Atlas
der
mikrochemischen Nachweise
der
Elemente
Teil 3

Geordnet nach Elementgruppen

Nebengruppenelemente

Ergänzt durch weitere
typische Nachweise

Dr.G.Rosenfeldt
2011

INHALT

1. Mikrochemische Nachweise der Nebengruppenelemente 4

1.1. Scandiumgruppe (Sc, Y, La und Lanthanide) (Th) 4
1.1.1. Lanthan 4
1.1.2. Thorium 6

1.2. Titangruppe (Ti, Zr, Hf) 6
1.2.1. Titan 6
1.2.2. Zirkonium 6
1.2.3. Hafnium 6

1.3. Vanadiumgruppe (V, Nb, Ta) 8
1.3.1. Vanadium 8

1.4. Cromgruppe (Cr, Mo, W) 10
1.4.1. Chrom 10
1.4.2. Molybdän 12
1.4.3. Wolfram 15

1.5. Mangangruppe (Mn, Tc*, Re) 14
1.5.1. Mangan 14

1.6. Eisengruppe (Fe, Co, Ni) 18
1.6.1. Eisen 18
1.6.2. Kobalt 20
1.6.3. Nickel 22

1.7. Leichte Platinelemente (Ru, Rh, Pd) 24
1.7.1. Palladium 24

1.8. Schwere Platinelemente (Os, Ir, Pt) 24
1.8.1. Platin 24

1.9. Kupfergruppe (Cu, Ag, Au) 26
1.9.1. Kupfer 26
1.9.2. Silber 28
1.9.3. Gold 30

1.10. Zinkgruppe (Zn, Cd, Hg) (Tl) 32
1.10.1. Zink 32
1.10.2. Cadmium 34
1.10.3. Quecksilber 38

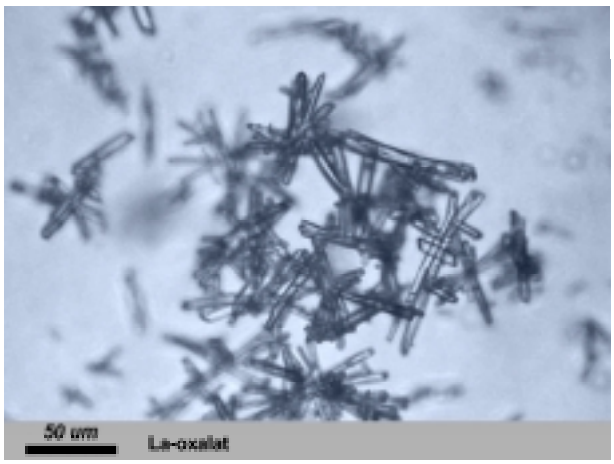
2. Blindproben 38

3. Oxidations- und Reduktionsmittel 39
3.1. Redoxindikatoren 40

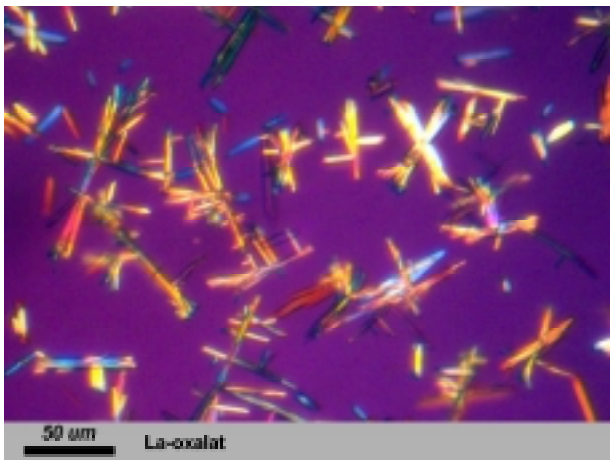
4. Organische Nachweisreagenzien 40
4.1. Organische Fällungsreagenzien 41
4.2. Farbreaktionen durch organische Reagenzien 42

4.2.1. Farbreaktionen für kolorimetrische Bestimmungen 42
4.2.2. Reaktionen, geeignet für qualitative Nachweise 43
4.2.3. Farblackbildner 43

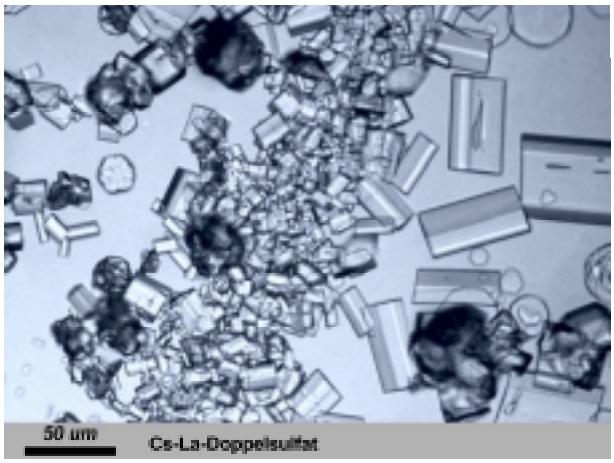
5. Literatur 44



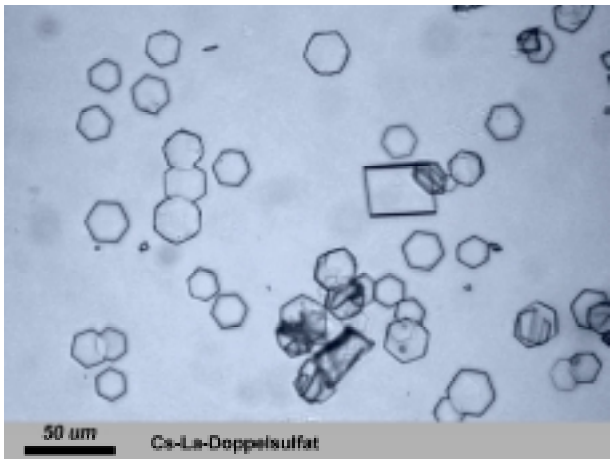
Lanthanoxalat



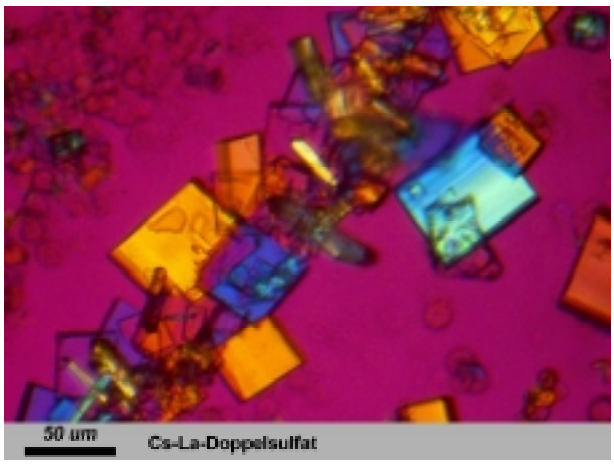
Lanthanoxalat



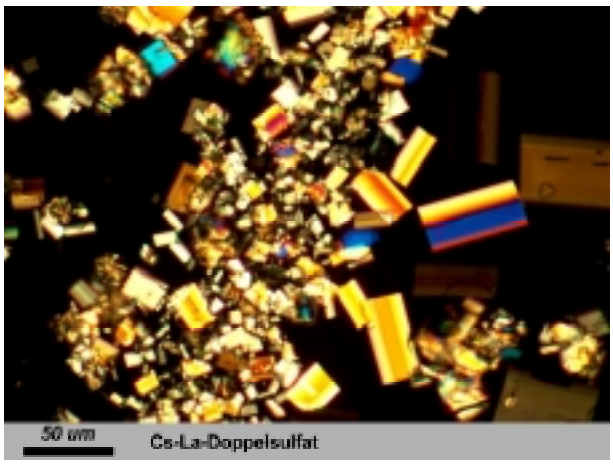
Cs-La-Doppelsulfat



Cs-La-Doppelsulfat



Cs-La-Doppelsulfat



Cs-La-Doppelsulfat

1. Mikrochemische Nachweise der Nebengruppenelemente

1.1. Scandiumgruppe (Sc, Y, **La** und Lanthaniden) (Th)

Die hier aufgeführten Elemente sind analytisch einander sehr ähnlich, auch das stets vierwertige Thorium reagiert ähnlich.

Oxalsäure fällt gut kristallisierende Oxalate. Überschüssiger Oxalsäure löst die Oxalate der Scandiumgruppe, nicht jedoch Thoriumoxalat.

Alkalisulfate bilden in schwefelsaurer Lösung gut kristallisierende Doppelsulfate (Thorium nicht).

Alkalicarbonate bilden kristalline Doppelcarbonate.

Jodate bilden sehr feine Fällungen, löslich in starken Säuren (Thoriumjodat löst sich in starken Säuren nicht!).

Es sind keine spezifischen mikrochemischen Nachweise bekannt.

1.1.1. Lanthan

Fällung als Oxalat

Mit Oxalsäure erhält man eine feinkörnige Fällung, löslich im Überschuß von Oxalsäure.

Fällung als Cs-La-Doppelsulfat

Versetzt man eine schwefelsaure Lanthanlösung mit Caesiumchlorid, so fällt ein Doppelsulfat der vermutlichen Formel $CsLa(SO_4)_2$. Die Form und die starke Doppelbrechung der Kristalle zeigen, daß keine kubische Alaunstruktur vorliegt.

Fällung als Na-La-Doppelcarbonat

Man löst eine Spatelspitze Natriumhydrogencarbonat im Reagenzglas in 2 ml Wasser und setzt die Probelösung zu. Es bildet sich ein schleimiger kryptokristalliner milchiger Niederschlag, der nach Erhitzen bis zum Sieden grobkörniger wird und sich absetzt. Er besteht aus sehr kleinen Kristallkörnern der vermutlichen Formel $NaLa(CO_3)_2$. Verwendet man Kaliumhydrogencarbonat, erfolgt die Umwandlung zum Doppelsalz wesentlich langsamer.

Fällung als Jodat

Eine Jodatlösung bildet mit der Probelösung einen kryptokristallinen Niederschlag, der sich in 5m Salpetersäure löst (Unterschied zu Thorium).

Nur die Oxalatfällung und die Fällung als Doppelsulfat sind mikrochemisch geeignet. Allerdings sind die anderen genannten Fällungen durchaus typisch für die Scandiumgruppe und die Lanthaniden.

1.1.2. Thorium

Thorium bildet ein schwerlösliches Oxalat und ein schwerlösliches Jodat; letzteres ist in Mineralsäuren unlöslich (Unterschied zur Scandiumgruppe!). Mit Carbonaten bildet sich ein schwerlösliches basisches Carbonat. Die Niederschläge sind kryptokristallin bis feinkristallin, sie sind als mikrochemische Nachweise ungeeignet.

1.2. Titangruppe (Ti, Zr, Hf)

Es sind keine brauchbaren mikrochemischen Nachweise bekannt.

1.2.1. Titan

Titan bildet in stark alkalischem Milieu (alkalischer Aufschluß!) lösliche Titanate, die beim Ansäuern in unlösliches TiO_2 übergehen, das sich, frisch gefällt, in verdünnter Salzsäure teilweise oder vollständig löst. Versetzt man diese Lösung auf der Tüpfelplatte mit H_2O_2, tritt Gelbfärbung ein durch Bildung von $[TiO_2]^{2+}$ - Ionen. Bei Zugabe von Fluorid verschwindet die Farbe sofort (unterschied zu Cr, V und Mo).

Der Nachweis ist sehr empfindlich.

Chromate, Vanadate und Molybdate ergeben ähnliche Reaktionen.

Fluorid im Überschuß verhindert die Reaktion durch Komplexierung des Titans.

Eisen stört, man maskiert durch Zugabe von konzentrierter Phosphorsäure.

1.2.2. Zirkonium

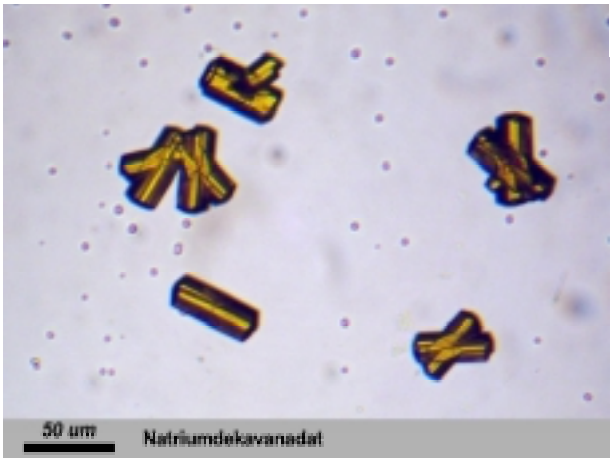
Zirkonium bildet im Gegensatz zu allen anderen Metallen ein Phosphat, das auch in konzentrierter Salzsäure unlöslich ist. Fluorid verhindert die Fällung durch Komplexierung des Zirkoniums.

Mit Alizarin-S entsteht in schwach salzsaurer Lösung ein roter Farblack: Schwach salzsaure Probelösung mit etwas Alizarin-S versetzen (0,1-%ige wässrige Lösung), erhitzen und nach dem Abkühlen mit einen Tropfen 1m HCl versetzen.

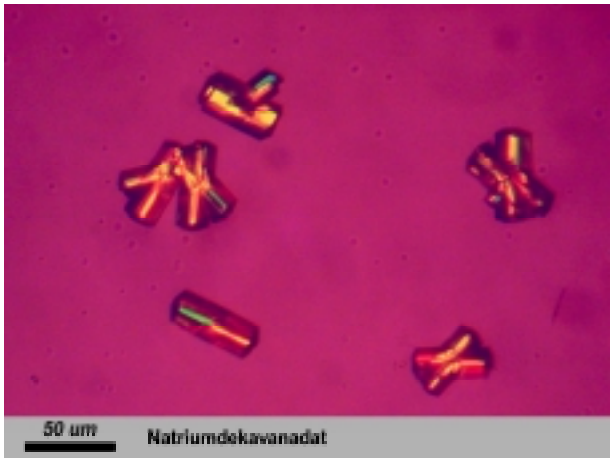
Fluorid, Phosphat, Sulfat, Molybdat und Wolframat verhindern die Bildung des Farblackes.

1.2.3. Hafnium

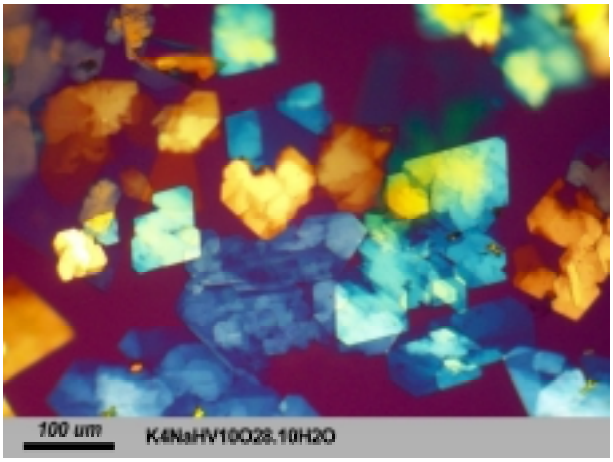
Hafnium verhält sich ähnlich wie Zirkonium.



Natriumdekavanadat

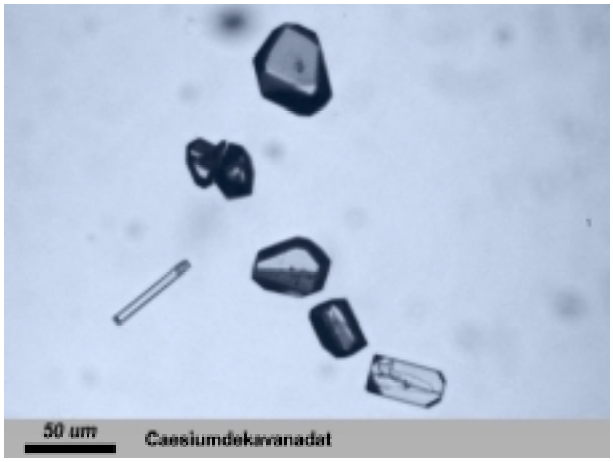


Natriumdekavanadat



Natriumkaliumdekavanadat

Caesiumdekavanadat



Caesiumdekavanadat

1.3. Vanadiumgruppe (V, Nb, Ta)

1.3.1. Vanadium

Vanadium liegt gewöhnlich in der Oxidationsstufe +5 vor. In alkalischer Lösung bildet es farblose VO_4^{3-}-Ionen, beim Ansäuern entstehen gelb bis orange gefärbte Isopolysäuren. In stark saurem Bereich liegt das hellgelb gefärbte Vanadylion VO_2^+ vor.

$[V_2O_7]^{4-}$	Divanadat
$[V_4O_{12}]^{4-}$	Tetravanadat
$[V_{10}O_{28}]^{6-}$	Dekavanadat
$[VO_2]^+$	Vanadylion

Für mikrochemische Nachweise verwendet man eine möglichst konzentrierte neutrale bis ganz schwach saure Lösung, die gelb bis gelborange gefärbt ist.

Nachweis als Na-dekavanadat

Die gelbe neutrale Na-freie Probelösung mit NaCl versetzen und eindunsten lassen. Es bildet sich Na-dekavanadat. Bei Zusatz von KCl bildet sich Na-K-dekavanadat.

Nachweis als Caesiumdekavanadat

Caesium bildet mit einer Dekavanadatlösung bei hoher Konzentration sternförmig kristallisierende Konzentrationsniederschläge, bei geringerer Konzentration typische gelb gefärbte Kristalle.

Nachweis durch Schwermetallfällungen

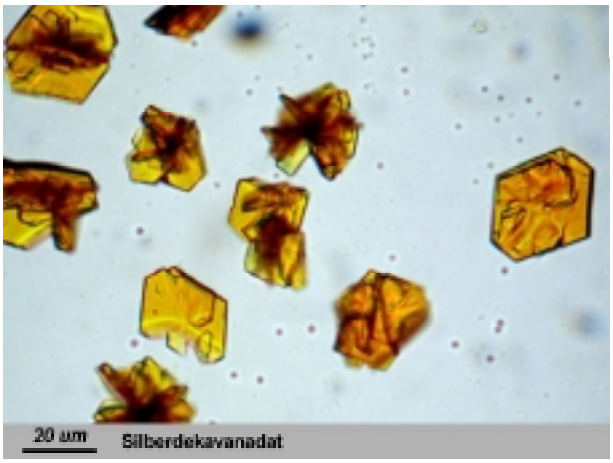
Die ganz schwach saure Probelösung bildet mit Silber und Blei Fällungen, allerdings ist nur die Fällung mit Silber mikrochemisch bedeutsam, da Blei eine zu feinkörnige Fällung liefert. Alkalische Vanadatlösungen bilden auch mit einigen Erdalkalimetallen, mit Eisen und mit Quecksilber-II schwerlösliche Salze.

Silberdekavanadat liegt zunächst sehr feinkörnig vor, dann bilden sich mit der Zeit die typischen gelben Kristallblättchen.

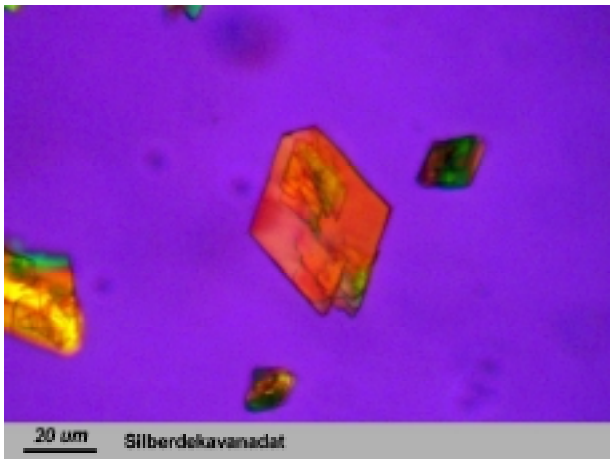
Nachweis als V-III

Vanadium-V wird durch siedende konzentrierte Salzsäure teilweise zu V-III reduziert. Da während des Abrauchens das gleichzeitig entstehende elementare Chlor entweicht, wird das Redoxgleichgewicht ständig in Richtung V-III verschoben. Der Nachweis des entstandenen V-III erfolgt über die Bildung von Fe-II und Nachweis desselben mit Diacetyldioxim, o-Phenanthrolin oder a,a´-Dipyridyl. Der Nachweis ist absolut spezifisch und recht empfindlich. Blindproben sind unerläßlich!

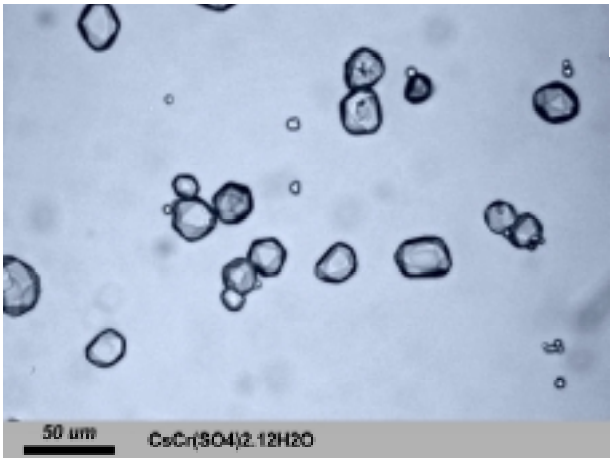
Blindprobe 1:
Eine verdünnte schwach salzsaure $FeCl_3$-Lösung wird mit einer Spatelspitze Wein- oder Zitronensäure versetzt und nach Zugabe der Diacetyldioximlösung mit NH_3 alkalisiert. Es darf keine Rotfärbung auftreten (Probe auf Anwesenheit von Fe-II).



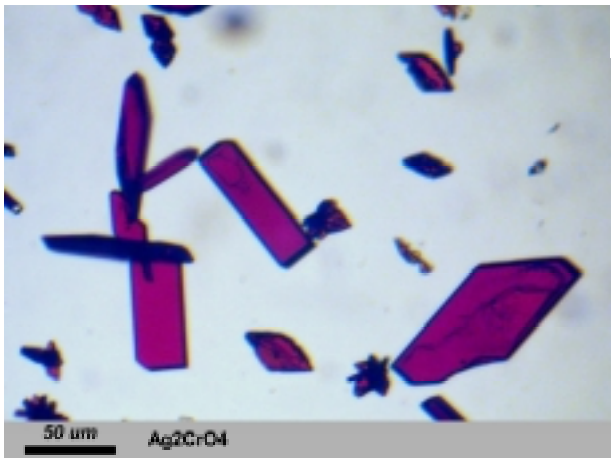
Silberdekavanadat



Silberdekavanadat



Cs-Cr-Alaun



Silberchromat

Silberchromat

Blindprobe 2:
Die schwach salzsaure Probelösung versetzt man mit einer Spatelspitze Wein- oder Zitronensäure, danach gibt man die verdünnte $FeCl_3$-Lösung hinzu, versetzt mit einer Diacetyldioximlösung und alkalisiert mit NH_3. Es darf keine Rotfärbung auftreten (Prüfung auf Anwesenheit von Reduktionsmitteln).

Nachweis:
Die Probelösung wird zunächst mit wenigen Millilitern konzentrierter Salzsäure bis fast zur Trockne abgeraucht. Man verdünnt und verfährt dann wie unter „Blindprobe 2“ beschrieben. Eine deutliche Rotfärbung zeigt spezifisch Vanadium an (Bildung des roten Fe-II-Komplexes).

1.4. Cromgruppe (Cr, Mo, W)

1.4.1. Chrom

Chrom kommt in den stabilen Wertigkeiten Cr-III und Cr-VI (Chromat) vor. Für den mikrochemischen Nachweis sind lösliche Chromate vorzuziehen (s.u.); Cr-III weist man als Caesiumalaun nach, allerdings bilden auch Al, Ga und In Alaune derselben Kristallform (Teil 1, S.18). Zahlreiche Elemente bilden schwerlösliche Chromate (Teil 1, S.24); analytisch wichtig ist das Silberchromat.

Nachweis als Cäsiumalaun

Liegt Cr-III vor, versetzt man die schwefelsaure Probelösung mit etwas CsCl. Es bildet sich Cäsiumchromalaun: $CsCr(SO_4)_2.12H_2O$.

Nachweis als Silberchromat

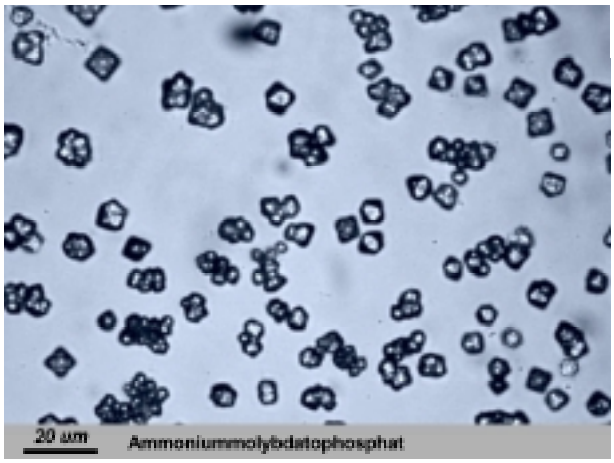
Bei Aufschluß mit der Oxidationsschmelze liegt Chrom als Chromat vor, andernfalls empfiehlt sich die Oxidation von Cr-III zu Chromat mit H_2O_2 / NaOH (s.u.).

Man versetzt die Probelösung mit 5m HNO_3, bedeckt mit einem Deckglas und saugt eine Lösung von $AgNO_3$ in 5m HNO_3 unter das Deckglas. Unter diesen Bedingungen bilden sich recht große tafelförmige Silberchromatkristalle. Fällt der Nachweis negativ aus, führt man ihn mit 1m HNO_3 durch und läßt 1m NH_3 von der Seite unter das Deckglas wandern. Bei Fällung aus neutralem Milieu ist der Nachweis zwar empfindlicher, es entsteht jedoch eine sehr feinkristalline Fällung.

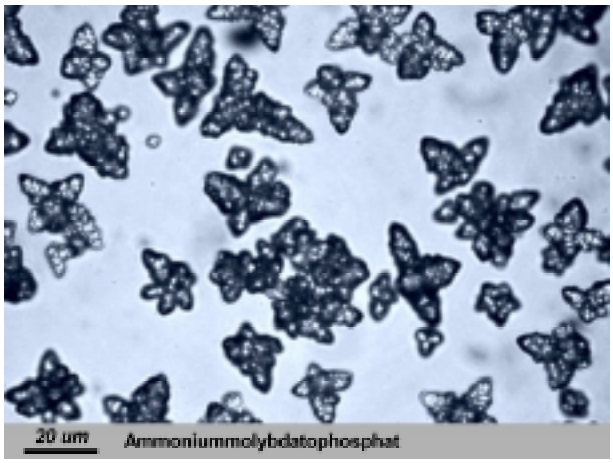
Nachweis als Chromperoxid

Kleines Becherglas mit einigen ml 5m NaOH füllen, dann H_2O_2 zusetzen. Unter Schwenken die Probelösung zusetzen. Cr-III geht in gelbes Chromat über.

Säuert man nun mit verdünnter Schwefelsäure an, bildet sich zunächst braunes lösliches Peroxochromat, dann kurzzeitig blaues Chromperoxid, das mit Amylalkohol ausgeschüttelt und auf diese Weise stabilisiert werden kann. Das Auftreten dieser blauen Verbindung ist äußerst spezifisch (Unterschied zu Vanadium, Molybdän und Titan). Schwermetalle stören nicht, da sie entweder als Hydroxide ausfallen oder als Hydroxokomplexe in Lösung bleiben.

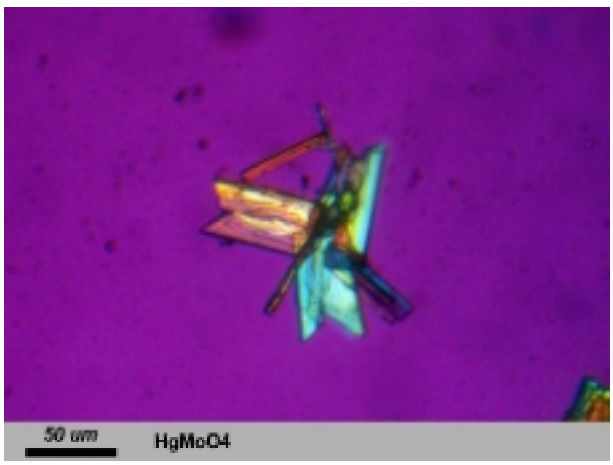


Ammoniummolybdatophosphat

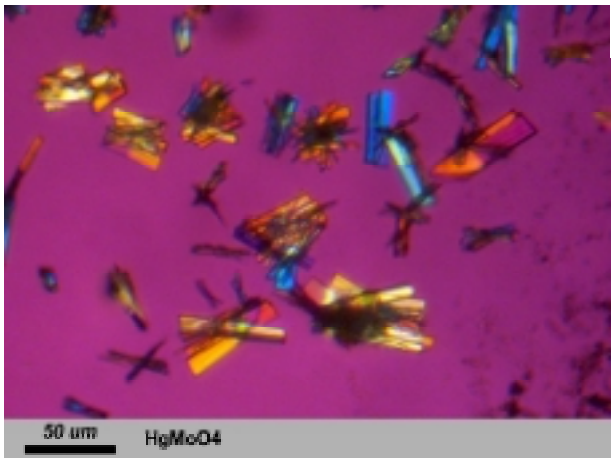


Ammoniummolybdatophosphat

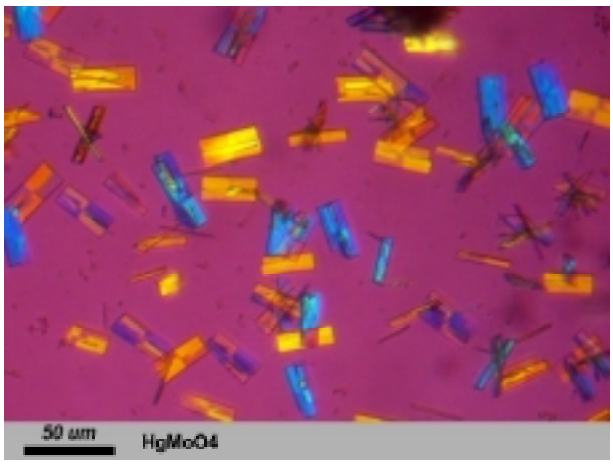
Quecksilbermolybdat



Quecksilbermolybdat



Quecksilbermolybdat



Quecksilbermolybdat

1.4.2. Molybdän

Bei alkalischem Aufschluß liegt Molybdän als lösliches Alkalimolybdat vor (Me_2MoO_4); beim Ansäuern entstehen verschiedene Isopolysäuren, schließlich fällt MoO_3 aus, das sich in konzentrierteren Mineralsäuren unter Bildung von $[MoO2]^{2+}$ löst. Molybdän verhält sich somit ähnlich wie Vanadium. Versetzt man eine Molybdatlösung mit einem Alkaliphosphat und säuert danach stark an, am besten mit HNO_3, bildet sich spätestens beim Erhitzen die gelbe Molybdatophosphorsäure (Arsenat und lösliches Silikat liefern entsprechende gelbe Heteropolysäuren des Molybdäns).

Molybdänblauprobe

Probe mit wenig konzentrierter Schwefelsäure in einer Porzellanschale abrauchen. Vorher wenige (!) Papierfasern zusetzen. Es bildet sich Molybdänblau. Der Nachweis ist absolut spezifisch. Gewöhnlich genügt schon der allgegenwärtige Staub zur Reduktion. Sehr empfindlich und äußerst spezifisch!

Nachweis als Ammonium- oder Kalium-molybdatophosphat

Alkalische oder neutrale Probelösung mit einem Alkaliphosphat und Ammoniumchlorid versetzen, dann 5m HNO3 zugeben und kurz erhitzen. Kleine Gelbe Würfel und Rosetten von Ammoniummolybdatophosphat.

Nachweis als Quecksilbermolybdat

Das Molybdatanion $[MoO_4]^{2-}$ bildet mit zahlreichen Schwermetallen Niederschläge, die allerdings kaum typische Kristallformen ausbilden. Bedeutsam ist lediglich das Quecksilbermolybdat.

Neutrale Probelösung mit einer $HgCl_2$-Lösung zusammenbringen (Methode B). Typisch geformte rechteckige Tafeln, die sich erst allmählich bilden. Blei liefert eine weiße kryptokristalline Fällung.

Thiocyanatprobe

Einen Tropfen der Probelösung auf ein Filtrierpapier geben, dann trocknen (Fön), danach einen Tropfen KSCN-Lösung auftragen und abermals trocknen. Schließlich einen Tropfen einer salzsauren $SnCl_2$-Lösung auftropfen. Rotfärbung zeigt Molybdän an (Bildung von $[Mo(SCN)_6]^{3-}$)

Färbt sich der Fleck auch ohne $SnCl_2$ rot, ist Eisen zugegen. Dies stört nicht, da die durch Eisen bewirkte Rotfärbung bei Zugabe von $SnCl_2$ verschwindet (Reduktion von Fe-III zu Fe-II).

Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Wolfram wird dieses als WO_3 ausgefällt und im Papier fixiert, es bildet sich ein blauer Fleck von Wolframblau, der zunächst von dem roten Thiocyanatokomplex überdeckt wird. Gibt man nun einige weitere Tropfen der salzsauren Zinnchloridlösung zu, so wird der Thiocyanatokomplex ausgewaschen: Es bildet sich ein roter Ring, in dessen Mitte sich ein blauer Fleck befindet. Sehr guter und verläßlicher Nachweis.

1.4.3. Wolfram

Bei alkalischem Aufschluß liegt Wolfram als lösliches Natriumwolframat vor (Na_2WO_4). Dieses bildet mit zahlreichen Schwermetallen Niederschläge, die jedoch mikrochemisch nicht bedeutsam sind. Beim Ansäuern bilden sich verschiedene Isopolysäuren, schließlich fällt gelbes WO_3, das sich in konzentrierten Mineralsäuren kaum löst. In Gegenwart von Phosphat, Arsenat und löslichem Silikat entstehen beim Ansäuern die entsprechenden Heteropolysäuren, allerdings bei „freihändigem Arbeiten“ nicht so sicher wie beim Moybdän.

Ein mikrochemischer Nachweis ist nicht bekannt.

Nachweis als Wolframblau

Stark alkalische Probe mit $SnCl_2$ versetzen. Wolframoxid und Wolframverbindungen gehen als Wolframate in Lösung, $SnCl_2$ bildet lösliches Stannit. Danach mit verdünnter Salzsäure ansäuern. Es fällt WO_3 aus, das durch Sn-II zu unlöslichem Wolframblau reduziert wird. Sehr spezifischer Nachweis. Molybdate stören nicht, sie bilden zunächst unlösliches $Mo(OH)_3$, das dann mit braungelber Farbe in Lösung geht und die Farbe des Wolframblaues überdeckt. Man zentrifugiert ab und wäscht den blauen Niederschlag einmal mit Wasser.

Der Nachweis kann auch auf einem Filtrierpapier durchgeführt werden (s.u. Molybdän!).

Nachweis mit Hydrochinon

Ursubstanz mit etwas $KHSO_4$ und wenigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure mischen, dann einige Zeit erhitzen. Nach dem Abkühlen auf die flüssige Probe festes Hydrochinon aufstreuen. Bei Anwesenheit von Wolfram entsteht eine tiefrote Färbung. Titan zeigt dieselbe Reaktion. Sehr empfindlich und bei Abwesenheit von Titan spezifisch.

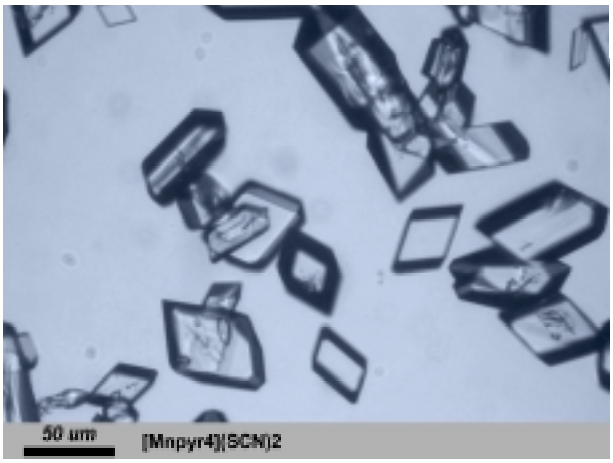
1.5. Mangangruppe (Mn, Tc*, Re)

1.5.1. Mangan

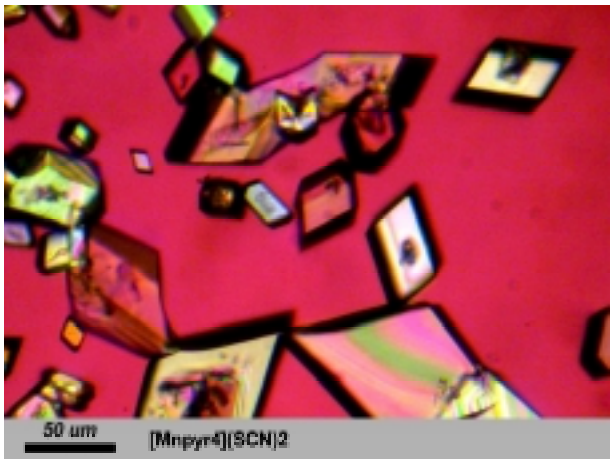
Mangan kommt in den Oxidationsstufen +1 bis +7 vor; stabil sind die Oxidationsstufen +2 und +7. Bei Aufschluß durch Oxidationsschmelze erhält man eine grüne Schmelze, die Alkalimanganat enthält (Oxidationsstufe +6). Beim Ansäuern mit Schwefelsäure entsteht durch Luftoxidation tief rotes Alkalipermanganat (Oxidationsstufe +7).

Vorprobe auf Mangan

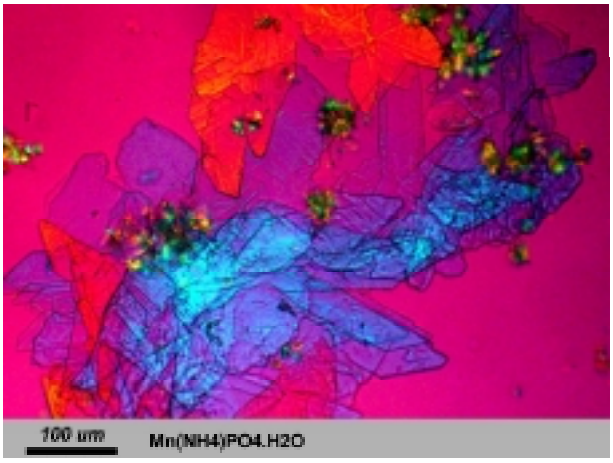
Man versetzt zunächst einen Tropfen der schwach sauren Probelösung auf der Tüpfelplatte mit einem Tropfen einer Lösung von $K_4[Fe(CN)_6]$ (gelbes Blutlaugensalz). Tritt Blaufärbung ein, ist Eisen zugegen. In diesem Fall wird die Vorprobe auf Mangan in Ggw. von KF durchgeführt. Ein Überschuß an KF ist zu vermeiden.



Manganpyridinothiocyanat



Manganpyridinothiocyanat



Manganammoniumphosphat

Die ggf. mit KF versetzte Probelösung wird auf ein Filtrierpapier getropft und getrocknet (Fön). Dann tropft man eine alkalische Hypochloritlösung auf. Eine Braunfärbung durch MnO_2 zeigt Mangan an. Diese Reaktion kann auch auf der Tüpfelplatte durchgeführt werden, allerdings ist sie auf Filtrierpapier wesentlich empfindlicher, da die Papierfasern katalytisch wirken.

Nachweis mit Peroxodisulfat

Einige Tropfen der sauren, chloridfreien (!) Probelösung in ein Reagenzglas geben, ferner einige Tropfen Silbernitratlösung (Katalysator); 3 ml Wasser und eine Spatelspitze Kaliumperoxodisulfat zusetzen, dann zum Sieden erhitzen. Es bildet sich intensiv purpurfarbenes Permanganat. Sehr empfindlicher und absolut spezifischer Mangannachweis.

Nachweis mit Natriumhypobromit

Einige Tropfen der Probelösung oder der festen Ursubstanz in ein Reagenzglas geben, dann 1 ml Kupfersulfatlösung und 2 ml einer frisch bereiteten alkalischen Hypobromitlösung zusetzen (etwas elementares Brom in konzentrierter Natronlauge lösen). Es bildet sich ein schwarzer Niederschlag von CuO, der katalytisch wirkt. Danach bis gerade zum Sieden erhitzen. Ein dunkelroter Schaum zeigt Mangan an (Permanganat). Sehr empfindlicher und absolut spezifischer Mangannachweis.

Längeres Erhitzen ist zu vermeiden, da dann das Permanganat wieder verschwindet (Bildung von MnO_2 und Bromat).

Sehr zu empfehlen ist das sofortige Zentrifugieren des noch heißen Reaktionsgemisches. Selbst Spuren von Mangan sind so nachweisbar (rosa gefärbter Überstand).

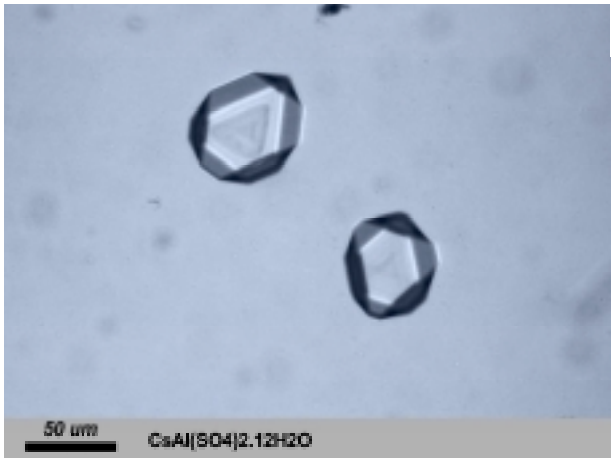
Nicht zu empfehlen ist die Filtration, da Permanganat in alkalischer Lösung von Papier reduziert wird. Ist reichlich Permanganat vorhanden, ist das Filtrat blaugrün gefärbt (Reduktion von Permanganat zu Manganat in alkalischer Lösung).

Nachweis als Manganpyridinothiocyanat

Etwas Pyridin in Wasser lösen, einen Tropfen dieser Lösung auf den Objektträger bringen und einige Kristalle Kaliumrhodanid lösen. Mit einem Deckglas bedecken und die schwach saure Probelösung unter das Deckglas wandern lassen. Es bildet sich zunächst eine sehr feinkörnige Fällung, dann bilden sich sehr schöne Kristalle, allerdings ist die Reaktion nicht spezifisch: Co, Ni, Cu, Zn und Cd reagieren ebenfalls (Teil1, S.34). Eisen muß mit KF maskiert werden.

Nachweis als Mn-NH_4-phosphat

Die Fällung wird in einem kleinen Becherglas durchgeführt: Salzsaure Probelösung mit einer Spatelspitze NH_4Cl und einer Lösung von $(NH_4)_2HPO_4$ versetzen, erhitzen, dann tropfenweise eine NH_3-Lösung zusetzen. Im Trockenschrank bei 80 C wird die Fällung allmählich kristallin (Einlagerung von Kristallwasser). Kobalt, Zink und Cadmium verhalten sich ähnlich; Magnesium liefert sofort Kristalle.



Cs-Al-Alaun

Cs-Fe-III-Alaun

Cs-Fe-III-Alaun

1.6. Eisengruppe (Fe, Co, Ni)

1.6.1. Eisen

Eisen kommt in Mineralien als Fe-II und Fe-III vor. Nach dem sauren Aufschluß liegt es stets ganz überwiegend als Fe-III vor, da Fe-II schon durch Luftsauerstoff allmählich zu Fe-III aufoxidiert wird. Der Nachweis von Fe-III als Preußisch Blau ist so empfindlich und spezifisch, daß alle anderen Eisennachweise überflüssig sind.

Bei vielen Nachweisen stören Eisenionen. Man oxidiert die Probe (sicherheitshalber) mit HNO_3, dann setzt man etwas KF-Lösung zu. Fe-III bildet selbst in stark saurer Lösung den äußerst stabilen Fluorokomplex $[FeF_6]^{3-}$; ein Überschuß an KF ist zu vermeiden. Ferner läßt sich Fe-III durch konzentrierte Phosphorsäure maskieren.

Gelegentlich geht es bei Nachweisen in neutralem Milieu nur darum, das Ausfallen von braunem Fe-III-hydroxid zu unterbinden. In diesem Falle genügt es, der sauren Probelösung etwas Wein- oder Zitronensäure zuzusetzen; danach neutralisiert man.

Nachweis als „Preußisch Blau“

Schwach saure Probelösung auf der Tüpfelplatte mit einer Lösung von gelbem Blutlaugensalz versetzen. Blaufärbung zeigt Eisen an. Sehr empfindlich und absolut spezifisch. Fe-II liefert einen weißlichen Niederschlag, der sich durch Luftoxidation allmählich blau färbt.

Fällt der Eisennachweis negativ aus, erhitzt man einen kleinen Teil der Probelösung mit einigen Tropfen konzentrierter Salpetersäure, verdünnt und wiederholt den Nachweis. Auf diese Weise ist man sicher, daß Reduktionsmittel zerstört worden sind, denn ein Überschuß starker Reduktionsmittel führt Fe-III quantitativ in Fe-II über.

Nachweis als Rhodanid

Schwach saure Probelösung auf der Tüpfelplatte mit einer Lösung von KSCN versetzen. Eine intensive Rotfärbung zeigt Fe-III an. Sehr empfindlich und absolut spezifisch. (Nur das instabile Mo^{3+}-Ion reagiert ebenso).

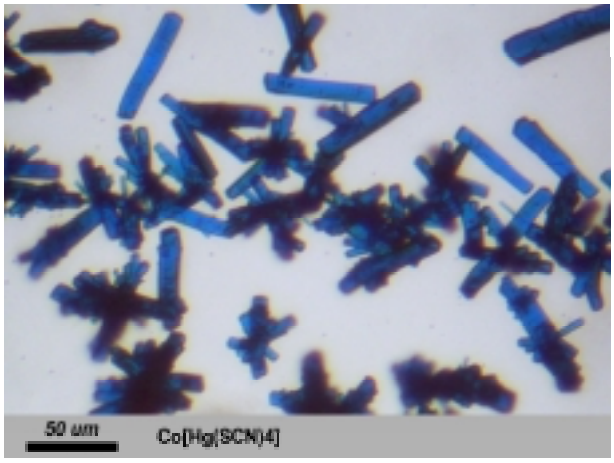
Bei Zugabe von KF verschwindet die Farbe, da der rote Thiocyanatokomplex in den sehr stabilen farblosen Fluorokomplex übergeht.

Reaktion mit o-Phenanthrolin, a,a´-Dipyridyl oder Diacetyldioxim

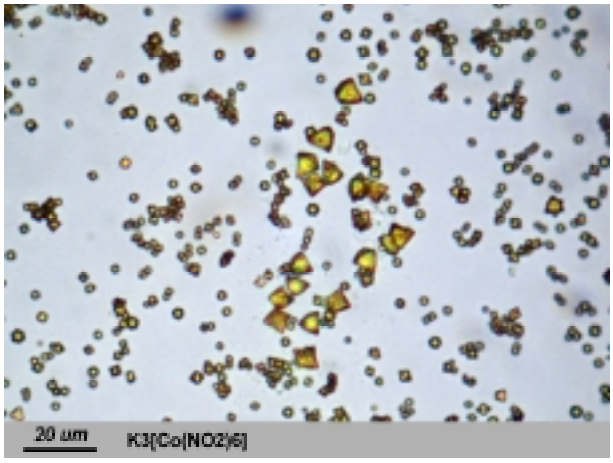
Diese Komplexbildner reagieren mit Fe-II in saurer Lösung zu dunkelroten Komplexen. Man kann auf diese Weise starke Reduktionsmittel nachweisen: Man versetzt eine stark verdünnte saure Lösung von Fe-III mit der Probelösung und setzt dann eine Lösung des Komplexbildners zu. Eine Rotfärbung zeigt Fe-II an, das durch ein anwesendes Reduktionsmittel entstanden ist.

Mikrochemischer Nachweis als Caesiumeisenalaun

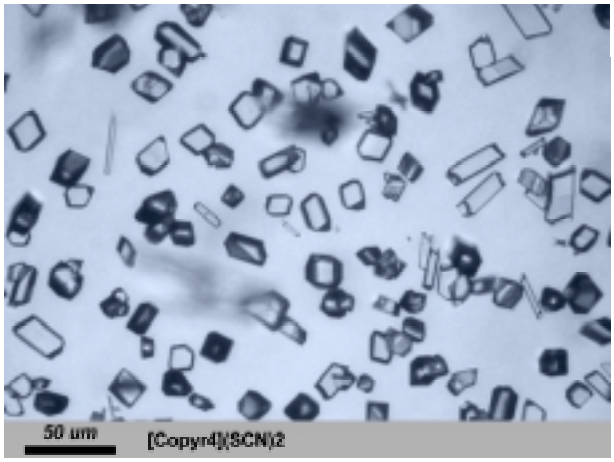
In schwefelsaurer Lösung bildet Fe-III mit Caesiumionen den entsprechenden Alaun, dessen Kristalle sich deutlich von denen anderer Alaune unterscheiden.



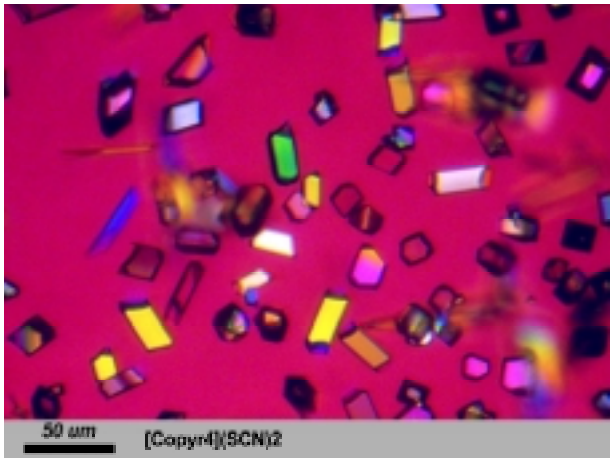
Kobalttetrathiocyanatomercurat



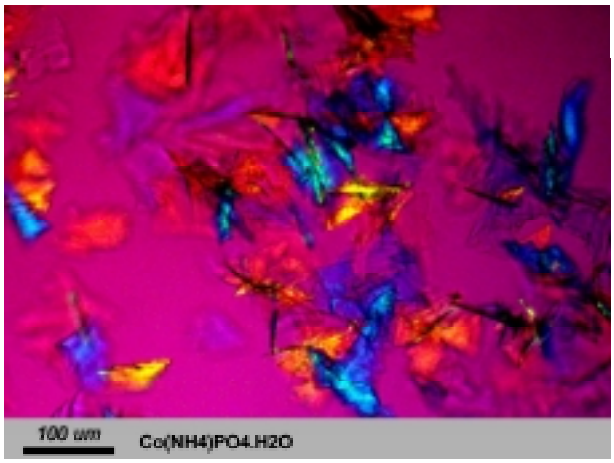
Kaliumhexanitrocobaltat-III



Kobaltpyridinothiocyanat



Kobaltpyridinothiocyanat



Kobaltammoniumphosphat

1.6.2. Kobalt

Kobalt liegt gewöhnlich als Co-II vor. In Komplexen ist Co-III wesentlich stabiler als Co-II. Co-II liegt in wässriger Lösung als rosafarbener Hexaquokomplex vor. Gibt man einen Tropfen der Lösung auf ein Filtrierpapier und trocknet scharf in der Hitze, entsteht ein blauer Fleck (wasserfreies Co-II). Bei Anhauchen verblaßt dieser Fleck wieder („Zaubertinteneffekt“).

Nachweis als Co-II-thiocyanat

Man versetzt die schwach saure oder neutrale Probelösung mit festem KSCN und etwas festem KF (Maskierung von Eisen). Blaufärbung zeigt Co-II an. Das Thiocyanat läßt sich mit Amylalkohol-Ether ausschütteln.

Nachweis als Co-tetrathiocyanatomercurat

Schwach saure Probelösung mit einer Lösung von Kaliumtetrathiocyanatomercurat zusammenbringen. Es bilden sich charakteristische blaue Säulen. Eisen muß vorher mit KF maskiert werden (Überschuß an KF vermeiden!).

Nachweis als K-hexanitrocobaltat

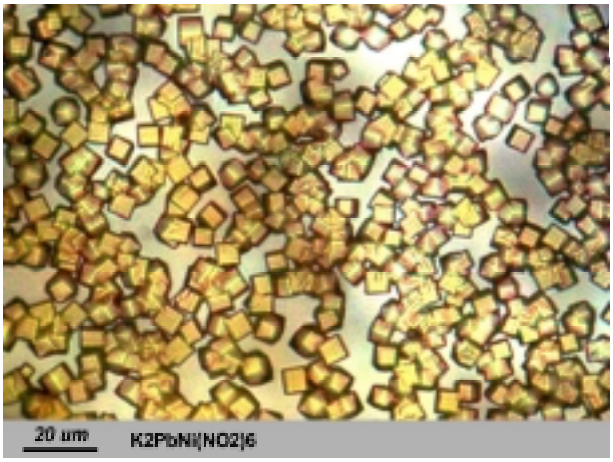
Schwach saure Probelösung mit KCl und $NaNO_2$ versetzen. Das überschüssige Nitrit oxidiert Co-II zu Co-III. Es bilden sich die typischen sehr kleinen gelben Kristalle von $K_3[Co(NO_2)_6]$ oder $K_2Na[Co(NO_2)_6]$.

Nachweis als Pyridinothiocyanat

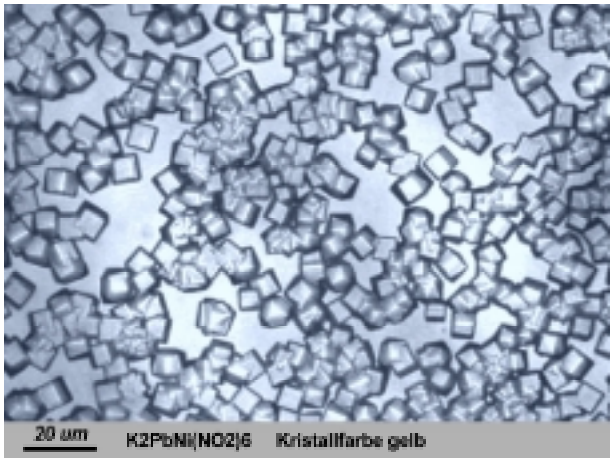
S. unter „Mangan“.

Nachweis als Co-NH_4-phosphat

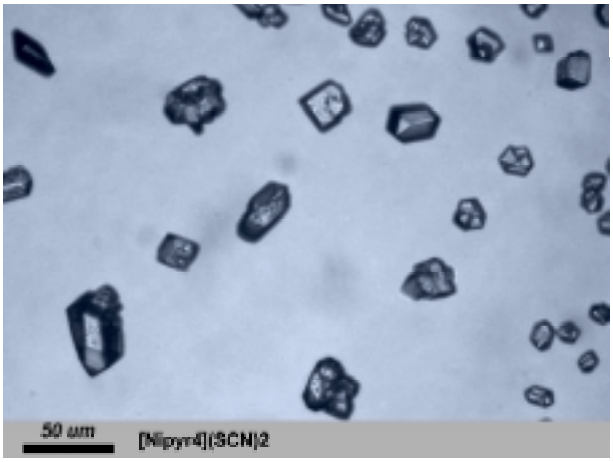
S. unter „Mangan“.



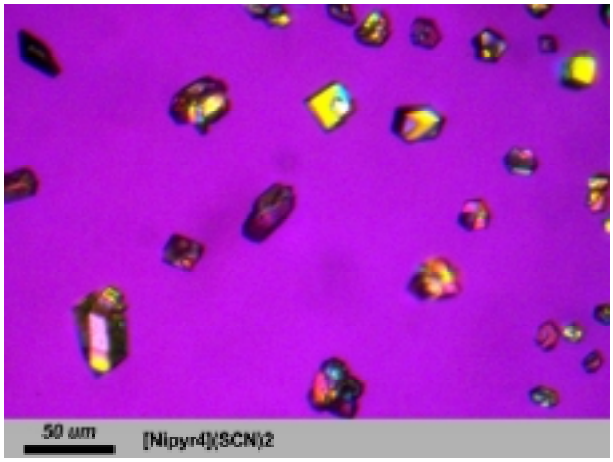
Kalium-Blei-Nickel-Tripelnitrit



Kalium-Blei-Nickel-Tripelnitrit



Nickelpyridinothiocyanat



Nickelpyridinothiocyanat

1.6.3. Nickel

Nickel liegt nach dem Aufschluß als Ni-II vor; mit NH_3 bildet es einen hellblauen Tetramminkomplex. Bei den Nachweisen stört Eisen. Man trennt es durch Oxidation mit H_2O_2 und nachfolgender Fällung mit NH_3 ab.

Nachweis mit Diacetyldioxim

Schwach saure Probelösung auf der Tüpfelplatte mit einem Tropfen einer alkoholischen Diacetyldioximlösung versetzen, dann etwas Ammoniaklösung zugeben. Es bildet sich ein purpurfarbener feinkristalliner Niederschlag des Nickelkomplexes. Sehr empfindlich und absolut spezifisch. Eisen stört zwar nicht (Bildung eines löslichen Komplexes), verbraucht aber Reagenzlösung, da der Eisenkomplex stabiler ist.

Der Nachweis kann bei sehr geringen Nickelmengen auch als mikrochemischer Nachweis durchgeführt werden.

Nachweis mit Peroxodisulfat

Einige Tropfen der schwach sauren Probelösung auf eine Tüpfelplatte bringen und mit NaOH-Lösung versetzen. Es fällt grünliches $Ni(OH)_2$ aus. Streut man auf diesen Niederschlag etwas festes Peroxodisulfat, färbt sich der Niederschlag schwarz (Bildung von Ni_2O_3). Der Nachweis ist sehr spezifisch.

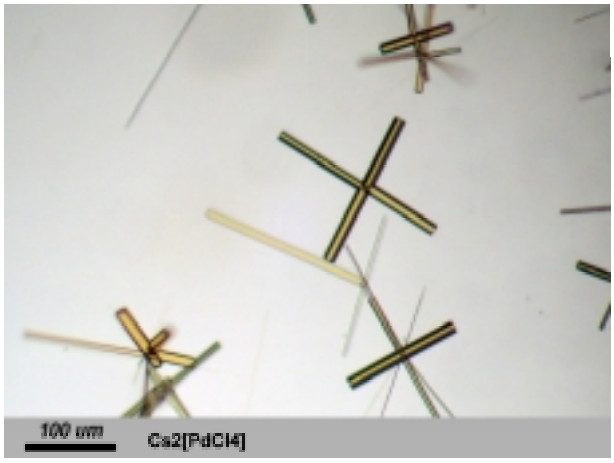
Mangan stört (sofortige Bildung von braunem Mangandioxid); Eisen muß durch KF maskiert werden.

Nachweis mit KCN / Hypobromit

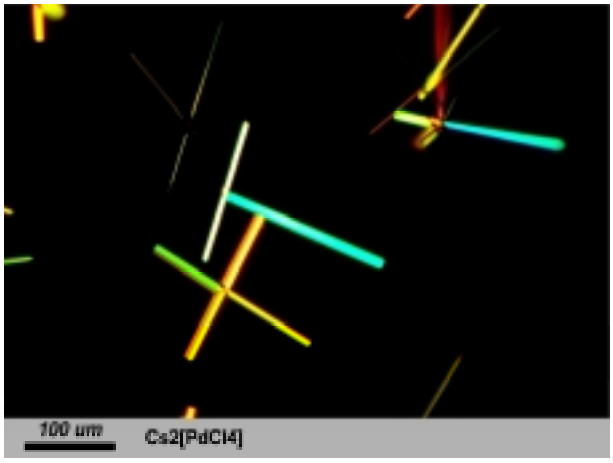
Nickelsalze werden in neutraler Lösung von KCN gefällt, im Überschuß komplex gelöst. Versetzt man die Lösung von $[Ni(CN)4]^{2-}$ auf der Tüpfelplatte mit einer frisch bereiteten alkalischen Lösung von Na-hypobromit, fällt schwarzes Ni_2O_3 aus. Ein Überschuß von KCN ist zu vermeiden (Bildung von BrCN). Kobalt stört nicht (Bildung des braunen löslichen Co-II-Komplexes, der zu dem gelben löslichen Co-III Komplex aufoxidiert wird.

Nachweis als K-Pb-Ni-tripelnitrit

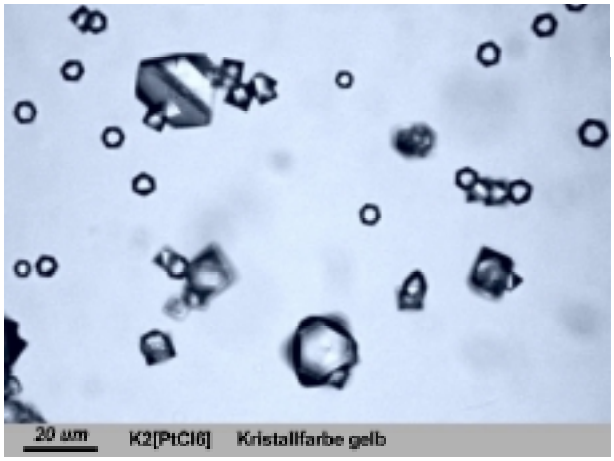
Siehe Teil 1, S.30



Caesiumtetrachloropalladat-II



Caesiumtetrachloropalladat-II



Kaliumhexachloroplatinat-IV

1.7. Leichte Platinelemente (Ru, Rh, **Pd)**

Sowohl die leichten wie auch die schweren Platinelemente kommen nur gediegen vor. Man löst die Probe in Königswasser, raucht mehrfach mit HCl ab und fällt sie dann mit Hydraziniumsulfat oder –chlorid aus 1m HCl elementar, zusammen mit Gold (Platin fällt nur in Ggw. von Gold oder anderen Platinelementen). Elementares Selen und Tellur kann nun mit konzentrierter Schwefelsäure abgetrennt werden. Danach löst man abermals in Königswasser und raucht mit HCl ab. Palladium liegt dann als Pd-II vor, Platin als Pt-IV. Silber fällt unter diesen Bedingungen als unlösliches Chlorid (löslich in konzentrierter Salzsäure!).

1.7.1. Palladium

Palladium muß als Pd-II vorliegen. Daher die Probe mehrfach mit konz. HCl abrauchen (Chlorid reduziert Pd-IV zu Pd-II).

Nachweis mit Diacetyldioxim

Essigsaure Probelösung auf der Tüpfelplatte mit einer alkoholischen Diacetyldioximlösung versetzen. Schon in schwach saurem Milieu fällt der gelbe Palladiumkomplex. Ist die Probe negativ, setzt man etwas Ammoniaklösung zu – spätestens jetzt bildet sich der Komplex. Der Nachweis ist sehr spezifisch. Nickel reagiert nur in neutralem oder ammoniakalischem Milieu, Pt-IV reagiert nicht, Pt-II nur in der Hitze.

Nachweis als Caesiumtetrachloropalladat-II

Die stark salzsaure Probelösung mit etwas CsCl versetzen. Es bilden sich typische gelbbraune Nadeln und Sterne von $Cs_2[PdCl_4]$. Nicht sehr empfindlich, aber sehr typisch.

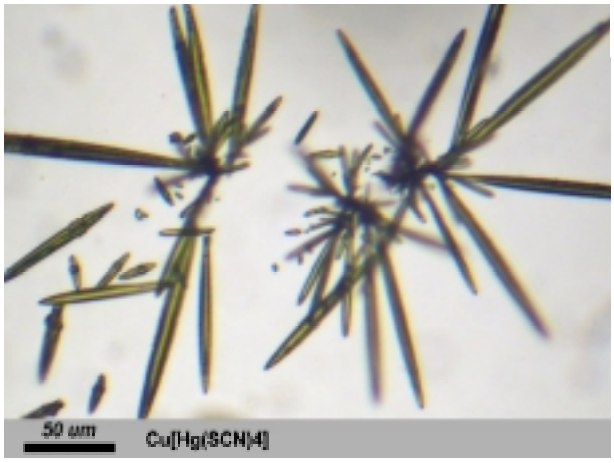
1.8. Schwere Platinelemente (Os, Ir, **Pt)**

1.8.1. Platin

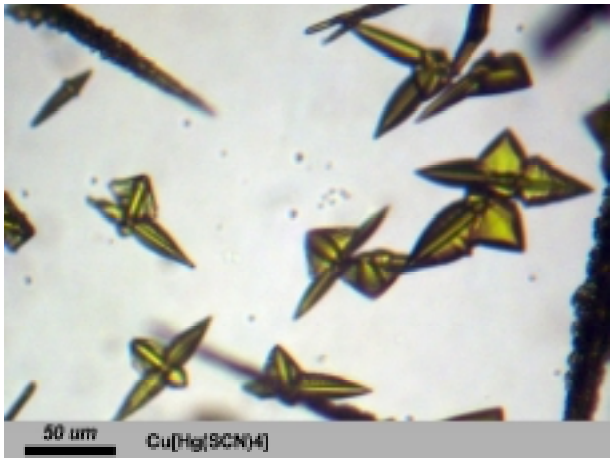
Nachweis als Hexachloroplatinat

Platin muß als Pt-IV vorliegen (Aufschluß mit Königswasser).

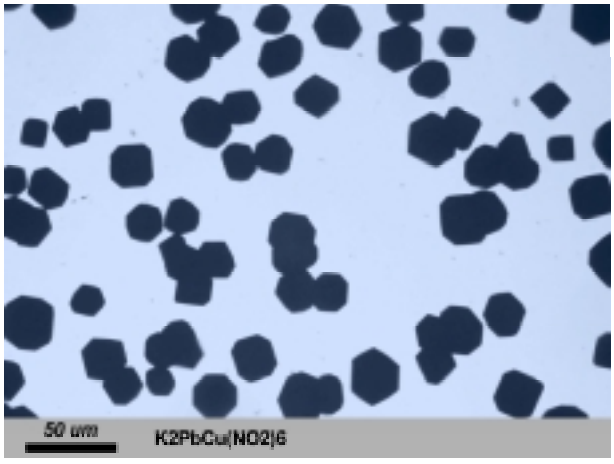
Die möglichst konzentrierte saure Lösung wird mit KCl versetzt. Es bildet sich schwerlösliches $K_2[PtCl_6]$. Spezifisch, aber nicht sehr empfindlich.



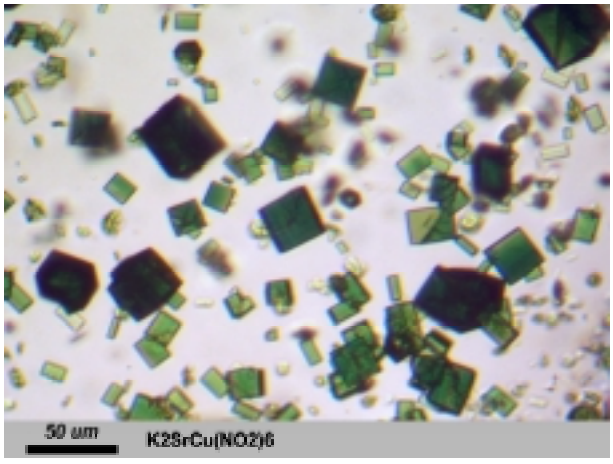
Kupfertetrathiocyanatomercurat



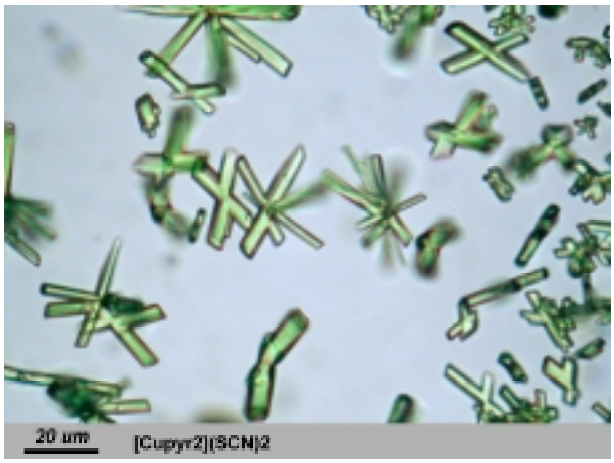
Kupfertetrathiocyanatomercurat



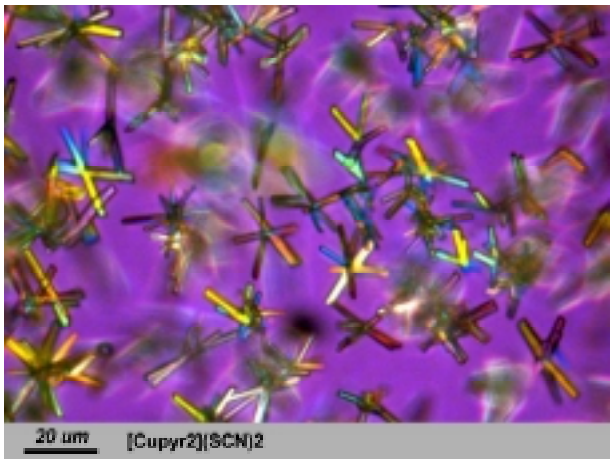
Kalium-Blei-Kupfer-Tripelnitrit



Kalium-Strontium-Kupfer-Tripelnitrit



Kupferpyridinothiocyanat



Kupferpyridinothiocyanat

1.9. Kupfergruppe (Cu, Ag, Au)

1.9.1. Kupfer

Nicht zu verdünnte Kupfersalzlösungen sind durch den Cu-II-Aquokomplex hellblau gefärbt. Bei Zugabe von NH_3 im Überschuß entsteht der tiefblau gefärbte Tetramminkomplex $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$. Versetzt man diese Lösung mit wenig KCN tritt Entfärbung ein (reduktive Bildung von $[Cu(CN)_4]^{3-}$ bei gleichzeitiger Oxidation von CN^- zu $(CN)_2$).

Eine Verwechslung mit Nickel ist nicht zu befürchten: Lösungen von Nickelsalzen sind hellgrün gefärbt. Bei Zugabe von NH_3 im Überschuß bildet sich zwar auch ein blau gefärbter Tetramminkomplex, der jedoch bei Zugabe von KCN in den gelben Tetracyanonickelkomplex $[Ni(CN)_4]^{2-}$ übergeht.

Versetzt man eine neutrale Cu-II-Lösung mit Wein- oder Zitronensäure und macht mit NaOH stark alkalisch, entstehen tiefblaue lösliche Komplexe. Setzt man dann Glucose zu und erhitzt zum Sieden, fällt rotes Cu_2O aus (FEHLING-Probe).

Versetzt man eine schwach saure Cu-II-Lösung mit KJ, fällt weißes CuJ aus bei gleichzeitiger Freisetzung von elementarem Jod, das die Lösung braun färbt. Zugabe von Na_2SO_3 entfärbt die Lösung, so daß die weiße Färbung des Niederschlages sichtbar wird.

Gewöhnlich genügen die obigen Reaktionen zur Identifizierung von Cu-II. Bei sehr geringen Konzentrationen greift man auf mikrochemische Nachweise zurück (s.u.).

<u>Nachweis als Cu-tetrathiocyanotomercurat</u>

Neutrale Probelösung mit $K_2[Hg(SCN)_4]$-Lösung versetzen. Es bilden sich die entsprechenden gelben Kristalle. Der Nachweis ist sehr spezifisch. Eisen muß durch KF maskiert werden (Überschuß vermeiden!).

<u>Nachweis als K-Pb-Cu-tripelnitrit</u>

Siehe Teil 1, S.30

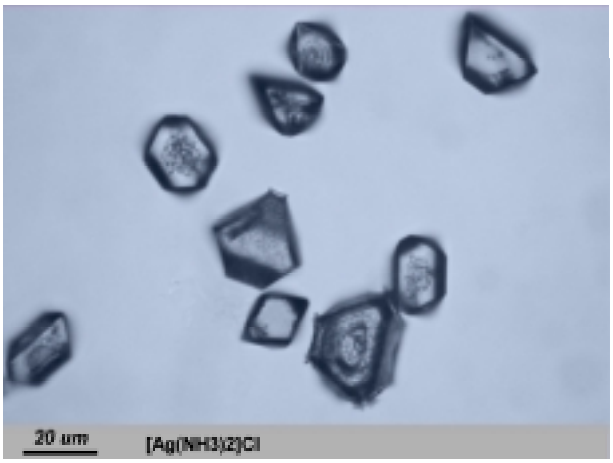
<u>Nachweis als Kupferpyridinothiocyanat</u>

Siehe Teil 1, S.34

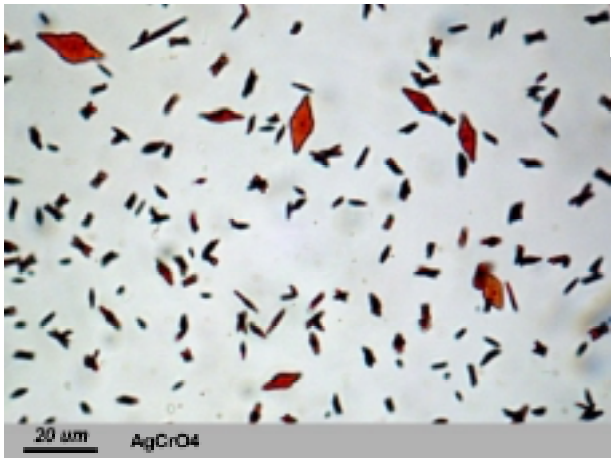
<u>Nachweis als Reineckat</u>

In HCl-saurer Lösung bildet Reineckesalz mit Cu-I einen sehr feinkörnigen gelben Niederschlag der Formel Cu[Cr(SCN)4(NH3)2].

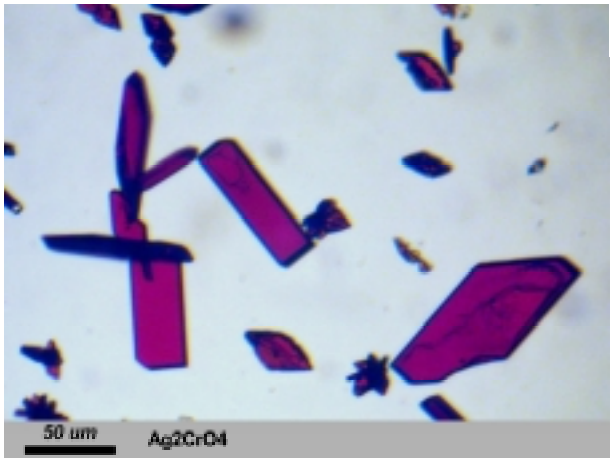
Salzsaure Probelösung mit einer gesättigten Reineckesalzlösung mischen, einen entstehenden Niederschlag von Hg- und/oder Tl-I-reineckat abzentrifugieren, dann etwas Natriumsulfit zusetzen. Cu-II wird zu Cu-I reduziert und es bildet sich ein gelber Niederschlag. Wegen der geringen Größe der Kristalle als mikrochemischer Nachweis wenig geeignet.



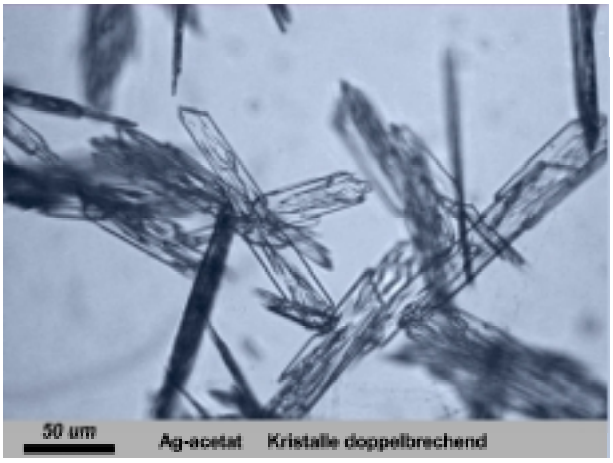
Diamminsilberchlorid



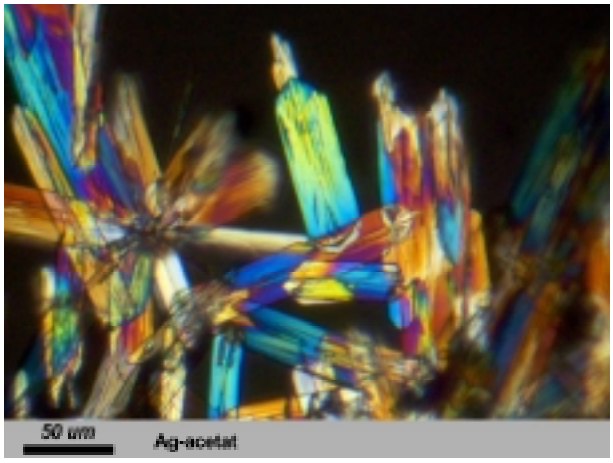
Silberchromat



Silberchromat



Silberacetat



Silberacetat

1.9.2. Silber

Nachweis als Diamminsilberchlorid

Probelösung auf dem Objektträger mit wenig HCl versetzen, es bildet sich ein weißer Niederschlag. Flüssigkeit weitgehend entfernen, dann in einem Tropfen Ammoniaklösung vollständig auflösen und eindunsten lassen. Typische oktaederähnliche Kristalle.

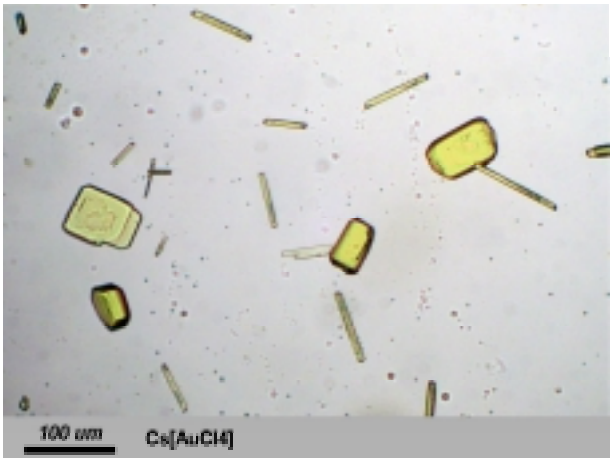
Nachweis als Silberchromat

Neutrale oder salpetersaure Probelösung gegen eine Kaliumchromatlösung diffundieren lassen (Methode B). Charakteristische rote Kristalle.

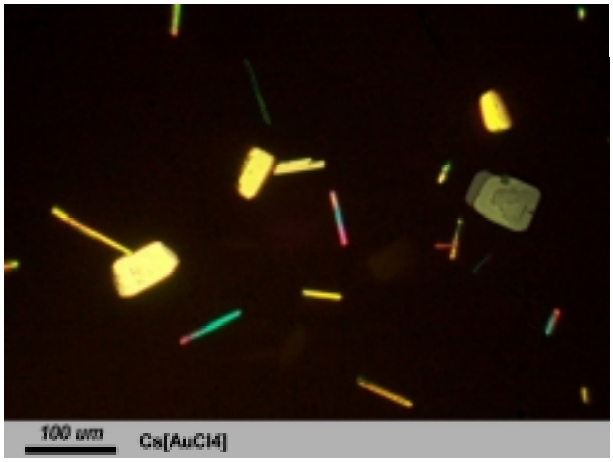
Zahlreiche Elemente (Sr, Ba, Pb, Hg, Tl) bilden in neutralem Milieu unlösliche Chromate, jedoch sind deren Kristalle gelb. Lediglich Tl-I kann zu Verwechslungen führen. In diesem Falle Probe mit HNO3 abrauchen (Bildung von Tl-III).

Nachweis als Silberacetat

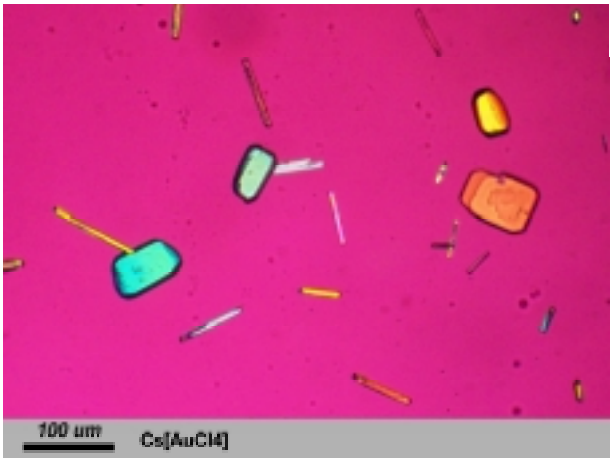
Neutrale Probelösung in einen Ammoniumacetatpuffer diffundieren lassen (Methode A). Prächtige doppelbrechende Kristalle. Nicht sehr empfindlich.



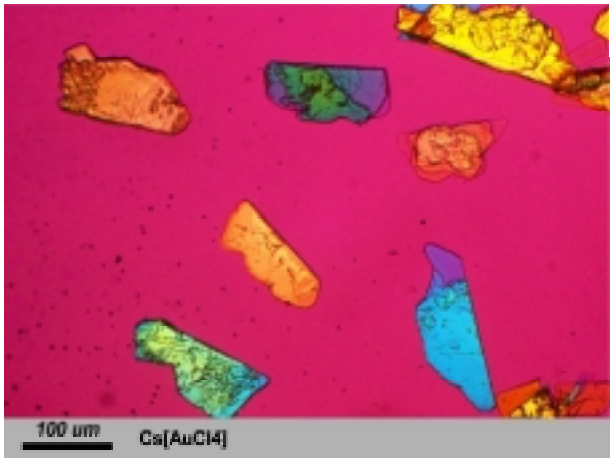
Caesiumtetrachloroaurat-III



Caesiumtetrachloroaurat-III



Caesiumtetrachloroaurat-III



Caesiumtetrachloroaurat-III

1.9.3. Gold

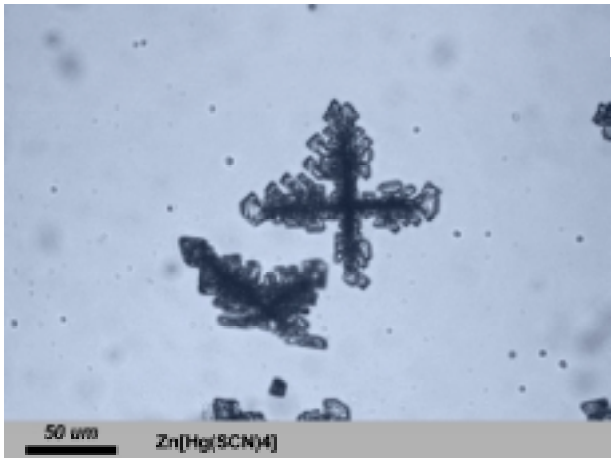
Gold kommt in der Natur nur gediegen vor. Man löst in Königswasser und raucht mehrmals mit konzentrierter Salzsäure ab, um die Salpetersäure weitgehend zu vertreiben. Es entsteht eine gelbe Lösung von Goldchlorwasserstoffsäure ($H[AuCl_4]$).

Alle empfindlichen Goldnachweise basieren auf der leichten Reduzierbarkeit des dreiwertigen Goldes. Je nach Konzentration und Reaktionsbedingungen erhält man braune Niederschläge, Goldflitter oder aber braune Lösungen von kolloidalem Gold. Es können sich auch purpurfarbene kolloidale Lösungen bilden (z.B. CASSIUSscher Goldpurpur).

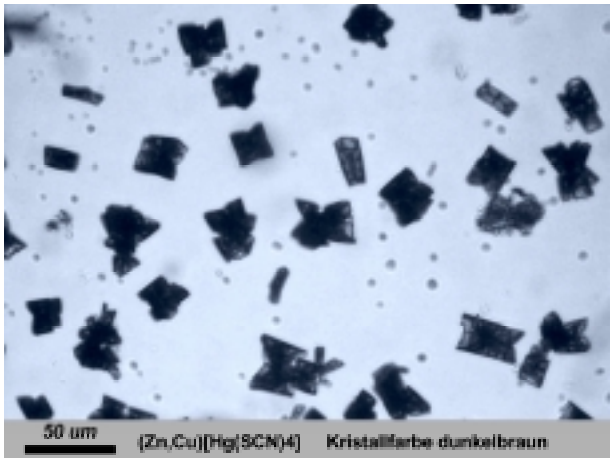
Reduktionsmittel	Milieu	
Na_2SO_3	schwach sauer	
$FeSO_4$	schwach sauer	(Platin wird nicht reduziert!)
Oxalsäure	schwach sauer	
$SnCl_2$	stark sauer	
Hydrazin	jedes Milieu	
H_2O_2	alkalisch	

<u>Nachweis als Caesiumtetrachloroaurat-III</u>

Versetzt man die salzsaure Au-III-Lösung mit etwas CsCl, so entstehen Nadeln und große gelbe Plättchen. Palladium und Platin liefern ebenfalls gelbe Fällungen, allerdings unterscheiden sich diese deutlich in ihren Kristallformen. Nicht sehr empfindlich.

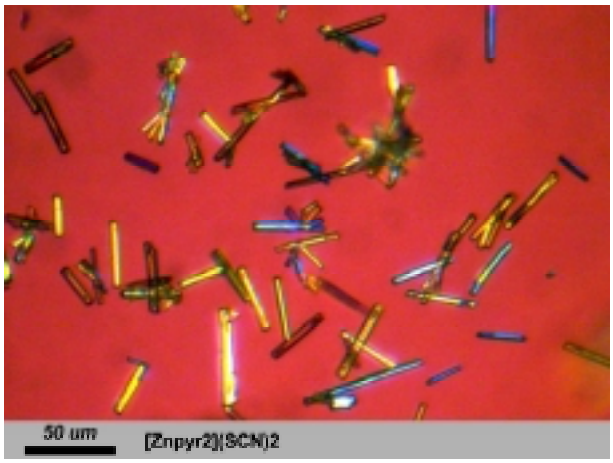


Zinktetrathiocyanatomercurat

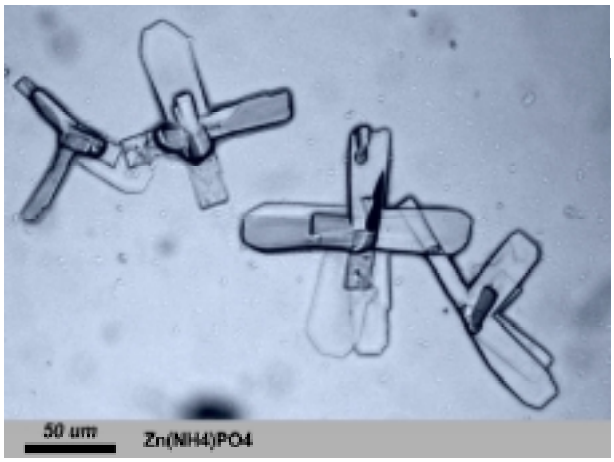


Zink-Kupfer-tetrathiocyanatomercurat

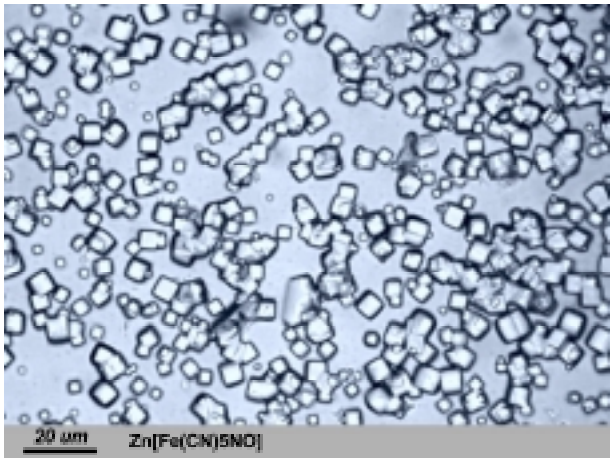
Zinkpyridinothiocyanat



Zinkpyridinothiocyanat



Zinkammoniumphosphat



Zinknitroprussiat

1.10. Zinkgruppe (Zn, Cd, Hg) (Tl)

1.10.1. Zink

Nachweis als ZnS

Zink bildet als einziges Element in essigsaurer Lösung beim Einleiten von H_2S ein rein weißes Sulfid. Leider wird dieser durchaus eindeutige Nachweis sehr oft durch Oxidationsmittel gestört (Bildung eines weißen kolloidalen Schwefelmilch-Niederschlages, der ZnS vortäuscht); außerdem stören Elemente der H_2S-Gruppe, sofern sie nicht vollständig abgetrennt wurden. Insbesondere stört Molybdän, da sich Molybdänsulfid nur sehr langsam bildet und die quantitative Fällung von Molybdän als Sulfid mehrere Tage (!) dauert.

Zunächst trennt man die Elemente der H_2S-Gruppe durch Fällung mit H_2S/1m HCl quantitativ ab, danach wird das Zentrifugat eingeengt und mit Essigsäure/NH_3 auf pH 3-4 eingestellt. Fällt jetzt beim Einleiten von H_2S ein weißer Niederschlag, ist man fast (!) sicher, daß es sich um ZnS handelt. Der Niederschlag wird abgetrennt, in wenig HCl gelöst, dann wird die Lösung erhitzt und abermals auf pH 3-4 gebracht. Mit einem Teil dieser Lösung führt man abermals die H_2S-Fällung durch, der andere Teil dient zur Durchführung weitere Identifikationsreaktionen.

Nachweis als Zn-tetrathiocyanatomercurat

Neutrale Probelösung mit $K_2[Hg(SCN)_4]$-Lösung versetzen. Es bilden sich die entsprechenden Kristalle. Es empfiehlt sich, der Probe zunächst eine sehr geringe Menge Kupfersulfat zuzusetzen, da die sich dann bildenden braunen Mischkristalle typischer sind.

Eisen muß durch KF maskiert werden (Überschuß vermeiden!).

Nachweis als Zinkpyridinothiocyanat

Siehe Teil 1, S.34

Nachweis als Zn-nitroprussiat

Neutrale Probelösung mit Natriumnitroprussiat versetzen und eindunsten lassen. Kleine rundliche Würfel. Kupfer muß vorher abgetrennt werden (Fällung mit NaOH i.d.H. als CuO; Zn-II bleibt als Zinkat in Lösung). Natriumnitroprussiat bildet mit zahlreichen Kationen schwerlösliche Niederschläge!

Nachweis als Zinkammoniumphosphat

S. unter „Mangan“.

Nachweis mit p-Phenetidin / $K_3[Fe(CN)_6]$

Einige Tropfen 1m HCl auf die Tüpfelplatte bringen, darin einige Kristalle rotes Blutlaugensalz lösen, dann etwas festes p-Phenetidin-chlorhydrat aufstreuen. Setzt man nun einen Tropfen der salzsauren Lösung eines Zinksalzes zu – am besten ebenfalls 1m in bezug auf HCl – entsteht momentan ein tiefblauer Farbstoff. Dieser Nachweis ist sehr empfindlich und für Zink äußerst selektiv!

Co, Ni, Pb, Hg und Cd stören nicht, Eisen muß durch Fällen mit NaOH abgetrennt werden, Maskieren mit KF genügt nicht!

Oxidations- und Reduktionsmittel stören. Am besten verwendet man die Lösung des ZnS-Niederschlages in 1m HCl.

Der Nachweis beruht auf der Eigenschaft von Zinkionen, schon in 1m HCl mit dem Anion $[Fe(CN6]^{4-}$ einen unlöslichen Niederschlag zu bilden, während anderen Metallionen erst im neutralen Milieu entsprechend reagieren. Da diese Niederschlagsbildung oft nur schwer zu beobachten ist, wird sie in diesem Nachweis mit einer Redoxrektion gekoppelt:

Rotes Blutlaugensalz ist ein Oxidationsmittel, das gerade noch nicht in der Lage ist, Phenetidin zu einem blauen Farbstoff aufzuoxidieren:

$$[Fe(CN)_6]^{3-} + e^- \rightarrow [Fe(CN)_6]^{4-}$$

In Gegenwart von Zinkionen wird $Zn_2[Fe(CN)_6]$ ausgefällt, das obige Reaktionsgleichgewicht wird nach rechts verschoben, die Oxidationskraft von $[Fe(CN)_6]^{3-}$ nimmt zu und es entsteht das blaue Oxidationsprodukt des Phenetidins. Arbeitet man recht genau mit 1m HCl, ist der Nachweis für Zink absolut spezifisch.

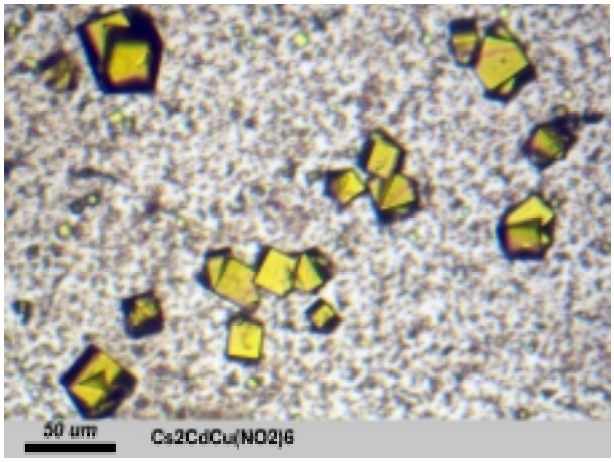
1.10.2. Cadmium

Nachweis als CdS

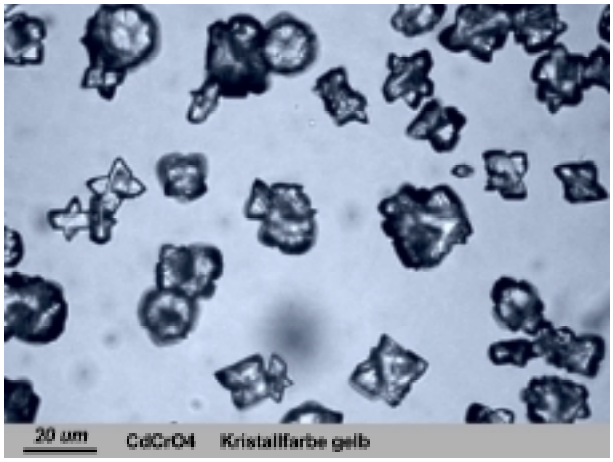
Probe in 5m HCl lösen, auf Filtrierpapier auftropfen und mit H_2S räuchern. Fällt die Probe negativ aus, kann man auf Cadmium prüfen:

Probe in 5m HCl lösen, 1:10 verdünnen, auf Filtrierpapier aufbringen und mit H_2S räuchern. Eine kanariengelbe Färbung zeigt spezifisch Cadmium an. Zink stört nicht, da es erst in essigsaurem Milieu ausfällt, zudem ist der Zinksulfid-Niederschlag weiß.

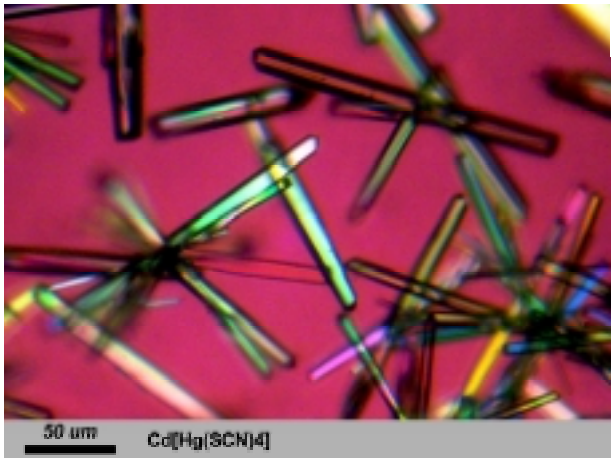
Bei Anwesenheit der Elemente der H_2S-Gruppe müssen diese durch Fällen mit H_2S in 5m HCl abgetrennt werden. Danach verdünnt man die noch H_2S-haltige Lösung langsam auf das Fünffache. Gewöhnlich bildet sich schon jetzt der gelbe CdS-Niederschlag. Ist Kupfer zugegen, fällt man den nun schwarzen Niederschlag vollständig, trennt ab, löst ihn in heißer Salzsäure, macht mit NH_3 alkalisch und setzt der nun blauen Lösung gerade soviel KCN zu, daß die blaue Farbe verschwindet (Maskierung des Kupfers), dann leitet man H_2S ein. Ein kanariengelber Niederschlag ist spezifisch für Cadmium. Ein Überschuß an KCN ist zu vermeiden, da dieser zur Bildung von Dirhodan führen kann ($(SCN)_2$).



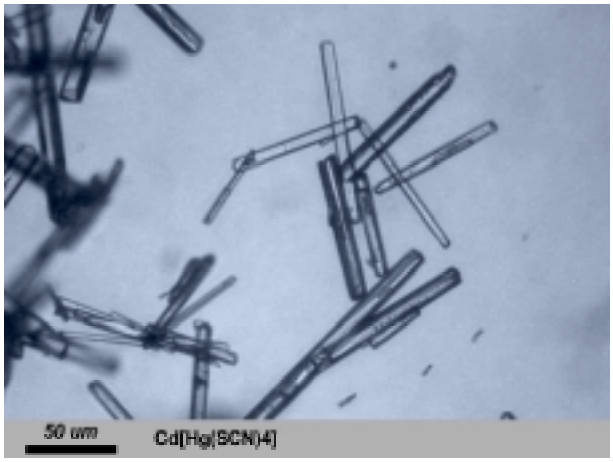
Caesium-Cadmium-Kupfer-Tripelnitrit



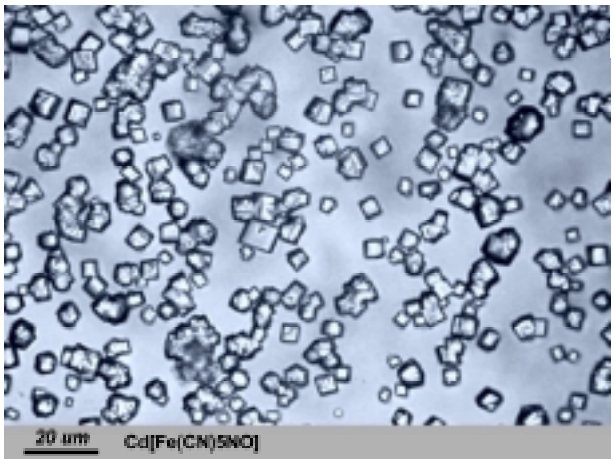
Cadmiumchromat



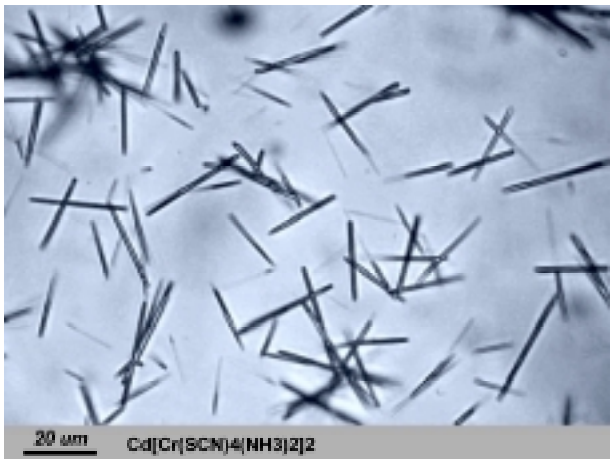
Cadmiumtetrathiocyanatomercurat



Cadmiumtetrathiocyanatomercurat



Cadmiumnitroprussiat



Cadmiumreineckat

Nachweis als Cs-Cd-Cu-tripelnitrit

Siehe Kapitel 3.8.

Nachweis als Cd-chromat

Siehe Teil 1, S.24

Nachweis als Cd-tetrathiocyanatomercurat

Neutrale Probe mit einem Tropfen Reagenz mischen. Bildung stark doppelbrechender Kristalle. Eisen muß mit wenig KF maskiert werden. Cu, Zn und Co stören.

Nachweis als Cd-nitroprussiat

Neutral Probelösung gegen eine Nitroprussiatlösung wandern lassen. Kleine Würfel; empfindlich, aber nicht spezifisch.

Nachweis als Cd-reineckat

Neutral Probelösung gegen eine Reineckesalzlösung wandern lassen. Kleine Nadeln; empfindlich, aber nicht spezifisch.

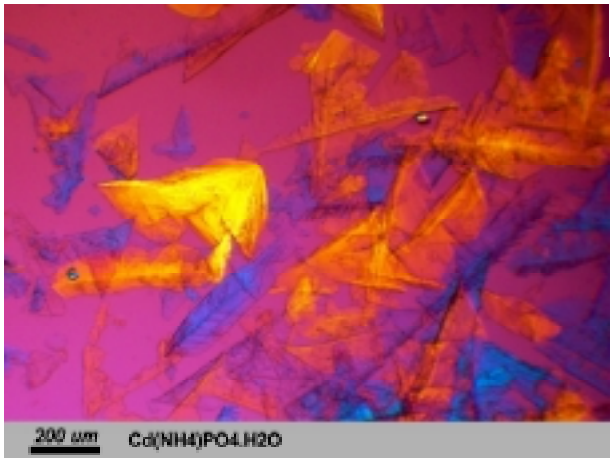
Nachweis als Cd-thioharnstoff-reineckat

In Gegenwart von Thioharnstoff (thu) bildet Cadmium mit Reineckesalz in HCl-saurer Lösung typische Kristalle der Formel $[Cd\ (thu)_2][Cr(SCN)_4(NH_3)_2]_2$.

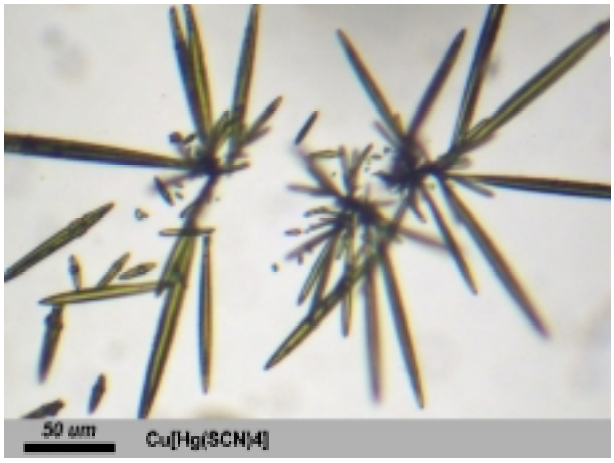
Nachweis als Cd-ammoniumphosphat

S. unter „Mangan“.

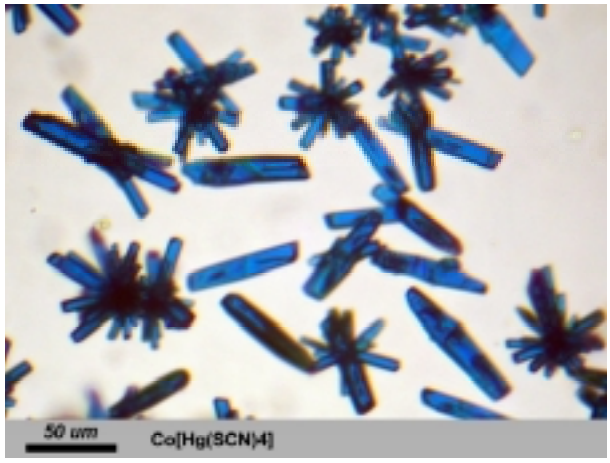
Cadmiumthioharnstoffreineckat



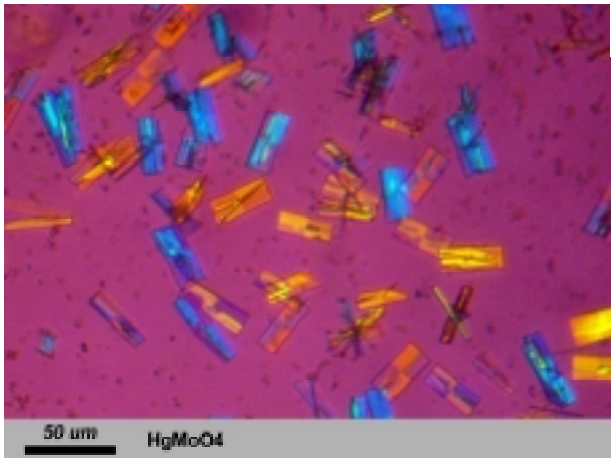
Cadmiumammoniumphosphat



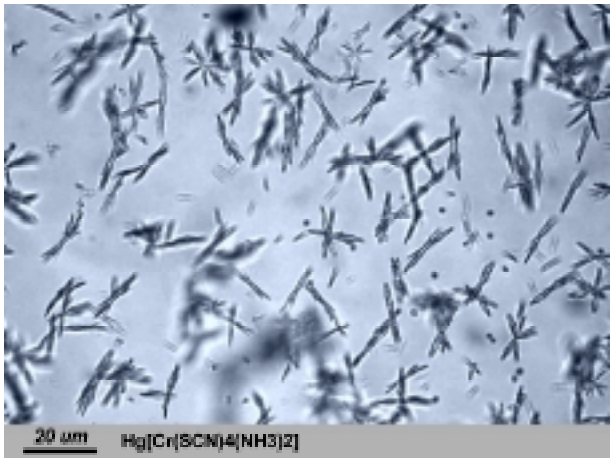
Kupfertetrathiocyanatomercurat



Kobalttetrathiocyanatomercurat



Quecksilbermolybdat



Quecksilberreineckat (s.Text!)

Quecksilberpyridinodichromat

Quecksilberpyridinodichromat

1.10.3. Quecksilber

Nachweis durch Cu-Amalgambildung

Tropft man die salzsaure Lösung auf ein Kupferblech, scheidet sich elementares Quecksilber ab, das auf der Oberfläche durch Amalgambildung eine silberne Farbe bewirkt. Silber stört nicht, da es vorher als AgCl ausfällt. Absolut selektiver Nachweis. Erhitzt man das Kupferblech, verschwindet die silberne Färbung, da Quecksilber verdampft.

Nachweis als Hg-tetrathiocyanatomercurat

Probe mit KSCN versetzen, dann etwas Kupfersulfatlösung oder Cobaltchloridlösung zugeben. Es bilden sich die entsprechenden typischen Kristalle.

Nachweis als Hg-molybdat

Neutrale Probelösung mit einer Ammoniummolybdatlösung zusammenbringen (Methode B). Typische längliche Tafeln.

Nachweis als Hg-pyridino-dichromat

Wenig Pyridin und Dichromat in Wasser lösen, dann Probelösung und eindiffundieren lassen. Stark doppelbrechende lange Nadeln. Sehr spezifisch.

Nachweis als Hg-reineckat

In HCl-saurer Lösung reagiert Hg-II mit Reineckesalz ($NH_4[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]$) zunächst zu einem kryptokristallinen Niederschlag, dann entstehen allmählich sehr kleine Kristallnadeln, die Büschel bilden. Da dies auch bei Abwesenheit von Reduktionsmitteln geschieht, müßte es sich um Hg-II-reineckat handeln. Laut Literatur (MÜLLER) bildet nur Hg-I diesen Niederschlag – möglicherweise wirkt Reineckesalz unter diesen Bedingungen selbst als Reduktionsmittel.

2. Blindproben

Man gewöhne es sich an, die Probelösung stets in zwei Teile zu teilen und dem einen Teil eine kleine Menge desjenigen Elementes zuzusetzen, das nachgewiesen werden soll (Blindprobe). Fällt dann bei der Durchführung des Nachweises die Blindprobe positiv aus während die unveränderte Probe ein negatives Ergebnis liefert, so ist man sicher, daß man den Nachweis richtig durchgeführt hat und daß die Probe das gesuchte Element tatsächlich nicht enthält (genauer: die Konzentration des Elementes liegt unter der Nachweisgrenze). Ist das Ergebnis dagegen positiv, muß man damit rechnen, daß ein anderes Element die Anwesenheit des gesuchten nur vortäuscht. Daher sollten stets mehrere Identifikationsreaktionen durchgeführt werden.

3. Oxidations- und Reduktionsmittel

Dieser Abschnitt richtet sich an Amateure, welche die hier beschriebenen Nachweise nutzen möchten, ohne sich tiefer mit denjenigen Reaktionen beschäftigen zu wollen, die den Nachweisen zugrunde liegen.

Bei etlichen Nachweisreaktionen liest man „Oxidationsmittel (bzw. Reduktionsmittel) stören". Dies legt nahe, daß man Stoffe eindeutig als „Oxidationsmittel" bzw. „Reduktionsmittel" klassifizieren und mit entsprechenden „Redoxindikatoren" nachweisen kann. Tatsächlich sind die Verhältnisse jedoch viel komplizierter, denn eigentlich müßte es heißen: „Stoffe, die mit dem Fällungsreagenz unter den angegebenen Bedingungen eine oxidierende (bzw. reduzierende) Redoxreaktion eingehen, müssen abwesend sein". Dies ist keineswegs eine sprachliche Spitzfindigkeit, denn zu einer Redoxreaktion gehören stets zwei Partner: Der oxidierend wirkende und der reduzierend wirkende. Die Problematik sei an einigen Beispielen erläutert:

Liegt ein Element in seiner höchsten Oxidationsstufe vor, kann es nur reduziert werden, es zählt somit *per definitionem* zu dem Oxidationsmitteln. Vergleicht man nun Kaliumpermanganat ($KMnO_4$, mit Mn+7), Kaliumperchlorat ($KClO_4$ mit Cl+7), Schwefelsäure (H_2SO_4 mit S+6) und Phosphorsäure (H_3PO_4 mit P+5), so sollten die angeführten Elemente alle oxidierend wirken. In wässriger Lösung wirkt jedoch nur $KMnO_4$ oxidierend, alle anderen Stoffe sind dagegen äußerst stabil, sie bewirken i.d.R. keine Oxidation. Dagegen ist siedende konzentrierte Schwefelsäure ein sehr starkes Oxidationsmittel, das sogar elementares Silber chemisch auflöst. Phosphorsäure ist selbst unter diesen Bedingungen völlig inert. Auch Cu^{2+} wird gewöhnlich nicht zu den Oxidationsmitteln gerechnet, gegenüber J^- wirk es jedoch oxidierend (Bildung von Cu^- bei gleichzeitiger Oxidation von J^- zu J_2).

Für Elemente, die in ihrer niedrigsten Oxidationsstufe vorliegen und die daher *per definitionem* alle Reduktionsmittel sind, gilt Analoges: Zn (Oxidationsstufe 0) ist ein starkes Reduktionsmittel, F^- (Oxidationsstufe –1) und NH_4^+ (Oxidationsstufe –3) besitzen keinerlei reduzierende Eigenschaften.

Noch komplizierter liegen die Verhältnisse dann, wenn das betreffende Element in einer mittleren Oxidationsstufe vorliegt: Natriumnitrit ($NaNO_2$ mit N+3) zählt man gewöhnlich zu den Oxidationsmitteln, da es von entsprechenden Indikatoren angezeigt wird, gegenüber $KMnO_4$ wirkt es jedoch reduzierend. Wasserstoffperoxid (H_2O_2 mit O-1) zählt man zu Recht zu den stärksten Oxidationsmitteln, gegenüber $KMnO_4$ und Au^{3+} wirk es jedoch reduzierend (Fällung von elementarem Gold aus Au-III-Lösungen!).

Die folgenden „Redoxindikatoren" geben folglich nur Hinweise, denn streng genommen zeigen sie nur an, daß Stoffe vorhanden sind, die auf den jeweiligen Indikator oxidierend bzw. reduzierend wirken (so wird das Nitrition stets als „Oxidationsmittel" angezeigt, obwohl es auch (s.o.) reduzierend wirken kann.

Streng genommen müßte man bei jeder Nachweisreaktion mit individuell angepaßten Redoxindikatoren die Abwesenheit störender Oxidations- und Reduktionsmittel nachweisen – aber dies ist natürlich illusorisch.

Nur bei Durchführung eines Trennungsganges, bei dem alle Elemente einzeln isoliert werden, ergeben sich diese (und andere) Schwierigkeiten nicht!

3.1. Redoxindikatoren

Es sind zahlreiche Redoxindikatoren bekannt. Hier sollen nur zwei beschrieben werden:

Prüfung auf Oxidationsmittel

Eine Lösung von Diphenylamin in konzentrierter Schwefelsäure wird durch diverse Oxidationsmittel (auch von Nitraten) blau gefärbt. Sehr empfindlich.

Prüfung auf Reduktionsmittel

Probe mit einer sehr verdünnten Lösung von $FeCl_3$ in verdünnter Salzsäure mischen, dann einige Tropfen einer Lösung von o-Phenanthrolin oder a,a´-Dipyridyl zusetzen. Bei Anwesenheit von Reduktionsmitteln wird Fe-III zu Fe-II reduziert, das mit den genannten Stoffen einen tiefroten Komplex bildet. Fe-III bildet einen hellblauen Komplex. Die $FeCl_3$-Lösung darf kein Fe-II enthalten (Blindprobe!). Schwache Reduktionsmittel, die nicht in der Lage sind, Fe-III zu reduzieren, werden nicht erfaßt.

4. Organische Nachweisreagenzien

Als *Tschugajew* 1905 entdeckte, daß Diacetyldioxim mit Ni-II in ammoniakalischer Lösung einen unlöslichen roten kristallinen Komplex bildet, hatte er einen Glücksgriff getan, denn dieser Nickelnachweis ist absolut spezifisch, obwohl Diacetyldioxim noch weitere Komplexe bildet. Die Hoffnung, für die meisten Ionen einen organischen selektiven Komplexbildner zu finden, hat sich jedoch nicht erfüllt. Heute verfügt man über eine Fülle organischer Reagenzien, die in der Analytik eingesetzt werden, allerdings sind diese nur in wenigen Fällen (fast) selektiv.

Bildet das Reagenz eine Fällung stöchiometrischer Zusammensetzung, ist es möglich, wegen des hohen Molekulargewichtes der Fällung auch geringe Mengen des jeweiligen Elementes gravimetrisch mit hoher Genauigkeit zu bestimmen. Ein Beispiel hierfür ist Oxin.

Bildet das Reagenz einen intensiv gefärbten stabilen Komplex, kann dieser zur photometrischen Spurenanalyse eingesetzt werden. Ein Beispiel hierfür ist Dithizon.

Die beigefügten Tabellen geben die wichtigsten organischen Nachweisreagenzien, sie sind jedoch bei weitem nicht vollständig. Zudem sind lange nicht alle Elemente aufgeführt, die eine ähnliche Reaktion ergeben und somit störend wirken. Die angegebenen Fällungsreagenzien mögen als Anregung dienen, sich mit weiteren mikrochemischen Nachweisen zu beschäftigen. Die Reaktionsbedingungen, die einzuhalten sind, entnehme man der zitierten Literatur.

4.1. Organische Fällungsreagenzien

Reagenz	**erfaßte Elemente**								
Anthranilsäure	Cd	Co	Zn						
Chinaldinsäure	Cu	Cd	U	Zn					
Cupron	Cu	Mo							
Diacetyldioxim	Pd	Ni							
Kupferon	Bi	Cu	Sn	Th	Fe	U	Ga	Nb	Ta
	V								
Mercaptobenzthiazol	Pb	Tl	Bi	Cu	Cd	Au			
a-Nitroso-ß-naphthol	Pd	Fe	Co						
Oxin	Pb	Bi	Cu	Cd	Mo	Ce	Zr	Th	Fe
	Mn	Co	Ni	Ti	U	Al	Zn	In	Ga
	W	V	Mg						
Pyrogallol	Bi	Sb							
Salicylaldoxim	Pb	Cu							
Thionalid	Ag	Bi	Cu						

Angegeben sind nur diejenigen Elemente, die mit Hilfe der Reagenzien quantitativ bestimmt werden können – es sind jedoch auch Reaktionen mit nicht aufgeführten Elementen nicht auszuschließen.

4.2. Farbreaktionen durch organische Reagenzien

4.2.1. Farbreaktionen, geeignet für kolorimetrische Bestimmungen

Reagenz	**erfaßtes Element**					
Benzidin	Mn					
Diphenylcarbazid	Cr					
Diphenylcarbazon	Hg	V				
Dithizon	Ag	Pb	Bi	Cu	Cd	Zn
Eryochromcyanin-R		Al				
Gerbsäure	U					
Phenylhydrazin	Mo					
Resorcin	Zn					
Salizylsäure	Ti	U				
Titangelb	Mg					
Thioharnstoff	Bi					
Thymol	Ti					
o-Toluidin	Au	Mn				

Angegeben sind nur diejenigen Elemente, die mit Hilfe der Reagenzien quantitativ bestimmt werden können – es sind jedoch auch Reaktionen mit nicht aufgeführten Elementen nicht auszuschließen.

4.2.2. Reaktionen, geeignet für qualitative Nachweise

Reagenz	**erfaßtes Elment**
Chromotropsäure	Ti
Diaminobenziden	Se
a,a´-DipyridylFe	
p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin	Ag Cu Hg Au
p-Dinitrodiphenylcarbazid	Cd
o-Phenanthrolin	Fe
Phenylarsonsäure	Sn
Rhodamin-B	**Sb** Tl Hg Au Bi W Mo Fe
Rhodizonsäure	Sr Ba
Thionalid	Tl

4.2.3. Farblackbildner

Reagenz	**erfaßtes Element**
Alizarin-S	**Al Zr**
Chinalizarin	**Mg**
Glyoxal-bis-(2-hydroxianil)	**Ca**
Magneson	**Mg**
Morin	**Be Al**

Angegeben sind nur diejenigen Elemente, die mit Hilfe der Reagenzien nachgewiesen werden können – es sind jedoch auch Reaktionen mit nicht aufgeführten Elementen nicht auszuschließen.

5. Literatur

FEIGL *Tüpfelanalyse Band1 Anorganischer Teil*
Akademische Verlagsgesellschaft m.b.H.
Frankfurt a. M., 1960

FEIGL *Tüpfelanalyse Band2 Organischer Teil*
Akademische Verlagsgesellschaft m.b.H.
Frankfurt a. M., 1960

JANDER-BLASIUS *Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie*
S. Hirzel-Verlag
Stuttgart, 1965

G.-O. MÜLLER *Praktikum der quantitativen chemischen Analyse*
S. Hirzel-Verlag
Leipzig, 1966

Ferner sei auf zahlreiche Veröffentlichungen der Firma MERCK zu Themen der Analytik verwiesen.