdeckt werden.

Sodauszug

Der Sodauszug (wässrige Natriumcarbonatlösung) wird für diejenigen Anionen durchgeführt, deren Nachweise durch Metallionen gestört werden. Die Natriumsalze sämtlicher hier interessierender Anionen sind leicht löslich, während die meisten Metalle mit Ausnahme der Alkalien und einiger amphoterer Elemente (Elemente, die sowohl im Sauren wie auch im Basischen durch Salzbildung löslich sind), durch Kochen mit konzentrierter Sodalösung schwerlösliche Carbonate, Hydroxide oder Mischverbindungen (sog. basische Carbonate) bilden. Die Anionen können somit aus der alkalischen Lösung des Sodauszuges nachgewiesen werden.

Ansetzen des Sodauszuges

Für den Sodauszug wird in einem Zentrifugenglas ein Gemisch von zwei gehäuften Spatelspitzen der Ursubstanz und der dreifachen Menge an wasserfreier Soda (Na_2CO_3) in ca. 4 ml Wasser aufgeschlämmt. Diese Suspension wird unter häufigem Umrühren mindestens 20 Minuten gekocht und nach dem Abkühlen zentrifugiert. Aus der Lösung, die nicht länger haltbar ist, können die Anionen nachgewiesen werden.

Erscheinungen beim Sodauszug

Beim Arbeiten mit dem Sodauszug können einige Erscheinungen auftreten, die bereits Hinweise auf die Zusammensetzung der Analysesubstanz geben.

1. Die Lösung des Sodauszuges kann gefärbt sein:

- rosa: bei Anwesenheit komplexer Cobaltverbindungen,
- grün/gelb oder violett: bei Anwesenheit komplexer Chrom- oder Nickelverbindungen,

2. Amphoter reagierende Metalle (in Säuren und Basen löslich) .B. Aluminium, Zink können in den Sodauszug gelangen.

3. Beim Abkühlen und Stehenlassen des Sodauszuges scheidet sich ein Niederschlag ab:

- Dieser Niederschlag kann hervorgerufen werden durch
- Hydroxide oder basische Carbonate amphoterer Metalle (weiß),
 - Siliciumdioxid oder Silikate (weiß).
- Der Niederschlag wird abgetrennt.

4. Beim Ansäuern des Sodauszuges bildet sich ein Niederschlag, der mit einem Überschuß an Säure wieder in Lösung geht:

Dieser Niederschlag kann bestehen aus Hydroxiden oder basischen Carbonaten amphoterer Metalle. Sämtliche Niederschläge sind weiß. Sie brauchen nicht abgetrennt werden, da sie nicht stören.

5. Beim Ansäuern des Sodauszuges bildet sich eine Trübung, die mit einem Überschuß an Säure nicht mehr in Lösung geht:

Dieser bleibende Trübung kann aus SiO_2 (weiß) bestehen.
(Der Niederschlag wird abgetrennt und u.U. ein Silikatnachweis durchgeführt)

6. Beim Ansäuern des Sodauszuges ändert sich die Farbe, die auch bei einem Überschuß an Säure nicht weiter verändert wird.

So kann die ursprünglich blau gefärbte Lösung des Sodauszuges entfärbt werden oder die Lösung des Sodauszuges nach dem Ansäuern durch elementares Iod braun gefärbt sein (Geruch). Bisweilen fällt auch elementares Iod dunkel aus, wenn sehr viel Iodid anwesend ist. Die Bildung von Iod ist nur bei Anwesenheit von Iodid und oxidierend wirkenden Stoffen möglich.

Aufschlußverfahren

Ein Teil der in der Analyse vorkommenden oder sich bildenden Verbindungen kann selbst in konz. Salzsäure oder Königswasser (konz. Salzsäure und konz. Salpetersäure im Verhältnis 3:1) schwerlöslich sein. Diese Substanzen müssen meistens gesondert aufgeschlossen werden. Wichtig ist das Tiegelmateriale (erfragen) und die Temperatur des Brenners.

unlöslicher Rückstand	Farbe	Aufschluß		
		alkali.	saurer**	oxid.
BaSO_4	weiß	+	-	-
Al_2O_3	weiß	+	-	-
Cr_2O_3	grün	+	-	-
Fe_2O_3^*	rotbraun	+	+	-
SiO_2	weiß	+	-	-
Co_2O_3	schwarz	-	-	+
MnO_2^*	schwarz	-	-	+

* evt. in konz Salzsäure/ Königswasser kochen (Abzug)

** wird hier nicht durchgeführt

Alkalischer Aufschluß ("Soda-Pottasche-Aufschluß")

Der ausgewaschene und getrocknete Rückstand wird mit der 5-7 fachen Menge eines Gemisches aus Kalium- und Natriumcarbonat (K_2CO_3 , Na_2CO_3) gut vermischt und bei hoher Temperatur erhitzt bis ein klarer Schmelzfluß entsteht (ca. 5-10 min). Die erkaltete Schmelze in dest. Wasser gut auslaugen, und die Lösung auf Anionen (Sulfat, Fluorid) geprüft. Der verbliebene Rückstand wird gut nachgewaschen und anschließend in verdünnter Salzsäure gelöst (-> Kationennachweis).

Oxidationsschmelze

Der gut ausgewaschene und getrocknete Niederschlag wird auf der Magnesiumrinne mit der 6-8 fachen Menge einer Mischung aus Natriumcarbonat und Kaliumnitrat, das als Oxidationsmittel wirkt, im Verhältnis 3:1 aufgeschmolzen. Besser geeignet als Nachweis für Cr^{3+} und Mn^{2+} und wird hier nicht als Aufschlußverfahren angesehen.

Rückstand Bariumsulfat

Das feinkristalline, weiße Bariumsulfat wird mit der gleichen Menge Magnesiumpulver vermischt und auf der Magnesiumrinne in die Flamme gehalten bis das Magnesium hell verbrennt. Rückstand mit verd. Essigsäure auswaschen, abfiltrieren und Barium nachweisen.

Aufschlüsse sind in der Analytik ein gängiges Verfahren um z.B. den Mineralstoffgehalt von Pflanzen zu bestimmen. Die Aufschlußmethoden müssen aber an die Probe angepaßt werden..

Nachweis von Anionen aus der Ursubstanz:

Prüfung auf Carbonat (CO_3^{2-})



Carbonat kann nur aus der Ursubstanz nachgewiesen werden. Dieser Nachweis sollte grundsätzlich jeder anderen Untersuchung vorangestellt werden, da alkalisch reagierende Salze oder Oxide aus der Luft Kohlenstoffdioxid aufnehmen und als Carbonat binden können. Dadurch kann ein später ausgeführter Carbonat-Nachweis positiv ausfallen.

Man versetzt eine Spatelspitze der gut verriebenen Ursubstanz auf der Tüpfelplatte mit einigen Tropfen verd. Salzsäure. Starkes Schäumen oder Sprudeln weist auf Carbonat hin.

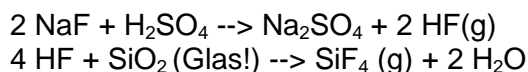
Störung: Nitrite und eventuell Sulfide und Sulfite können bei Säurezugabe auch Schäumen. Diese Gase sind aber nicht geruchslos.

Die oben beschriebene Reaktion kann auch im CO_2 -Nachweisgerät durchgeführt werden. Das bei Säurezugabe freiwerdende Kohlenstoffdioxid bildet mit Bariumhydroxid-Lsg. ("Barytwasser") einen weißen Niederschlag von Bariumcarbonat. Es ist darauf zu achten, daß die Bariumhydroxid-Lsg. nicht schon vor dem Nachweis getrübt ist (filtrieren!).

Nachweis von Fluorid

a) Nachweis für Fluorid (F) durch die sog. Wanzen-, Kriech- oder Ätzprobe :

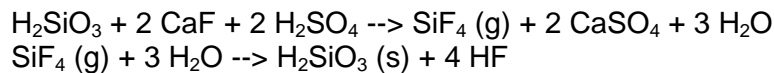
Eine Spatelspitze der Ursubstanz wird vorsichtig in einem trockenen und neuen Reagenzglas mit 2-3 ml konz. Schwefelsäure versetzt. Nach Beendigung einer eventuell auftretenden Gasentwicklung wird im Abzug sehr vorsichtig über der Sparflamme erwärmt.



Bei Anwesenheit von Fluorid entstehen charakteristische, linsenförmige Gasblasen von Fluorwasserstoff, die an der Glaswandung langsam „wanzenartig“ emporkriechen. Die Oberfläche des Glases wird infolge der Ätzung durch die Flußsäure so verändert, daß sie von der Schwefelsäure nicht mehr benetzt wird. Beim vorsichtigen Schütteln fließt die Schwefelsäure wie Wasser an einer fettigen Unterlage ab. Bei einer positiven Reaktion ist dieses Reagenzglas nicht mehr für diesen Nachweis verwendbar (Kennzeichnung!).

Störung: Dieser Nachweis wird durch Silikate gestört.

Fluoridnachweis durch die „Bleitieselprobe“



Einige Spatel der trockenen Ursubstanz (gegebenenfalls etwas Ursubstanz auf der Magnesiumrinne erhitzen) werden in den trockenen Bleitiesel (gegen Schwefelsäure und HF passiviert) gegeben. Man setzt etwa 2 Spatel Siliciumdioxid (Quarz) zu und tropft vorsichtig soviel konz. Schwefelsäure zu, daß das Gemisch vollständig bedeckt ist. Nachdem eine eventuell auftretende Gasentwicklung abgeschlossen ist, wird der Bleitiesel mit dem Deckel verschlossen und das Loch im Deckel mit einem feuchten, schwarzen Filterpapier bedeckt. Der Tiegel wird auf dem Wasserbad einige Minuten erhitzt. Das Papier muß immer mit dest. Wasser naß gehalten werden. Es scheidet sich am Filterpapier ein weißer gallertartiger Kieselsäureniederschlag ab. Ab und zu empfiehlt es sich das Papier anzuheben um eine Auscheidung von Kieselsäure zu kontrollieren. Der Kieselsäureniederschlag befindet sich auch oft an der Unterseite bzw im Loch des Deckels.

Flußsäure (Fluorwasserstoff in Wasser gelöst) wird technisch zum Ätzen von Glas verwendet. Bei der Aluminiumherstellung spielen Fluorverbindungen eine entscheidende Rolle. Viele Fluorverbindungen sind toxisch.

Fluoridbestimmung F⁻

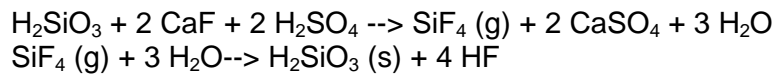
Entfärbung des Zr-Alizarin-Farblackes

Auf einer Tüpfelplatte wird durch Mischung je eines Tropfens ZrO(NO₃)₂- Lösung und eines Tropfens Alizarinlösung eine Suspension des roten Zr-Alizarinlackes bereitet. Man füge einen Tropfen der zu prüfenden Lösung hinzu. Bei Anwesenheit von F⁻ wird der Lack durch Bildung von ZrF₆²⁻ zerstört. Die Reaktion geht auch unmittelbar mit festem CaF₂.

Störungen: Größere Mengen an SO₄²⁻ und PO₄³⁻ geben die gleiche Reaktion.

Nachweis von Silicaten

Prüfung auf Silicat (SiO_2^{3-}) durch die Bleitiegelprobe

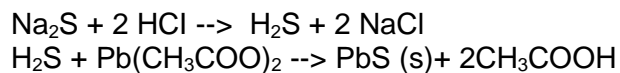


Silicate sind in den meisten Fällen in starken alkalischen Lösungsmitteln löslich. Bei Zugabe von Säuren zu einer silicathaltigen Lösung fällt dagegen langsam gallertartige Kieselsäure (wasserhaltiges Siliciumdioxid) aus (säureunlöslich, beim Lösen der Ursubstanz weißer Rückstand am Glas, sieht dann beschlagen aus).

Einige Spatel der trockenen Ursubstanz (gegebenenfalls Ursubstanz auf der Magnesiarinne stark erhitzen) werden in den trockenen Bleitiegel (gegen Schwefelsäure und HF passiviert) gegeben. Man versetzt mit etwa 2 Spatel Calciumfluorid und tropft vorsichtig soviel konz. Schwefelsäure zu, daß das Gemisch vollständig bedeckt ist. Nachdem eine eventuell auftretende Gasentwicklung abgeschlossen ist, wird der Bleitiegel mit dem Deckel verschlossen und das Loch im Deckel mit einem feuchten, schwarzen Filterpapier bedeckt. Der Tiegel wird auf dem Wasserbad einige Minuten erhitzt. Das Papier muß immer mit dest. Wasser naß gehalten werden. Es scheidet sich am Filterpapier eine weißer gallertartiger Kieselsäureniederschlag ab. Ab und zu empfiehlt es sich das Papier anzuheben, um eine Auscheidung von Kieselsäure zu kontrollieren. Der Kieselsäureniederschlag befindet sich auch oft an der Unterseite bzw. im Loch des Deckels.

Pflanzenproben enthalten beachtliche Mengen an Kieselsäure. Silizium ist nach Sauerstoff das häufigste Element der Erdrinde, und wird technisch zur Herstellung von Halbleitern, Legierungen und Kunststoffen (Silicone) verwendet.

Prüfung auf Sulfid (S^{2-})



Auf einer Tüpfelplatte wird eine Spatelspitze Ursubstanz mit 2 Tropfen verd. Salzsäure befeuchtet. Das entweichende Gas riecht nach faulen Eiern.

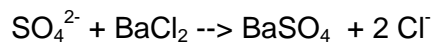
Es kann auch ein weiterer Nachweis angewandt werden:

In einem Reagenzglas wird eine Spatelspitze der Ursubstanz mit ca. 1 ml verd. Salzsäure versetzt. Die Mündung des Reagenzglases wird schnell mit einem Filterpapier, das mit Bleiacetat-Lsg. befeuchtet ist, bedeckt, evt. erwärmt. Bei Anwesenheit löslicher Sulfide entwickelt sich H_2S , welches dem Bleiacetat-Papier eine braun-graue oder schwarze Färbung gibt.

Störung: Bei Anwesenheit von viel Iodid oder Bromid kann sich das Bleiacetatpapier durch Abscheidung von elementarem Iod bzw. Brom ebenfalls dunkel verfärben. Allerdings fehlt hier der typische Geruch nach faulen Eiern.

Schwefelwasserstoff ist fast so giftig wie Blausäure !

Prüfung auf Sulfat (SO₄²⁻)



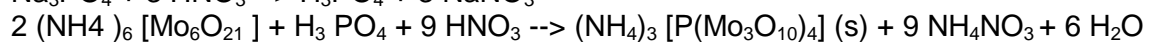
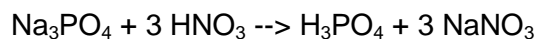
Man kocht eine Spatelspitze der Ursubstanz in 2 ml verd. Salzsäure (2 M HCl-Lsg.). Anwesendes Carbonat muß ausgetrieben werden (Schäumen). Nun gibt man ca. 1 ml Bariumchlorid-Lsg hinzu und erwärmt leicht (40-60°C). Ein sehr feiner, weißer Niederschlag von Bariumsulfat zeigt Sulfat an. Dieser Niederschlag muß zentrifugiert werden und ist sowohl in konz. Salzsäure als auch, im Gegensatz zum evt. auftretenden Konzentrationsniederschlag, in Wasser unlöslich.

Etliche essenzielle Aminosäuren enthalten Schwefel. Fichten- oder Kiefernadeln beinhalten ca. 0,3 g Schwefel (als Verbindungen) pro kg, Erdöl und Kohle bis zu 3 % Schwefel.

Prüfung auf Phosphat (PO₄³⁻)

Nachweis als Ammoniumdodekamolybdatophosphat

In salpetersaurer Lösung bildet Phosphat mit Ammoniummolybdat-Lsg. einen gelben Niederschlag von Ammoniumdodekamolybdatophosphat.



Eine Spatelspitze der Ursubstanz wird mit 1 ml verd. Salpetersäure und 1-2 ml konz. Salpetersäure stark angesäuert. Man setzt 2-3 Spatelspitzen Ammoniumnitrat zu und erwärmt ca. 10 Minuten im Wasserbad. Treten beim Erwärmen nitrose Gase (braun) oder Ioddämpfe (violett) auf, muß das Erwärmen sofort abgebrochen werden. Wenn sich ein Niederschlag gebildet hat, muß dieser abgetrennt werden, indem man zentrifugiert und die überstehende Lösung mit einer Pipette in ein neues Reagenzglas überführt. Die klare Lösung wird mit 1 ml Ammoniummolybdat-Lsg. versetzt und wiederum einige Minuten erwärmt. Die ausgegebene Ammoniummolybdat-Lsg. darf weder einen Niederschlag noch eine milchige Trübung aufweisen.

Bei Anwesenheit von Phosphat entsteht langsam ein gelber, kristalliner Niederschlag.

Störung: Silicate ergeben nur eine gelbe Färbung der Lösung

Phosphat ist wichtiger Bestandteil der Knochen und ist für den Energiestoffwechsel in Lebewesen unersetzlich. Weißer elementarer Phosphor ist giftig.

Nachweisreaktionen für Anionen aus der Lösung des Sodauszuges

Hinweis: Heftige Gasentwicklung (welches ?) beim Ansäuern des Sodauszuges.

Prüfung auf Nitrit (NO₂⁻)

Prüfung auf Nitrit (NO₂⁻) nach Lunge

Auf der Tüpfelplatte gibt man zu einem Tropfen der Lösung des Sodauszuges oder der Ursubstanz 4-5 Tropfen verd. Essigsäure, ein Tropfen Sulfanilsäure (Lunge I) und ein Tropfen α-Naphthylamin-Lsg. (Lunge II) dazu. Bei Anwesenheit von Nitrit, entsteht eine

kräftige rotviolette Färbung (siehe Nitratnachweis, Blindprobe mit einem kleinen Kristall Natriumnitrit empfohlen).

Bei zu hoher Nitritkonzentration wird der gebildete Farbstoff wieder zerstört (dann Gelb- bis Braunfärbung).

Solche sog. Azofarbstoffe haben in der Textilindustrie eine große Bedeutung. Lebensmittelfarben auf Azobasis sind in Deutschland verboten.

Prüfung auf Nitrat (NO₃⁻)

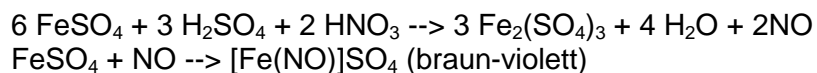
Der Nitrat-Nachweis sollte nicht nur aus der Lösung des Sodaauszuges, sondern auch aus der Ursubstanz durchgeführt werden.

a) Nachweis als Nitrosoeisen(II)-sulfat (Ringprobe):

Man gibt in ein Reagenzglas einige Tropfen des Sodaauszuges oder der Ursubstanz und säuert mit ca. 1-2 ml verd. Schwefelsäure an. Nachdem man einige Tropfen frisch hergestellte, gesättigte FeSO₄

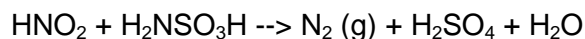
Lösung zugesetzt hat, läßt man ca. 0,5 -1 ml konz. Schwefelsäure vorsichtig von der Seite zufließen. Dabei wird das Reagenzglas ca. im 45° Winkel gehalten und ohne zu schütteln die konz. Schwefelsäure langsam an der Wandung entlang zugegeben (Wärmeentwicklung !)

Bei Anwesenheit von Nitrat bildet sich um die Eisen(II)-sulfat-Kristalle eine braune bis violette meist ringförmige Zone.



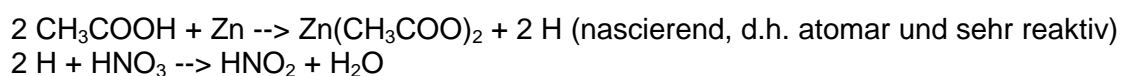
Störung: Nitrit gibt die gleich Reaktion.

Zur Entfernung von Nitrit säuert man die Lösung des Sodaauszuges mit verd. Essigsäure an und setzt einige Tropfen Amidoschwefelsäure zu. Nachdem man mindestens 10 Minuten im Wasserbad erwärmt hat, wird der Nitrit-Nachweis mit Sulfanilsäure und α -Naphthylamin-Lsg. wiederholt (siehe unten, Nachweis b). Fällt der Nachweis negativ aus, kann der Nitrat-Nachweis durchgeführt werden. Ansonsten muß noch länger erhitzt werden.



Iodid und Bromid werden durch die konz. Schwefelsäure zu Iod und Brom oxidiert und zeigen ebenfalls eine Braunfärbung. In diesem Fall wird die Lösung des Sodaauszuges mit verd. Schwefelsäure gekocht. Anschließend wird Silbersulfat zur vollständigen Fällung von Silberiodid bzw. -bromid zugegeben. Nach der Abtrennung des Niederschlages kann mit der schwefelsauren Lösung auf die Anwesenheit von Nitrat geprüft werden.

b) Nachweis über die Reduktion zu Nitrit (nach Lunge):



Zwei Tropfen der Lösung des Sodaauszuges werden auf der Tüpfelplatte mit 2-3 Tropfen konz.Essigsäure angesäuert. Nach Zusatz von 1 Tropfen Sulfanilsäure (Lunge I) und 1 Tropfen α -Naphthylamin-Lsg. (Lunge II) zeigt sich noch keine Veränderung der Lösung, erst nach Zugabe einer Spatelspitze Zink bildet sich nach kurzer Zeit eine kräftig rotviolette

Färbung. Diese zeigt das aus dem Nitrat gebildete Nitrit an. Kann auch im Reagenzglas durchgeführt werden.

Bei Anwesenheit von Nitrit kann dieser Nachweis nicht durchgeführt werden.

Prüfung auf Iodid und Bromid (I^- , Br^-)

Iodid und Bromid lassen sich am besten nachweisen, wenn sie zu Iod und Brom oxidiert werden.

5 - 7 Tropfen der Lösung des Sodauszuges werden mit verd. Schwefelsäure angesäuert. Nachdem man mit ca. 0,5 ml Chloroform (CCl_4) unterschichtet hat, setzt man tropfenweise, unter häufigem, kräftigem Durchmischen, Chlorwasser (Chlorgas in Wasser physikalisch gelöst, leicht gelbliche Farbe, nicht farblos sonst alt) zu. Bei Überschuß an Chlorwasser entsteht $BrCl$ (schwach gelb, kaum sichtbar) und ICl_3 bzw. IO_3^- (beide farblos).

Bei Anwesenheit von Iodid wird die Chloroformphase violett und bei weiterer Zugabe von Chlorwasser farblos.

Bei Anwesenheit von Bromid färbt sich die Chloroformphase orange braun bis braun und bei weiterer Zugabe von Chlorwasser gelblich.

Beim Vorliegen einer Mischung aus Iodid und Bromid wird Iod, da es eine geringere Elektronenaffinität als Brom besitzt, zuerst ausgeschieden.

Iod und Brom sind in unpolaren Lösungsmitteln besser löslich als in wässrigen Lösungen. Durch die innige Vermischung, etwa beim Schütteln, wandern diese relativ unpolaren Stoffe von der polareren Phase (Wasser) zum größten Teil in die unpolarere Phase (Chloroform, Gleichgewichtsreaktion!). Auf diesen Vorgang beruht z.B. die Chromatographie (von gr. chromos = Farbe), ein in der organischen-, Lebensmittel- und Biochemie gängiges analytisches Verfahren (z.B. Pestizidanalytik, Wein-, Öl- und Milchuntersuchung).

Bromidbestimmung Br^-

Bestimmung als Br_2

Der $AgBr$ - Niederschlag wird mit konz. H_2SO_4 und Zn-Granalien versetzt (Vorsicht, Reagenzglas wird extrem heiss !!!). Das Bromid geht unter Abscheidung von metall. Ag als $ZnBr_2$ in Lösung. Diese abgekühlte saure Lösung wird mit einigen Tropfen an $NaNO_2$ -Lösung versetzt und anschliessend mit CCl_4 oder ähnlichen Lösungsmitteln unterschichtet. Durch Schütteln des Reagenzglases geht Brom von der wässrigen Phase in die org. Phase über und färbt diese gelb bis braun, je nach Bromid- bzw. Bromgehalt.

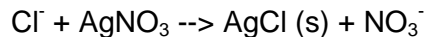
Iodid Bestimmung I^-

Bestimmung als I_2

Der AgI -Niederschlag wird wie der $AgBr$ -Niederschlag (Bromidbestimmung als Br_2) behandelt. Die CCl_4 -Phase färbt sich bei Anwesenheit von I_2 violett.

Prüfung auf Chlorid (Cl⁻)

Chlorid wird durch Fällung als weißes Silberchlorid nachgewiesen.



0,5 ml der Lösung des Sodauszuges werden mit verd. und konz. Salpetersäure gut angesäuert (pH 1-2, überprüfen) und mit einigen Tropfen Silbernitrat-Lsg. versetzt.

Bei Anwesenheit von Chlorid fällt ein weißer, käsiger Niederschlag von Silberchlorid aus, der beim Stehen durch Lichteinwirkung langsam grau wird. Dabei entsteht elementares Silber in feinverteilter Form.

Die (Film-) Photographie beruht auf der Tatsache, daß sich Silbersalze unter Lichteinwirkung zersetzen.

Störung: Enthält die Untersuchungssubstanz Iodid oder Bromid, so kann der ausgefällte Niederschlag auch Silberiodid oder -bromid enthalten. In diesem Fall muß das unterschiedliche Löslichkeitsverhalten der drei Silbersalze zur eindeutigen Identifizierung von Chlorid genutzt werden.

Nach oben angeführter Fällung mit Silbernitrat-Lsg. muß auf Vollständigkeit der Fällung überprüft werden. Der Niederschlag wird zuerst mit verd. Salpetersäure und anschließend mit Wasser gründlich ausgewaschen. Nun verrührt man den Niederschlag mit einer frisch gesättigten Ammoniumcarbonat-Lsg. Unter diesen Bedingungen löst sich nur Silberchlorid. Das klare Zentrifugat wird mit verd. und konz. Salpetersäure vorsichtig angesäuert (pH=0). Enthält die Ursubstanz Chlorid, fällt ein weißer Niederschlag von Silberchlorid aus, der in konz. Salpetersäure unlöslich sein muß.

Die Säureanalyse K⁺, Na⁺, NH₄⁺

Bei der Säureanalyse können alle ausgegebenen Substanzen in verdünnter Salzsäure gelöst werden.

Nach der visuellen Prüfung der erhaltenen Substanz (Farbe, Art und Anzahl der Kristallformen, Geruch) wird diese im Mörser homogen verrieben und danach sicher und trocken verwahrt (Beschriftung!). Von dieser sog. Ursubstanz wird mit einem sauberen Spatel möglichst wenig Substanz für die Analyse herausgenommen.

Natrium (Na⁺)

Nachweis als Flammenfärbung :

Es wird ein ausgeglühtes Magnesiastäbchen heiß in die Ursubstanz getaucht, so daß etwas Substanz an die Oberfläche hängen bleibt. Danach wird das Stäbchen in die nicht leuchtende Flamme des Brenners gehalten. Die Flamme nimmt eine gelbe, lange anhaltende Färbung an.

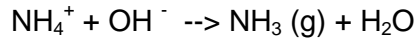
Manchmal ist es sinnvoll die Ursubstanz in wenig konz. HCl aufzuschlämmen und ein paar Minuten zu warten. Schwerlösliche Salze werden dabei in die leichtflüchtigen Chloride überführt, wodurch die Flammenfärbung besser sichtbar wird.

Kalium ergibt durch das Cobaltglas Kobaltglas (Glas mit wenig Kobaltoxid erschmolzen, blau, wirkt als Lichtfilter) eine intensiv rote Flamme (nur leichter Violettstich). Das Leuchten des Na⁺ setzt erst nach kurzer Zeit ein, weshalb vorher evtl. andere Ionen (v.a. Ca²⁺ und Ba²⁺) beobachtet werden können. Durch das Glas gesehen, verliert die gelbe Flamme ihre Färbung. Kalium ist dagegen durch das Glas weiter zu sehen. Blindprobe (Magnesiumsalz)

und Vergleichsproben (Kaliumchlorid, dann Spitze abbrechen, Stäbchen erneut ausglühen, danach in wenig Natriumchlorid tauchen) ist zu empfehlen.

Ammonium (NH₄⁺)

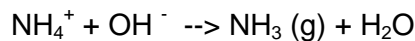
a) Nachweis als Ammoniak (sensorische Prüfung):



Auf ein Uhrgläschen wird eine gehäufte Spatelspitze Ursubstanz gebracht mit einigen Tropfen verd. Natronlauge befeuchtet. Es entsteht bei Anwesenheit von Ammoniumsalzen der typische Ammoniak („Salmiak“) Geruch. Es handelt sich um eine sog. Ausstreibungsreaktion, d.h die stärkere Base Natronlauge, treibt die schwächere Base Ammoniak aus ihren Salzen aus.

Verwenden Sie zum Vergleich Natriumchlorid (Blindprobe) und zum anderen Ammoniumchlorid (Vergleichsprobe) als „Ursubstanz“.

b) Nachweis durch pH-Änderung



Auf die Mitte eines Uhrglases wird ein Stück angefeuchtetes pH-Papier so gelegt, daß es durch seine Nässe haften bleibt. Auf ein weiteres Uhrgläschen wird eine gehäufte Spatelspitze Ursubstanz gebracht mit einigen Tropfen verd. Natronlauge befeuchtet. Die beiden Gläser werden schnell so übereinander angebracht, daß sich ein Hohlraum bildet. Das pH-Papier muß nach wenigen Sekunden eine deutlich alkalische Reaktion (blau) zeigen.

Die sensorische Prüfung (Geruch, Geschmack, Farbe) wird vielfach bei der Kontrolle in der Lebensmittelchemie angewandt.

Stickstoff ist elementarer Bestandteil von Proteinen und Nucleinsäuren.

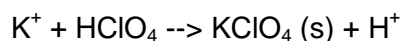
Jährlich führen die Stickstoffbakterien rund 150 Millionen Tonnen Ammoniak, aus Luftstickstoff gebildet, dem Boden und so den Pflanzen zu. Trockene Kiefern- und Fichtennadeln enthalten ca. 1,5 % Stickstoff (als Verbindungen).

Nachweis von Kalium (K⁺)

a) Nachweis durch Flammenfärbung:

Siehe Natriumnachweis.

b) Nachweis als Kaliumperchlorat (Niederschlagsreaktion):

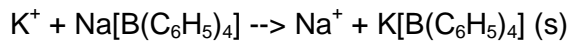


2 Spatel Ursubstanz werden im Reagenzglas mit 1-2 ml Wasser gelöst (evt. aufkochen und Zentrifugieren b.z.w. Filtrieren) und in der Kälte (Glas mit Leitungswasser gut kühlen) mit ca. 1ml Perchlorsäure versetzt. Bei Anwesenheit von Kaliumverbindungen fällt allmählich ein weißer Niederschlag aus, der in der Hitze wieder löslich ist. In der Kälte fällt wieder Kaliumperchlorat aus.

Störung: Zu viel Ammonium reagiert ähnlich, ist jedoch leicht wasserlöslich.

Die meisten Niederschläge sind in der Kälte schlechter löslich als in der Wärme. Dieses Verhalten wird häufig bei der Umkristallisation (Auflösen und Abscheiden durch Temperaturwechsel) als Reinigungsmethode von Substanzen z.B. bei der Insulinproduktion eingesetzt.

c) Nachweis als Kaliumtetraphenylborat



Ist Ammonium nachweisbar, wird wie folgt verfahren. 2-3 Spatelspitzen Ursubstanz wird auf einer Magnesiumrinne über der Flamme so lange erhitzt, bis keine weißen Dämpfe mehr aufsteigen. Aus dem Rückstand wird ein klarer wässriger Auszug (evt. Filtrieren, ca. 2 ml Gesamtvolumen) gewonnen.

Ca. 0,5 ml Auszug wird mit verd. Essigsäure schwach angesäuert (pH 5-7) und einige Tropfen Natriumtetraphenylboratlösung (Kalignost[®]) versetzt. Bei Anwesenheit von Kaliumionen bildet sich ein weißer, grobkörniger Niederschlag.

Störung: Ammonium reagiert ähnlich.

Kalium ist an der Regulierung des Wasserhaushaltes der Zellen und an Nerventätigkeiten beteiligt.

Die Erdalkaligruppe Ba^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} und die Säuregruppe K^+ , Na^+ , NH_4^+

Ist Ammonium aus der Ursubstanz nachweisbar, wird eine Spatelspitze Ursubstanz im Reagenzglas mit zwei Tropfen konz. Natronlauge im Wasserbad solange erhitzt, bis der typische Ammoniakgeruch vergeht. Nach dem Erkalten wird ca. 3 ml einer Mischung aus verd. und konz. Salzsäure (3:1) zugesetzt. Danach muß die Lösung deutlich sauer sein (pH 0-1). Fünf Minuten erwärmen und unter Umständen Zentrifugieren und Niederschlag aufbewahren (Rückstandsanalyse auf Bariumsulfat und Siliziumdioxid prüfen, evt. Aufschlüsse). Ammoniumsalze können den Magnesiumnachweis verhindern.

Kalium und Natrium wird parallel dazu aus dem wässrigen Auszug der Ursubstanz nachgewiesen. Dazu werden 2 Spatelspitzen Ursubstanz mit 2-3 ml Wasser versetzt, gerührt, je 2 Spatelspitzen Ammoniumphosphat (fällt Calcium, Magnesium) und Ammoniumsulfat (fällt Barium) zugeben, einige Minuten erwärmt, abzentrifugiert und Rückstand verworfen. Das Zentrifugat enthält die evt. vorhandenen Natrium- und Kaliumionen. Auf Ammonium direkt aus der Ursubstanz prüfen.

Durchführung der Ammoniumcarbonat-Fällung:

Man setzt der klaren Lösung im Zentrifugenglas eine gehäufte Spatelspitze Ammoniumchlorid und einige Tropfen konz. Ammoniak-Lsg. zu, so daß ein pH Wert 8-9 vorliegt. Nun gibt man ca. 0,5 ml Ammoniumcarbonat-Lsg. zu und erwärmt im Wasserbad unter gelegentlichem Umrühren ungefähr 5 Minuten, danach zentrifugieren.

Die Lösung enthält Magnesiumionen und dient zu deren Nachweis.

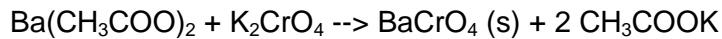
Der weiße Niederschlag, der aus Erdalkalicarbonaten besteht, wird mit 5 Tropfen Wasser ausgewaschen.

Der erhaltene Niederschlag kann zur spektroskopischen Prüfung auf Barium- und Calciumionen verwendet werden (Eine sehr kleine Menge an einem ausgeglühten Magnesiastäbchen in die Flamme halten: Ba grün, Ca ziegelrot, evt. vorher mit etwas konz.

Salzsäure befeuchten). Er wird aber auch für den naßchemischen Bariumnachweis als Bariumchromat und zur Prüfung auf Calcium als Calciumoxalat eingesetzt.

Nachweis von Ba²⁺

a) Ba²⁺ Nachweis als Bariumchromat



Der weiße Erdalkalicarbonat-Niederschlag wird vorsichtig in verd. Essigsäure gerade gelöst. Unter Erwärmen puffert man die Lösung mit 1-3 Spatelspitzen festem Natriumacetat bis ein pH-Wert von 4-5 erreicht ist (wichtig). Nun gibt man tropfenweise soviel Kaliumchromat-Lsg. zu, bis die überstehende Lösung schwach orange erscheint. Bei Anwesenheit von Barium(II) entsteht ein hellgelber Niederschlag von Bariumchromat, der abzentrifugiert wird. Die überstehende Lösung wird später auf Calcium geprüft. Dieser Niederschlag ist löslich in verd. Salzsäure, unlöslich in verd. Natronlauge.

b) Ba²⁺ Nachweis als Bariumsulfat

Der weiße Erdalkaliniederschlag wird in ca. 2 ml verd. Salzsäure gelöst und 1-2 Tropfen verdünnte Schwefelsäure zugesetzt und kurz erwärmt. Nach einiger Zeit bildet sich ein feinkristalliner weißer Niederschlag. (Siehe Sulfatnachweis)

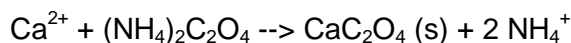
c) Ba²⁺ Nachweis durch Flammenfärbung

siehe Vorproben.

Barium ist ein Herzgift. Dagegen wird das ungiftige, unlösliche Bariumsulfat als Kontrastmittel bei der medizinischen Röntgendiagnose (Magen, Darm) eingesetzt.

Nachweis von Ca²⁺

a) Ca²⁺ Nachweis als Calciumoxalat:



Die gelbe Lösung der Bariumfällung wird mit Ammoniumoxalatlösung versetzt. Bei Anwesenheit von Calcium fällt ein in verd. Essigsäure schwer löslicher weißer Niederschlag aus (zentrifugieren und auswaschen), der in verd. Essigsäure schwer löslich, dagegen in verd. Salzsäure leicht löslich ist.

b) Ca²⁺ Nachweis durch Flammenfärbung

siehe Vorproben.

Für den Knochenaufbau und die Muskeltätigkeit wird Calcium gebraucht.

Nachweis von Mg²⁺

Magnesiumnachweise gehören zu den anspruchvollsten und fehlerträchtigsten Nachweisen in dem Praktikum. Eine Blind- und Vergleichsprobe ist immer parallel zum Nachweis durchzuführen !

Vor dem Magnesiumnachweis müssen die Ammoniumsalze abgeraucht werden, da sie sonst das Ausfällen von Magnesiumhydroxid verhindern würden und so die Nachweise verhindern könnten.

Dazu wird die Lösung in einem Porzellantiegel vorsichtig mit kleiner Brennerflamme bis zur Trockene eingedampft, und anschließend so weit erhitzt, bis die Ammoniumsalze vollständig absublimiert sind (Ende der weißen „Rauchentwicklung“).

a) Mg²⁺ Nachweis mit Titangelb-Lsg.:

Man gibt 1-2 Tropfen der auf Magnesium(II) zu prüfenden Lösung auf eine Tüpfelplatte und setzt 2-3 Tropfen verd. Natronlauge zu. Es bildet sich eine, meistens kaum sichtbare, weißliche Trübung von Magnesiumhydroxid. Nun fügt man 1-2 Tropfen Titangelb-Lsg. zu. Bei Anwesenheit von Magnesium(II) erscheint in der sonst hellgelben Lösung ein intensiv roter Niederschlag. Blind- und Vergleichsprobe unbedingt durchzuführen.

Störung: Nicht entfernte Ammoniumsalze verhindern die Fällung von Magnesiumhydroxid und somit die Bildung des Farbstoffs. Außerdem stören viele M²⁺ Ionen

b) Mg²⁺ Nachweis mit Chinalizarin-Lsg.:

Man gibt 1-2 Tropfen der auf Magnesium(II) zu prüfenden Lösung auf eine Tüpfelplatte und setzt 2-3 Tropfen verd. Natronlauge zu. Es bildet sich eine, meistens kaum sichtbare, weißliche Trübung von Magnesiumhydroxid. Nun fügt man 1-2 Tropfen Chinalizarin-Lsg. zu. Bei Anwesenheit von Magnesium(II) bildet sich in der sonst violetten Lösung ein korngelber Niederschlag.

Bei diesem Nachweis ist es unerlässlich immer eine Blind- und Vergleichsprobe durchzuführen.

Störung: Nicht abgerauchte Ammoniumsalze verhindern die Fällung von Magnesiumhydroxid und somit die Bildung des Farblackes. Barium ergibt einen flockig, blauen Niederschlag.

Magnesium ist für Tiere (Protein-,Fett- und Kohlenhydratstoffwechsel, Muskeln und Knochen) und Pflanzen (Photosynthese) lebensnotwendig.

Ammoniumsulfid-Gruppe Co²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Mn²⁺

Charakteristik: Die Hydroxide dieser Gruppe sind in Ammoniak-Lsg. unter Komplexbildung löslich. Die Sulfide sind durch Ammoniumsulfid fällbar.

Sulfide von Cobalt und Nickel sind schwarz, Mangan rosa-braun und Zink weiß.

Durchführung des Trennungsganges.

Ca. eine Spatelspitze Ursubstanz wird in ca. 2 ml verd. Salzsäure gekocht (u.U. etwas konz. Salzsäure zugeben) bis sich alles gelöst hat, abgekühlt, und soviel konz. Ammoniak-Lsg. zugetropft bis ein pH-Wert von 8-10 erreicht wird. Nun gibt man festes Ammoniumsulfid hinzu (besser $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Lsg).

Zur Oxidation von Cobalt(II)-sulfid und Nickel(II)-sulfid durch Luftsauerstoff muß die Lösung unter dem Abzug 5 Minuten gut durchgerührt werden.*

* Fällung von Nickel(II)-sulfid in kolloidaler Form:

Entsteht bei der Ammoniumsulfid-Fällung eine tief dunkelbraune Lösung, aus der sich kein Niederschlag abzentrifugieren läßt, so ist Nickel(II)-sulfid, selten Cobalt(II)-sulfid, in äußerst feiner Verteilung, in kolloider Form entstanden. In diesem Fall muß die Lösung mit festem Ammoniumacetat und Filterpapierschnitzeln möglichst lange gekocht werden bis die überstehende Lösung hell und klar wird und der Niederschlag ausflockt.

Der Niederschlag enthält die als Sulfide ausgefällten Ionen der "Ammoniumsulfid-Gruppe" und wird durch Zentrifugieren von der Lösung (verwerfen) abgetrennt.

Der entstandene Sulfid-Niederschlag wird bei Raumtemperatur 2-3 Minuten mit 2 ml verd. Salzsäure verrührt. Durch Zentrifugieren werden Niederschlag und Lösung getrennt.

Der Niederschlag enthält Cobalt(III)-sulfid und Nickel(III)-sulfid, die Lösung Zink- und Mangan(II)-Ionen.

Die schwerlöslichen schwarzen Sulfid-Niederschläge werden in ca. 0,5 ml Königswasser (konz. Salzsäure und konz. Salpetersäure im Verhältnis 3:1) unter längerem Erwärmen im Abzug gelöst. In dieser Lösung werden Cobalt(II) und Nickel(II) nebeneinander nachgewiesen.

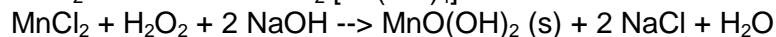
Aus der salzsauren Lösung, die Zink- und Mangan(II)-Ionen enthält, muß zunächst Dihydrogensulfid vollständig verkocht werden (Geruch, Bleiacetatpapier).

Man bereitet sich nun in einem Zentrifugenglas eine Mischung aus 3-4 ml konz. Natronlauge und 3 Tropfen Hydrogenperoxid-Lsg. (H_2O_2 -Lsg) und erwärmt schwach. In diese alkalische Lösung wird vorsichtig die Analysenlösung, die vorher mit festem Na_2CO_3 (Schäumen!) auf pH ca. 6 gebracht wurde, gegossen ("Alkalischer Sturz"). Der pH-Wert muß dann bei 14 liegen.

Das Gemisch wird kurz erwärmt bis die Gasentwicklung beendet ist und der evt ausfallende braune Niederschlag kann dann durch Zentrifugieren getrennt werden.

Die alkalische Lösung enthält Zink Ionen als Natrium-tetrahydroxozinkat(II) ($\text{Na}_2\text{Zn}(\text{OH})_4$).

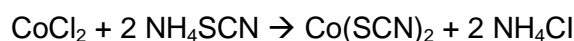
Der Niederschlag enthält Mangan Ionen als dunkelbraunes Mangan(IV)-Oxidhydrat.



Einzelnachweise:

Bei den Einzelanalysen : Probe in Wasser oder Säure lösen. Falls dann noch ein Rückstand vorhanden ist, muß dieser aufgeschlossen werden. Im allgemeinen geht man von von einer sauren Lösung aus, die evt neutralisiert oder basisch gemacht werden muß.

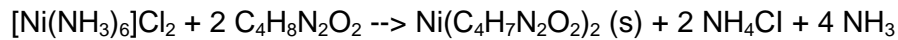
Co²⁺ Nachweis als blaues Cobaltthiocyanat:



Man gibt in ein Reagenzglas 4-5 Tropfen der auf Cobalt(II)-Ionen zu prüfenden Lösung und verdünnt mit 3-5 Tropfen Wasser. Dabei schwächt sich die rosa Eigenfarbe der Lösung

ab. Nun setzt man festes Natriumfluorid zu, bis sich ein deutlicher Bodensatz gebildet hat. Nach Zusatz von einem Spatel festem Ammoniumthiocyanat fügt man ca. 0,5 ml Amylalkohol zu und schüttelt kräftig durch. Bei Anwesenheit von Cobalt(II)-ionen färbt sich die Amylalkoholphase durch Cobaltthiocyanat blau (bis blaugrün).

Ni²⁺ Nachweis mit Dimethylglyoxim-Lsg.:



In neutraler, essigsaurer oder ammoniakalischer Lösung gibt Nickel(II) mit Dimethylglyoxim-Lsg. eine schwerlösliche Komplexverbindung. Man fügt auf der Tüpfelplatte zu einen Tropfen der auf Nickel(II) zu prüfenden Lösung vorsichtig 2 Tropfen konz. Ammoniak-Lsg. zu, damit eine deutlich ammoniakalische Reaktion auftritt (pH 7-9, Geruch) Nun gibt man 2 Tropfen Dimethylglyoxim-Lsg. zu.

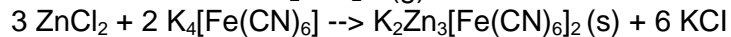
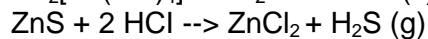
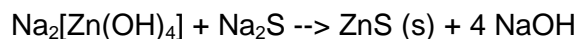
Bei Anwesenheit von Nickel(II)-Ionen entsteht ein himbeerroter, flockiger Niederschlag von Bis-dimethylglyoximato-nickel(II).

Diese Reaktion kann man auch im Reagenzglas durchgeführt werden. Dann verwendet man jedoch das 3-5 fache Volumen an Lösungen.

Komplexverbindungen treten in der Natur häufig auf. So sind z.B. Chlorophyll (Magnesiumkomplex), Hämoglobin (Eisenkomplex) und Vitamin B12 (Cobaltkomplex) solche kompliziert aufgebauten Moleküle.

Nachweise von Zinkionen

a) Zn²⁺ Nachweis mit Kalium-hexacyanoferrat(II)-Lsg.:



Die auf Zink(II)-ionen zu prüfende alkalische Lösung wird mit 2-3 Tropfen Ammoniumsulfid-Lsg. versetzt. Bei Anwesenheit von Zink(II) bildet sich ein weißer bis schmutzig weißer Niederschlag von Zinksulfid. Dieser Niederschlag muß durch Zentrifugieren abgetrennt werden. Die überstehende Lösung wird verworfen. Der Zinksulfid-Niederschlag wird in verd. Salzsäure gelöst und eine eventuell vorhandene Trübung durch Schwefelabscheidung durch Filtration entfernt.

Die salzsaure Lösung wird mit 1-2 Spatelspitzen Natriumacetat gepuffert und dann mit 3-5 Tropfen Kalium-hexacyano-ferrat(II)-Lsg. verrührt. In Gegenwart von Zink(II) entsteht bei Raumtemperatur oft erst nach längerem Stehen ein weißer, oft bläulich-weißer Niederschlag, der sich in Alkalilaugen wieder löst.

b) Zn²⁺ Nachweis als Rinmannsgrün

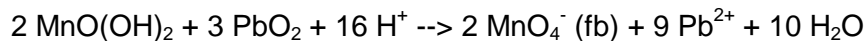
Eine Spatelspitze weißes Zinksulfid (oder ein Zinksalz, das Sauerstoff enthält) wird in der Oxidationsflamme auf einer Magnesiumrinne mit einem Tropfen einer verdünnten Cobaltnitrat-Lösung stark geglüht. Eine Grünfärbung beweist Zink. Bei zu viel Cobaltnitratlösung bildet sich ein schwarzer Überzug von Cobaltoxid.

Zink muß als Oxid vorliegen um diesen Mischkristall zu bilden. Nicht jedes Salz (Halogenide) ist für diesen Nachweis geeignet, da es kein ZnO bildet.

Zink ist im Körper für viele hormonelle Vorgänge unerlässlich. Der Mensch enthält 2-4 g dieses Elementes. Zu viel Zink (ab ca. 20-100 mg/kg) wirkt bei Pflanzen toxisch (z.B. Gelbfärbung von Gras unter verzinkten Drahtzäunen).

Nachweis von Mangan

a) Mn^{2+} Nachweis durch Oxidation mit Blei (IV)-oxid



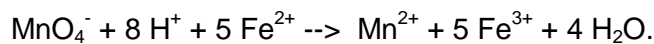
Der dunkel braune Mangan(IV)-oxidhydrat-Niederschlag lässt sich durch starke Oxidationsmittel wie PbO_4 zu violetterm Permanganat oxidieren und so nachweisen.

Der isolierte Niederschlag (bei Einzelnachweisen die ausgegebene Probe) wird mit 3 ml konz. Salpetersäure und 1 Löffel Blei(IV)-Oxid einige Minuten im Wasserbad gekocht. Dann verdünnt man mit Wasser und zentrifugiert.

Bei Anwesenheit von Manganionen ist die überstehende Lösung intensiv violett gefärbt.

b) Reduktion des violetten MnO_4^- in schwefelsaurer Lösung durch Eisen (II)

Die violetten Permanganate (bei Einzelnachweisen, nicht im Trennungsgang) sind starke Oxidationsmittel. In Gegenwart von Reduktionsmitteln, wie zweiwertiges Eisen, wird in saurer Lösung farbloses Mn^{2+} gebildet.

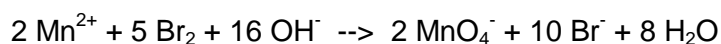


Das Permanganat wird mit 1-2 ml verdünnter Schwefelsäure versetzt und Eisen-(II)-sulfat zugegeben. Die Farbe der Lösung schlägt nach leicht gelb (durch Fe^{3+}) um.

c) Nachweis durch die Oxidationsschmelze

Durchführung der Oxidationsschmelze s.o. Bei Anwesenheit von Mangan entsteht eine grünlich bis blaugrüne Schmelze. Beim Zutropfen von verd. Essigsäure auf die erkaltete Schmelze zeigt sich eine violette Färbung der Lösung.

d) Nachweis durch Oxidation in alkalischer Lösung



Ein wenig Niederschlag (bei Einzelnachweisen die ausgegebene Probe) wird mit einer Spatelspitze blaues Kupfersulfat (Katalysator) und ca. 8 ml eines Gemisch aus verd. Natronlauge und Bromwasser (1:1) im Reagenzglas aufgeköcht.

Die Lösung zeigt eine violette Färbung wenn Mangan anwesend ist. Evt ausfallende Hydroxid-niederschläge absitzen lassen.

Das violette Kaliumpermanganat wurde früher durch seine oxidative, antiseptischen Wirkung zur Desinfektion verwendet. Manganverbindungen sind für den pflanzlichen Zellstoffwechsel und der Chlorophyllsynthese unerlässlich.

Ammoniak-Gruppe Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} und Ammoniumsulfid-Gruppe I

Die Ammoniakgruppe

Charakteristik: Die Hydroxide dieser Gruppe sind durch Ammoniak-Lsg. in Gegenwart von Ammoniumchlorid fällbar.

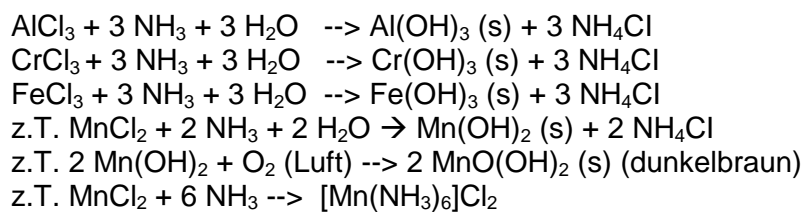
Hydroxide : Al(OH)₃ weiß, Cr(OH)₃ grau-grün, Fe(OH)₃ rot-braun, Mn(OH)₂ elfenbein bis dunkelbraun (Sauerstoffaufnahme).

Vorbereitung zur Ammoniak-Gruppenfällung:

Die in verd. Salzsäure gelöster Ursbstanz evt. Abzentrifugieren und abkühlen.

- Die Lösung soll ein Volumen von 2-3 ml haben. Gegebenen falls muß unter dem Abzug in der Eindampfschale eingeengt werden.
- Chromionen müssen als grünes Chrom(III) vorliegen. Eventuell vorhandenes Dichromat (Cr₂O₇²⁻), das man leicht an der gelborangen Farbe erkennen kann, wird durch Kochen mit 1 ml Ethanol reduziert.
- Eisenionen müssen als Eisen(III) vorliegen. Zur Oxidation von Eisen(II) wird die Lösung einige Minuten mit 4-5 Tropfen Bromwasser oder Wasserstoffperoxid gekocht.

Durchführung der Ammoniak-Gruppenfällung:

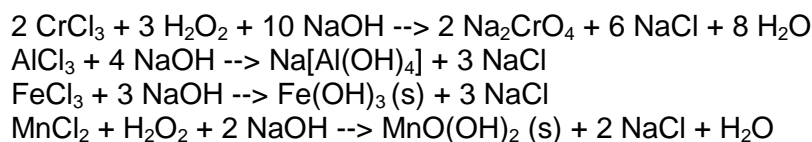


Bei einem Volumen von ca. 3 ml der Analysenlösung setzt man einen knapp gestrichenen Löffel (ca. 0,5 - 0,6 g) festes Ammoniumchlorid zu, damit die Ionen der "Ammoniumsulfid-Gruppe" nicht vorzeitig ausfallen können. Mit konz. Ammoniak-Lsg. neutralisiert man tropfenweise die erwärmte Lösung auf pH 7-9. Der Niederschlag enthält die als Hydroxide ausgefällten Ionen der "Ammoniak -Gruppe", die abgetrennte Lösung enthält die Ionen der Ammonsulfid- Gruppen (aufheben, beschriften).

Der gallertartige Niederschlag wird je nach Menge 1-3 mal mit heißem Wasser ausgewaschen. Das erste Waschwasser gibt man zum Zentrifugat, die restlichen werden verworfen.

Der Hydroxid-Niederschlag wird sofort wieder in möglichst wenig verd. Salzsäure gelöst.

Durchführung des " Alkalischen Sturzes":



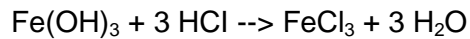
Man bereitet sich in einem Zentrifugenglas eine Mischung aus 2 ml konz. Natronlauge und 3 Tropfen H₂O₂-Lsg.* und erwärmt schwach. In diese alkalische Lösung wird vorsichtig die saure Analysenlösung gegossen. Der pH-Wert muß danach bei 14 liegen.

Das Gemisch wird solange im Wasserbad erwärmt bis die Gasentwicklung beendet ist und bei Niederschlagsentwicklung wird danach Zentrifugiert.

Der Niederschlag kann rotbraunes Eisen(III)-hydroxid und dunkelbraunes Mangan(IV)-Oxidhydrat, die alkalische Lösung enthält Chromat- (CrO₄²⁻) und Tetrahydroxoaluminat-Ionen ([Al(OH)₄]⁻) enthalten.

Die Lösung wird geteilt und möglichst schnell auf Aluminium- und Chromionen, deren Nachweise sich gegenseitig kaum stören, untersucht.

Der Niederschlag wird mit wenig verd. Salzsäure versetzt. Dabei löst sich Eisen(III)-hydroxid und wird durch Zentrifugieren von dem evt. vorhandenen Niederschlag abgetrennt.



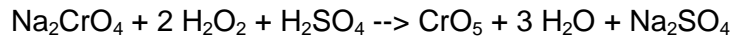
* Die H_2O_2 -Lsg. muß zuvor überprüft werden: Auf der Tüpfelplatte gibt man zu 1 Tropfen H_2O_2 -Lsg. 1 Tropfen Titan(IV)-Oxid-sulfat-Lsg, und 1 Tropfen verd. Schwefelsäure. Es muß eine gelbe bis orange Färbung entstehen. Iodid wird im schwefelsauren mit H_2O_2 -Lsg. zu braunem elementarem Iod oxidiert.

Einzelnachweise

Bei den Einzelanalysen : Probe in Wasser oder Säure lösen. Falls dann noch ein Rückstand vorhanden ist, muß dieser aufgeschlossen werden. Im allgemeinen geht man von von einer sauren Lösung aus, die evt neutralisiert oder basisch gemacht werden muß.

Nachweise für Chrom

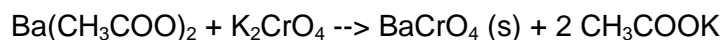
a) Cr^{6+} Nachweis mit H_2O_2 und Amylalkohol:



Ein Nachweis ist nur dann sinnvoll, wenn an dieser Stelle die Lösung durch Chromationen (sechswertiges Chrom) deutlich gelb gefärbt ist .

Die Lösung wird, da die entstehende Verbindung CrO_5 thermisch Wärme instabil ist, unter fließendem Wasser gut abgekühlt. Man setzt nun ca. 0,5 ml Amylalkohol und 1-2 Tropfen H_2O_2 -Lsg. (prüfen s.o.) zu. Jetzt gibt man tropfenweise und unter ständigem Schütteln verd. Schwefelsäure (nicht zuviel) zu. Bei Anwesenheit von Chromat färbt sich die Alkoholphase durch Chromperoxid blau. Nach einigen Minuten geht diese Färbung wieder zurück.

b) Chromat als Bariumchromat



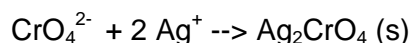
Einige Tropfen der gelben alkalischen Lösung wird vorsichtig in verd. Essigsäure gerade gelöst. Unter Erwärmen puffert man die Lösung mit 1-3 Spatelspitzen festem Natriumacetat bis ein pH-Wert von 4-5 erreicht ist (wichtig). Nun gibt man tropfenweise BaCl_2 -Lösung zu. Bei Anwesenheit von Chromat entsteht ein hellgelber Niederschlag von Bariumchromat der abzentrifugiert wird. Dieser Niederschlag ist löslich in verd. Salzsäure, unlöslich in verd. Natronlauge.

Es kann statt Bariumlösung auch Blei(II)-Lösung zugesetzt werden. Der gelbe Niederschlag ist jedoch in Natronlauge löslich.

c) Nachweis durch die Oxidationsschmelze

Der Hydroxidniederschlag (bei Einzelnachweisen die ausgegebene Probe) wird einer Oxidationsschmelze (s.o) unterzogen. Bei Anwesenheit von Chrom entsteht eine gelbe Schmelze (CrO_4^{2-}).

d) Nachweis als rotes Silberchromat



Einige Tropfen der gelben Lösung werden mit 1-2 ml Wasser verdünnt, 1-2 Tropfen Silbernitratlösung hinzugegeben und soviel verd. Salpetersäure zugegeben bis eine schwach saure Lösung (pH 5-6) entsteht und blutrote Silberchromatkristalle ausfallen.

Dreiwertiges Chrom ist im Gegensatz zum sechswertigen nicht giftig. Es wird angenommen, daß sehr wenig dreiwertiges Chrom für den Menschen lebensnotwendig sei (Fettsäureaufbau).

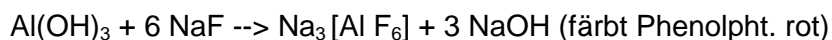
Nachweise für Aluminium

Aluminiumnachweise gehören zu den anspruchvollsten und fehlerträchtigsten Nachweisen in dem Praktikum. Eine Blind- und Vergleichsprobe ist immer parallel zum Nachweis durchzuführen !

Die auf Aluminiumionen zu prüfende alkalische Lösung wird mit 1 Tropfen Methylrot-Lsg. als Indikator versetzt. Nun tropft man unter ständigem Rühren vorsichtig solange verd. Salzsäure zu, bis ein Farbumschlag nach rot (pH 5-6) erfolgt. Jetzt gibt man tropfenweise verd. Ammoniak-Lsg. zu, bis die Farbe gerade wieder nach gelb umschlägt und erwärmt kurz im Wasserbad. Aluminiumhydroxid fällt als weißer, gallertartiger Niederschlag aus der filtriert wird.

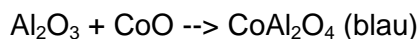
Das Aluminiumhydroxid im Filter wird 4-6 mal mit wenig heißem Wasser ausgewaschen.

a) Al³⁺ Nachweis mit Natriumfluorid-Lsg.:



Die Nachweisreaktion wird auf dem Filterpapier durchgeführt. Man gibt auf den Niederschlag 1-2 Tropfen Phenolphthalein-Lsg. (Indikator). Färbt sich das Filterpapier rot, so muß noch weiter ausgewaschen werden, bis keine Rotfärbung mehr auftritt. Bei Zusatz von 2-3 Tropfen Natriumfluorid-Lsg. entsteht auf dem Filterpapier bei Anwesenheit von Aluminiumhydroxid eine deutliche, durch alkalische Reaktion hervorgerufene, rotviolette Färbung.

b) Al³⁺ Nachweis durch Thenards-Blau



Ein Teil der ausgewaschenen Al(OH)₃ Niederschlags wird auf einer Magnesiarinne mit 1-2 Tropfen 0,1 % Cobaltnitratlösung (schwach rosa) versetzt und stark geglüht. Nach dem Abkühlen wird eine blaue Farbe angezeigt. Ist zu viel oder zu konzentrierte Cobalt-Lsg. verwendet worden zeigt sich eine uncharakteristische schwarze Farbe (dann mit weniger oder verdünnterer Cobaltlösung wiederholen).

c) Al³⁺ Nachweis als fluoreszierender Morin-Farblack

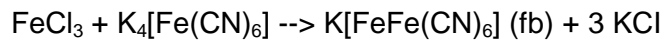
Die saure Probelösung wird mit KOH (nicht NaOH!) stark alkalisch gemacht. Einige Tropfen werden auf die Tüpfelplatte gebracht, mit Eisessig angesäuert und mit einigen Tropfen Morinlsg. versetzt. Eine grüne, besonders im UV-Licht deutlich sichtbare Fluoreszenz, die beim starken Ansäuern mit Salzsäure wieder vergeht, zeigt Al(III) an. Wichtig ist eine Blindprobe der verwendeten KOH-Lsg.

Störung: Silicate (aus Glas durch Lauge gelöst) können ebenfalls stören.

Nachweise von Eisenionen

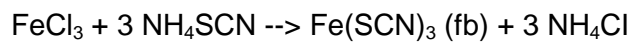
Falls Eisen als Fe^{2+} vorliegt, muss dieses erst zu Fe^{3+} oxidiert werden, bevor man die Nachweise beginnt.

a) Fe^{3+} Nachweis als "Berliner Blau":



Man gibt einen Tropfen der sauren Lösung, in der Eisenionen als Eisen(III) vorliegen müssen, auf die Tüpfelplatte. Nach Zusatz von einem Tropfen Kalium-hexacyanoferrat(II)-Lsg. entsteht bei Anwesenheit von Eisen(III) eine tiefblaue Färbung. Eine leicht hellblaue Färbung ist nicht als positiver Nachweis anzusehen.

b) Fe^{3+} Nachweis als Eisen(III)-thiocyanat:



Man gibt einen Tropfen der salzsauren Lösung, in der Eisenionen als Eisen(III) vorliegen müssen, auf die Tüpfelplatte. Nach Zusatz von einigen Kristallen Ammoniumthiocyanat entsteht eine blutrote Farbe. Eine hellrote Verfärbung ist nicht als positiver Nachweis anzusehen.

Eisen ist für alle Lebewesen ein wichtiges Spurenelement (Atmung, Wachstum, Chlorophyllbiosynthese).

Mn²⁺ Nachweise

Siehe Ammoniumsulfid-Gruppe I

Die Ammoniumsulfid Gruppe I

Die aufgehobene Lösung der Ammoniakfällung wird als Ammoniumsulfid-Gruppe I weiterbehandelt.

Literatur:

Das Skript ist nur ein Leitfaden zur erfolgreichen Durchführung des Praktikums und wurde aus verschiedenen Lehrbüchern sowie aus Skripten von Chemiefachschulen (speziell der Chemiefachschule Dr. E. Elhardt, München) und Universitäten (München und Berlin) zusammengestellt.

Das Studium passender Literatur ist auf Grund der viel genaueren Beschreibung der Versuche unerlässlich.

Geeignete Bücher sind bei der Praktikumsleitung zu erfragen.

Tabellen :

Quelle: Chem. Tab. u. Rechentafeln f. d. analyt. Praxis, Verlag Harri Deutsch, Thun u. Frankfurt/M

Konzentrationen und Dichten wichtiger Lösungen (ca. Angaben)

Lösung	Gew %	Mol %	Dichte [g/ml]
konz. H ₂ SO ₄	96	18	1,84
verd. H ₂ SO ₄	9	1	1,06
konz. HNO ₃	65	22	1,39
verd. HNO ₃	12	2	1,07
konz. HCl	30	7	1,15
verd. HCl	7	2	1,03
konz. Essigsäure	96	16	1,06
verd. Essigsäure	12	2	1,02
konz. NaOH	40	14	1,43
verd. NaOH	8	2	1,09
konz. Ammoniak	25	14	0,91
verd. Ammoniak	4	2	0,99
H ₂ O ₂	3	1	1,00

Einige Indikatoren und ihr Umschlagbereich

Methylorange	3,0 ... 4,4	rot - orange
Methylrot	4,4 ... 6,2	violettrot - gelborange
Neutralrot	6,8 ... 8,0	rot - gelb
Phenolphthalein	8,2 ... 10,1	farblos - rot

Wichtige Spektrallinien ausgewählter Elemente in nm

Natrium	: 589
Kalium	: 404, 691, 694, 766, 770
Calcium	: 393, 397, 423, 446, 616, 647, 657
Barium	: 492, 542

Wellenlängenbereiche (Richtwerte) in nm: rot: 800 - 680, orange: 680 - 620, gelb: 620 - 550, grün: 550 - 490, blau: 490 - 420, violett: 420 - 370

pH Bereiche bei denen Metallionen als Hydroxide quantitativ gefällt werden:

Fe ³⁺ : ab 3,2	Fe ²⁺ : ab 9,8	Zn ²⁺ : 7,0 - 9,0	Mg ²⁺ : ab 11,1
Ni ²⁺ : ab 9,6	Cr ³⁺ : ab 5,6	Al ³⁺ : 6,5 - 9,5	Co ²⁺ : ab 8,7

pH Bereiche bei denen Metallionen als Sulfide quantitativ gefällt werden:

ZnS : ab 3,0	MnS : ab 7,5	CoS : ab 4,5	NiS : ab 4,5
FeS : ab 4,5			

Löslichkeiten einiger Verbindungen in mg/ 100 ml H₂O (pH 7 und 20°C)

Verbindungen :	Bereich
AgCl, AgBr, AgI, Al ₂ O ₃ , Al(OH) ₃ , BaCrO ₄ , BaSO ₄ Ca ₃ (PO ₄) ₂ , CaC ₂ O ₄ , CaF ₂ , Co(OH) ₃ , CoS, Fe(OH) ₃ , FeS, Mn(OH) ₂ , NiS, ZnS, Zn(OH) ₂ , ZnO, ZnS, PbCrO ₄ , PbS	bis 1 mg
Ag ₂ Cr ₂ O ₇ , Ag ₃ PO ₄ , BaC ₂ O ₄ BaCO ₃ , MgCO ₃ , ZnCO ₃	1-10 mg
CaHPO ₄ , I ₂ , ZnCO ₃ , PbCl ₂	10-100 mg
KAl(SO ₄) ₂ , Br ₂ , CaCrO ₄ FeNH ₄ (SO ₄) ₂ , Na ₂ [SiF ₆] PbBr ₂ , PbCl ₂ , H ₂ S	100-1000 mg
Die meisten anderen Verbind. im Analysengang	>1000 mg

Viele der genannten Verbindungen sind in Säuren, einige in Laugen löslich.

Einige Standardpotentiale in Volt

Zn	<->	Zn ²⁺	= - 0,76
H ⁺	<->	½ H ₂	= 0,00
2 I ⁻	<->	I ₂	= + 0,54
2 Br ⁻	<->	Br ₂	= + 1,07
MnO ₄ ²⁻	<->	MnO ₄ ⁻	= + 0,64
MnO ₄ ⁻	<->	Mn ²⁺	= + 1,52
Fe ²⁺	<->	Fe ³⁺	= + 0,77
H ₂ O ₂	<->	O ₂ + 2H ⁺	= + 0,70

Siedepunkte (K_p) und Flammpunkte (F_p) einiger Lösungsmittel

P = polar (wasserlöslich), U = unpolar (benzinlöslich)

Lösungsmittel	K_p °C	F_p °C	
Aceton	56	-17	P/U
Chloroform	61	--	U
Diethylether (Äther)	35	-40	U
Essigsäure (100%)	118	40	P
Ethanol (Alkohol)	78	12	P/U
Methanol	65	11	P/(U)
konz. Schwefels.	>250	(Zersetzung in weiße und ätzende Dämpfe)	P
Wasser	100	--	P