# Atlas
## der
# mikrochemischen Nachweise
## der
# Elemente
# Teil 2

Geordnet nach Elementgruppen

Hauptgruppenelemente

Ergänzt durch weitere
typische Nachweise

Dr.G.Rosenfeldt
2011

## INHALT


| | | |
|---|---|---|
| 1. | Kristalle | 3 |
| 1.2. | Das Gesetz der Konstanz der Flächenwinkel | 3 |
| 1.3. | Die „Elementarzelle“ | 3 |
| 1.4. | Erlaubte Kristallflächen | 3 |
| 1.5 | Das „Rationalitätsgesetz“ | 4 |
| 1.6. | Das Achsensystem | 5 |
| 1.6.1 | Die MILLERschen Indizes | 6 |
| 1.7. | Die Kristallsysteme | 7 |
| 1.8. | Die „Tracht“ der Kristalle | 8 |
| 1.9. | Die Anisotropie der Kristalle | 10 |
| 2. | Störfaktoren bei mikrochemischen Nachweisen | 10 |
| 2.1. | Störungen durch Komplexierung | 10 |
| 2.2. | Störung durch Doppelsalzbildung | 11 |
| 2.3. | Einige Bemerkungen zu mikrochemischen Analysen | 11 |
| 3. | Mikrochemische Nachweise der Hauptgruppenelemente | 14 |
| 3.1. | Hauppgruppe I (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr*) (Tl-I) | 14 |
| 3.1.1. | Lithium | 14 |
| 3.1.2. | Natrium | 16 |
| 3.1.3. | Kalium, Rubidium, Cäsium und Tl-I | 18 |
| 3.2. | Hauptgruppe II (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra*) (Pb) | 20 |
| 3.2.1. | Beryllium | 20 |
| 3.2.2. | Magnesium | 22 |
| 3.2.3. | Calcium | 22 |
| 3.2.4. | Strontium | 22 |
| 3.2.5. | Barium | 24 |
| 3.3. | Hauptgruppe III (B, Al, Ga, In, Tl) | 24 |
| 3.3.1. | Bor | 24 |
| 3.3.2. | Aluminium | 24 |
| 3.3.3. | Gallium | 26 |
| 3.3.4. | Indium | 26 |
| 3.3.5. | Thallium (als einwertiges Thallium) | 26 |
| 3.4. | Hauptgruppe IV (C, Si, Ge, Sn, Pb) | 28 |
| 3.4.1. | Kohlenstoff | 28 |
| 3.4.2. | Silizium | 28 |
| 3.4.3. | Germanium | 28 |
| 3.4.4. | Zinn | 30 |
| 3.4.5. | Blei | 30 |
| 3.5. | Hauptgruppe V (N, P, As, Sb, Bi, Po*) | 32 |
| 3.5.1. | Ammonium, Nitrit, Nitrat, Rhodanid und Cyanid | 32 |
| 3.5.2. | Phosphor-V / Arsen-V | 34 |
| 3.5.3. | Antimon | 36 |
| 3.5.4. | Wismut | 36 |

3.6. Hauptgruppe VI (O, S, Se, Te, Po*) 38
3.6.1. Schwefel-VI 38
3.6.2. Selen 38
3.6.3. Tellur 38

3.7. Hauptgruppe VII (F, Cl, Br, J, At) 40
3.7.1 Fluorid 40
3.7.2. Chlorid 42
3.7.3 Bromid 42
3.7.4. Jodid 44

4. Spektroskopische Nachweise 44

# 1. Kristalle

Betrachtet man gut ausgebildete Kristalle, z.B. von Bergkristall oder Pyrit, so hat man sogleich das „Gefühl“, daß diese Objekte regelhaft und symmetrisch gebaut sind. Bei näherer Betrachtung erkennt man jedoch, daß alle Kristalle desselben Stoffes eine andere Form besitzen, und es ist nicht möglich, z.B. die Flächen der „Vorderseite“ durch Drehung um eine geeignete Achse mit den Flächen der „Rückseite“ zur Deckung zu bringen - Kristalle sind somit unsymmetrisch! Trotzdem liegt man mit dem „Gefühl“ einer verborgenen Ähnlichkeit und einer verborgenen Symmetrie nicht falsch.

## 1.2. Das Gesetz der Konstanz der Flächenwinkel

Mißt man die Winkel zweier aneinander grenzenden Flächen, so stellt man fest, daß bei ein und demselben Stoff nur wenige „Flächenwinkel“ vorkommen. Dies führt zu zwei Gesetzmäßigkeiten:

1. *Bei Kristallen desselben Stoffes kommen stets nur wenige Flächenwinkel vor.*

2. *Unterschiedliche Stoffe besitzen unterschiedliche Sätze von Flächenwinkeln.*

Dieses „Gesetz der Konstanz der Flächenwinkel“ wurde zuerst von NILS STENSEN im Jahre 1669 formuliert; er untersuchte Bergkristalle, später Pyritkristalle von der Insel Elba.

## 1.3. Die „Elementarzelle“

Das obige Gesetz läßt sich heute leicht begründen, denn alle Kristalle bestehen aus Atomen, Molekülen oder Ionen, die in alle drei Raumrichtungen periodisch angeordnet sind und ein dreidimensionales Raumgitter („Kristallgitter“) bilden.

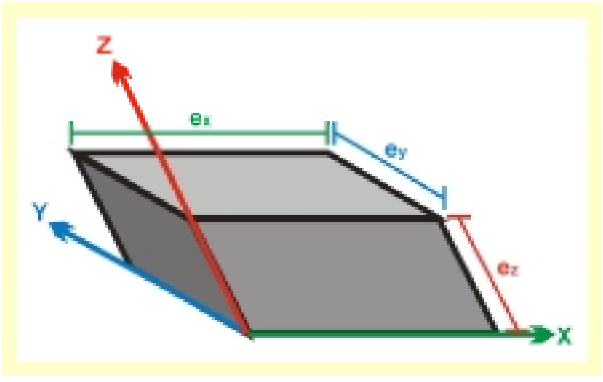



**Abb.1**
**Elementarzelle, Kristallachsen und Einheitslängen der Achsen**

Denkt man sich die Teilchen dieses Gitters als dimensionslose Punkte, so ist es stets möglich, ein kleinstes Volumenelement zu definieren, durch dessen Aneinanderreihung das Kristallgitter entsteht. Dieses Volumenelement bezeichnet man als „Elementarzelle“ des Kristalles. Gewöhnlich handelt es sich um einen „windschiefen Quader“, ein sog. „Parallelepiped“. Die Kanten dieses Parallelepipedes definieren die Raumrichtungen der drei Kristallachsen, die Kantenlängen definieren die „Einheitslängen“ (die unterschiedlichen Maßstäbe) der drei Achsen (Abb.1). Da es in der Kristallographie nur um die Längenverhältnisse der Einheitslängen geht, mißt man die Einheitslängen nicht in Angström ( 1Å = 0,1 nm); statt dessen ordnet man der kleinsten Kantenlänge die dimensionslose Einheit „1“ zu, die anderen Kantenlängen erhalten dann entsprechend größere Zahlen (z.B. 1,3 und 2,7).

## 1.4. Erlaubte Kristallflächen

Das „Gesetz von der Konstanz der Flächenwinkel“ ergibt sich nun zwanglos, wenn man von den folgenden zwei Postulaten ausgeht:

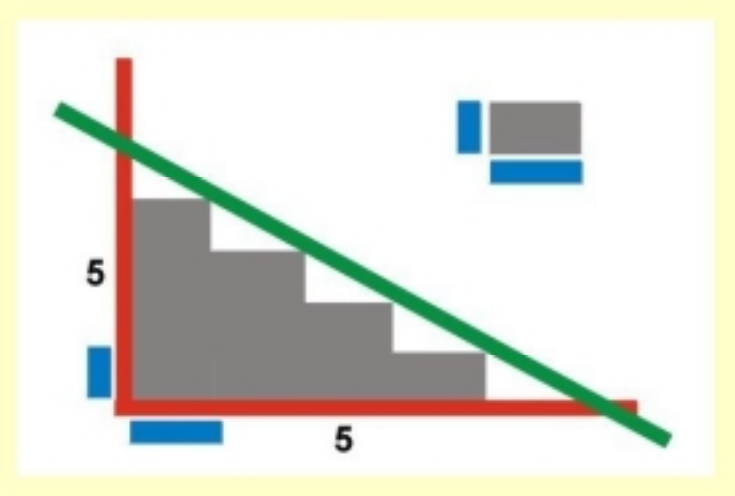



**Abb.2 (1,1,1)-Fläche**

1. *Ein Kristall entsteht durch die lückenlose und zugleich überlappungsfreie Aneinanderreihung der Elementarzellen in alle drei Raumrichtungen.*

2. *Es werden nur „glatte“ Kristallflächen ausgebildet.*

Hierbei bedeutet „glatt“, daß an allen Punkten der Kristallfläche dasselbe „Schichtungsgesetz“ gilt (s. Abb.2 und 3).

Das einfachste Schichtungsgesetz wird realisiert, indem man die Elementarzellen wie Schuhkartons übereinander und nebeneinander schichtet – es würde ein quaderförmiger Kristall entstehen.

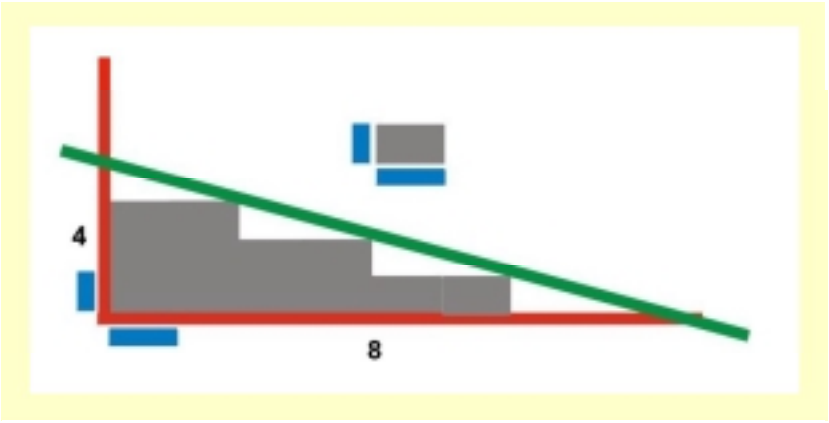



**Abb.3 (1,1,2)-Fläche**

Abb.2 zeigt ein etwas komplizierteres Schichtungsgesetz: Jede Schicht tritt gegenüber der vorangehenden Schicht um eine Elementarzelle zurück.

In Abb.3 tritt jede Schicht gegenüber der vorangehenden Schicht um zwei Elementarzellen zurück.

Es resultieren in beiden Fällen schiefe Kristallflächen und es ist klar, daß nur ganz bestimmte Neigungswinkel erlaubt sind.

## 1.5 Das „Rationalitätsgesetz“

Im Jahre 1819 formulierte WEISS das „Rationalitätsgesetz“. Es besagt:

*Jedem Kristall läßt sich ein verallgemeinertes Koordinatensystem zuordnen, das folgende Eigenschaft besitzt:*

*Legt man durch eine Kristallfläche eine Ebene, so schneidet diese die Achsen des Koordinatensystems stets derart, daß die Längen der Achsenabschnitte, gemessen in den jeweiligen Einheitswerten (den jeweiligen Achsenmaßstäben) zueinander im Verhältnis kleiner ganzer Zahlen stehen.*

Der Begriff „verallgemeinertes Koordinatensystem“ bedeutet, daß die Achsen des Koordinatensystems miteinander Winkel ungleich 90 Grad bilden und daß für jede Achse ein anderer Maßstab (eine andere Einheitslänge) gilt.

Kennt man die Geometrie der Elementarzelle, so ergibt sich das o.g. Gesetz von selbst (s. Abb.2 und 3). Die Abbildungen zeigen die Verhältnisse zweidimensional: In Abb.2 schneidet die Gerade die Achsen im Verhältnis 5:5, gekürzt 1:1, in Abb. 2 schneidet die Gerade die Achsen im Verhältnis 4:8, gekürzt 1:2. Das „Rationalitätsgesetz“ gilt auch noch dann, wenn ein schiefwinkliges Koordinatensystem vorliegt (Abb.4). Die Gerade schneidet die Achsen im Verhältnis 5:5, gekürzt 1:1.

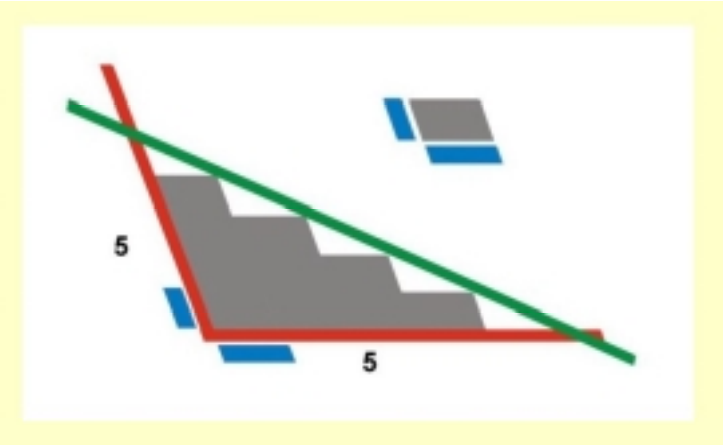



**Abb. 4 (1,1,1) - Fläche**

Heute ist es möglich, die Geometrie und die Abmessungen der Elementarzelle durch Beugung monochromatischer Röntgenstrahlen direkt zu messen. Diese Methode wurde von MAX v. LAUE 1912 entdeckt (Nobelpreis 1914). Im Jahre 1819 war dies jedoch nicht möglich, sogar die Existenz von Atomen war noch umstritten. Es ist bewunderungswürdig, daß WEISS sein „Rationalitätsgesetz“ überhaupt fand, denn er konnte nur auf die „Flächenwinkel“ zurückgreifen. Wie man aus den Flächenwinkeln die Elementarzelle rekonstruiert, sei hier kurz geschildert.

## 1.6. Das Achsensystem

Die „Flächennormale“:

*Die Senkrechte auf einer Fläche wird als „Flächennormale“ bezeichnet.*

Der „Flächenpol“:

*Der Schnittpunkt einer „Flächennormalen“ mit einer unendlich großen Kugel, der Kristall im Zentrum der Kugel gedacht, wird als „Flächenpol“ bezeichnet.*

Die obigen Definitionen zeigen, daß jeder Kristallfläche ein „Flächenpol“ zugeordnet werden kann. Gewöhnlich orientiert man den Kristall derart, daß der Flächenpol einer willkürlich ausgewählten Fläche auf den Nordpol der Kugel fällt, der Flächenpol einer weiteren willkürlich ausgewählten Fläche auf den Nullmeridian. Alle anderen Flächenpole sind dann gewissermaßen Orte auf der Kugel, deren Lage durch die jeweilige geographische Breite und Länge definiert ist.

Die Lage der Flächenpole ergibt sich entweder durch das Ausmessen der Flächenwinkel mit Hilfe eines geeigneten Winkelmessers oder aber direkt durch Messung mit Hilfe eines Reflektionsgoniometers; dieses Meßgerät ermöglicht es, den Kristall in jede beliebige Lage zu drehen, die Drehwinkel werden dann abgelesen.

Nachdem alle Flächenpole ermittelt sind, wird die Kugeloberfläche in eine Ebene projiziert. Hierbei wendet man die „stereographische Projektion“ und die „orthographische Projektion“ an:

Stereografische Projektion

*Die Projektionsebene berührt den Nordpol, der Projektionspunkt liegt im Südpol.*

Oder

*Die Projektionsebene berührt den Äquator im Nullmeridian, der Projektionspunkt liegt auf dem Äquator bei 180 Grad.*

Orthografische Projektion

*Die Projektionsebene berührt den Nordpol, der Projektionspunkt liegt im Zentrum der Kugel.*

Oder

*Die Projektionsebene berührt den Äquator im Nullmeridian, der Projektionspunkt liegt im Zentrum der Kugel.*

Nach Anwendung der stereographischen Projektion liegen Gruppen von Flächenpolen auf Kreisen unterschiedlicher Lage und Durchmesser; bei Anwendung der orthographischen Projektion liegen Flächenpole, die vorher auf einem Großkreis lagen, nun auf einer Geraden. Aus den so gewonnenen Informationen lassen sich dann die Winkel zwischen den Achsen und die jeweiligen Einheitslängen ermitteln.

## 1.6.1 Die MILLERschen Indizes

Die MILLERschen Indizes ermöglichen es, jede Kristallfläche eindeutig zu beschreiben. Schneidet eine Kristallfläche die x-Achse bei 2 Einheiten, die y-Achse bei 3 Einheiten und die z-Achse bei einer Einheit, so besitzt die Fläche die MILLER-Indizes (2,3,1). Wird die y-Achse dagegen nicht geschnitten, ergibt sich (2,0,1). Schneidet eine Fläche nur die x-Achse, ist also parallel zu den beiden anderen Achsen, so erhält sie die Indizes (1,0,0). Negative Indizes werden mit einem Oberstrich versehen. Gewöhnlich kommen nur kleine Zahlen vor. Diese Art der Indizierung ist natürlich nur möglich, da das Rationalitätsgesetz gilt.

## 1.7. Die Kristallsysteme

Es hat sich gezeigt, daß man die unendlich vielen Achsensysteme – jeder Stoff besitzt andere Achsenwinkel und Einheitslängen – zu sieben Typen zusammenfassen kann. Diese Achsentypen bezeichnet man als „Kristallsysteme“.

### Rechtwinklige Achsensysteme

**Kubisches System**

Alle drei Einheitslängen gleich.

Elementarzelle: Würfel

**Tetragonales System**

Nur zwei Einheitslängen gleich.

Elementarzelle: Quadratische Säule

**Orthorhombisches System**

Alle Einheitslängen unterschiedlich.

Elementarzelle: Quader

### Schiefwinklige Achsensysteme

**Monoklines System**

Alle Einheitslängen unterschiedlich.

Nur eine Achse geneigt, u.z. nur in Richtung einer Achse.

Elementarzelle: Quader mit schiefen Stirnseiten

**Triklines System**

Alle Einheitslängen unterschiedlich.

Alle Achsen unterschiedlich gegeneinander geneigt.

Elementarzelle: Windschiefer Quader (Parallelepiped)

**Rhomboedrisches System**

Alle Einheitslängen gleich.

Alle Achsenwinkel gleich (ungleich 90 Grad).

Elementarzelle: Windschiefer Würfel (Parallelepiped mit gleichen Kantenlängen)

**Hexagonales System**

Drei Achsen in einer Ebene, Winkel zwischen diesen jeweils 60 Grad, Einheitslängen dieser drei Achsen gleich.

Vierte Achse senkrecht zu den drei anderen Achsen, Einheitslänge beliebig.

Elementarzelle: Sechsseitige Säule; Basisfläche ein regelmäßiges Sechseck.

## 1.8. Die „Tracht“ der Kristalle

Je nach Fällungsbedingungen (Temperatur, Konzentration, Anwesenheit von Fremdstoffen, Art der Kristallisationskeime bzw. Beschaffenheit der Oberflächen, an denen Kristalle aufwachsen) bilden die Kristalle desselben Stoffes oft ganz unterschiedliche Kristallflächen aus, sie zeigen unterschiedliche „Tracht“. Abb.5 veranschaulicht dies am Beispiel eines Stoffes, der im kubischen System kristallisiert:

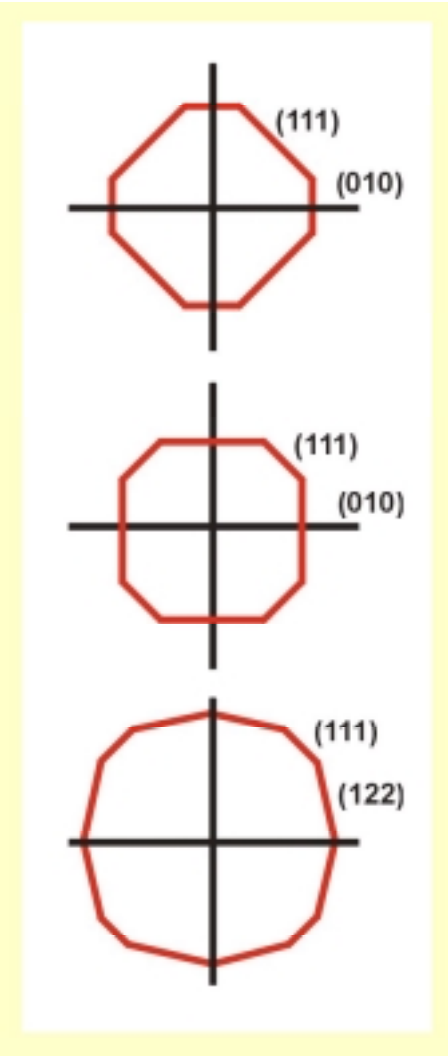



**Abb.5 Kristalltrachten**

Da die Elementarzelle ein Würfel ist, erwartet man auch einen würfelförmigen Kristall. Dies kann geschehen (z.B. bei Steinsalz), es ist jedoch auch möglich, daß bevorzugt die (1,1,1)-Flächen ausgebildet werden, dann resultiert ein Oktaeder (z.B. bei Alaunen). Gewöhnlich bilden Kristalle während ihres Wachstums jedoch immer mehr Flächen aus. Im gezeigten Beispiel kann z.B. ein Oktaeder mit flachen Ecken entstehen (oberes Bild), ein Würfel mit „Oktaederkanten“ (mittleres Bild), oder aber es werden (1,2,2)-Flächen ausgebildet, so daß ein Oktaeder mit aufgesetzten stumpfen Pyramiden entsteht (unteres Bild). Zudem werden die verschiedenen Flächen unterschiedlich rasch ausgebildet, ein Kristall sieht daher i.d.R. von allen Seiten unterschiedlich aus, er ist daher gewöhnlich unsymmetrisch! Die Symmetrien zeigen sich erst, wenn man die Flächenpole untersucht.

Damit stellt sich die Frage nach der Vorhersagbarkeit der Tracht. Hierzu einige Überlegungen:

Alle Systeme haben die Tendenz, in den energieärmsten Zustand überzugehen. Da die Schaffung von Oberfläche Energie kostet, ist die Kugelform die energetisch günstigste (kleinste Oberfläche bei vorgegebenem Volumen). Aus diesem Grund bilden Flüssigkeiten kugelförmige Tropfen, und man erwartet, daß auch Kristalle kugelförmig sind. Da dies das „Rationalitätsgesetz“ verbietet, sollten Kristalle aber wenigstens der Form einer Kugel oder eines Ellipsoides nahe kommen, und das erklärt, weshalb einerseits tetraedrische und würfelförmige Kristalle recht selten sind, andererseits Kristalle während ihres Wachstums immer mehr „schiefe“ Flächen ausbilden.

Diese Erklärung ist jedoch offensichtlich unvollständig, denn es kommen auch nadelförmige, säulenförmige und plattenförmige Kristalle vor. Der Grund für das Auftreten derartig „ungünstiger“ Formen liegt in der Dynamik des Kristallwachstums, denn die „Anwachsgeschwindigkeit“ ist oft stark vom Flächentyp abhängig.

In Abb.6 wird gezeigt was geschieht, wenn entweder die Stirnseiten eines würfelähnlichen Kristalles besonders rasch wachsen oder aber die äquatorialen Flächen (tetragonales System). Im ersten Fall entsteht eine Säule, im zweiten Fall eine Platte.

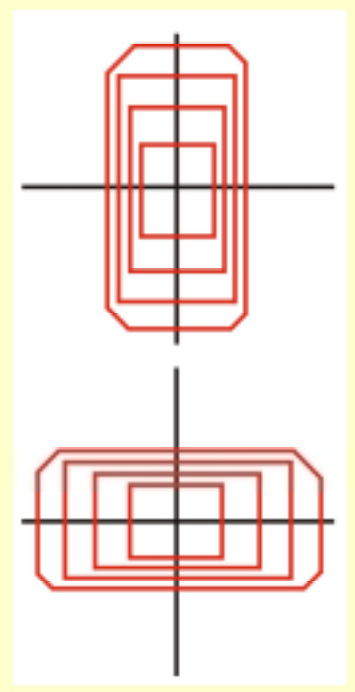


**Abb.6**
**Säulenbildung und Plattenbildung**

Unterschiedliche Wachstumsgeschwindigkeiten können aber auch zu dem paradoxen Ergebnis führen, daß Flächen mit hoher Anwachsgeschwindigkeit verschwinden (Abb.7)!

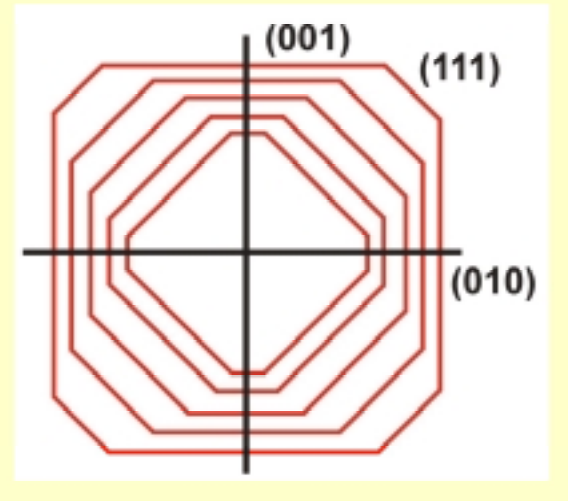



**Abb.7**
**Hohe Anwachsgeschwindigkeit führt hier zum Verschwinden der Oktaederflächen.**

Die obigen Überlegungen zeigen, daß eine Vorhersage der Kristalltracht unmöglich ist; trotzdem ergeben sich für die Durchführung mikrochemischer Nachweise einige wichtige Folgerungen:

1. **Nur solche Fällungen sind als Nachweise geeignet, deren Kristalltrachten weitgehend unabhängig von den Fällungsbedingungen sind.**

2. **Kleine Kristalle sind gewöhnlich typischer als große, da viele „schiefe" Flächen noch fehlen.**

3. **Erhält man keine typischen Kristalle, muß die Fällung unter anderen Bedingungen (Geschwindigkeit, Konzentration des Fällungsmittels) mehrfach wiederholt werden.**

Angemerkt sei, daß man in der Kristallographie zwischen „Tracht" und „Habitus" unterscheidet: Oktaeder mit „Würfelecken" (Abb.5 oben) und Würfel mit „Oktaederkanten" (Abb.5 Mitte) besitzen dieselbe „Tracht", da dieselben Flächen ausgebildet sind – die relative Größe der Flächen bleibt unberücksichtigt. Die Kristalle unterscheiden sich jedoch in ihrem „Habitus" (oktaedrischer Habitus, würfelförmiger Habitus).

## 1.9. Die Anisotropie der Kristalle

Da die Gitterebenenabstände unterschiedlich sind, zeigen alle Kristalle „Anisotropie“, d.h., ihre mechanischen, thermischen und optischen Eigenschaften sind richtungsabhängig. Lediglich Kristalle des kubischen Systems sind isotrop.

Für den Mikroskopiker bedeutsam ist die mit der Anisotropie stets verbundene Doppelbrechung.

Für den Brechungsindex n gilt: $C_0 / C_m = n$

Hierbei ist $C_0$ die Lichtgeschwindigkeit im Vacuum, $C_m$ ist die Lichtgeschwindigkeit im Medium. Der Brechungsindex n liegt etwa zwischen 1,3 (Wasser) und 2,5 (einige hochbrechende Mineralien) – die Lichtgeschwindigkeit im Medium ist somit erheblich geringer als im Vacuum.

Wegen der oben genannten Anisotropie der Kristalle ist die Ausbreitungsgeschwindigkeit $C_m$ richtungsabhängig, und dies führt zur sog. „Doppelbrechung“, kenntlich daran, daß doppelbrechende Kristalle bei gekreuzten Polfiltern hell aufleuchten, genauer: Dreht man den Kristall mit Hilfe eines Drehtisches, so wechseln „Hellstellung“ und „Dunkelstellung“ alle 45 Grad ab. Nur isotrope Kristalle des kubischen Systems zeigen keine Doppelbrechung.

Arbeitet man, wie in der Mikroskopie üblich, mit weißem Licht, so zeigen doppelbrechende Kristalle zusätzlich bei gekreuzten Polfiltern mehr oder weniger leuchtende Interferenzfarben.

# 2. Störfaktoren bei mikrochemischen Nachweisen

## 2.1. Störungen durch Komplexierung

Einige Ionen, insbesondere Fluoridionen, verhindern oft die gewünschte Fällung, da sie das nachzuweisende Ion komplex binden. Diese Eigenschaft nutzt man aus, um Eisenionen zu „maskieren“:

$$Fe^{3+} + 6F^- \rightarrow [FeF_6]^{3-}$$

Oft wirkt aber auch das Fällungsreagenz selbst komplexierend, sofern es in zu hoher Konzentration vorliegt. Hierfür zwei Beispiele:

1.)
Versetzt man eine Bi-III-Lösung mit KJ, so fällt zunächst schwarzes $BiJ_3$ aus. Im Überschuß von KJ löst sich dieser Niederschlag mit gelber Farbe:

$$BiJ_3 + J^- \rightarrow [BiJ_4]^-$$

Im Falle von Wismut nutzt man diesen Vorgang dann zum Nachweis aus, denn in Gegenwart von Caesiumionen entsteht der mikrochemisch wichtige Niederschlag von $Cs[BiJ_4]$.

2.)
Versetzt man eine Bleisalzlösung mit KJ, so bilden sich die äußert typischen $PbJ_2$-Kristalle. Führt man die Fällung mit einer konzentrierten KJ-Lösung durch, erhält man statt des gelben Niederschlages einen weißen Niederschlag von $K_2[PbJ_4]$, der aus feinen Kristallnadeln besteht:

$$PbJ_2 + 2KJ \rightarrow K_2[PbJ_4]$$

**Bei der Durchführung mikrochemischer Nachweise darf das Fällungsreagenz nicht zu konzentriert sein, da sonst mit Komplexbildung zu rechnen ist!**

## 2.2. Störung durch Doppelsalzbildung

Das wohl bekannteste Doppelsalz ist der Alaun ($KAl(SO_4)_2$). Man erhält die entsprechenden Kristalle, indem man eine Lösung von Kaliumsulfat und Aluminiumsulfat langsam eindunsten läßt. Da man noch Ende des 19.Jahrhunderts davon ausging, daß Salze aus stabilen Molekülen bestehen, schrieb man damals die Formel folgendermaßen:

$$K_2SO_4 \,.\, Al_2(SO_4)_3$$

Man stellte sich vor, daß der Alaunkristall aus Kaliumsulfat- und Aluminiumsulfatmolekülen aufgebaut sei. Dividiert man die Formel durch 2, erhält man die heute gebräuchliche Formel.

Da Doppelsalze stets schwerer löslich sind als ihre Komponenten, verwendet man sie gelegentlich für mikrochemische Nachweise (z.B. Nachweis von Aluminium als Caesiumalaun). Andererseits können typische mikrochemische Fällungen ausbleiben, da an ihrer Stelle Doppelsalze entstehen, die ganz andere Kristallformen besitzen.

**Bei der Durchführung mikrochemischer Nachweise darf das Fällungsreagenz nicht zu konzentriert sein, da sonst mit Doppelsalzbildungen zu rechnen ist!**

## 2.3. Einige Bemerkungen zu mikrochemischen Analysen

Mikrochemische Analysen können keinen Trennungsgang ersetzen! Geht man von der Ursubstanz aus, so gelingen mikrochemische Nachweise nur dann, wenn kein zu kompliziertes Elementengemisch vorliegt. Diese Voraussetzung ist jedoch bei Mineralien gegeben, da kristalline Stoffe kaum Fremdstoffe in das Kristallgitter einbauen. Gewöhnlich findet man in einem Mineral neben einem Metall – oft ein Schwermetall – nur noch Kalium, Aluminium und Silizium oder aber Schwefel und Arsen (sulfidische Mineralien). Bei Erzen liegen die Dinge ähnlich, da die zusätzliche „Gangart“ gewöhnlich aus Alumosilikaten besteht, die neben Kalzium und Magnesium fast immer etwas Eisen, Mangan und Kalium enthalten.

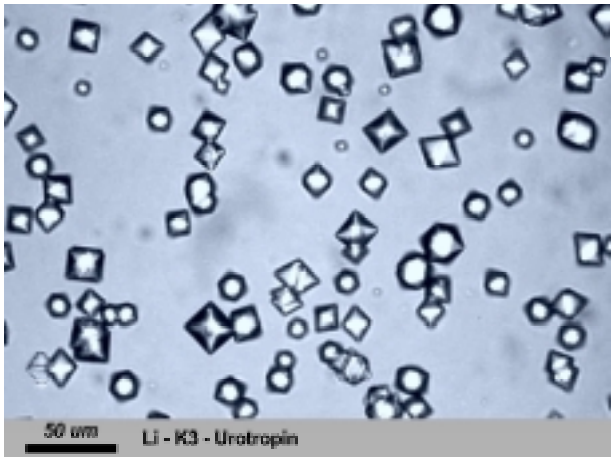
Hinzu kommt, daß viele Elemente keine Mineralien bilden und deshalb nur spurenweise in anderen Mineralien vorhanden sind. Derartige Spuren können mikrochemisch nicht aus der Ursubstanz nachgewiesen werden, andererseits stören solche Spuren die Nachweise gewöhnlich nicht.

Hier eine Liste der mineralbildenden Elemente:

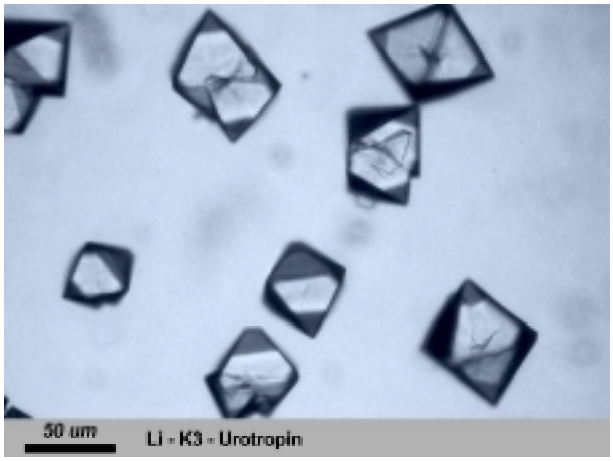
| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Li** | **Na** | **K** | | | | | | |
| **Be** | **Mg** | **Ca** | **Sr** | **Ba** | | | | |
| **B** | **Al** | | | | | | | |
| **C** | **Si** | | **Sn** | **Pb** | | | | |
| | **P** | **As** | **Sb** | **Bi** | | | | |
| **O** | **S** | | | | | | | |
| **F** | **Cl** | **Br** | **J** | | | | | |

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Ti** | **V** | **Cr** | **Mn** | **Fe** | **Co** | **Ni** | **Cu** | **Zn** |
| **Zr** | | **Mo** | | | | | **Ag** | **Cd** |
| | | **W** | | | | | | **Hg** |

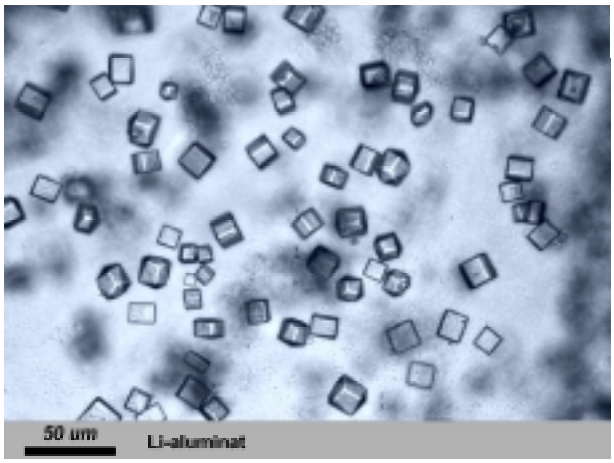
Von den nicht aufgeführten Elementen sind entweder keine oder nur sehr seltene Mineralien bekannt.



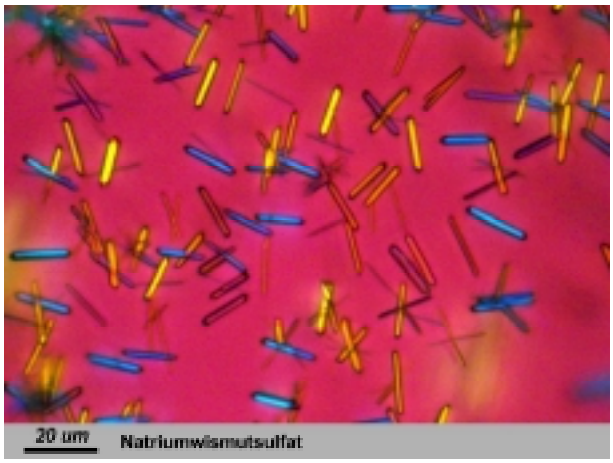

**Lithium – Urotropin – K3**
**Kristalle hellgelb**




**Lithium – Urotropin – K3**
**Kristalle hellgelb**

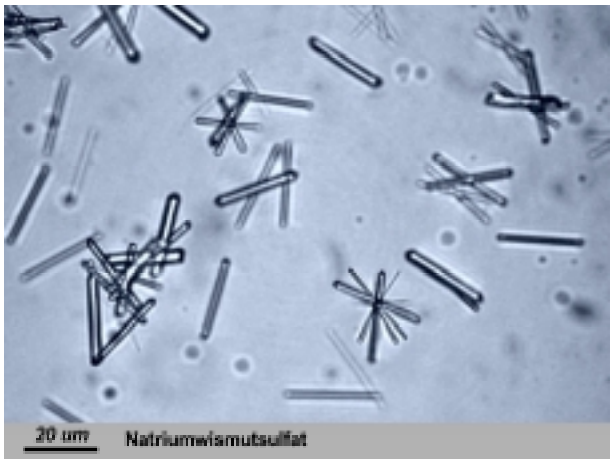



**Lithiumaluminat**




**Natriumwismutsulfat**

**Natriumwismutsulfat**




**Natriumwismutsulfat**

# 3. Mikrochemische Nachweise der Hauptgruppenelemente

## 3.1. Hauppgruppe I (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr*) (Tl-I)

### 3.1.1. Lithium

Fast alle Lithiumsalze sind leicht löslich.

Bester Nachweis: Spektroskopie (s. Anhang)

Die folgenden Nachweise sind nur dann eindeutig und störungsfrei, wenn die Probelösung frei von Schwermetallen und von Elementen der zweiten Hauptgruppe ist:

Zunächst versetzt man die Probelösung mit verdünnter Schwefelsäure, um die Elemente Ca, Sr, Ba und Pb zu fällen, dann alkalisiert man mit $NH_3$, wobei diverse Schwermetalle als Hydroxide ausfallen, ferner Al. Man zentrifugiert ab, versetzt den klaren Überstand mit NaOH und erhitzt, um $NH_3$ zu vertreiben. Hierbei fällt Mg als Hydroxid aus. Es wird abermals abzentrifugiert. Der klare, stark alkalische Überstand enthält nun nur noch die Elemente der ersten Hauptgruppe, ferner ggf. Tl-I.

Nachweis als Li-Fe-perjodat

Man löst auf dem Objektträger einige Kristalle Perjodsäure und versetzt die Lösung mit wenig $FeCl_3$. Dann läßt man die neutrale oder schwach saure Probelösung hinzudiffundieren. Ein gelber, sehr feinkörniger Niederschlag zeigt Lithium an. Reduktionsmittel stören.

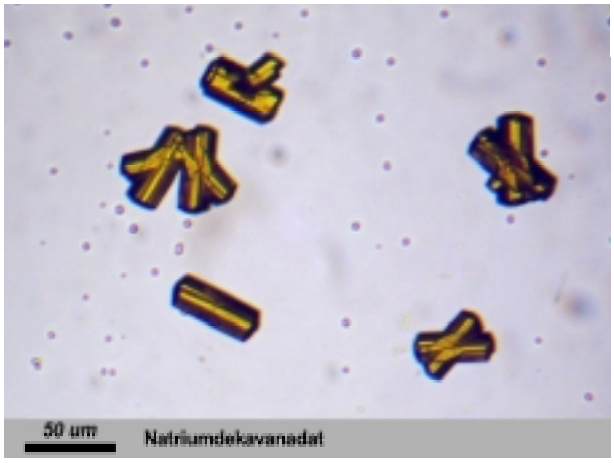
Nachweis mit Urotropin – K3

Man löst auf dem Objektträger einige Kristalle Urotropin und versetzt mit wenig rotem Blutlaugensalz („K3“). Mischt man diesen Tropfen mit einer neutralen lithiumhaltigen Lösung (Präpariernadel), entstehen sehr typische hellgelbe Oktaeder.

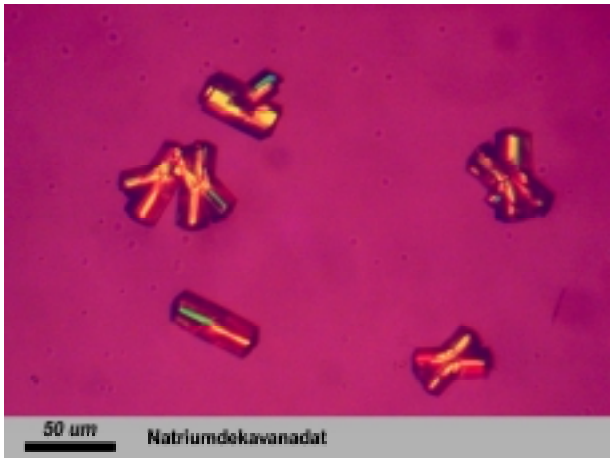
Nachweis als Aluminat

Man löst auf dem Objektträger einige Kristalle Aluminiumsulfat in 5m NaOH, dann vermischt man mit der neutralen oder alkalischen, möglichst konzentrierten Probelösung. Würfelförmige Kristalle zeigen Lithium an.

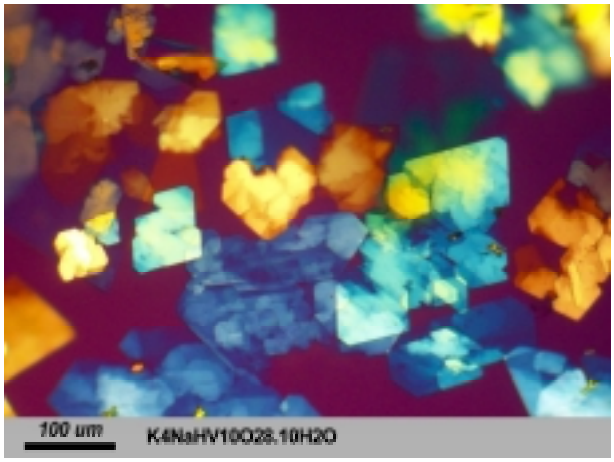
Die typischen würfelförmigen Kristalle gehen mit der Zeit in recht untypische Formen über, außerdem entsteht allmählich eine feinkristalline, untypische Fällung. Dies liegt vermutlich daran, daß nacheinander unterschiedliche „Aluminate“ entstehen (z.B. $LiAlO_2$, $Li[Al(OH)_4]$, $Li_3[Al(OH)_6]$ ).



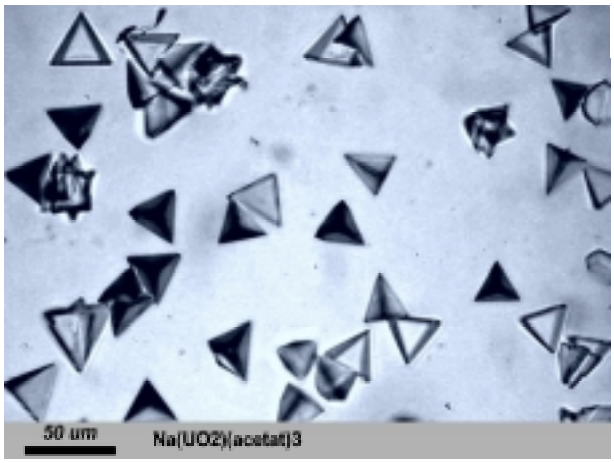

**Natriumdekavanadat**



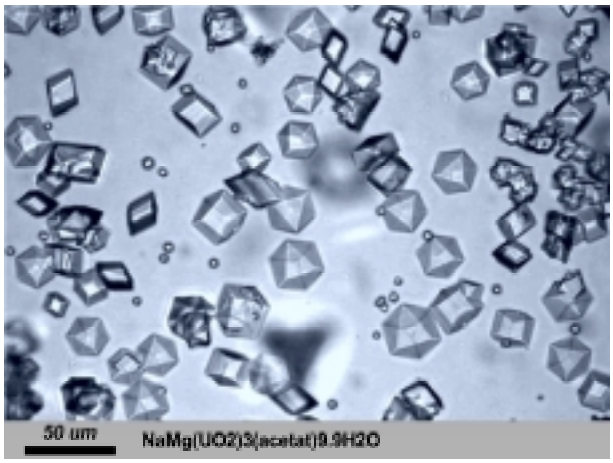

**Natriumdekavanadat**




**Natriumkaliumdekavanadat**




**Natriumuranylacetat**




**Natriummagnesiumuranylacetat**

## 3.1.2. Natrium

Natriumsalze sind durchweg gut löslich; selbst die für den Natriumnachweis herangezogenen Fällungen sind noch mäßig löslich. Es ist daher empfehlenswert, die Probelösung zunächst auf dem Objektträger bis zur Trockene einzudampfen, dann gibt man das Fällungsreagenz auf den Trocknungsniederschlag und läßt danach langsam eindunsten.

Da bei allen Natriumnachweisen Schwermetalle stören, müssen diese zuvor abgetrennt werden (s. unter 3.1.1). Natürlich muß man mit KOH alkalisieren und nicht mit NaOH.

Der empfindlichste Nachweis für Natrium ist der spektroskopische Nachweis. Leider ist dieser derart empfindlich, daß selbst „natriumfreie“ Chemikalien noch die gelbe Natriumlinie zeigen, möglicherweise wegen des stets in der Raumluft vorhandenen natriumhaltigen Staubes. Um sicher zu sein, daß Natrium in deutlichen Mengen vorhanden ist, muß man daher auf mikrochemische Nachweise zurückgreifen.

Nachweis als Na-Bi-Sulfat

Schwefelsaure Probelösung mit etwas $BiCl_3$ (oder einem anderen Wismutsalz) versetzen und auf dem Objektträger bis zur Trockne (!) abrauchen; dann etwas verdünnte Schwefelsäure zusetzen und die Oberfläche des Objektträgers mit einer Präpariernadel reiben. Es bilden sich kleine farblose Säulen und Sternchen (vermutlich $NaBi(SO_4)_2$ ). Nicht sehr empfindlich, aber sehr charakteristisch. Erdalkalimetalle, Blei und Quecksilber stören. Es empfiehlt sich, parallel zwei Blindproben durchzuführen: Probelösung plus Schwefelsäure ohne Wismutsalz // Wismutsalz plus Schwefelsäure ohne Probelösung.

Nachweis als Na-dekavanadat

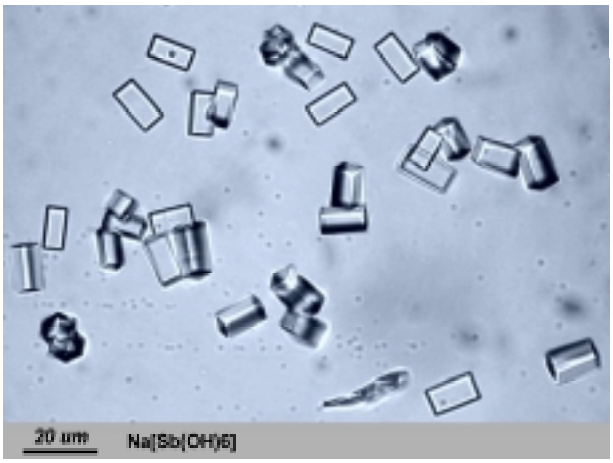
Einige Kristalle Vanadat in verdünnter Essigsäure auf dem Objektträger lösen, wobei sich eine klare dunkelgelbe Lösung bildet. Dann Probelösung zusetzen und langsam eindunsten lassen. Es bilden sich charakteristische orangegelbe Kristalle (verm. $Na_5HV_{10}O_{28}.10H_2O$ ). Der Nachweis ist nicht sehr empfindlich, aber sehr spezifisch.

Nachweis als Na-K-dekavanadat

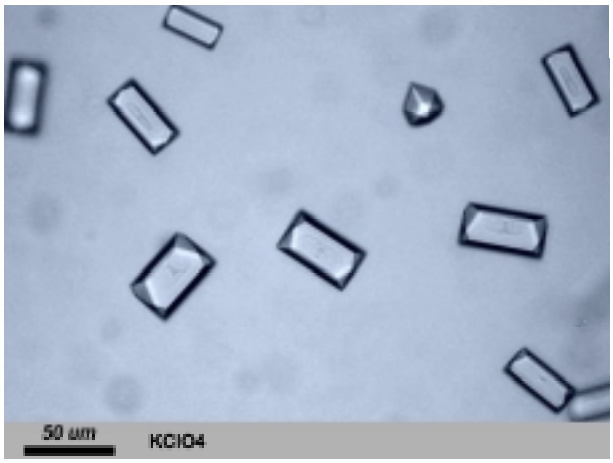
Der Nachweis ist empfindlicher, wenn man zusätzlich KCl zusetzt. Es bildet sich dann Na-K-dekavanadat ( $NaK_4V_{10}O_{28}.10H2O$ ). Farblose bis schwach gelbliche, große, sehr dünne Plättchen. Ebenfalls sehr charakteristisch.

Nachweis als Na-Mg-uranylacetat

Uranylacetat und Magnesiumsulfat auf der Tüpfelplatte in verdünnter Essigsäure lösen. Mit der konzentrierten Probelösung mischen, den Objektträger mit der Präpariernadel kräftig ankratzen, dann langsam eindunsten lassen. Es bilden sich fast farblose, sehr charakteristische tetraedrische ( $Na(UO_2)(acetat)_3$ ) und oktaederähnliche Kristalle ( $NaMg(UO_2)_3(acetat)_9.9H2O$ ). Die Kristallbildung erfolgt sehr langsam (Kristallisationsverzögerung)! Magnesium erhöht die Empfindlichkeit.

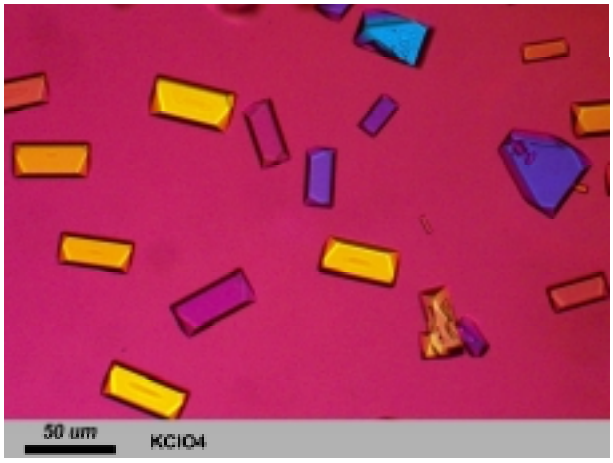



**Natriumhexahydroxoantimonat**

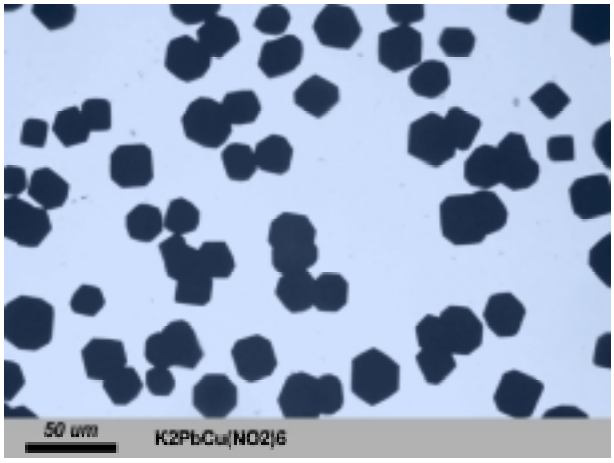



**Kaliumperchlorat**

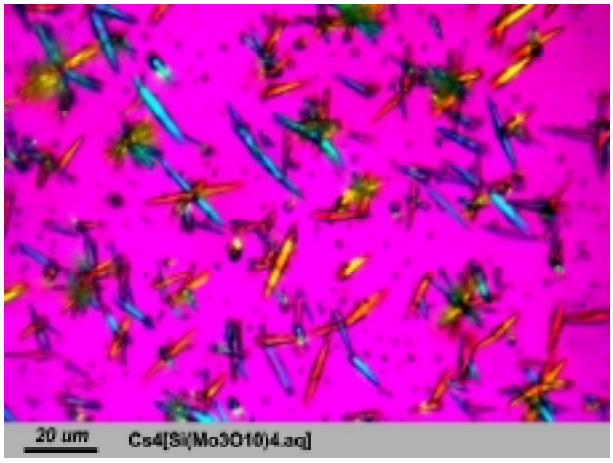
**Kaliumhexachloroplatinat**




**Kaliumperchlorat**




**Kalium-Blei-Kupfer-Tripelnitrit**




**Caesiummolybdatosilikat**

Nachweis als $Na[Sb(OH)_6]$

Einige KOH-Perlen zusammen mit etwas Antimonat mit wenig Wasser mischen und mehrmals zum Sieden erhitzen. Einen Tropfen des klaren Überstandes auf den Objektträger bringen und mit der Probelösung mischen. Es bilden sich rasch quader- und tafelförmige Kristalle.

## 3.1.3. Kalium, Rubidium, Cäsium und Tl-I

Ammoniumionen, Kalium, Rubidium, Cäsium und Tl-I verhalten sich mikrochemisch weitgehend identisch, insbesondere ist eine sichere mikrochemische Unterscheidung zwischen K, Rb und Cs ist nicht möglich, die Unterscheidung erfolgt spektroskopisch (s. Anhang); Ammoniumionen beseitigt man, indem man der Probelösung etwas NaOH zusetzt und auf dem Objektträger erhitzt. Es bildet sich $NH_3$, das entweicht. Tl erkennt man spektroskopisch, ferner durch Fällung als Chromat (Teil 1, S.24)

Nachweis von Ammoniumionen

Probelösung in der Mikrokammer mit wenig konzentrierter Natronlauge versetzen, dann einen Objektträger auflegen, auf dem man ein mit Wasser befeuchtetes Stückchen pH-Papier befestigt hat. Das entweichende gasförmige $NH_3$ bewirkt einen deutlichen Farbumschlag (bei Universal-Indikatorpapier von gelb nach blau).

Nachweis als Perchlorat

Guter und einfacher Nachweis (Teil 1, S.26)

Nachweis als Kalium-Blei-Kupfer-tripelnitrit

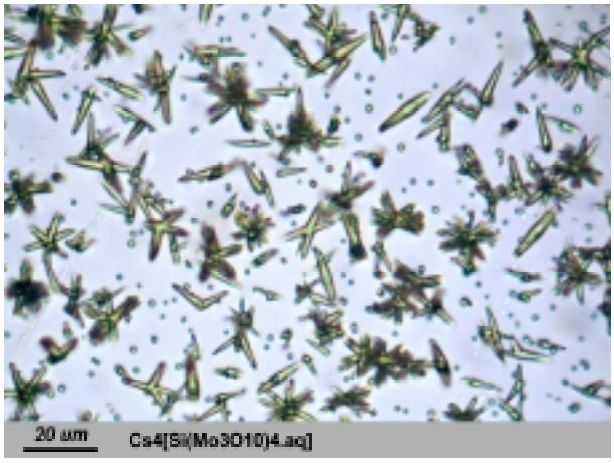
Guter und einfacher Nachweis (Teil 1, S.30)

Nachweis mit Platinchlorwasserstoffsäure

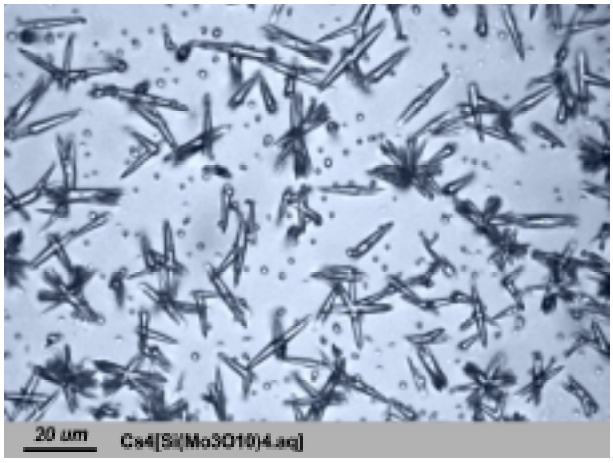
Einen Tropfen Wasser auf den Objektträger geben, dann eine Präpariernadel in die Platinchlorwasserstoffsäurelösung tauchen, die anhaftende Säure im Wassertropfen verrühren und die Probelösung zugeben. Es bilden sich hellgelbe Oktaeder. Der hohe Preis der Platinlösung sollte kein Hinderungsgrund für die Anwendung dieses sehr guten Nachweises sein, da nur minimale Mengen benötigt werden.

Nachweis mit Natriumhexanitrocobaltat

Probelösung gegen eine schwach essigsaure Natriumhexanitrocobaltatlösung diffundieren lassen (Methode A). Sehr kleine würfelähnliche Kristalle. Sehr empfindlich, als mikrochemischer Nachweis jedoch wenig geeignet.




**Caesiummolybdatosilikat**




**Caesiummolybdatosilikat**

Nachweis von Rb und/oder Cs als Molybdatosilikat

Lösung A: Eine Spatelspitze Siliziumdioxid in 2 ml 5m NaOH lösen. Geeignet ist „Kieselgel für die Säulenchromatographie“.

Lösung B: Eine Spatelspitze Ammoniummolybdat in 2 ml 5m NaOH lösen und einige Zeit zum Sieden erhitzen, um $NH_3$ zu vertreiben, danach erkalten lassen.

Lösung A und B in einem kleinen Becherglas mischen, dann rasch unter Rühren 8 ml 5m $HNO_3$ zugeben. Es entsteht eine zitronengelbe Lösung von Molybdatokieselsäure ( $H_4[Si(Mo_3O_{10})_4]$ ). Die Lösung ist nicht immer stabil.

Mischt man einen Tropfen der obigen Lösung auf dem Objektträger mit einer sauren oder neutralen Probelösung, die Rubidium und/oder Caesium enthält, entsteht sofort eine makroskopisch weiße Trübung, die sich allmählich gelb färbt. Der Niederschlag besteht aus äußerst kleinen, würfelähnlichen Kristallen. Bei günstigen Konzentrationsverhältnissen gehen diese allmählich in gelbe Nadeln über. Es empfiehl sich, die Wirksamkeit der Reagenzlösung durch eine Blindprobe mit CsCl oder RbCl zu prüfen.

Kalium stört nicht, Thallium-I stört nur bei hoher Konzentration.

Der Nachweis ist vor allem bedeutsam, um bei einer positiven Probe auf Kalium eine Täuschung durch Rubidium und/oder Caesium auszuschließen.

Weitere Hinweise auf Rubidium und/oder Caesium

1. Rasche Bildung von Alaunkristallen in einer schwefelsauren Lösung von Aluminiumsulfat (Teil 1, S.18).

2. Rasche Bildung des Strontium-Kupfer-Tripelnitrits (Teil 1, S.33).

3. Rasche Bildung des Chloro-jodo-bismutates bzw. des Jodo-bismutates (Teil 1, S.30).

## 3.2. Hauptgruppe II (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra*) (Pb)

## 3.2.1. Beryllium

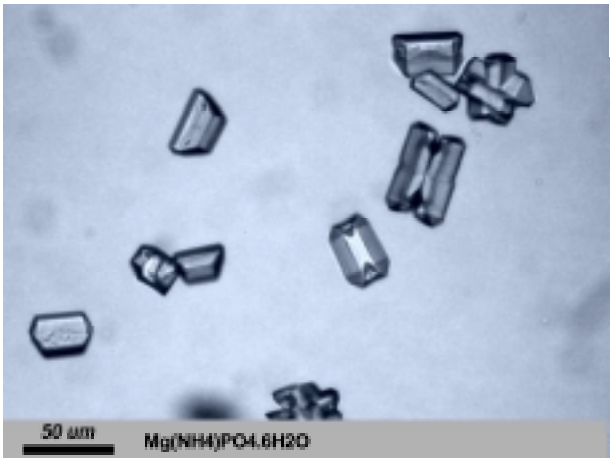
Analytisch ähnelt Beryllium dem Aluminium, so bildet es in alkalischem Milieu lösliche Beryllate. Ein mikrochemischer Nachweis ist nicht bekannt.

Nachweis mit Morin

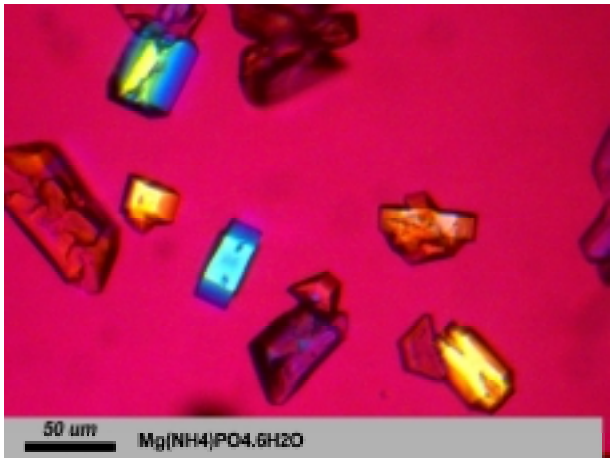
Beryllium reagiert mit Morin in stark alkalischer Lösung zu einer gelbgrün fluoreszeierenden Verbindung. Beim Ansäuern mit Essigsäure verschwindet die Fluoreszenz. Zum Alkalisieren muß KOH verwendet werden, keinesfalls NaOH!

Reagenz: Gesättigte Lösung von Morin in Methanol.

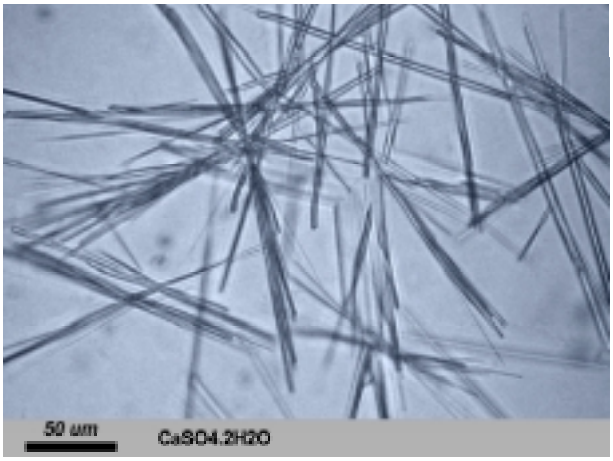
Man beachte, daß auch die reine Morinlösung bei Anregung mit UV-A (366 nm) eine schwache gelbliche Eigenfluoreszenz zeigt (im UV-Licht vergleichen)!



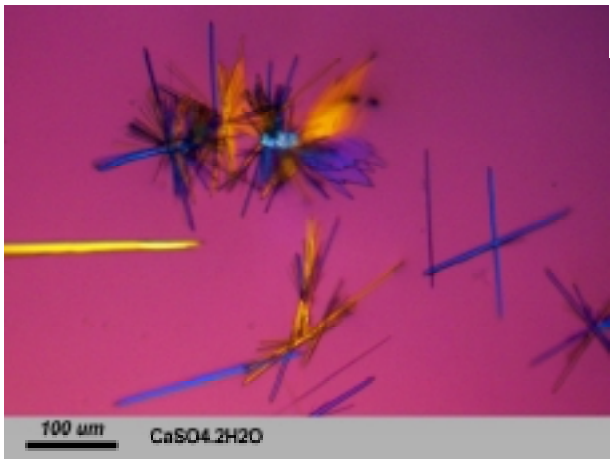

**Magnesiumammoniumphosphat**



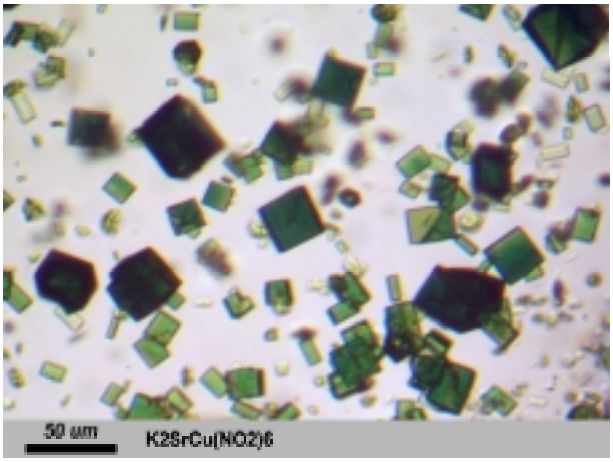

**Magnesiumammoniumphosphat**



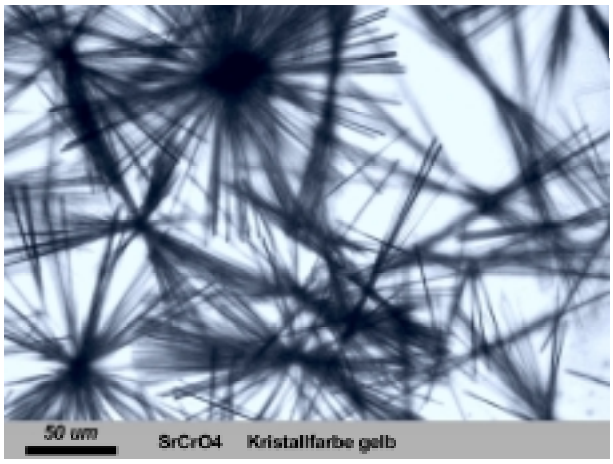

**Gipsnadeln**




**Gipsnadeln**




**Kalium-Strontium-Kupfer-Tripelnitrit**




**Strontiumchromat**

## 3.2.2. Magnesium

Nachweis als Mg-$NH_4$-phosphat

Die schwach saure Probelösung mit etwas $(NH_4)_2HPO_4$ versetzen; einen sich bildenden Niederschlag ggf. mit wenig (!) Salzsäure in Lösung bringen. Danach den Objektträger rasch umdrehen und den so vorbereiteten Probetropfen auf eine Mikrokammer legen, die etwas halbkonzentrierte $NH_3$-Lösung enthält. Durch dieses „Räuchern“ mit $NH_3$ fällt Magnesiumammoniumphosphat aus ( $MgNH_4PO_4.6H_2O$ ). Auch andere zweiwertige Metalle (Co, Mn, Zn, Cd) bilden entsprechende Niederschläge, aber diese werden erst sehr langsam kristallin, während Magnesium sofort typische Kristalle bildet. Man kann auch direkt mit einer Lösung von $(NH_4)_2HPO_4$ fällen.

Nachweis mit Chinalizarin

Man gibt je einen Tropfen der Probelösung in vier Augen einer Tüpfelplatte, dann setzt man 1, 2, 4 und 8 Tropfen der Reagenzlösung zu, danach alkalisiert man mit NaOH. Es fällt $Mg(OH)_2$, das in Ggw. von Chinalizarin einen kornblumenblauen Farblack bildet. Aluminium stört nicht, da es als lösliches Aluminat vorliegt, Ca, Sr, Ba und Pb müssen vorher als Sulfate abgetrennt werden.

Das obige Vorgehen stellt sicher, daß genügend Chinalizarin vorhanden ist. Überschüssiges Chinalizarin färbt den Überstand purpur (Indikatorwirkung). Der Überstand muß farblos sein.

Reagenz: 20 mg Chinalizarin in 100 ml Alkohol.

## 3.2.3. Calcium

Nachweis spektroskopisch (s. Anhang)

Nachweis als Ca-sulfat (Gips)

Probelösung mit verdünnter Schwefelsäure versetzen und langsam eindunsten lassen. Es bilden sich typische stark doppelbrechende Gipsnadeln der Formel $CaSO_4.2H_2O$. Sr, Ba und Pb ergeben kryptokristalline Fällungen.

## 3.2.4. Strontium

Nachweis spektroskopisch (s. Anhang)

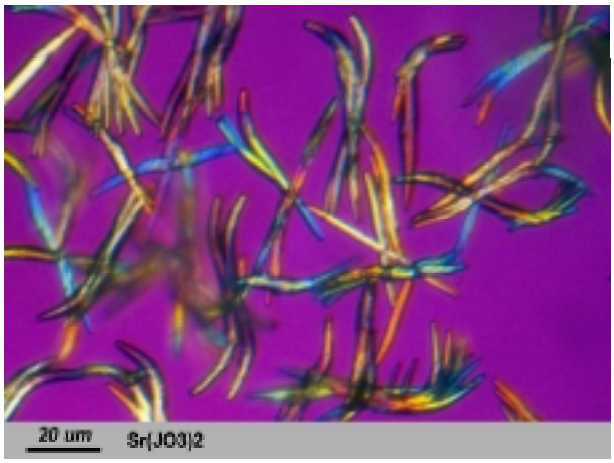
Nachweis als Sulfat (Teil1, S.18; als mikrochemischer Nachweis ungeeignet)

Nachweis als Chromat

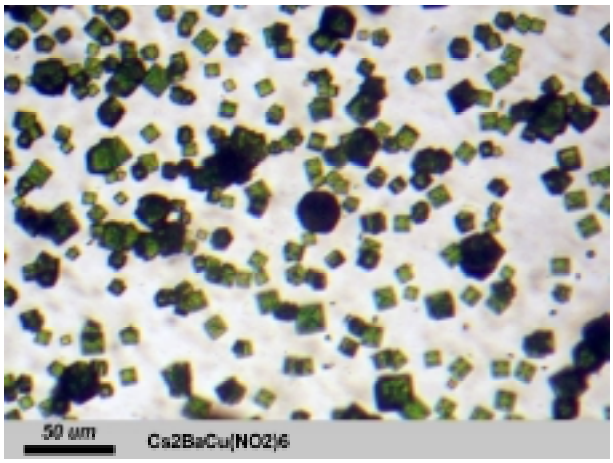
(Teil 1, S.24)

Nachweis als K-Sr-Cu-Tripelnitrit

(Teil 1, S.30)

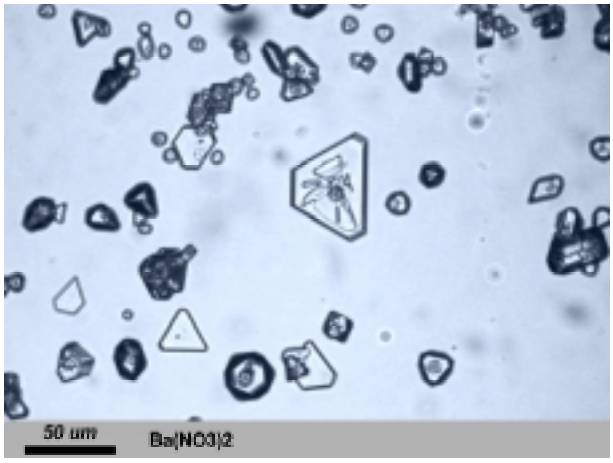



**Strontiumjodat**




**Caesium-Barium-Kupfer-Tripelnitrit**

**Cs-Al-Alaun**




**Bariumnitrat**

Nachweis als Jodat

In neutraler Lösung bilden sich S-förmige Kristalle. Ba stört, Ca stört nur bei großem Überschuß (Teil 1, S.36)

## 3.2.5. Barium

Nachweis spektroskopisch (s. Anhang)

Nachweis als Chromat und Sulfat (Teil 1, S.18, S.24; mikrochemisch ungeeignet)

Nachweis als Cs-Ba-Cu-Tripelnitrit

(Teil 1, S.30)

Nachweis als Nitrat

Nitrate sind durchweg gut löslich. Bemerkenswert ist, daß das gut lösliche Bariumnitrat in konzentrierter Salpetersäure (60-%ig) schwerlösliche Kristalle bildet. Man dampft einen Tropfen der Probelösung auf dem Objektträger bis zur Trockene ein, löst dann vollständig in möglichst wenig Wasser und setzt einen Tropfen 60%-ige Salpetersäure zu. Es bilden sich sofort die entsprechenden Kristalle.

## 3.3. Hauptgruppe III (B, Al, Ga, In, Tl)

## 3.3.1. Bor

Mikrochemische Nachweise sind nicht bekannt.

Nachweis als Methylester

Ursubstanz in eine kleine Porzellanschale geben, dann 5 ml Methanol und einige Tropfen konzentrierte Schwefelsäure zusetzen. Es bildet sich der flüchtige Borsäuretrimethylester. Nach einigen Minuten zündet man den Methanol an. Eine hellleuchtende grüne Flamme zeit Bor an. Äußerst spezifisch!

## 3.3.2. Aluminium

Nachweis als Cäsiumalaun

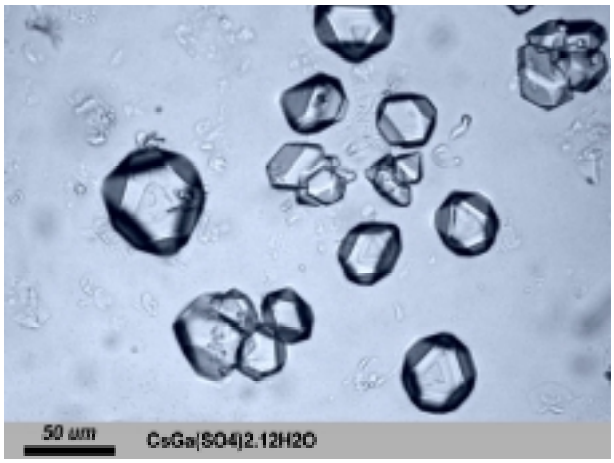
(Teil 1, S.18).

Nachweis mit Morin

Aluminium bildet mit Morin in essigsaurer Lösung eine grünlich fluoreszierende Verbindung. Man versetzt die Probelösung mit einigen Tropfen einer Morinlösung und säuert mit Essigsäure an. Eine grünliche Fluoreszenz bei UV-A zeigt Aluminium an.

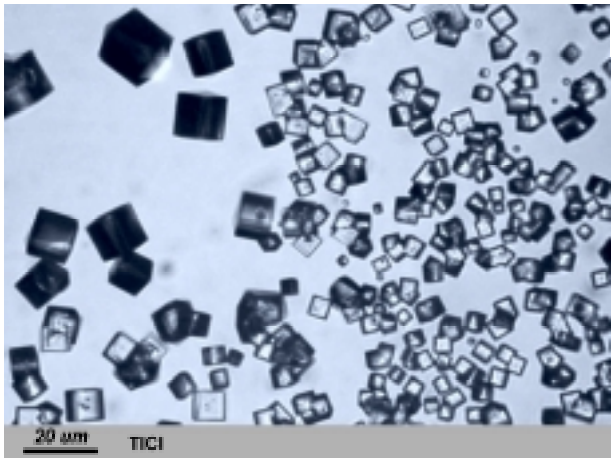
Reagenz: Gesättigte Lösung von Morin in Methanol.

Die Reaktion erlaubt auch den Nachweis von Aluminium neben Beryllium, da Beryllium nur in alkalischem Milieu positiv reagiert, Aluminium nur in essigsaurem Milieu.




**Cs-Ga-Alaun**

**Cs-In-Alaun**




**Thallium-I-chlorid, KCl-Fällung**

Nachweis mit Alizarin-S

Man gibt je einen Tropfen der sauren Probelösung in vier Augen einer Tüpfelplatte, dann setzt man 1, 2, 4 und 8 Tropfen der Reagenzlösung zu, danach alkalisiert man mit $NH_3$. Es fällt $Al(OH)_3$, das in Ggw. von Alizarin-S einen ziegelroten Farblack bildet.

Das obige Vorgehen stellt sicher, daß genügend Alizarin-S vorhanden ist. Überschüssiges Alizarin-S färbt den Überstand purpur (Indikatorwirkung). Der Überstand muß farblos sein.

Reagenz: 0,1 g Alizarin-S in 100 ml Wasser.

## 3.3.3. Gallium

Gallium verhält sich analytisch wie Aluminium. Nur bei Abwesenheit von Gallium beweisen positive Nachweisreaktionen die Anwesenheit von Aluminium!

Nachweis spektroskopisch (s. Anhang)

Nachweis als Caesium-Gallium-Alaun

(Teil 1, S.18)

## 3.3.4. Indium

Indium verhält sich analytisch wie Aluminium. Nur bei Abwesenheit von Indium beweisen positive Nachweisreaktionen die Anwesenheit von Aluminium!

Nachweis spektroskopisch (s. Anhang)

Nachweis als Caesium-Indium-Alaun

(Teil 1, S.18)

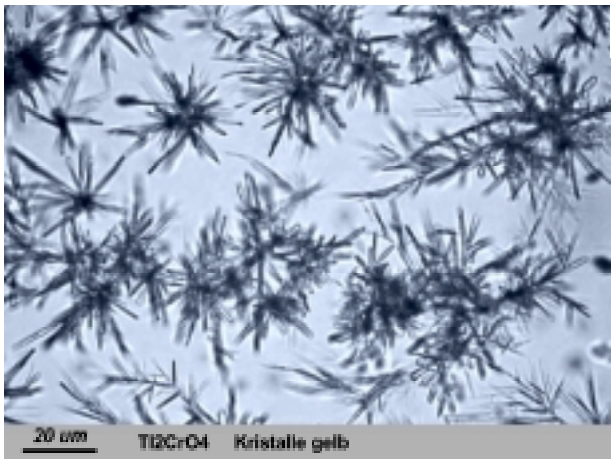
## 3.3.5. Thallium (als einwertiges Thallium)

Einwertiges Thallium ähnelt analytisch Kalium (leicht lösliches Hydroxid, Fällung als Hexachloroplatinat), es ähnelt aber auch Silber, allerdings lösen sich die Niederschläge nicht in $NH_3$-Lösungen, da Thallium keine Ammin-Komplexe bildet. Alle Nachweise für Kalium (Rubidium, Caesium) sind nur bei Abwesenheit von Thallium eindeutig.

Nachweis spektroskopisch (s.Anhang)

Nachweis als Chlorid

Neutrale Lösung mit KCl fällen. Typische kleine Würfel. Thallium muß in einwertiger Form vorliegen (ggf. einige Kristalle Natriumsulfit zusetzen).




**Thalliumchromat**

Nachweis als Chromat

Fällung nach Methode B. Typische gelbe verästelte Sterne. Thallium muß in einwertiger Form vorliegen.

Nachweis als Jodid

Schwach saure Probelösung auf der Tüpfelplatte mit einer 1m KJ-Lösung versetzen; den ausfallenden gelben Niederschlag mit einer 2-%igen Thiosulfatlösung behandeln. Hg-II geht wegen der hohen Jodidkonzentration als $[HgJ4]^{2-}$ in Lösung, Silber und Blei als Thiosulfatokomplex (Sn- und Bi-Salze sind in schwach saurer Lösung unlöslich).

Ein gelber Niederschlag zeigt unter diesen Bedingungen selektiv Thallium-I an. Tl-III bildet einen schwarzen Niederschlag. Der äußerst feinkörnige Niederschlag ist als mikrochemischer Nachweis ungeeignet.

## 3.4. Hauptgruppe IV (C, Si, Ge, Sn, Pb)

### 3.4.1. Kohlenstoff

Nachweis von Carbonaten

Probe in der Mikrokammer mit verdünnter Schwefelsäure mischen, dann einen Objektträger auflegen, an dessen Unterseite ein Tropfen einer frisch bereiteten, klaren(!) $Ba(OH)_2$-Lösung hängt. Eine Trübung zeigt Carbonate an (Bildung von $CO_2$, Reaktion zu $BaCO_3$). Da auch das $CO_2$ der Raumluft mit der Zeit zu einer Trübung führt, sollte eine Parallelprobe ohne Probelösung durchgeführt werden.

### 3.4.2. Silizium

Probe mit etwas festem $CaF_2$ mischen und sehr fein verreiben, in einen Blei- oder Platintiegel geben, mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzen und auf einer Wärmebank auf etwa 100 Grad erhitzen. Den Tiegel bedeckt man mit schwarzem Karton, das in der Mitte angefeuchtet ist, oder mit einem durchbohrtem Deckel, in dessen Bohrung ein Wassertropfen hängt. Das entweichende $SiF_4$ reagiert mit Wasser zu $SiO_2$, das als weißer Niederschlag ausfällt bzw. den Wassertropfen trübt. Äußerst spezifisch. Ein Überschuß an $CaF_2$ ist zu vermeiden, da entweichender Fluorwasserstoff die abgeschiedene Kieselsäure sofort löst. Abzug!

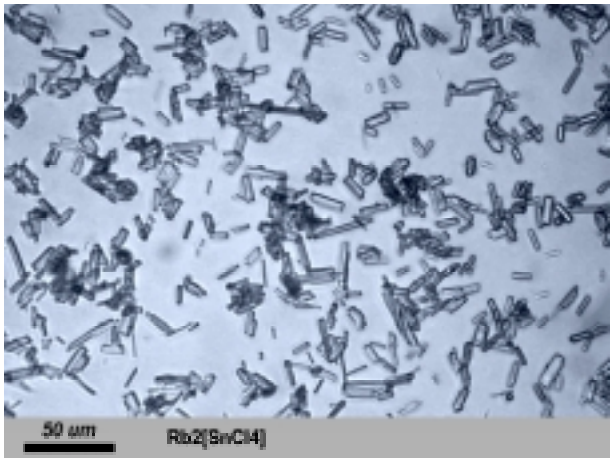
### 3.4.3. Germanium

Germaniumverbindungen gehen in stark alkalischer Lösung als Germanate in Lösung, beim Ansäuern fällt $GeO_2$ aus. Säuert man rasch mit 5m HCl an, entsteht lösliche Hexachlorogermaniumsäure ( $H_2[GeCl_6]$ ). Ein mikrochemischer Nachweis ist nicht bekannt.

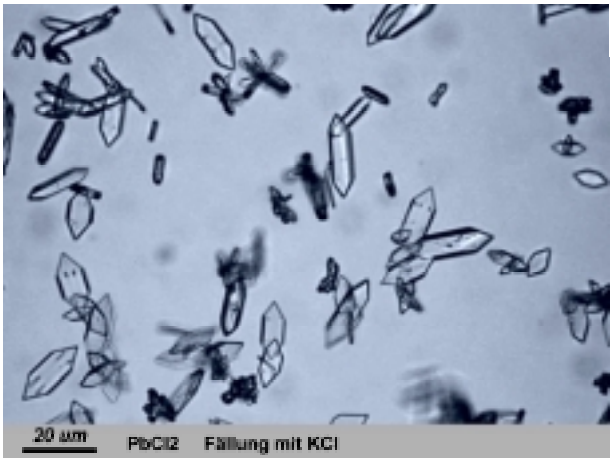
Nachweis mit Tannin

In stark salzsaurer Lösung (2m HCl) bildet Tannin einen weißlich-braunen Niederschlag. Andere Elemente stören nicht!

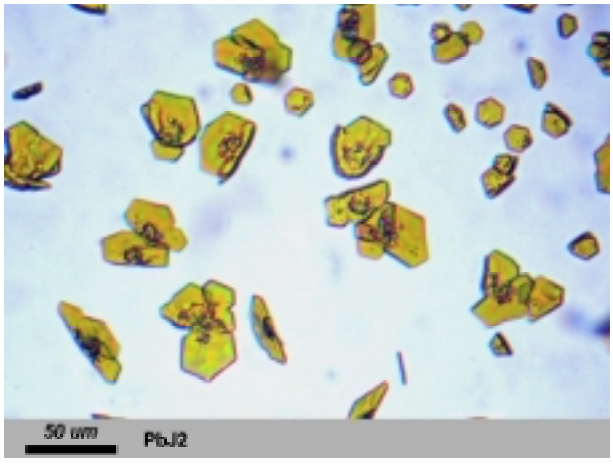
**Rubidiumhexachlorostannat-IV**



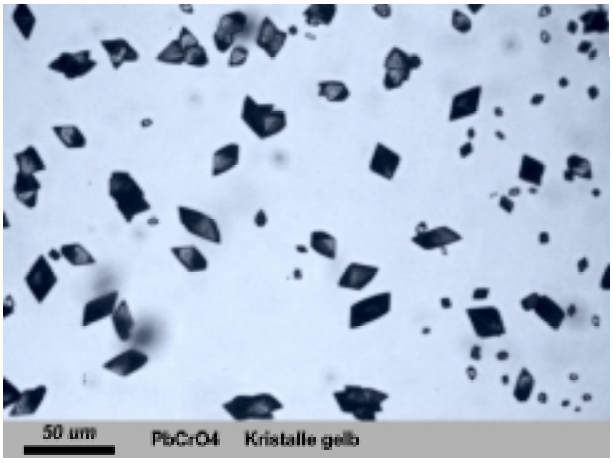

**Rubidiumtetrachlorostannat-II**



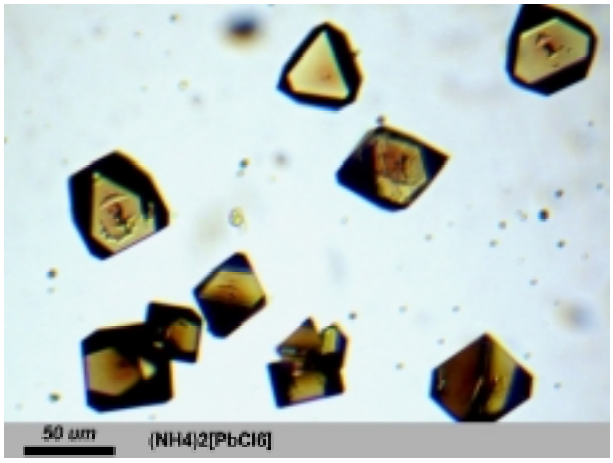

**Bleichlorid, KCl-Fällung**




**Bleijodid**




**Bleichromat, gefällt aus 5m $HNO_3$**




**Ammoniumhexachloroplumbat-IV**

Nachweis mit Phenylfluoron

Germanium bildet mit Phenylfluoron in stark salzsaurer Lösung einen löslichen roten Farbstoff. Nur Molybdän stört. Diese Störung kann durch Zugabe von 6m $HNO_3$ behoben werden.

## 3.4.4. Zinn

Nachweis als $Rb_2[SnCl_6]$

Probelösung mit einem Tropfen halbkonzentrierter Salzsäure versetzen, danach bedeckt man mit einem Deckglas und läßt einen kleinen Tropfen einer RbCl-Lösung unter das Deckglas wandern (bei geringer Zinnkonzentration kann man auch einige Kristalle RbCl aufstreuen). Es bilden sich farblose oktaederähnliche Kristalle der Formel Rb2[SnCl6]. Wismut stört nicht; es liefert unter den Bedingungen sechsseitige Tafeln.

Der Nachweis gelingt auch mit zweiwertigem Zinn, da dieses an der Luft zu vierwertigem Zinn aufoxidiert wird. Sn-II liefert ebenfalls einen kristallinen Niederschlag, dessen Kristalle jedoch anders geformt sind.

## 3.4.5. Blei

Nachweis als Chlorid

Probelösung mit einer KCl-Lösung fällen. Es bilden sich bei nicht zu hoher Konzentration typische länglich-sechsseitige, doppelbrechende Plättchen.

Nachweis als Jodid

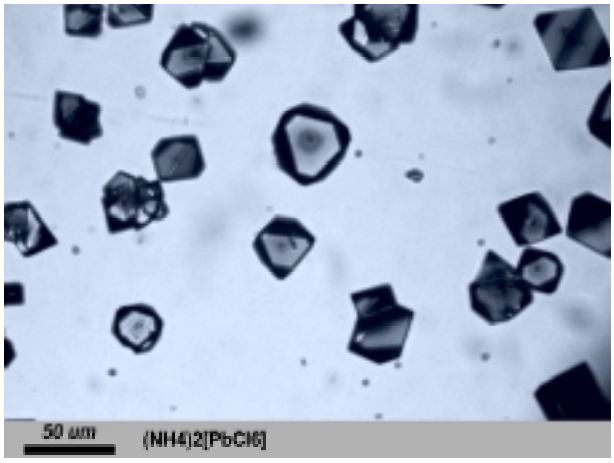
Fällung gemäß Methode B durchführen. Es bilden sich gelbe, stark irisierende sechsseitige Tafeln. Führt man die Fällung bei hoher KJ-Konzentration durch, bilden sich auf der „KJ-Seite“ der Fällungsfahne zusätzlich stark doppelbrechende farblose Nadeln von K2[PbJ4].

Nachweis als Chromat

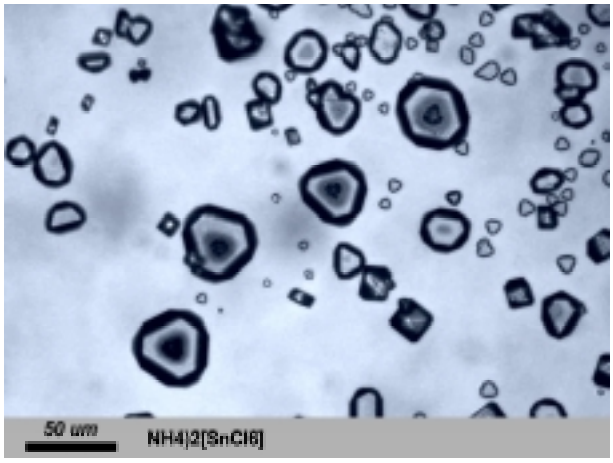
Die schwach salpetersaure Pobelösung bildet mit Kaliumchromat einen charakteristischen Niederschlag (Sr und Ba stören nicht).

Nachweis als $(NH_4)_2[PbCl_6]$

Stark salzsaure Lösung mit viel $NH_4Cl$ versetzen, dann einen Kristall Kaliumpermanganat zusetzen und sofort mit einem Deckglas bedecken (ggf. konzentrierte Salzsäure ergänzen). Das entstehende elementare Chlor oxidiert Blei zu gelbem PbCl4, das mit Ammoniumionen zu kristallinem gelben $(NH_4)_2[PbCl_6]$ reagiert. Nicht sehr empfindlich, aber charakteristisch. Wismut bildet kurzzeitig schwarze Kristalle, verm. Manganoxihydrat, die wieder verschwinden. Zinn bildet ähnliche, jedoch farblose Kristalle ( $(NH_4)_2[SnCl_6]$ ), die nur in der Nähe des Permanganatkristalles bräunlich gefärbt sind (verm. Anlagerung von Manganoxihydrat); eine Verwechslung ist auszuschließen.




**Ammoniumhexachloroplumbat-IV**




**Ammoniumhexachlorostannat-IV**

Ergänzung: Nachweis von Zinn durch Leuchtprobe

Ursubstanz mit Salzsäure mischen, dann Zinkpulver zugeben. Durch Reduktion gehen zumindest kleine Mengen Zinn als Sn-II in Lösung. Man füllt ein Reagenzlas mit kaltem Wasser, taucht es in die so vorbereitete Probelösung und hält es dann in die entleuchtete Bunsenflamme. Eine hellblaue Fluoreszenz zeigt empfindlich und zugleich spezifisch Zinn an.

Nachweis als K-Pb-Cu-tripelnitrit

(Teil 1, S.30)

## 3.5. Hauptgruppe V (**N**, **P, As, Sb**, **Bi,** Po*)

## 3.5.1. Ammonium, Nitrit, Nitrat, Rhodanid und Cyanid

Nachweis von Ammoniumionen

Probelösung in der Mikrokammer mit wenig konzentrierter Natronlauge versetzen, dann einen Objektträger auflegen, auf dem man ein mit Wasser befeuchtetes Stückchen pH-Papier befestigt hat. Das entweichende gasförmige $NH_3$ bewirkt einen deutlichen Farbumschlag (bei Universal-Indikatorpapier von gelb nach blau).

Nachweis von Nitrit

Reagenz nach LUNGE

> Lösung A:
> 1-%ige Lösung von Sulfanilsäure in 30-%iger Essigsäure.
>
> Lösung B:
> Konzentrierte Lösung von a-Naphthylamin in 30-%iger Essigsäure.
> (Die Lösung färbt sich allmählich dunkelbraun, bleibt jedoch lange Zeit brauchbar.)

Probelösung auf der Tüpfelplatte mit je einem Tropfen der Lösungen A und B versetzen. Rotfärbung zeigt spezifisch Nitrit an.

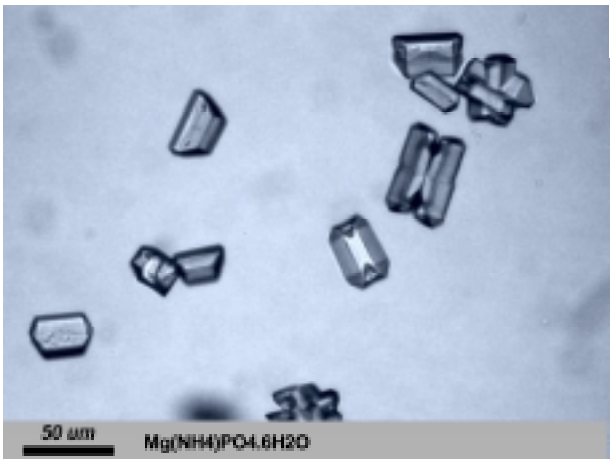
Nachweis von Nitrat

Probelösung auf der Tüpfelplatte mit je einem Tropfen der Lösungen A und B versetzen. Dann etwas Zinkpulver aufstreuen ohne zu verrühren. Rote Höfe um die Zinkkörnchen zeigen spezifisch Nitrat an (Zink reduziert Nitrat zu Nitrit).

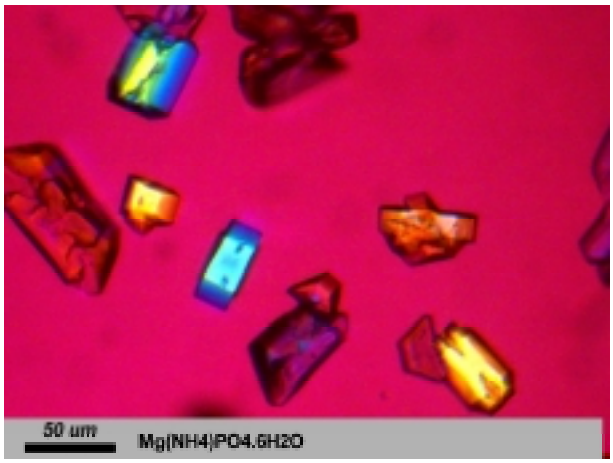
Tritt auch ohne Zink eine Rotfärbung ein, ist Nitrit vorhanden. Man wiederholt die Probe, wobei man zunächst eine kleine Menge Amidosulfonsäure zusetzt, welche das Nitrit zerstört.

Rhodanid (Thiocyanat)

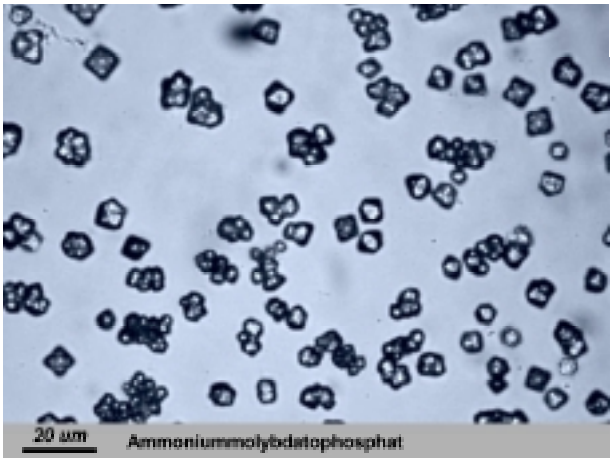
Probelösung mit einem Tropfen einer verdünnten FeCl3-Lösung versetzen. Rotfärbung zeigt spezifisch Rhodanid an.



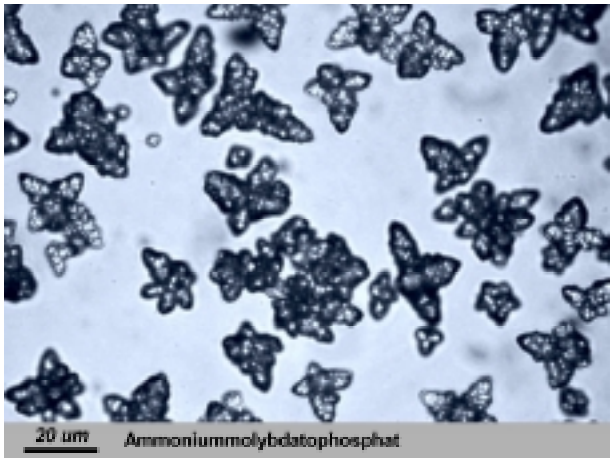

**Magnesiumammoniumphosphat**




**Magnesiumammoniumphosphat**




**Ammoniummolybdatophosphat**




**Ammoniummolybdatophosphat**

Cyanid

Probelösung in der Mikrokammer mit einem Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzen (nicht mit HCl !). Dann einen Objektträger auflegen, der mit zwei Streifen pH-Papier versehen ist; der eine Streifen ist mit Wasser befeuchtet, der andere mit einer verdünnten Lösung von $HgCl_2$.

Die entweichende gasförmige Blausäure reagiert mit dem Quecksilberchlorid unter Freisetzung von Wasserstoffionen:

$$Hg^{2+} + 4HCN \rightarrow [Hg(CN)_4]^{2-} + 4H^+$$

Dies bewirkt einen deutlichen Farbumschlag der pH-Papieres (bei Universal-Indikatorpapier von gelb nach rot). Das zweite pH-Papier dient zur Kontrolle auf Abwesenheit flüchtiger Säuren.

Schlägt nur das mit HgCl2 behandelte Indikatorpapier um, ist der Nachweis absolut spezifisch.

## 3.5.2. Phosphor-V / Arsen-V

Nachweis als Mg-$NH_4$-phosphat bzw. -arsenat

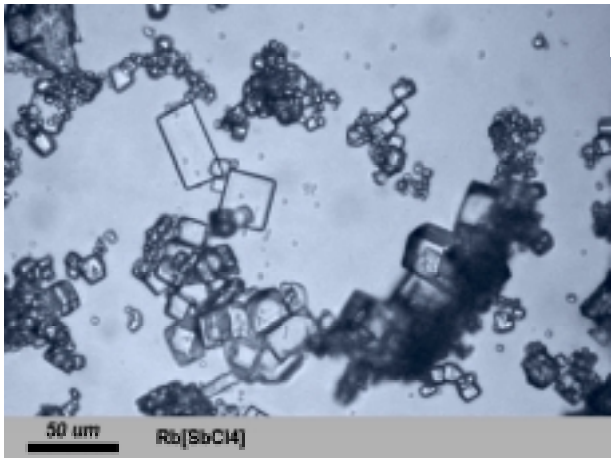
Die schwach saure Probelösung mit etwas Magnesiumsulfat und Ammoniumsulfat oder Ammoniumchlorid versetzen; einen sich bildenden Niederschlag ggf. mit wenig (!) Salzsäure in Lösung bringen. Danach den Objektträger rasch umdrehen und den so vorbereiteten Probetropfen auf ein kleines Gläschen legen, das etwas halbkonzentrierte $NH_3$-Lösung enthält. Durch dieses „Räuchern“ mit NH3 fällt Magnesiumammoniumphosphat aus ($MgNH_4PO_4$.6H2O).

Da Arsen gewöhnlich dreiwertig vorliegt, oxidiert man mit Wasserstoffperoxid / Natriumhydrogencarbonat in der Hitze. Dann reagiert das entstandene Arsenat wie Phosphat.

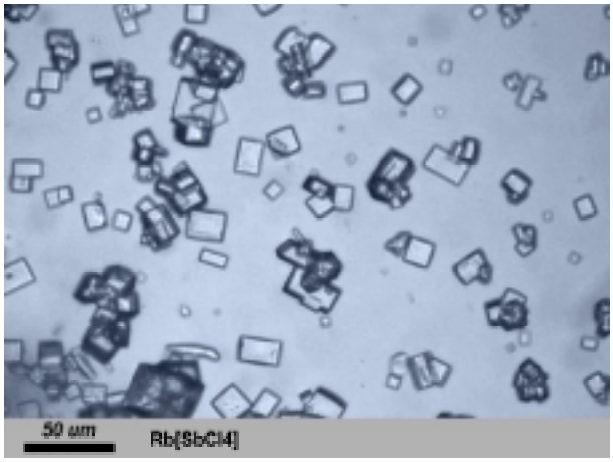
Nachweis als Ammoniummolybdatophosphat bzw. -molybdatoarsenat

Ammoniumchlorid und Kaliummolybdat in einem Auge der Tüpfelplatte in 5m $HNO_3$ lösen, klare Lösung auf den Objektträger geben, mit einem Deckglas bedecken und die Probelösung (in 5m $HNO_3$ gelöst) unter das Deckglas saugen (Filtrierpapier). Eine gelbe Fällung zeigt Phosphat an. Es bilden sich zunächst sehr kleine gelbe würfelähnliche Kristalle, die allmählich in bukettförmige Kristalle übergehen. Arsenat reagiert ähnlich, aber erst in der Hitze (unsichere Unterscheidung).

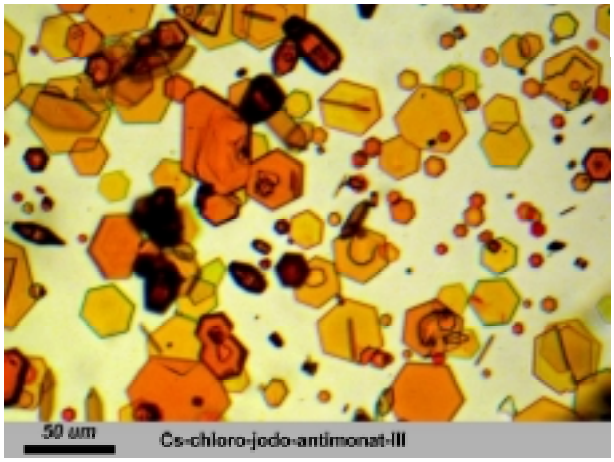
Eine Gelbfärbung deutet auf Phosphat (Molybdatophosphorsäure) , kann aber auch durch lösliches Silikat hervorgerufen werden (Molybdatokieselsäure). Entscheidend ist die Bildung von Kristallen!



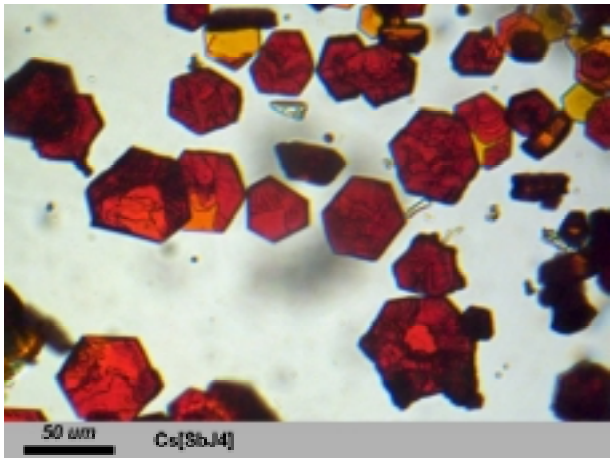

**Rubidiumtetrachloroantimonat-III**



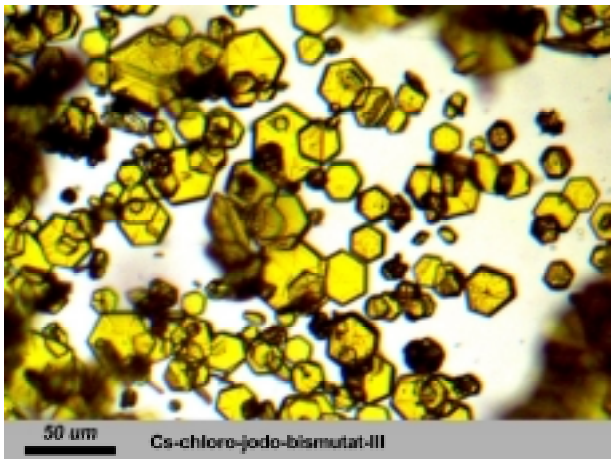

**Rubidiumtetrachloroantimonat-III**



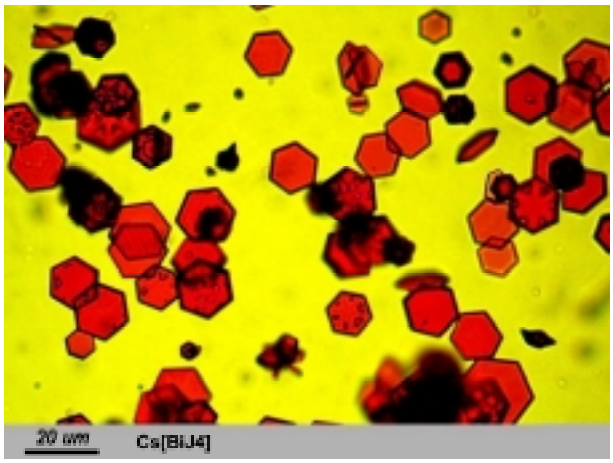

**Cs-chloro-jodo-antimonat-III**




**Cs-jodoantimonat-III**




**Cs-chloro-jodo-bismutat-III**




**Cs-jodobismutat-III**

Nachweis nach BETTEDORF

Eine $SnCl_2$-Lösung fällt aus stark salzsaurer Lösung elementares Arsen (schwarzer Niederschlag) Nur Edelmetalle und Quecksilber stören. Antimon reagiert nicht!

Nachweis nach MARSH aus alkalischer Lösung

Man versetzt in der Mikrokammer die stark alkalische Probelösung mit Aluminiumgranalien und bedeckt mit einem Filterpapier, das mit einer Silbernitratlösung bedeckt ist. Der entstehende Arsenwasserstoff bewirkt eine Braunfärbung des feuchten Reagenzpapieres. Unter diesen Bedingungen reagiert Antimon nicht.

As-V muß vor dem Alkalisieren durch Zusatz von Natriumsulfit zu As-III reduziert werden! Bei der Probe nach MARSH in stark saurer Lösung ist dies nicht erforderlich, allerdings reagiert dann auch Antimon (Bildung von $SbH_3$),

**Phosphat neben Arsenat**

Eine sichere Unterscheidung mit Hilfe mikrochemischer Nachweise ist nicht möglich! Nur bei Abwesenheit von Arsen sind positive Nachweise von Phosphat aussagekräftig! Ist Arsen zugegen, muß dieses klassisch durch Fällung mit $H_2S$ aus stark salzsaurer Lösung abgetrennt werden; das Filtrat prüft man dann auf Anwesenheit von Phosphat.

## 3.5.3. Antimon

Nachweis als Cs-chloro-jodo-antimonat-III

HCl-saure Probelösung mit KJ versetzen. Sb-V geht hierbei unter Jodabscheidung in Sb-III über. Dann CsCl-Lösung eindiffundieren lassen. Es bilden sich orangefarbene Tafeln aus Caesium-chloro-jodo-antimonat-III oder rote Tafeln aus Caesiumjodoantimonat-III. Der Nachweis ist sehr empfindlich. Wismut stört.

Reduktion mit Eisen („Eisennagelprobe“)

Taucht man in die stark salzsaure Probelösung einen Eisennagel, so scheidet sich allmählich elementares Antimon in Form schwarzer Flocken ab. Sehr spezifische Reaktion; Edelmetalle stören, Silber stört nicht (Bildung von unlöslichem AgCl).

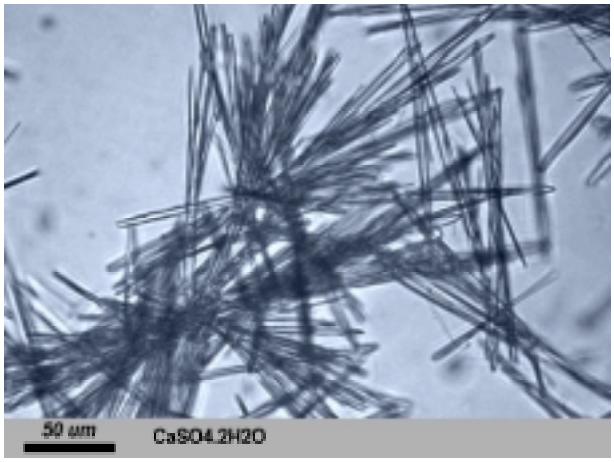
## 3.5.4. Wismut

Nachweis als Cs-chlorobismutat

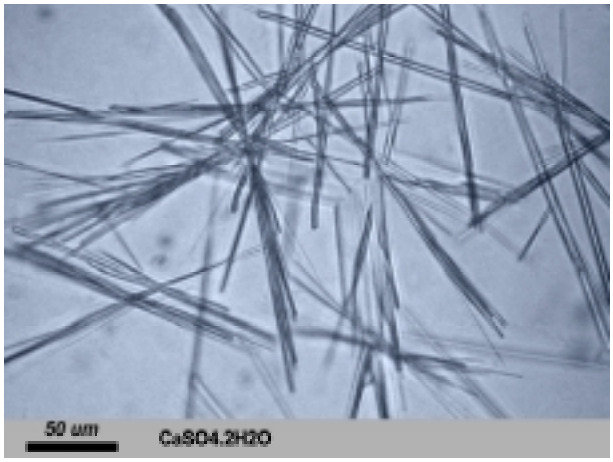
Stark salzsaure Probe mit CsCl versetzen. Dicke farblose sechsseitige Tafeln.

Nachweis als Cs-chloro-jodo-bismutat

Wismut bildet mit Jodiden einen schwarzen Niederschlag von BiJ3, der sich im Überschuß von Jodid als gelber Jodokomplex löst. Versetzt man die gelbe Lösung mit




**Gips**




**Gipsnadeln**

RbCl, besser mit CsCl, bilden sich gelbe und rote sechsseitige Tafeln unterschiedlicher Cloro-Jodo-Komplexe. Der Nachweis wird am besten in salzsaurer Lösung durchgeführt.

## 3.6. Hauptgruppe VI (O, **S, Se, Te**, Po*)

### 3.6.1. Schwefel-VI

Nachweis als Calciumsulfat (Gips)

Schließt man sulfidische Erze mit der Oxidationsschmelze auf, wir der sulfidische Schwefel zu Sulfat aufoxidiert.

Schmelze in Salzsäure Lösen, dann etwas $CaCl_2$ zusetzen und eindunsten lassen. Es bilden sich die charakteristischen stark doppelbrechenden Gipskristalle.

### 3.6.2. Selen

Mikrochemische Nachweise sind nicht bekannt.

Nachweis durch Reduktion mit Hydraziniumsulfat

In saurer Lösung werden Selenverbindungen durch Hydraziniumsulfat zu elementarem Selen reduziert, das als roter oder schwarzer Niederschlag zusammen mit verschiedenen Edelmetallen ausfällt. Erhitzt man den weitgehend trockenen Niederschlag mit konzentrierter Schwefelsäure, reagiert elementares Selen unter Bildung einer grünen Lösung; bei Zugabe von Wasser fällt abermals elementares Selen aus.

Nachweis von Seleniten und Selenaten

Bei Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure gehen Selenate in Selenite über. Bei Zugabe von Jodid fällt dann rotes elementares Selen; das gleichzeitig ausgeschiedene Jod wird durch Zugabe von Natriumsulfit reduziert, gleichzeitig entstandenes $[TeJ_6]^{2-}$ wird ebenfalls entfärbt. Selbst ein großer Überschuß von Tellur stört nicht. Es stören dagegen alle Elemente, die unlösliche gefärbte Jodide bilden.

### 3.6.3. Tellur

Mikrochemische Nachweise sind nicht bekannt.

Nachweis durch Reduktion mit Hydraziniumsulfat

S. unter „Selen“; elementares Tellur löst sich in heißer konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe.

## 3.7. Hauptgruppe VII (F, Cl, Br, J, At)

Bei Verdacht auf Anwesenheit von Rhodanid oder Cyanid zunächst auf diese Stoffe prüfen, da die entsprechenden Anionen Halogenide vortäuschen können!

Größere Mengen Fluorid stören ebenfalls. Man erkennt lösliche Fluoride daran, daß sie eine rote Lösung von Eisenrhodanid entfärben (Maskierung des Eisens als Fluorokomplex).

### 3.7.1 Fluorid

Mikrochemische Nachweise sind nicht bekannt.

Nachweis durch „Kriechprobe“

Man gibt in ein ungebrauchtes (!!) kleines Reagenzglas die feste Ursubstanz, setzt konzentrierte Schwefelsäure zu, hält dasselbe schrägt und erhitzt zum Sieden. Bei Abwesenheit von Fluoriden wandern viele kleine Dampfblasen rasch nach oben, bei Anwesenheit von Fluoriden bleiben die Gasbläschen an der Innenwand des Reagenzglases „hängen“, werden immer größer und lösen sich erst ab einer bestimmten Größe von der Innenwand. Der Unterschied ist sehr augenfällig! Das benutzte Reagenzglas darf für diese Probe nicht ein zweites Mal verwendet werden! Am besten wirft man es fort!

Entfärbung von Eisenrhodanid

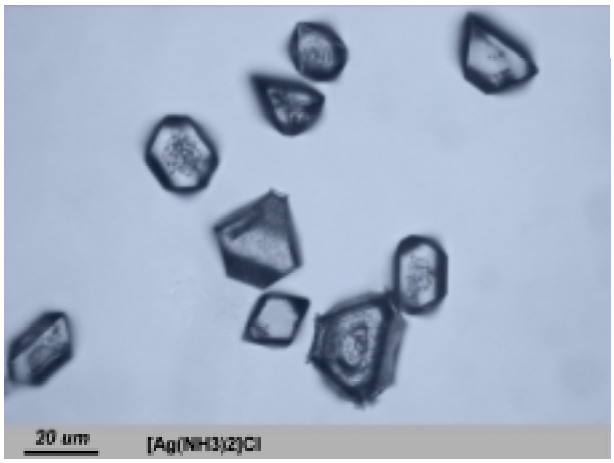
Man löst in einem Auge der Tüpfelplatte etwas Rhodanid und setzt einen Tropfen einer stark verdünnten, schwach sauren Fe-III-Lösung zu. Der sich bildende intensiv rote Eisenthiocyanatokomplex wird bei Zugabe von löslichen Fluoriden sofort entfärbt (Bildung von $[FeF_6]^{3-}$).

Auflösung von Zirkonphosphat

Man versetzt eine stark salzsaure Phosphatlösung mit wenigen Tropfen einer salzsauren Zirkonsalzlösung. Es fällt sofort weißes Zirkonphosphat aus. Dieser Niederschlag wird bei Zugabe von löslichen Fluoriden sofort gelöst (Bildung von $[ZrF_6]^{2-}$).

Entfärbung eines Zirkonfarblackes

In stark salzsaurer Lösung bildet Zirkon mit Alizarin-S einen roten Farblack, der bei Zugabe löslicher Fluoride sofort entfärbt wird (Bildung von $[ZrF_6]^{2-}$). Man arbeitet mit einer möglichst verdünnten Zirkonlösung.




**Diamminsilberchlorid**

## 3.7.2. Chlorid

Nachweis als Diamminsilberchlorid

Salpetersaure Probelösung mit einem Tropfen $AgNO_3$-Lösung mischen. Ein Niederschlag deutet auf Halogenide.

Danach einen Überschuß einer 2m $NH_3$-Lösung zugeben und mit der Präpariernadel mischen. Ist ausschließlich Chlorid anwesend, löst sich der Halogenidniederschlag vollständig auf. Danach läßt man langsam eindunsten, wobei sich die typischen Kristalle des Diamminsilberchlorids bilden. Eine konzentrierte $NH_3$-Lösung löst auch AgBr!

Nachweis mit rotem Blutlaugensalz

Löst sich der Halogenieniederschlag nicht in einer 2m $NH_3$-Lösung auf, ist Bromid und/oder Jodid vorhanden. In diesem Falle prüft man auf der Tüpfelplatte folgendermaßen auf Chlorid:

Neutrale Probelösung mit wenig $AgNO_3$ fällen, dann die überschüssige Lösung mit einer feinen Pipette weitgehend entfernen. Man versetzt den Niederschlag mit einem Tropfen einer Lösung von rotem Blutlaugensalz, dann gibt man mehrere Tropfen 1m $NH_3$-Lösung zu. Ist Silberchlorid anwesend, färbt sich der weiße Niederschlag dunkelbraun.

$NH_3$ löst das an der Oberfläche des Niederschlages vorhandene AgCl durch Komplexbildung auf, worauf der nicht sehr stabile Komplex mit rotem Blutlaugensalz sofort eine braune Fällung liefert.

Bei zu hoher $NH_3$-Konzentration wird auch das schwerer lösliche AgBr angelöst. Hält man die angegebene $NH_3$-Konzentration ein, ist der Nachweis für Chlorid spezifisch.

Nachweis mit o-Tolidin

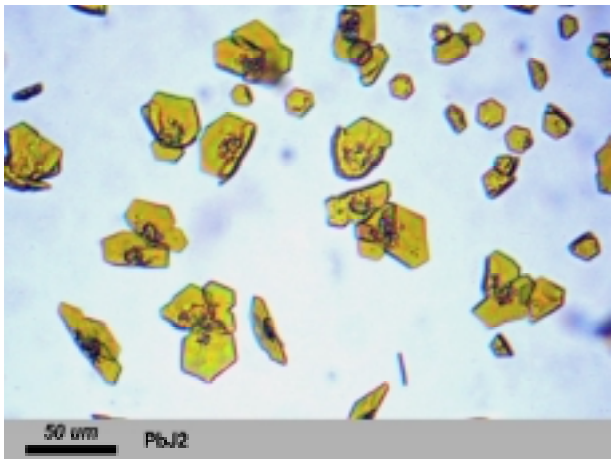
Man versetzt die Probelösung in der Mikrokammer mit 5m Schwefelsäure und etwas Kaliumpermanganat, danach bedeckt man die Mikrokammer mit einem Filterpapier, das mit einer o-Tolidin-Lösung befeuchtet ist (nicht o-Toluidin!). Entweichendes elementares Chlor oxidiert o-Tolidin zu einem blauen Farbstoff. Gleichzeitig entweichendes elementares Brom und Jod stören nicht!

## 3.7.3 Bromid

Ein mikrochemischer Nachweis ist nicht bekannt.

Nachweis mit Fluorescein

Trockene Ursubstanz in der Mikrokammer mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure mischen und ein mit einer essigsauren Fluorescein-Lösung getränktes Filterpapier auflegen. Konzentrierte Schwefelsäure oxidiert lösliche Bromide zu elementarem Brom, das mit Fluorescein zu rotem Eosin reagiert. Räuchern mit $NH_3$ läßt die Farbe deutlicher hervortreten. Nitrit und Jodid stören (s. unter „Jodid“).




**Bleijodid**

## 3.7.4. Jodid

Nachweis als Bleijodid

Probelösung mit einer verdünnten Lösung von Bleinitrat fällen (Methode B). Sechsseitige hellgelbe irisierende Tafeln von $PbJ_2$ zeigen Jodid an.

Nachweis mit Stärke

Schwach saure Probelösung auf der Tüpfelplatte mit einem Tropfen Kaliumchromat versetzen. Eine Braunfärbung deutet auf Jod (Oxidation von Jodid zu elementarem Jod). Gibt man nun einen Tropfen Stärkelösung zu (oder dünnen Stärkekleister), färbt sich diese tiefblau bis schwarz. Sehr empfindlicher und absolut spezifischer Nachweis.

Die „Jod-Stärke-Reaktion“ erfolgt nur bei Anwesenheit überschüssiger Jodidionen, daher nur ganz wenig Kaliumchromat zusetzen, andernfalls wird das gesamte Jodid in Jod überführt.

Auch Ausschütteln mit einem Halogenalkan ist möglich; elementares Jod löst sich mit violetter Farbe.

**Bromid neben Jodid**

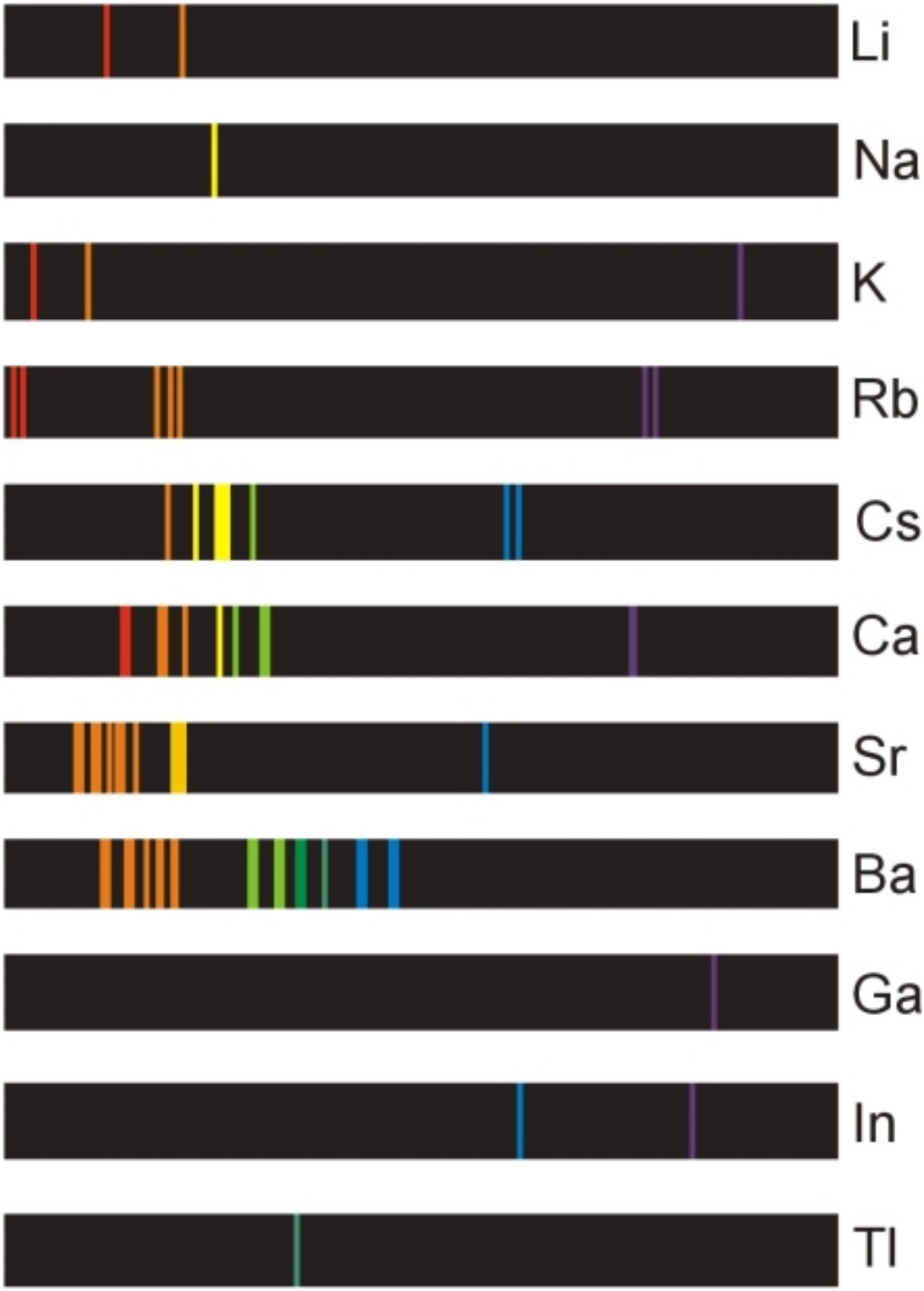
Bevor man auf Bromid prüft, muß auf Jodid und Nitrit geprüft werden. Elementares Jod liefert mit Fluorescein rotes Jodeosin, Nitrit setzt braunes $NO_2$ frei, das den Bromid-Nachweis stört.

Die Probelösung wird mit Schwefelsäure schwach angesäuert, dann setzt man tropfenweise Kaliumchromat zu, wobei braunes elementares Jod freigesetzt wird. Man vertreibt dieses durch Erhitzen; zugleich wird Nitrit zersetzt unter Bildung von NO, $NO_2$ und Nitrat. Die Reaktion ist beendet, wenn die gelbe Farbe des Chromates erhalten bleibt. Ein großer Chromatüberschuß ist zu vermeiden. Die nun jodid- und nitritfreie Probelösung wird zur Trockne eingedampft, der trockene Rückstand kann dann auf Bromid geprüft werden (s. unter „Bromid“).

# 4. Spektroskopische Nachweise

Spektroskopische Nachweise führt man am besten mit den Chloriden der betreffenden Elemente durch. Man benetzt einen Magnesiastab mit der Probelösung und hält diesen dann in eine nichtleuchtende Spiritus- oder Bunsenflamme. Verwendet man einen Bunsenbrenner, sollte man diesen zunächst demontieren und alle Teile in einer Spülmaschine gründlich säubern!

Um längere Zeit beobachten zu können, geht man folgendermaßen vor: Die Ursubstanz wird mit viel Magnesiumpulver gemischt, dann setzt man wenige Tropfen 5m HCl zu. Nach Abklingen der Reaktion nimmt man möglicht viel des „Magnesiumpulverbreies“ mit einem Magnesiastab auf und hält diesen in die Flamme. Das ausgasende Chlorid färbt die Flamme dann längere Zeit. Auch unlösliche Erdalkalisulfate liefern nun Spektren! Da gleichzeitig abbrennende Magnesium stört nicht.


Li
Na
K
Rb
Cs
Ca
Sr
Ba
Ga
In
Tl