

Praktikum Anorganische Chemie

de.wikibooks.org

28. Dezember 2014

On the 28th of April 2012 the contents of the English as well as German Wikibooks and Wikipedia projects were licensed under Creative Commons Attribution-ShareAlike 3.0 Unported license. A URI to this license is given in the list of figures on page 183. If this document is a derived work from the contents of one of these projects and the content was still licensed by the project under this license at the time of derivation this document has to be licensed under the same, a similar or a compatible license, as stated in section 4b of the license. The list of contributors is included in chapter Contributors on page 181. The licenses GPL, LGPL and GFDL are included in chapter Licenses on page 191, since this book and/or parts of it may or may not be licensed under one or more of these licenses, and thus require inclusion of these licenses. The licenses of the figures are given in the list of figures on page 183. This PDF was generated by the \LaTeX typesetting software. The \LaTeX source code is included as an attachment (`source.7z.txt`) in this PDF file. To extract the source from the PDF file, you can use the `pdfdetach` tool including in the `poppler` suite, or the <http://www.pdfplabs.com/tools/pdftk-the-pdf-toolkit/> utility. Some PDF viewers may also let you save the attachment to a file. After extracting it from the PDF file you have to rename it to `source.7z`. To uncompress the resulting archive we recommend the use of <http://www.7-zip.org/>. The \LaTeX source itself was generated by a program written by Dirk Hünninger, which is freely available under an open source license from http://de.wikibooks.org/wiki/Benutzer:Dirk_Huenniger/wb2pdf.

Inhaltsverzeichnis

1 Sicherheitsvorschriften	3
1.1 Sicherheitsvorschriften	3
2 Qualitative Analyse	13
2.1 Vorproben	14
2.2 Aufschlüsse	36
2.3 Nachweisreaktionen	39
2.4 Kationentrennungsgang	132
3 Quantitative Analyse	153
3.1 Titrimetrie	153
4 Autoren	169
4.1 Text	169
4.2 Bilder	180
5 Autoren	181
Abbildungsverzeichnis	183
6 Licenses	191
6.1 GNU GENERAL PUBLIC LICENSE	191
6.2 GNU Free Documentation License	192
6.3 GNU Lesser General Public License	193

1 Sicherheitsvorschriften

1.1 Sicherheitsvorschriften

Bei allen Arbeiten im Labor muss immer eine Schutzbrille und ein Schutzkittel sowie geeignete Kleidung (lange Hose und geschlossene Schuhe) getragen werden. Gegebenenfalls muss zusätzlich eine Gummi- oder Lederschürze getragen werden. Gearbeitet wird in der Regel im Abzug. Zum einen verhindert man so das Austreten von Gasen und Dämpfen in die Raumluft und ist zusätzlich noch vor Spritzern usw. sicher. Bei Arbeiten, die bekanntermaßen sicher sind, wie z.B. Titrationsen oder bei vielen Reaktionen in der Tüpfelplatte, kann auch auf dem Labortisch gearbeitet werden. Die Schutzscheibe des Abzugs muss so weit wie möglich geschlossen gehalten werden, damit er eine wirkungsvolle Sogwirkung entfalten kann und einen Spritz- und Explosionsschutz bietet. Ein Bunsenbrenner sollte in einem gewissen Abstand zur Scheibe aufgestellt werden, da eine dauerhafte thermische Belastung zu Rissen führen kann und wieder die Sicherheit gefährdet. Substanzen, die ätzende oder giftige Gase absondern, sollten auch unter dem Abzug nur in verschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden.

Beim Umgang mit einigen Substanzen muss außerdem ein Gesichtsschutz verwendet werden (z. B. Flusssäure). Handschuhe sind beim Umgang mit giftigen oder ätzenden Stoffen angebracht. Sie sollten jedoch nicht dazu verleiten unsauber zu arbeiten. Außerdem ist nicht jedes Handschuhmaterial für jeden Stoff geeignet.¹ Vor allem Einmalhandschuhe sind als Schutz gegen Lösungsmittel gänzlich ungeeignet. Gegen wässrige Lösungen und manche Feststoffe bieten sie einen begrenzten Schutz. Handschuhe aus Nitril sind gegen manche Lösungsmittel, vor allem Aceton, unbeständig. Daher informiere man sich vor Arbeitsbeginn anhand der Beständigkeitsliste des Herstellers über die Eignung des Materials. Über die genauen Schutzmaßnahmen geben die Sicherheitsdatenblätter des Herstellers oder Händlers von Chemikalien Auskunft. Außerdem sind Betriebsanweisungen zu beachten!

¹ Bericht der Berufsgenossenschaft Chemie über einen tödlichen Unfall bei Verwendung ungeeigneter Handschuhe ^{<http://www.bgrci.de/fachwissen-portal/start/laboratorien/unfallereignisse/dimethylquecksilber-vergiftung/>}



Abb. 1 Augenschutz benutzen



Abb. 2 Handschutz benutzen



Abb. 3 Schutzkleidung benutzen



Abb. 4 Gebrauchsanweisung beachten

Falls besonders giftige Substanzen entstehen, wird in diesem Arbeitsbuch mit dem Totenkopf darauf aufmerksam gemacht. Das entbindet jedoch nicht vor der Pflicht, sich vor Beginn eines Versuches genau über die Gefahren-, Sicherheits- und Entsorgungshinweise zu informieren. Gefahrstoffe sind stets mit den Gefahrensymbolen und w:R- und S-Sätze² (Risiko und Sicherheit) zu kennzeichnen. Zuverlässige Internetquellen findet man unter w:Wikipedia:Redaktion Chemie/Quellen³.

² <http://de.wikipedia.org/wiki/R-%20und%20S-S%C3%A4tze>

³ <http://de.wikipedia.org/wiki/Wikipedia%3ARedaktion%20Chemie%2FQuellen>



Abb. 5 explosiv (E)



Abb. 6 brandfördernd (O)



Abb. 7 leichtentzündlich (F)

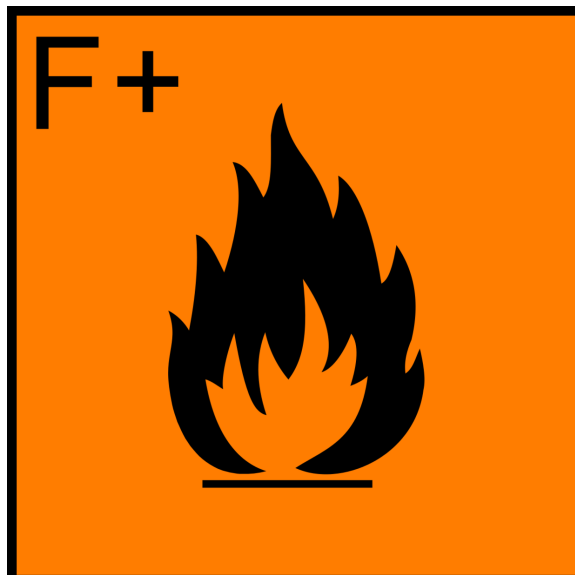


Abb. 8 hochentzündlich (F+)



Abb. 9 giftig (T)

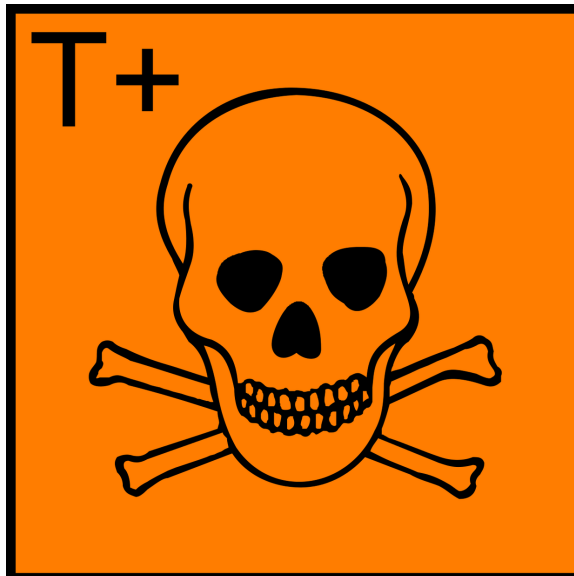


Abb. 10 hochgiftig (T+)



Abb. 11 gesundheitsschädlich (Xn)



Abb. 12 reizend (Xi)



Abb. 13 ätzend (C)



Abb. 14 umweltgefährlich (N)

4

[GHS-pictogram-bottle.svg](#)⁵

[GHS-pictogram-exclam.svg](#)⁶

[GHS-pictogram-explos.svg](#)⁷

[GHS-pictogram-flamme.svg](#)⁸

4 <http://de.wikibooks.org/wiki/GHS-pictogram-acid.svg>

5 <http://de.wikibooks.org/wiki/GHS-pictogram-bottle.svg>

6 <http://de.wikibooks.org/wiki/GHS-pictogram-exclam.svg>

7 <http://de.wikibooks.org/wiki/GHS-pictogram-explos.svg>

8 <http://de.wikibooks.org/wiki/GHS-pictogram-flamme.svg>

GHS-pictogram-pollu.svg⁹
GHS-pictogram-rondflam.svg¹⁰
GHS-pictogram-silhouete.svg¹¹
GHS-pictogram-skull.svg¹²

Vor jeder Arbeitspause, nach dem Arbeitsende und natürlich auch bei direktem Kontakt mit Chemikalien gründlich die Hände waschen!

Gefahrstoffwarnung! ☠ Alle Blei- und Quecksilbersalze sowie sechswertige Chromverbindungen sind giftig und sollten daher nur in kleinstmöglichen Mengen verwendet werden. Jeglicher Hautkontakt mit der Probe- bzw. Salzlösung ist zu vermeiden (evtl. Handschuhe), da vor allem Chromate sowie Nickel auch Kontaktallergien auslösen können. Sechswertige Chromverbindungen (Chromate und Dichromate) sind außerdem krebserregend (Kategorie I)! Entsorgung von Chromaten und Dichromaten: Im gekennzeichneten Becherglas sammeln und mit w:naszierender Wasserstoff¹³ (aus der Reaktion von Salzsäure mit unedlem Metall, z.B. Zink) oder mit Ethanol in Gegenwart von Schwefelsäure über längere Zeit behandeln. Das hierbei entstehende grüne Chrom(III) entsprechend den anderen Schwermetallen entsorgen.

9 <http://de.wikibooks.org/wiki/GHS-pictogram-pollu.svg>

10 <http://de.wikibooks.org/wiki/GHS-pictogram-rondflam.svg>

11 <http://de.wikibooks.org/wiki/GHS-pictogram-silhouete.svg>

12 <http://de.wikibooks.org/wiki/GHS-pictogram-skull.svg>

13 <http://de.wikipedia.org/wiki/naszierender%20Wasserstoff>

2 Qualitative Analyse

2.0.1 Nachweisreagenzien

Dies ist eine Liste von Nachweisreaktionen geordnet nach Reagenzien. Sie ist möglicherweise nützlich, wenn eine Nachweisreaktion nicht so klappt wie gewünscht und man nun auf der Suche nach einem Hinweis ist, was stattdessen reagiert hat.

	Eisen(III) ¹	Cobalt ²
Thiocyanat	[Fe(SCN)(H ₂ O) ₅] ²⁺ stierblutrot	Co ₂ [H ₂ O] ₅ [SCN] pink, nach Extraktion mit Pentanol blau

	Kupfer(II) ³	Kupfer(I) ⁴
Thiocyanat	Cu(SCN) ₂ schwarz	Cu(SCN) weiß

In ammoniakalischen Lösungen bilden sich folgende Färbungen/Niederschläge mit dem Chelatkomplexbildner w:Diacetyldioxim⁵:

Nickel ⁶	himbeerrot
Kupfer ⁷	braunrot
Eisen(II) ⁸	rot
Cobalt ⁹	braunrot
Bismut ¹⁰	zitronengelb
Blei ¹¹	weiß
Palladium ¹²	gelblich

Blutlaugensalze

w:Kaliumhexacyanidoferrat(II) ¹⁵ gelbes Blutlaugensalz	Eisen(II) ¹⁴	Eisen(III) ¹⁴ K ₃ Fe ^{III} Fe ^{II} (CN) ₁₁ w:Berliner Blau ¹⁶
--	-------------------------	---

- 1 Kapitel 2.3.13 auf Seite 64
- 2 Kapitel 2.3.12 auf Seite 61
- 3 Kapitel 2.3.19 auf Seite 77
- 4 Kapitel 2.3.19 auf Seite 77
- 5 <http://de.wikipedia.org/wiki/Diacetyldioxim>
- 6 Kapitel 2.3.25 auf Seite 90
- 7 Kapitel 2.3.19 auf Seite 77
- 8 Kapitel 2.3.13 auf Seite 64
- 9 Kapitel 2.3.12 auf Seite 61
- 10 Kapitel 2.3.4 auf Seite 50
- 11 Kapitel 2.3.5 auf Seite 52
- 12 http://de.wikibooks.org/wiki/..%2F_Palladium
- 15 <http://de.wikipedia.org/wiki/Kaliumhexacyanidoferrat%28II%29>
- 16 <http://de.wikipedia.org/wiki/Berliner%20Blau>

w:Kaliumhexacyanidoferrat(III) ¹⁷ rotes Blutlaugensalz	Eisen(III) ¹⁸ $K_4[Fe^{III}(CN)_6]$ w:Turnbulls Blau	Eisen(III) ¹⁸
--	---	--------------------------

w:Kaliumhexacyanidoferrat(II) ²¹ gelbes Blutlaugensalz	Kupfer ¹⁹ $Cu_2[Fe(CN)_6]$ ↓ roter Niederschlag	Zink ²⁰ $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ ↓ weißer Niederschlag
w:Kaliumhexacyanidoferrat(III) ²² rotes Blutlaugensalz		$Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ ↓ gelb-brauner Niederschlag

Iodidlösung

	Blei ²³	Bismut ²⁴
Iodidlösung	PbI_2 ↓ gelber Niederschlag	BiI_3 ↓ schwarzer Niederschlag
Iodidlösung Überschuss	$[PbI_4]^{2-}$ farbloser Komplex	$[BiI_4]^-$ orangefarbener Komplex

2.1 Vorproben

2.1.1 Flammenfärbung

Die w:Flammenfärbung²⁵ ist eine Vorprobe für viele Kationen und besonders bei Alkali- und Erdalkalimetallen zum Nachweis geeignet. Die Flammenfärbung wird mit einem Bunsen- oder Teclubrenner durchgeführt. Die Brennerarten unterscheiden sich in der Form und der Bedienung leicht. Während beim Bunsenbrenner die unterschiedlichen Flammtypen durch Verstellen der Abdeckung über den Lüftungsschlitzen eingestellt werden, geschieht dies beim Teclubrenner durch Verstellen der Abdeckung an der Unterseite des Brennerkamins. Die wichtigsten Flammtypen sind die leuchtende Flamme, bei welcher die Luftöffnungen verschlossen sind und eine unvollständige Verbrennung stattfindet. Die Flamme ist durch verglühende Rußteilchen gelb gefärbt. Bei nahezu vollständig geöffneter Belüftung entsteht eine Flamme, die leicht blau gefärbt ist und in die Reduktionszone im inneren Kegel und die Oxidationszone im äußeren Kegel eingeteilt werden kann. Sie ist wesentlich heißer und ist die in der Regel verwendete Flamme bei beiden Brennerarten.

17 <http://de.wikipedia.org/wiki/Kaliumhexacyanidoferrat%28III%29>

18 <http://de.wikipedia.org/wiki/Turnbulls%20Blau>

21 <http://de.wikipedia.org/wiki/Kaliumhexacyanidoferrat%28II%29>

22 <http://de.wikipedia.org/wiki/Kaliumhexacyanidoferrat%28III%29>

25 <http://de.wikipedia.org/wiki/Flammenf%C3%A4rbung>



Abb. 15 Bunsenbrenner

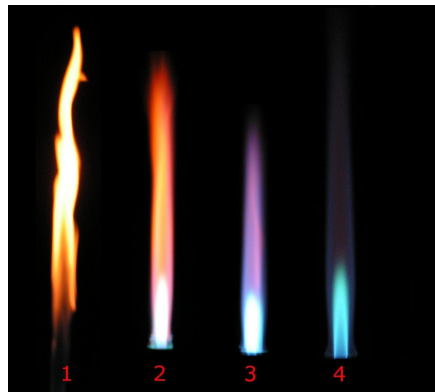


Abb. 16 Flammentypen in Abhängigkeit von der Luftmenge, die das Luftventil passiert:

- 1: Ventil geschlossen (Diffusionsflamme)
- 2: Ventil zur Hälfte geöffnet
- 3: Ventil fast vollständig offen
- 4: Ventil voll geöffnet (Vormischflamme)

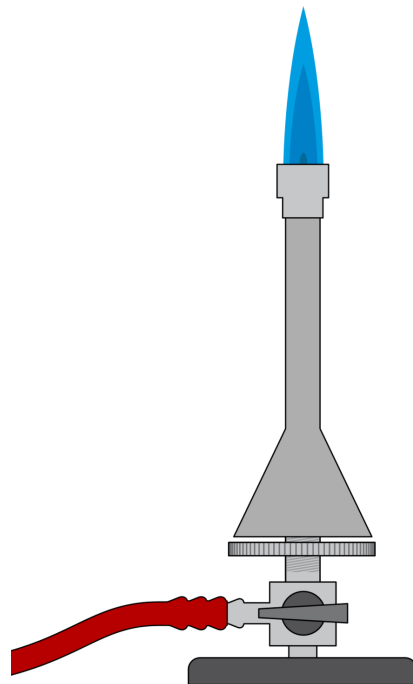


Abb. 17 Teclubrenner

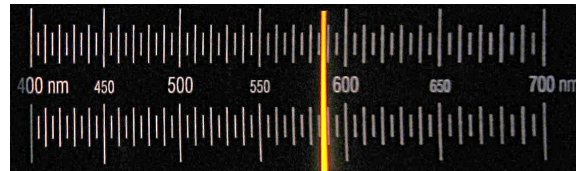


Abb. 18 Natrium-D-Linie^a durch ein Spektroskop bei 589 nm

^a <http://de.wikipedia.org/wiki/Natrium-D-Linie>

Man nimmt einen Magnesiastab und glüht diesen 5 Minuten lang im w:Bunsenbrenner²⁶ aus, bis die gelbe Farbe verschwindet. Es handelt sich um eine Natriumflammenfärbung, da alles, was man berührt mit kleinen Mengen Handschweiß kontaminiert ist. Danach nimmt man mit dem heißen Magnesiastab etwas Analysensubstanz auf und hält ihn in die Brennerflamme, am besten in einem abgedunkeltem Abzug. Durch die Farbe der Flamme kann man einen ersten Hinweis erhalten. Eine exakte Unterscheidung ist jedoch nur mit einem Handspektroskop möglich. Falls Natrium in der Probe ist, werden alle anderen Flammenfärbungen überdeckt, hier hilft ein Blick durch Cobaltglas, welches das intensive Natriumgelb herausfiltert.

Farben

²⁶ <http://de.wikipedia.org/wiki/Bunsenbrenner>

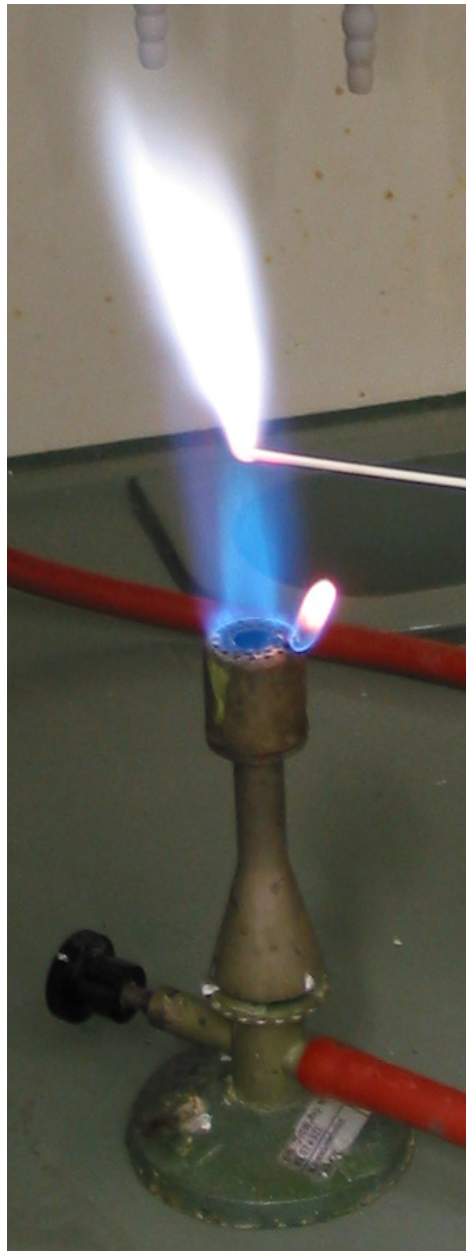


Abb. 19 Antimon^a, fahlblau

^a Kapitel 2.3 auf Seite 39



Abb. 20 Arsen^a, fahlblau

^a Kapitel 2.3.2 auf Seite 43



Abb. 21 Blei^a, fahlblau

^a Kapitel 2.3.5 auf Seite 52



Abb. 22 Borat (Bor^a), kräftig grün

a Kapitel 2.3.6 auf Seite 53



Abb. 23 Calcium^a, ziegelrot

^a http://de.wikibooks.org/wiki/..%2F_Calcium



Abb. 24 Kalium^a, violett

^a Kapitel 2.3.18 auf Seite 77



Abb. 25 Kupfer^a, grün, auch blau

^a Kapitel 2.3.19 auf Seite 77

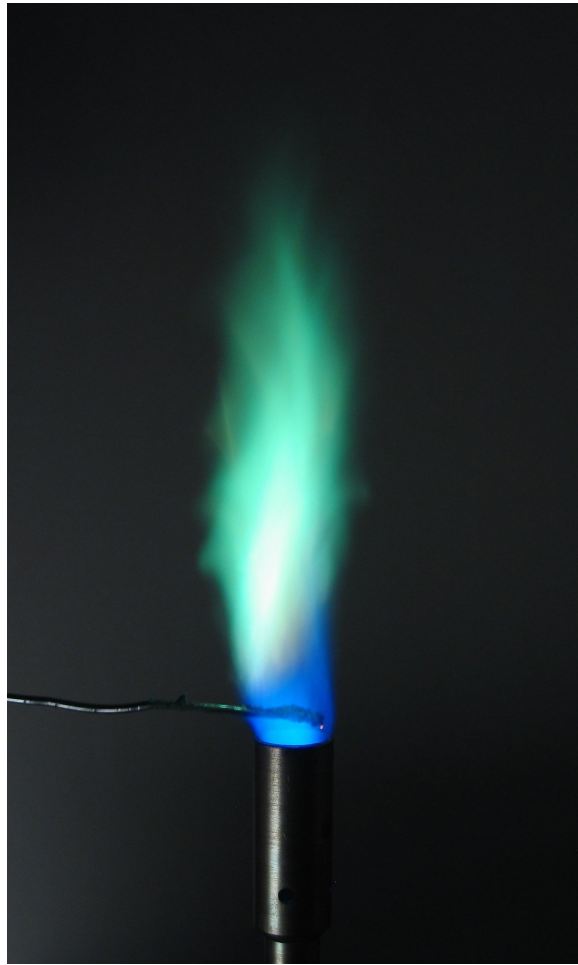


Abb. 26 Kupfersulfat, stark grün



Abb. 27 Lithium^a, karminrot

^a Kapitel 2.3.20 auf Seite 83

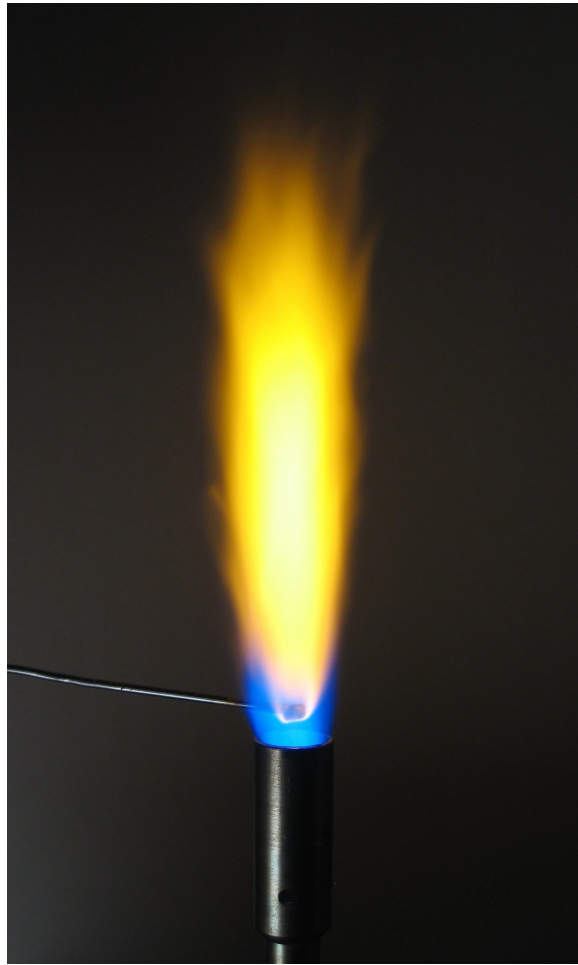


Abb. 28 Natrium^a, gelb

^a Kapitel 2.3.24 auf Seite 89

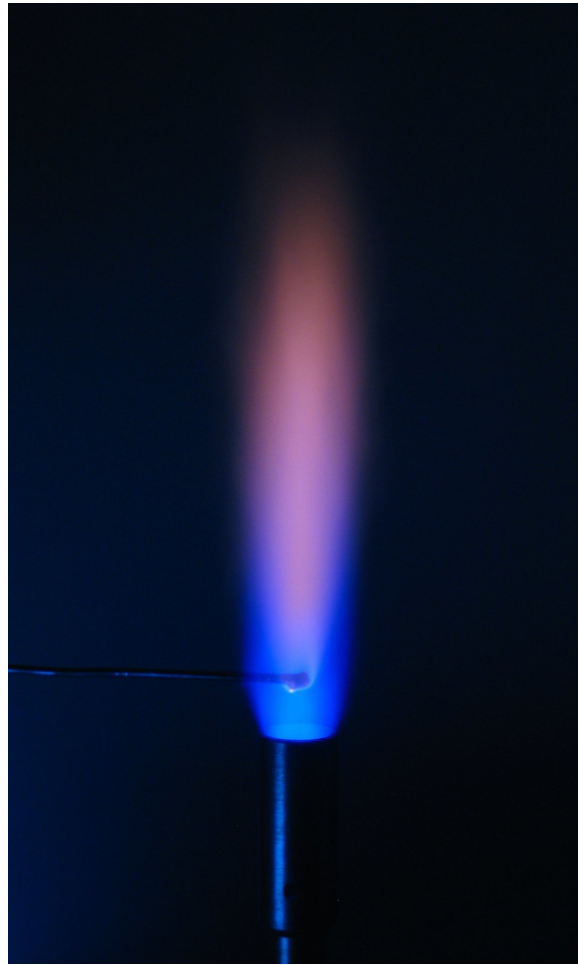


Abb. 29 Natrium^a durch Cobaltglas

^a Kapitel 2.3.24 auf Seite 89



Abb. 30 Strontium^a, rot

^a http://de.wikibooks.org/wiki/..%2F_Strontium

Spektren

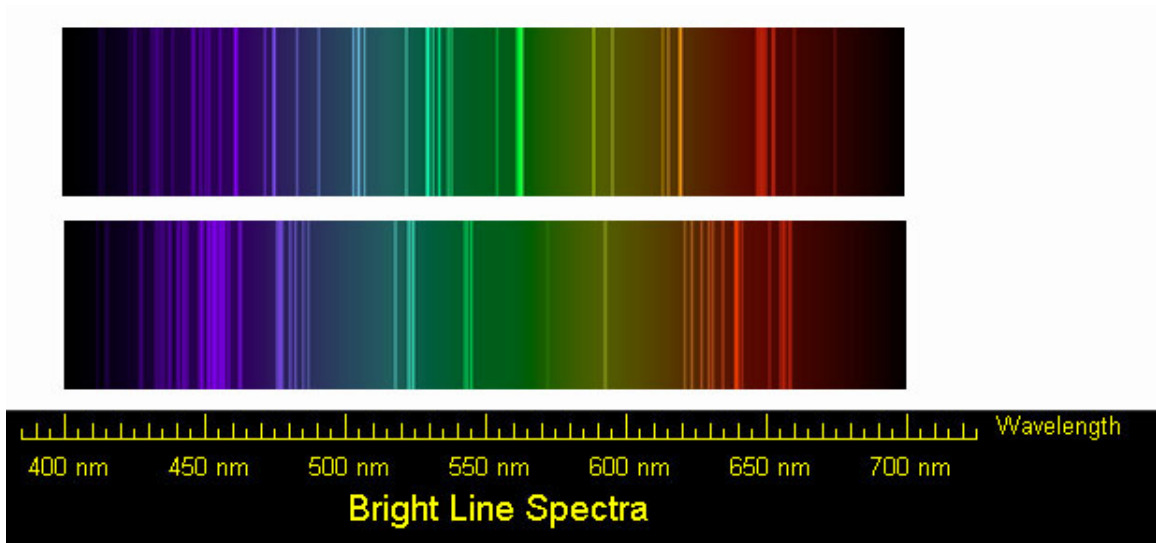


Abb. 31 zentriert

Erklärung

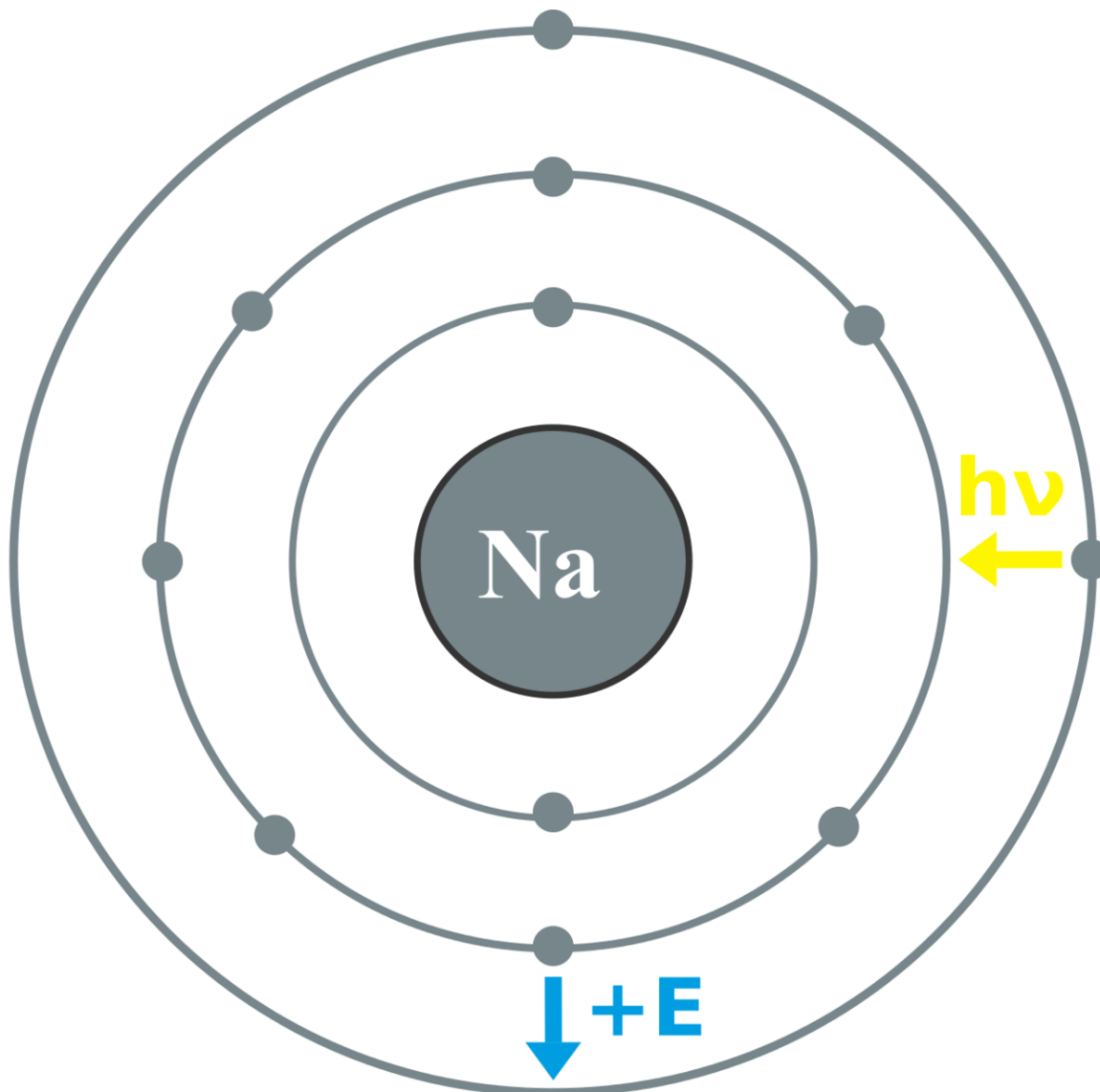


Abb. 32 Elektronenanhebung und Zurückfallen im Valenzschalenmodell

Durch die Wärmeenergie werden die Elektronen auf ein höheres Energieniveau befördert (w:angeregter Zustand²⁷). Diese Energie geben sie aber oft schnell wieder ab und fallen auf ihr vorheriges Niveau zurück. Die Energie, die sie abgeben, wird in Form von Licht spezifischer Wellenlänge abgegeben und ist bei gleichen Niveauänderungen immer gleich. Deshalb kann dies zur Identifikation eines Elementes dienen. Mit einem Spektroskop, das das Licht in seine Spektralfarben (vgl. Regenbogen) aufbricht, kann man die charakteristischen w:Linienpektrum²⁸ erkennen. Was vom menschlichen Auge als eine Farbe wahrgenommen wird, ist in Wirklichkeit ein diskontinuierliches Spektrum mit einzelnen Banden.

27 <http://de.wikipedia.org/wiki/angeregter%20Zustand>

28 <http://de.wikipedia.org/wiki/Linienspektrum>

2.1.2 Borax- und Phosphorsalzperle

Die Schmelzperle aus Borax oder Phosphorsalz ist eine beliebte Vorprobe für Kationen. Man sollte sich jedoch nicht gänzlich auf das Ergebnis verlassen, sondern es eher als Hinweis sehen und versuchen die Indizien durch spezifische Nachweisreaktionen zu erhärten.

Durchführung

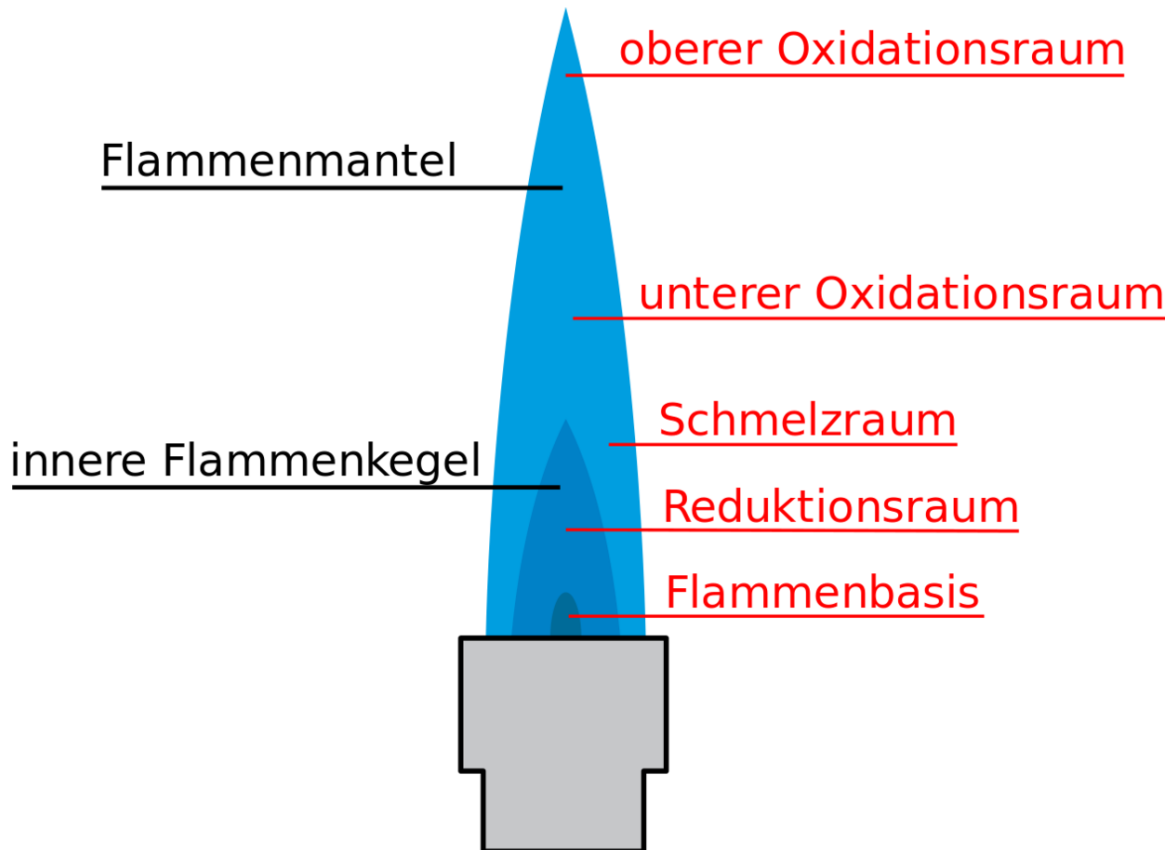


Abb. 33 äußerste Spitze des inneren Flammenkegels wirkt reduzierend, gesamte äußere Flammenkegel ist Oxidationszone

Man erhitzt ein Magnesiastäbchen oder ein Öse vom Platindraht im Bunsenbrenner. Der Platindraht bringt in dieser Probe aber keinen Vorteil gegenüber dem Magnesiastäbchen. Nun tunkt man sie in ein wenig $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$ w:Ammoniumhydrogenphosphat²⁹ oder $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ w: Borax³⁰ (Natriumtetraborat) und schmilzt diese in der Bunsenbrennerflamme, nimmt wieder ein wenig Salz und schmilzt weiter, bis man zu einer möglichst gleichmäßigen, durchsichtigen Perle gelangt. Diese stippt man direkt in die Analyselösung oder kurz in eine wenig verdünnte Salzsäure und dann in die Analysesubstanz. Dann wieder kurz in die Bunsenbrennerflamme halten und versuchen die Substanz in die Perle

²⁹ <http://de.wikipedia.org/wiki/Ammoniumhydrogenphosphat>

³⁰ <http://de.wikipedia.org/wiki/Borax>

einzuschmelzen. Je nachdem ob man in der Oxidations- oder der Reduktionsflamme glüht, erhält man andere Färbungen. Die tiefblaue Cobaltperle ist am eindeutigsten, überdeckt jedoch auch alle anderen Perlenfärbungen.

Farben

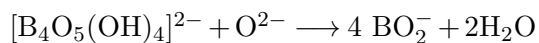
	Oxidationsflamme			
	Phosphorsalz		Borax	
	heiß	kalt	heiß	kalt
Chrom ³¹	dunkelgelb	grün	grün	grün
Mangan ³²	violett	violett	violett	violett
Eisen ³³	gelbrot	gelb	gelbrot	gelbrot
Cobalt ³⁴	blau	blau	blau	blau
Nickel ³⁵	rotbraun	gelb	rotbraun	farblos
Kupfer ³⁶	grün	blaugrün	grün	blaugrün

	Reduktionsflamme			
	Phosphorsalz		Borax	
	heiß	kalt	heiß	kalt
Chrom ³⁷	grün	grün	grün	grün
Mangan ³⁸	farblos	farblos	farblos	farblos
Eisen ³⁹	grünlich	grünlich	orange	grün
Cobalt ⁴⁰	blau	blau	blau	blau
Nickel ⁴¹	farblos	farblos	farblos	farblos
Kupfer ⁴²	farblos	lackrot	grünlich	lackrot

Erklärung

Boraxperle

Das Borax-Anion kann bei dem Schmelzvorgang ein Sauerstoff-Ion aufnehmen:



Tetraborat reagiert mit einem Sauerstoffion zu einem Metaboration und Wasser

Das Metaboration verbindet sich dann mit einem Metallkation zu einer farbigen Verbindung:



Borax reagiert Cobaltsulfat zu Natriummetaborat, Cobaltmetaborat und Schwefeltrioxid

31 Kapitel 2.3.11 auf Seite 59

32 Kapitel 2.3.22 auf Seite 86

33 Kapitel 2.3.13 auf Seite 64

34 Kapitel 2.3.12 auf Seite 61

35 Kapitel 2.3.25 auf Seite 90

36 Kapitel 2.3.19 auf Seite 77

37 Kapitel 2.3.11 auf Seite 59

38 Kapitel 2.3.22 auf Seite 86

39 Kapitel 2.3.13 auf Seite 64

40 Kapitel 2.3.12 auf Seite 61

41 Kapitel 2.3.25 auf Seite 90

42 Kapitel 2.3.19 auf Seite 77

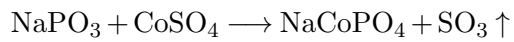
Phosphorsalzperle

Beim Erhitzen kondensiert $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$ zu Polyphosphaten, z.B. in ringförmige Metaphosphate $\text{Na}_3(\text{P}_3\text{O}_9)$. In der Reaktionsgleichung wird vereinfachend von dem Monomer NaPO_3 ausgegangen.



Natriumammoniumhydrogenphosphat reagiert zu Natriumphosphat, Ammoniak und Wasser

Bei der Reaktion mit Sulfaten ergibt sich folgende Reaktionsgleichung



Natriummetaphosphat und Cobaltsulfat reagieren zu Natriumcobaltphosphat und Schwefeltrioxid

Sicherheitshinweis

Borax kann Schäden am ungeborenen Kind hervorrufen.

2.1.3 Oxidationsschmelze



Abb. 34 blaugrün: Manganat;
gelb: Chromat

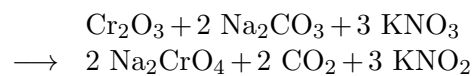
Die Oxidationsschmelze eignet sich als Nachweis für Chrom⁴³ und Mangan⁴⁴ und wird auch als Aufschluss für säureschwerlösliche Stoffe verwendet.

Durchführung

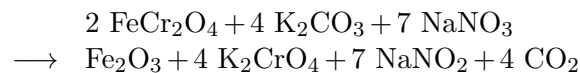
Die Substanz wird sehr fein gepulvert, mit der dreifachen Menge einer 1:1-Mischung von Soda (w:Natriumcarbonat⁴⁵) und Kalisalpeter (w:Kaliumnitrat⁴⁶) vollständig vermischt und im Porzellantiegel oder auf der Magnesiumrinne vorsichtig zur Schmelze gebracht.

Erklärung

Oxidationsschmelze von Chrom-(III)-Oxid (grün) zu gelbem Chromat



Oxidationsschmelze von Eisen-(II)-Chromit zu gelbem Chromat und Eisen-III-oxid



2.1.4 Kaliumhydroxidschmelze

Die Oxidationsschmelze eignet sich als Nachweis bzw. Vorprobe für Mangan⁴⁷. Sie kann auch als Aufschluss in größerem Maßstab im Nickeltiegel durchgeführt werden.

Durchführung

Die Substanz wird mit einem Kaliumhydroxid-Plätzchen auf einer Magnesiumrinne vorsichtig geschmolzen. Nach beendeter Reaktion und Vorhandensein von Mangan bildet sich ein, teils nur sehr leichter, grüner Rand auf der Rinne. Zur besseren Überprüfung wird die Schmelze mit Wasser in eine Porzellanschale gespült. Dabei bildet sich eine grüne Lösung. Versetzt man die Lösung vom Rand her mit konzentrierter Essigsäure, so färbt sie sich rosa und man beobachtet einen schwarzen Niederschlag. Am besten führt man hier eine Blindprobe durch.

43 Kapitel 2.3.11 auf Seite 59

44 Kapitel 2.3.22 auf Seite 86

45 <http://de.wikipedia.org/wiki/Natriumcarbonat>

46 <http://de.wikipedia.org/wiki/Kaliumnitrat>

47 Kapitel 2.3.22 auf Seite 86

Erklärung

Mangan wird in der Schmelze bis zur Oxidationszahl +VI oxidiert. Das entstandene grüne Kaliummanganat ist in alkalischer Lösung stabil und disproportioniert in saurer Lösung in Permanganat und Mangan(IV) (Mangandioxid, Braunstein).

2.2 Aufschlüsse

2.2.1 Sodaauszug

Metallkationen stören viele Anionennachweise und müssen daher vorher abgetrennt werden.

Durchführung

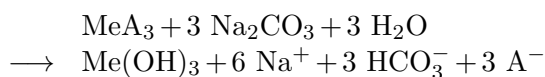
Hierfür kocht man 0,1g der Ursubstanz mit der vierfachen Menge Soda und eineinhalb Reagenzglasern Wasser etwa 15 Minuten lang. Dann lässt man die Lösung wieder abkühlen, damit möglichst vollständig ausgefällt wird. Man filtriert oder zentrifugiert die Lösung und verwirft den Rückstand. Durch leichtes Ansäuern und Erwärmen wird das enthaltene CO₂ ausgetrieben. Aus dem klaren Filtrat können nun Anionennachweise durchgeführt werden.

Erklärung

Es fallen die Kationen aus, die schwerlösliche Carbonate bilden:



Metallsalz und Natriumcarbonat reagiert zu Metallcarbonat, Anion geht in Lösung und diejenigen, die im alkalischen Milieu schwerlösliche Hydroxide bilden:



Metallsalz und Natriumcarbonat reagiert zu Metallhydroxid und Hydrogencarbonat, Anion geht in Lösung

2.2.2 Soda-Pottasche-Aufschluss

Der Soda-Pottasche-Aufschluss erlaubt die Überführung von Erdalkalisulfaten, hochgeglühten Oxiden, Silikaten und Silberhalogeniden in leichter lösliche Verbindungen. Durch die Verwendung eines Salzgemisches aus Soda und Pottasche wird der Schmelzpunkt gegenüber den reinen Verbindungen abgesenkt.

Das Tiegelmaterial wird durch die Zusammensetzung der Ursubstanz bestimmt.

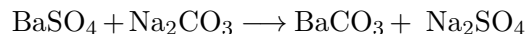
Durchführung

Zunächst versucht man, die Ursubstanz in Salzsäure zu lösen. Der unlösliche Rückstand wird mit destilliertem Wasser gewaschen und im Trockenschrank getrocknet. Die Substanz wird sehr fein gepulvert, mit der vier- bis sechsfachen Menge einer 1:1-Mischung von Soda (w:Natriumcarbonat⁴⁸) und Pottasche (w:Kaliumcarbonat⁴⁹) vollständig vermischt und im Porzellantiegel (für Aluminiumoxid und Silikate) oder in einem Nickeltiegel (für Sulfate und hochgeglühte Oxide) vorsichtig bis zur klaren Schmelze erhitzt. Es ist zu beachten, dass dabei immer Verunreinigungen durch Aluminium und Silicium bzw. Nickel in die Analysesubstanz übergehen.

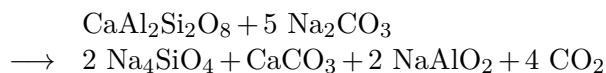
Nach dem Abkühlen wird die Schmelze gemörsert und in Wasser aufgenommen. Solange mit verdünnter Natriumcarbonatlösung waschen, bis das Filtrat sulfatfrei ist (keine Trübung von Bariumchloridlösung mehr).

Erklärung

Erdalkalisulfate werden in Carbonate überführt:



Schwerlösliche Silikate werden in lösliches Natriumsilikat überführt:



2.2.3 Freiburger Aufschluss

Mit dem Freiburger Aufschluss ist ein Aufschluss für w:Zinn(IV)-oxid⁵⁰ (SnO_2 , Zinnstein). Zinn bildet ein leichtlösliches Thiostanat. Er kann aber auch zum Aufschluss anderer Metalloxide, die leichtlösliche Thioverbindungen bilden, verwendet werden.

Durchführung

Die Substanz, normalerweise der in Salzsäure unlösliche Rückstand, wird im bedeckten Porzellantiegel mit der sechsfachen Menge eines Gemisches aus Schwefel und wasserfreiem Natriumcarbonat (1:1) geschmolzen. Während der Reaktion entsteht Schwefeldioxid und Kohlendioxid. Hört die Gasentwicklung auf, ist die Reaktion beendet. Der Schmelzkuchen wird in verdünnter Natronlauge gelöst und unlösliche Bestandteile abgetrennt. Die Lösung wird dann mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Dabei fallen die entsprechenden Sulfidverbindungen aus. Sie können dann mit den entsprechenden Nachweisen nachgewiesen werden.

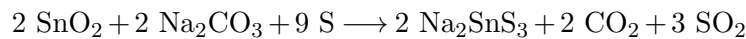
48 <http://de.wikipedia.org/wiki/Natriumcarbonat>

49 <http://de.wikipedia.org/wiki/Kaliumcarbonat>

50 <http://de.wikipedia.org/wiki/Zinn%28IV%29-oxid>

Erklärung

Aufschluss von Zinndioxid



2.2.4 Saurer Aufschluss

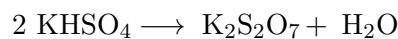
Der saure Aufschluss wird verwendet um basische oder amphotere Metalloxide, vor allem Eisen(III)-oxid Fe_2O_3 , Chrom(III)-oxid Cr_2O_3 und Aluminiumoxid Al_2O_3 , aufzuschließen.

Durchführung

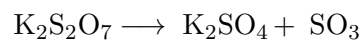
Die Substanz wird mit der sechsfachen Menge w:Kaliumhydrogensulfat⁵¹ verrieben und bei so niedriger Temperatur wie möglich (s.u.) in einem Nickel- oder Platintiegel(!) geschmolzen. Porzellantiegel sind ungeeignet, da das Reagens Aluminium aus dem Porzellan löst und die Analyse verfälschen kann. Die Reaktion ist beendet, sobald aus der klaren Schmelze Schwefeltrioxid als weißer Nebel zu entsteigen beginnt. Der Schmelzkuchen wird in verdünnter Schwefelsäure gelöst. Zum Aufschluss von Aluminiumoxid kann der Schmelzkuchen auch in verdünnter Natronlauge gelöst werden (Bildung von Tetrahydroxyaluminat). Der entstandene Komplex kann durch Säure als Aluminiumhydroxid gefällt werden.

Erklärung

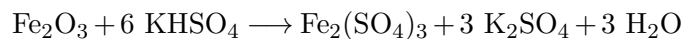
Das eigentliche Aufschlussreagens ist das in der Hitze entstehende Kaliumdisulfat und das sich daraus entwickelnde Schwefeltrioxid. Bei ca. 250 °C bildet sich zunächst aus Kaliumhydrogensulfat Kaliumdisulfat (Pyrosulfat):



Kaliumdisulfat zersetzt sich bei höheren Temperaturen in Kaliumsulfat und Schwefeltrioxid:



Aufschluß von Eisen(III)-oxid:



⁵¹ <http://de.wikipedia.org/wiki/Kaliumhydrogensulfat>

2.2.5 Kaliumhydroxidauszug

Da der alkalische Sturz nach der Ammoniumsulfidfällung⁵² Anfängern häufig Schwierigkeiten bereitet, kann für schwer nachweisbare Stoffe ein Kaliumhydroxidauszug aus der Ursubstanz hergestellt werden. Hierfür wird die Ursubstanz mit 3 Kaliumhydroxid-Plätzchen und 5 ml Wasser versetzt. Es fallen Kupfer, Bismut, Nickel, Cobalt, Eisen und Mangan unter Bildung schwerlöslicher Hydroxide aus. In Lösung verbleiben Antimon⁵³, Zinn⁵⁴, Aluminium⁵⁵, Zink⁵⁶ und Chrom⁵⁷, die nun mit spezifischen Nachweisreaktionen nachgewiesen werden können.

2.3 Nachweisreaktionen

2.3.1 Antimon

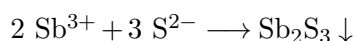
Nachweis als Antimonsulfid

Nachweisreaktion	
Reaktionstyp	Fällungsreaktion
pH	
Indikation	oranger Niederschlag

Durchführung

Hier wird konzentrierte Schwefelwasserstoffsäurelösung oder eine Alkalisulfidlösung zur Stoffprobe gegeben. Es muss jedoch beachtet werden, dass vorher störende Arsen- und Zinn-Ionen auszufällen sind.

Erklärung



Antimon- und Sulfid-Ionen reagieren im wässrigen Milieu zu Antimon(III)-sulfid.

Eisennagelprobe

Nachweisreaktion	
Reaktionstyp	w:Redoxreaktion ⁵⁸
pH	<7
Indikation	schwarze Flocken

52 Kapitel 2.4.2 auf Seite 140

53 Kapitel 2.3 auf Seite 39

54 Kapitel 2.3.41 auf Seite 127

55 Kapitel 2.3.1 auf Seite 40

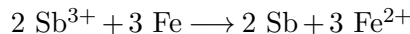
56 Kapitel 2.3.40 auf Seite 123

57 Kapitel 2.3.11 auf Seite 59

Durchführung

Dazu wird ein Eisennagel in die Antimonsalz-Lösung gelegt. Es bilden sich nach einigen Minuten bis Stunden eine schwarze Schicht elementarem Antimon. Lässt man den Nagel jedoch über Nacht im Reagenzglas liegen, so scheidet sich alles mögliche, was noch in der Lösung schwimmt, ab. Beobachtet man jedoch eine schwarze Schicht, so kann diese im Säuren wieder gelöst werden und weiter untersucht werden, z.B. durch eine Sulfidfällung (siehe oben).

Erklärung



Antimon(III)-Ionen zu elementarem Antimon reduziert und elementares Eisen zu Eisen(II)-Ionen oxidiert.

Antimon-Nachweis mittels Marshscher Probe

Alternativ kann auch die **Marshsche Probe**⁵⁹ direkt aus der Ursubstanz durchgeführt werden.

2.3.2 Aluminium

w:Aluminium⁶⁰ Aluminium kommt in der Ammoniumsulfidgruppe⁶¹ vor und fällt nach dem Alkalisturz als farbloses Hydroxid aus. Alternativ kann man auch einen Kaliumhydroxid-auszug⁶² versuchen und das Aluminium dort fällen.

Nachweis als Cobaltaluminat

auch Cobaltblau, Dumonts Blau, Coelestinblau, Leithners Blau, Thénards Blau

Nachweisreaktion	
Reaktionstyp	Entstehung eines w:Mischphasenoxidpigment ⁶³
pH	egal
Indikation	blaue Schmelze

Durchführung

Auf eine Magnesiumrinne wird wenig Analysesubstanz und darauf ein paar Tropfen einer verdünnten w:Cobaltnitrat⁶⁴ gegeben. Ist die Schmelze nach dem Glühen im Bunsenbrenner blau, war Aluminium in der Probe.

59 Kapitel 2.3.3 auf Seite 46

60 <http://de.wikipedia.org/wiki/Aluminium>

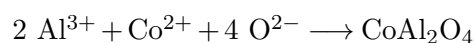
61 Kapitel 2.4.2 auf Seite 140

62 Kapitel 2.4.4 auf Seite 152

64 <http://de.wikipedia.org/wiki/Cobaltnitrat>

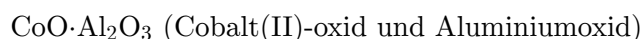
Erklärung

w:Thénards Blau⁶⁵



Aluminium-Ionen, Cobalt-Ionen und Oxidionen reagieren zum blauen Cobaltaluminat.

Cobaltaluminat ist ein Cobalt-Aluminium-Spinell, die Strukturformel lautet

**Nachweis als fluoreszierender Morinfarblack**

Nachweisreaktion	
Reaktionstyp	Komplexbildung
pH	neutral bis essigsauer, vorher basisch
Indikation	grüne Fluoreszens mit UV-Licht

Durchführung

Zunächst mit w:Salzsäure⁶⁶ versetzen, um eventuell vorhandenes Aluminium zu lösen. Anschließend mit w:Kaliumhydroxid⁶⁷ stark alkalisch machen. Nun mit etwas Morin-Lösung versetzen und mit Eisessig (konzentrierte w:Essigsäure⁶⁸) ansäuern. Unter der UV-Lampe sollte die Lösung nun stark grün fluoreszieren. Hinweis: unbedingt Blindprobe machen und vergleichen, da w:Morin (Chemische Substanz)⁶⁹ auch eine gewisse Eigenfluoreszenz hat.

Erklärung

Al(III) bildet in neutralen sowie essigsauen Lösungen in Verbindung mit Morin eine fluoreszierende kolloidale Suspension.

65 <http://de.wikipedia.org/wiki/Th%C3%A9nards%20Blau>

66 <http://de.wikipedia.org/wiki/Salzs%C3%A4ure>

67 <http://de.wikipedia.org/wiki/Kaliumhydroxid>

68 <http://de.wikipedia.org/wiki/Essigs%C3%A4ure>

69 <http://de.wikipedia.org/wiki/Morin%20%28Chemische%20Substanz%29>

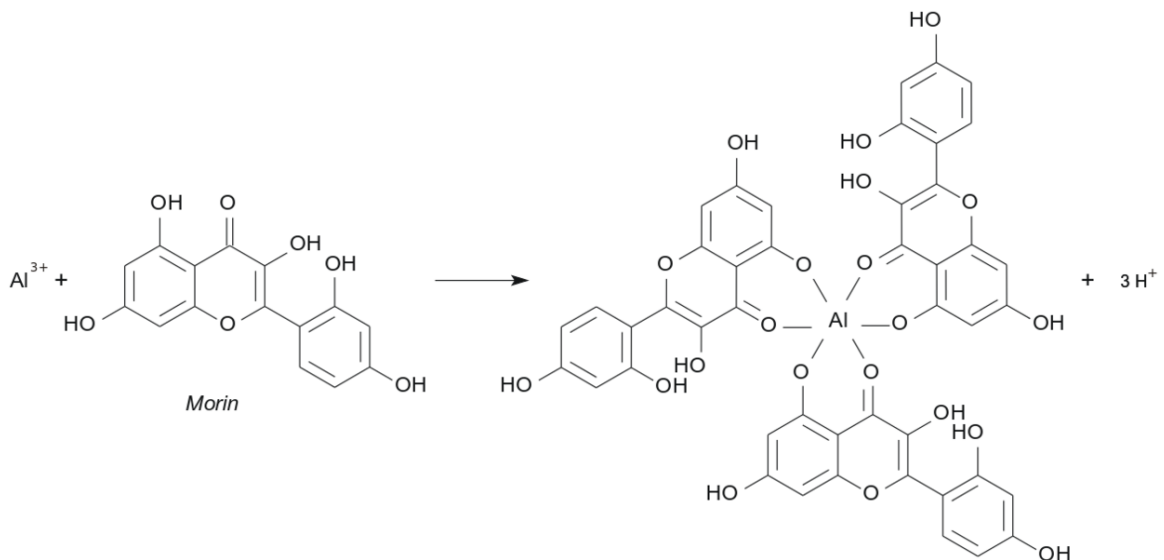


Abb. 35

Nachweis als Alizarin-S-Farblack

Nachweisreaktion	
Reaktionstyp	Komplexbildung
pH	neutral bis essigsauer, vorher basisch
Indikation	Rotfärbung

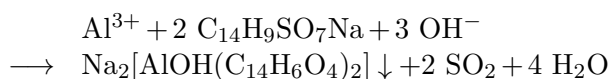
Eine saure Lösung mit Aluminium-Ionen wird mit möglichst wenig Kaliumhydroxid basisch gemacht und zentrifugiert. 1 Tropfen des Zentrifugats wird auf der Tüpfelpalette oder auf dem Objektträger mit 1 Tropfen 0,1%ige Natriumalizarinsulfonatlösung (**Alizarin S**) versetzt und 1 mol/l Essigsäure bis zum Verschwinden der rotvioletten Farbe und danach noch ein weiterer Tropfen Essigsäure zugegeben. Die Bildung eines roten Niederschlags oder eine Rotfärbung zeigt Aluminium an. Der Niederschlag wird häufig erst nach einigem Stehen sichtbar. Die rotgefärbte Verbindung ist in verdünnter Essigsäure schwer löslich, während die rotviolette Färbung der ammoniakalischen Alizarin-S-Lösung beim Ansäuern in Gelb umschlägt.

Störung

Eisen, Chrom und Titan geben ähnlich gefärbte, gegen Essigsäure stabile Lacke. Auch Erdalkaliionen in konzentrierter Lösung geben gefärbte Niederschläge mit Alizarin, die jedoch in Essigsäure löslich sind.

Erklärung

Aluminium-Ionen bilden mit dem Farbstoff Alizarin S einen sogenannten Farblack



Aluminium-Ionen und Natriumalizarinsulfonat reagieren im alkalischen Milieu zum Alizarin Aluminium-Natriumkomplex, Schwefeldioxid und Wasser.

2.3.3 Arsen

w:Arseen⁷⁰ Arsen fällt in der Schwefelwasserstoffgruppe⁷¹ als gelbes Arsensulfid aus.

Nachweis mittels Marshscher Probe

Man sollte unbedingt die **Marshsche Probe**⁷² ausprobieren. Auch wenn diese aus der Ursubstanz durchgeführt wird und wie eine Vorprobe wirkt, ist die Nachweisreaktion sehr spezifisch und kann auch kleinste Menge Arsen zuverlässig anzeigen.

Nachweis mittels Bettendorfsche Probe

Bettendorfsche Probe⁷³

Nachweis mittels Gutzeitsche Probe

Gutzeitsche Probe⁷⁴

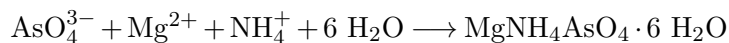
Nachweis mittels Fleitmannsche Probe

Fleitmannsche Probe⁷⁵

Arsenat-Nachweis mit Magnesiumsalz

w:Arseenat⁷⁶-Ionen ähneln dem Phosphat⁷⁷-Anion. Entsprechend gibt es weitere, den Phosphat-Nachweisen ähnliche Reaktionen zur Identifikation von Arseenat:

Gibt man zu einer ammoniakalischen, ammoniumchloridhaltigen Lösung von Arseenat Magnesium-Ionen, so erhält man einen kristallinen Niederschlag von Magnesiumammoniumarsenat-Hexahydrat:



70 <http://de.wikipedia.org/wiki/Arsen>

71 Kapitel 2.4.1 auf Seite 135

72 Kapitel 2.3.3 auf Seite 46

73 Kapitel 2.3.3 auf Seite 44

74 Kapitel 2.3.3 auf Seite 45

75 <http://de.wikibooks.org/wiki/Praktikum%20Anorganische%20Chemie%2F%20Fleitmannsche%20Probe>

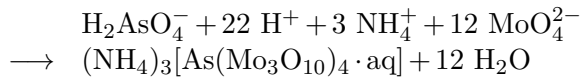
76 <http://de.wikipedia.org/wiki/Arsenat>

77 Kapitel 2.3.33 auf Seite 104

Arsenat reagiert mit Magnesiumionen, Ammoniumionen und Wasser zu Magnesiumammoniumarsenat-Hexahydrat.

Arsenatnachweis mit Molybdatlösung

Eine weitere, dem Phosphatnachweis ähnliche Nachweisreaktion von Arsenat in wässriger Lösung ist die Fällung mit w:Ammoniummolybdat⁷⁸. Der gelbe Niederschlag ist schwerlöslich in Säuren, aber gut löslich in Basen:



Dihydrogenarsenat reagiert mit Wasserstoffionen, Ammoniumionen und Molybdatationen zu Ammoniumarsenomolybdat und Wasser.

Bettendorfsche Probe

Nachweisreaktion	
Reaktionstyp	w:Redoxreaktion ⁷⁹
pH	<7 sauer
Indikation	schwarzer Niederschlag / Braunfärbung der Lösung

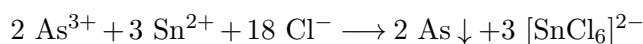
Gefahrstoffwarnung! 

Durchführung

Bei der Bettendorfschen Probe wird die reduzierende Wirkung des w:Zinn(II)-chlorid⁸⁰s ausgenutzt. Dieser Nachweis ist innerhalb der Arsengruppe⁸¹ spezifisch für Arsen⁸². Es werden 5 Tropfen der Probelösung auf einem Uhrglas mit 3 Tropfen verdünntem w:Ammoniakwasser⁸³, 1 Tropfen 30%-igem w:Wasserstoffperoxid⁸⁴ und 3 Tropfen 0,1 molarer w:Magnesiumchlorid⁸⁵lösung versetzt und langsam zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird nach kurzem Erhitzen auf Rotglut mit 3 bis 5 Tropfen Zinn(II)-chloridlösung versetzt und schwach erwärmt. Ein schwarzer Niederschlag bzw. eine Braunfärbung der Lösung deutet auf Anwesenheit von Arsen. Sehr kleine Arsenmengen lassen sich nachweisen, wenn man mit w:Ether⁸⁶ oder w:Amylalkohol⁸⁷ ausschüttelt, die Folge ist eine schwarze Zone in der Grenzschicht.

Erklärung


78 <http://de.wikipedia.org/wiki/Ammoniummolybdat>
 80 <http://de.wikipedia.org/wiki/Zinn%28II%29-chlorid>
 81 Kapitel 2.4.2 auf Seite 139
 82 Kapitel 2.3.2 auf Seite 43
 83 <http://de.wikipedia.org/wiki/Ammoniakwasser>
 84 <http://de.wikipedia.org/wiki/Wasserstoffperoxid>
 85 <http://de.wikipedia.org/wiki/Magnesiumchlorid>
 86 <http://de.wikipedia.org/wiki/Ether>
 87 <http://de.wikipedia.org/wiki/Amylalkohol>



Arsen(III)-Ionen reagieren mit Zinn(II)-Ionen und Chlorid-Ionen zu braunschwarzem, elementarem Arsen und dem Hexachlorostannat(IV)-Komplexion.

Nachweis von Arsen und Antimon mittels Fleitmannscher Probe

Nachweisreaktion	
Reaktionstyp	w:Redoxreaktion ⁸⁸
pH	>7 alkalisch
Indikation	Gelbfärbung, allmählich schwarz

Gefahrstoffwarnung!  Bei der Fleitmannschen Probe wird im alkalischen Medium Arsenwasserstoff gebildet:

Durchführung

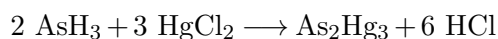
Dazu wird die Probelösung in einem kleinen Erlenmeyerkolben mit w:Kaliumhydroxid⁸⁹ und w:Aluminium⁹⁰pulver erhitzt. Eventuell entstehender Schwefelwasserstoff wird mit w:Blei(II)-acetat⁹¹lösung (auf einem Wattebausch in der Mündung des Reagenzglases) abgefangen. Die Öffnung des Kolbens wird mit einem Filterpapier bedeckt, das mit w:Silbernitratlösung⁹² oder w:Quecksilber(II)-chlorid⁹³lösung getränkt ist. Eine Gelbfärbung, die allmählich in Schwarz übergeht bzw. eine sofortige Braunfärbung zeigen Arsen an.

Erklärung

Reaktionsgleichungen für die Reaktion mit Silbernitrat sind identisch mit der Gutzeitschen Probe⁹⁴.



Arsen(III)-Ionen reagieren mit Aluminium im alkalischen Medium zu w:Arsenwasserstoff⁹⁵ und zum Tetrahydroxoaluminat(III)-Ion.



Arsenwasserstoff reagiert mit Quecksilber(II)-chlorid zum braungefärbten Arsenmercurid und w:Chlorwasserstoff⁹⁶.

89 <http://de.wikipedia.org/wiki/Kaliumhydroxid>

90 <http://de.wikipedia.org/wiki/Aluminium>

91 <http://de.wikipedia.org/wiki/Blei%28II%29-acetat>

92 <http://de.wikipedia.org/wiki/Silbernitratl%C3%B6sung>

93 <http://de.wikipedia.org/wiki/Quecksilber%28II%29-chlorid>


94 Kapitel 2.3.3 auf Seite 45

95 <http://de.wikipedia.org/wiki/Artenwasserstoff>

96 <http://de.wikipedia.org/wiki/Chlorwasserstoff>

Nachweis von Arsen und Antimon mittels Gutzeitscher Probe

Nachweisreaktion	
Reaktionstyp	w:Redoxreaktion ⁹⁷
pH	<7 schwefelsauer
Indikation	Gelbfärbung, anschließende Schwärzung

Gefahrstoffwarnung! **Durchführung**

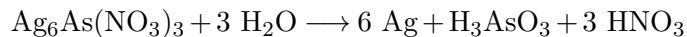
Etwas Ursubstanz wird in einem kleinen Erlenmeyerkolben mit einer w:Zink⁹⁸granalie und etwas w:Schwefelsäure⁹⁹ versetzt. Der Kolben wird mit einem Wattebausch verschlossen und auf seine Öffnung ein Filterpapier mit etwas festem w:Silbernitrat¹⁰⁰ und einigen Tropfen Wasser gelegt. Durch w:Arsenwasserstoff¹⁰¹ kommt es zur Gelbfärbung des Nitrats und anschließender Schwärzung durch elementares Silber.

Erklärung

Arsen(III)-Ionen bilden mit naszierendem Wasserstoff Arsenwasserstoff, welcher mit Silbernitrat zu dem gelben Doppelsalz Silberarsenidnitrat reagiert. Dieses färbt sich nach einigem Stehen unter Silberbildung schwarz.



Arsenwasserstoff reagiert mit Silbernitrat zu Silberarsenidnitrat und Salpetersäure.



Silberarsenidnitrat reagiert mit Wasser zu elementarem Silber, arseniger Säure und Salpetersäure.

Nachweis von Arsen und Antimon mittels Marshscher Probe

Nachweisreaktion	
Reaktionstyp	w:Redoxreaktion ¹⁰²
pH	<7 salzsauer
Indikation	orange Flamme, schwarzer Spiegel

Gefahrstoffwarnung! 

98 <http://de.wikipedia.org/wiki/Zink>

99 <http://de.wikipedia.org/wiki/Schwefels%C3%A4ure>

100 <http://de.wikipedia.org/wiki/Silbernitrat>

101 <http://de.wikipedia.org/wiki/Arsenwasserstoff>

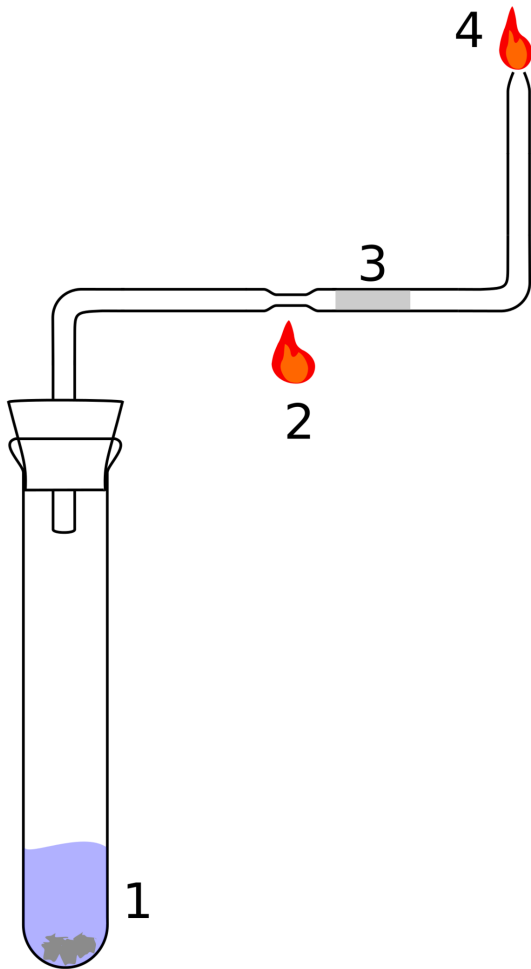


Abb. 36 Aufbau

Die w:Marshsche Probe¹⁰³ ist eine Nachweisreaktion mit der man noch kleinste Mengen Arsen oder Antimon zuverlässig nachweisen kann. Sie stammt von dem englischen Chemiker James Marsh und erlangte 1832 Bekanntheit, weil es der erste gute gerichtsmedizinische Nachweis für das hochgiftige Arsen war. Es eignet sich gut als Vorprobe aus der Ursubstanz.

Durchführung

Gefahren: Es gibt ein paar Dinge zu beachten: Arsensalze sowie das entstehende Arsenwasserstoffgas sind hochgiftig, also mit Handschuhen und unter dem Abzug arbeiten. Das Gasgemisch ist brennbar, also vorher Knallgasprobe machen, ansonsten gibt es eine unangenehme kleine Explosion im Reagenzglas mit hochgiftigen Substanzen. Wenn man den Versuch aber richtig durchführt und sich an die Sicherheitsvorschriften hält, ist er nicht gefährlich.

Zunächst erwärmt man eine Tropfpipette, zieht diese vorsichtig aus und biegt sie wie in der Abbildung zurecht und steckt einen Stopfen durch das dickere Ende der Pipette. Die Kon-

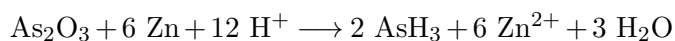
103 <http://de.wikipedia.org/wiki/Marshsche%20Probe>

struktion kann mehrfach verwendet werden. Man gibt etwas Salzsäure, Zinkperlen, Kupfersulfat und einen Teil der Analysesubstanz in ein Reagenzglas (1). Es sollte eine sprudelnde Reaktion unter Bildung von Wasserstoffgas entstehen. Bevor man weitermacht sollte man eine w:Knallgasprobe¹⁰⁴ machen: wenn es nur noch leicht ploppt setzt man die präparierte Pipette mit Stopfen auf. Man kann jetzt einen Teil der des Glasrohres erwärmen (2) und im Glas auf eine Metallspiegel achten (3). Meist zündet man jedoch den Wasserstoff an dem verjüngten Ende Pipette an (4) und kann dann mit der Flamme auf der Unterseite einer Porzellanabdampfschale einen schwarzen Spiegel hinterlassen. Man kann damit regelrecht "malen".

Um nun zu prüfen ob Antimon oder Arsen in der Probe ist, gibt man eine ammoniakalische Wasserstoffperoxid-Lösung auf den schwarzen Spiegel. Arsen löst sich, Antimon nicht. Man kann den schwarzen Spiegel auch weiter untersuchen um zweifelsfrei Arsen nachzuweisen. Dafür erhitzt man die Lösung um Wasserstoffperoxid zu vertreiben, säuert an und versucht eine Fällung mit Schwefelwasserstoff. Arsen¹⁰⁵ fällt dabei als gelbes Arsensulfid und kann weiter untersucht werden.

Erklärung

Der Nachweis beruht darauf, dass Zink und Säure w:Naszierender Stoff¹⁰⁶ (sehr reaktiven) Wasserstoff bilden, der sofort mit w:Arsenik¹⁰⁷ den w:Arsenwasserstoff¹⁰⁸ bildet. Das Kupfersulfat dient dazu die Reaktion durch Bildung eines Lokalelements an den Zinkstückchen zu beschleunigen.



Arsen(III)-oxid reagiert mit Zink in saurer Lösung zu Arsenwasserstoff, Zink(II) und Wasser

w:Barium¹⁰⁹

2.3.4 Barium

Barium verbleibt im Trennungsgang in der Ammoniumcarbonatgruppe¹¹⁰. Es lässt sich wie die meisten Erdalkaliionen bevorzugt mittels Flammenfärbung¹¹¹ aufspüren.

104 <http://de.wikipedia.org/wiki/Knallgasprobe>

105 Kapitel 2.3.2 auf Seite 43

106 <http://de.wikipedia.org/wiki/Naszierender%20Stoff>

107 <http://de.wikipedia.org/wiki/Arsenik>

108 <http://de.wikipedia.org/wiki/Arsenwasserstoff>

109 <http://de.wikipedia.org/wiki/Barium>

110 Kapitel 2.4.3 auf Seite 149

111 Kapitel 2.1 auf Seite 14

Nachweis als Bariumsulfat

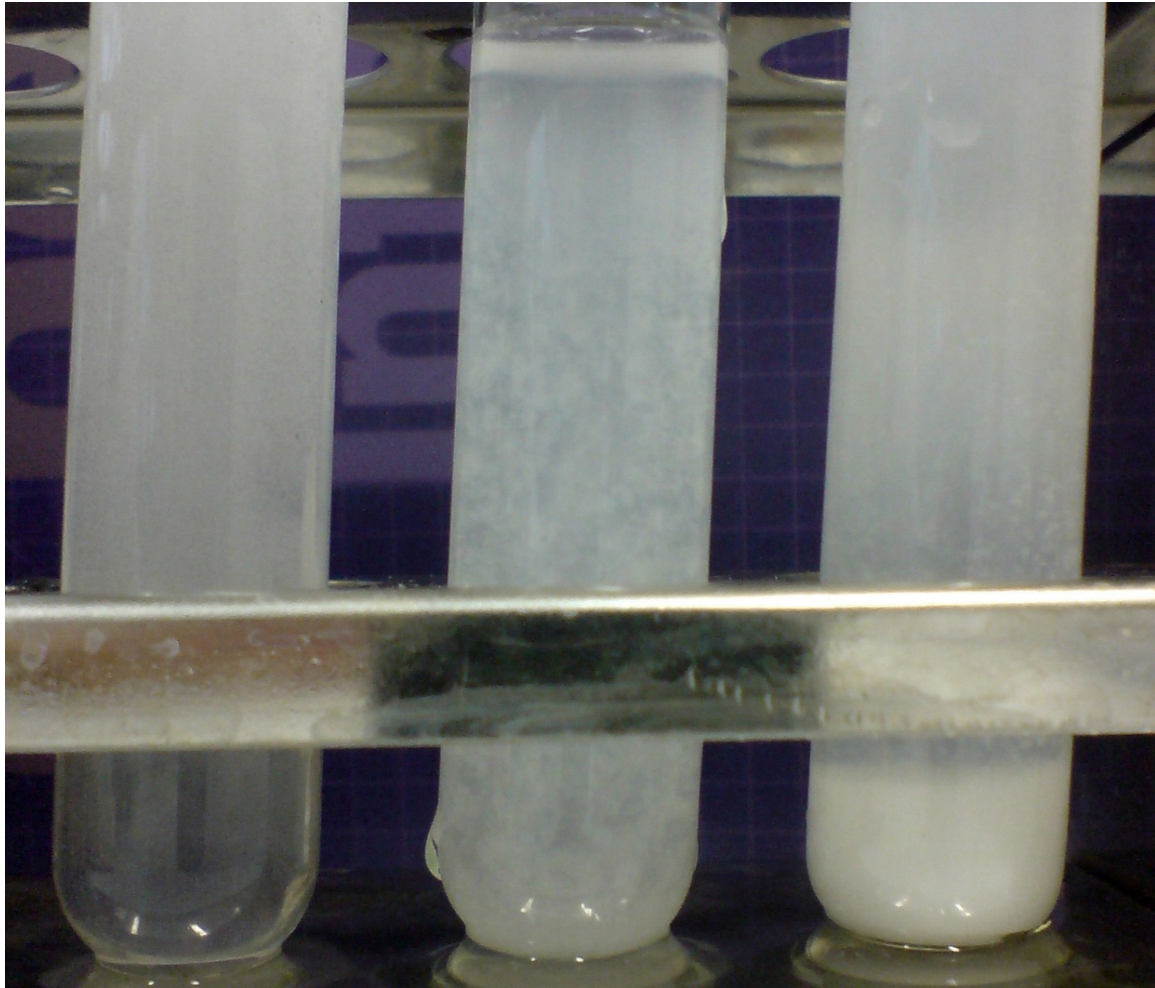


Abb. 37 1. Bariumhydroxid, 2. Bariumcarbonat, 3. Bariumsulfat

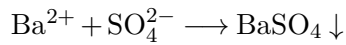
Nachweisreaktion	
Reaktionstyp	w:Fällungsreaktion ¹¹²
pH	egal
Indikation	weißer Niederschlag

Durchführung

Zur Probelösung wird Sulfatlösung (z.B. verdünnte w:Schwefelsäure¹¹³) geben. Mit Ba^{2+} entsteht ein weißer Niederschlag.

Erklärung

¹¹³ <http://de.wikipedia.org/wiki/Schwefels%C3%A4ure>



Bariumkationen und Sulfatanionen reagieren zum weißen w:Bariumsulfat¹¹⁴.

Störung

Calcium¹¹⁵ und Strontium¹¹⁶ stören.

2.3.5 Bismut

Nachweis als Bismutiodid

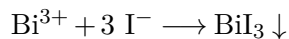
Nachweisreaktion	
Reaktionstyp	Fällungsreaktion, Komplexbildung
pH	<7 HNO ₃ oder H ₂ SO ₄
Indikation	schwarzer Niederschlag, orange Lösung

Durchführung

Nach Zugabe von Iodidlösung fällt schwarzes Bismutiodid aus, welches sich im Iodidüberschuss als orangener Komplex löst.

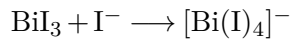
Erklärung

Zunächst eine Fällungsreaktion zu schwarzem Bismutiodid:



Bismut(III)-Ionen und Iodid-Ionen reagieren zu Bismut(III)-iodid.

Im Überschuss von Iodidlösung kommt es zur Bildung eines orangenen Komplexes:



Bismut(III)-iodid und Iodid-Ionen reagieren zum Tetraiodobismutat(III)-Komplex.

Nachweis als Bismut

Nachweisreaktion	
Reaktionstyp	Redoxreaktion
pH	6,5-8
Indikation	schwarzer Niederschlag

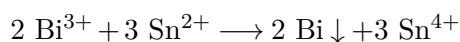
114 <http://de.wikipedia.org/wiki/Bariumsulfat>

115 http://de.wikibooks.org/wiki/..%2F_Calcium

116 http://de.wikibooks.org/wiki/..%2F_Strontium

Durchführung

Zum Nachweis von Bismut(III)-Kationen sollte die zu untersuchende Lösung erst einmal neutralisiert werden (pH 6,5-8). Anschließend wird alkalische Zinn(II)-Lösung hinzugegeben. Die Zinn(II)-Ionen wirken dabei als Reduktionsmittel, sie reduzieren also Bismut(III)-Ionen zu elementarem, schwarzem Bismut, welches in wässriger Lösung ausfällt.

Erklärung

Bismut(III)-Ionen und Zinn(II)-Ionen reagieren zu elementarem Bismut und Zinn(IV)-Ionen.

Nachweis mittels Bismutrutsche

Nachweisreaktion	
Reaktionstyp	w:Komplexbildungsreaktion ¹¹⁷
pH	<7 HNO ₃
Indikation	zitronengelber Komplex

Durchführung

Zum Nachweis aus der Ursubstanz kann man die "Bismutrutsche" mit w:Thioharnstoff¹¹⁸ verwenden. Dieser Nachweis gilt als ziemlich sicher da eventuell störende Ionen vorher ausfallen. Ein angefeuchtetes Filterpapier wird in der Mitte geknickt und in folgender Reihenfolge mit der Ursubstanz und den Fällungsmitteln beschichtet. Zunächst legt man die Ursubstanz auf das Filterpapier, dann w:Natriumfluorid¹¹⁹, welches mit Aluminium¹²⁰ und Eisen¹²¹ ein Komplex bildet, nun w:Natriumchlorid¹²², welches Silber¹²³ und Quecksilber¹²⁴ fällt, es folgt w:Kaliumnatriumtartrat¹²⁵, das mit Antimon¹²⁶ und Zinn¹²⁷ ein Komplex bildet und schließlich Thioharnstoff als eigentliche Nachweisreagenz. Nun hält man das Filterpapier schräg und tropft verdünnte w:Salpetersäure¹²⁸ darauf und lässt diese auf dem Filterpapier "rutschen". Bei Anwesenheit von Bismut entsteht ein zitronengelber Thioharnstoff-Komplex.

Erklärung

118 <http://de.wikipedia.org/wiki/Thioharnstoff>

119 <http://de.wikipedia.org/wiki/Natriumfluorid>

120 Kapitel 2.3.1 auf Seite 40

121 Kapitel 2.3.13 auf Seite 64

122 <http://de.wikipedia.org/wiki/Natriumchlorid>

123 Kapitel 2.3.35 auf Seite 108

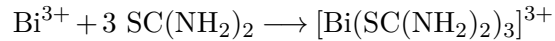
124 Kapitel 2.3.34 auf Seite 106

125 <http://de.wikipedia.org/wiki/Kaliumnatriumtartrat>

126 Kapitel 2.3 auf Seite 39

127 Kapitel 2.3.41 auf Seite 127

128 <http://de.wikipedia.org/wiki/Salpeters%C3%A4ure>



2.3.6 Blei

Nachweis als Bleiiodid

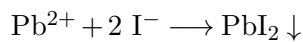
Nachweisreaktion	
Reaktionstyp	Fällungsreaktion
pH	<7 bis 7
Indikation	gelber Niederschlag

Durchführung

Gefahrstoffwarnung! ☠ Gibt man zur der Analysenlösung etwas w:Kaliumiodid¹²⁹ so entsteht ein voluminöser gelber Niederschlag, der sich im Überschuss von Iodidlösung wieder löst.

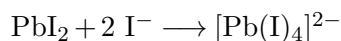
Die Verbindung lässt sich auch Umkristallisieren: dafür erhitzt man die Lösung mit einem Bunsenbrenner, so dass das w:Blei(II)-iodid¹³⁰ wieder in Lösung geht. Nach dem Abkühlen fällt das Bleiiodid wieder in gelben glitzernden Plättchen aus.

Erklärung



Blei(II)-Ionen und Iodid-Ionen reagieren zum schwer löslichen, gelbfarbenden Blei(II)-iodid.

Nach Zugabe weiterer Iodidlösung reagiert das Blei(II)-Iodid zum farblosen Tetraiodoplumbat(II)-komplex weiter.



Blei(II)-iodid und Iodid-Ionen reagieren zum gut löslichen, farblosen Tetraiodoplumbat(II)-komplex.

Störung

Der Nachweis wird durch viele andere Schwermetall-Kationen gestört, daher müssen diese vorher abgetrennt werden. Im Kationentrennungsgang erfolgt dies in der Salzsäuregruppe¹³¹ und in der Schwefelwasserstoffgruppe¹³².

¹²⁹ <http://de.wikipedia.org/wiki/Kaliumiodid>

¹³⁰ <http://de.wikipedia.org/wiki/Blei%28II%29-iodid>

¹³¹ Kapitel 2.4 auf Seite 132

¹³² Kapitel 2.4.1 auf Seite 135

Nachweis als Bleichromat

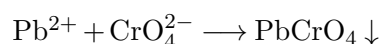
Nachweisreaktion	
Reaktionstyp	Fällungsreaktion
pH	>7
Indikation	gelber Niederschlag, in Natronlauge rot

Durchführung

Gefahrstoffwarnung! ☠ Bei Versetzen einer Blei(II)-Ionen-haltigen Lösung mit w:Kaliumchromat¹³³ kommt es zur Bildung eines gelben, in w:Essigsäure¹³⁴ und w:Ammoniak¹³⁵ unlöslichen, jedoch in w:Natronlauge¹³⁶ und w:Salpetersäure¹³⁷ löslichen, kristallinen Niederschlages. Die Kristallstruktur kann unter dem Mikroskop betrachtet werden. Dabei ist zu beachten, dass die Reaktion aufgrund des "Chromat-Dichromat-Gleichgewichtes" im richtigen pH-Wert-Bereich (am besten >6) durchgeführt wird.

Die schwach alkalische Lösung wird mit wenig verdünnter Kaliumchromat-Lösung versetzt und anschließend mit verdünnter Essigsäure schwach angesäuert, Folge: ein Niederschlag von gelbem, schwer löslichem Bleichromat, das sich in Essigsäure nicht löst, entsteht. Beim Behandeln mit etwas Natronlauge bildet sich rotes, basisches Bleichromat.

Erklärung



Blei(II)-Ionen und Chromat-Ionen reagieren zum schwer löslichen, gelbem Bleichromat.



Bleichromat reagiert mit Natronlauge zu rotbraunem basischem Bleichromat und Natriumchromat.

2.3.7 Bor

w: Bor¹³⁸ Bor kommt im anorganischen Praktikum als Borat BO_3^{2-} oder Borsäure H_3BO_3 vor.

133 <http://de.wikipedia.org/wiki/Kaliumchromat>

134 <http://de.wikipedia.org/wiki/Essigs%C3%A4ure>

135 <http://de.wikipedia.org/wiki/Ammoniak>

136 <http://de.wikipedia.org/wiki/Natronlauge>

137 <http://de.wikipedia.org/wiki/Salpeters%C3%A4ure>

138 <http://de.wikipedia.org/wiki/Bor>

2.3.8 Borat

w: Borate¹³⁹ Die Standardreagenz dieser Stoffklasse ist w: Borax¹⁴⁰ (Natriumborat), ein weißes bis grünlich gefärbtes Salz.

Borat-Nachweis als Methylester

Durchführung

Nachweisreaktion	
Reaktionstyp	Veresterung
pH	<7 schwefelsauer
Indikation	grüne Flamme

Gefahrstoffwarnung! ☠

139 <http://de.wikipedia.org/wiki/Borate>

140 <http://de.wikipedia.org/wiki/Borax>

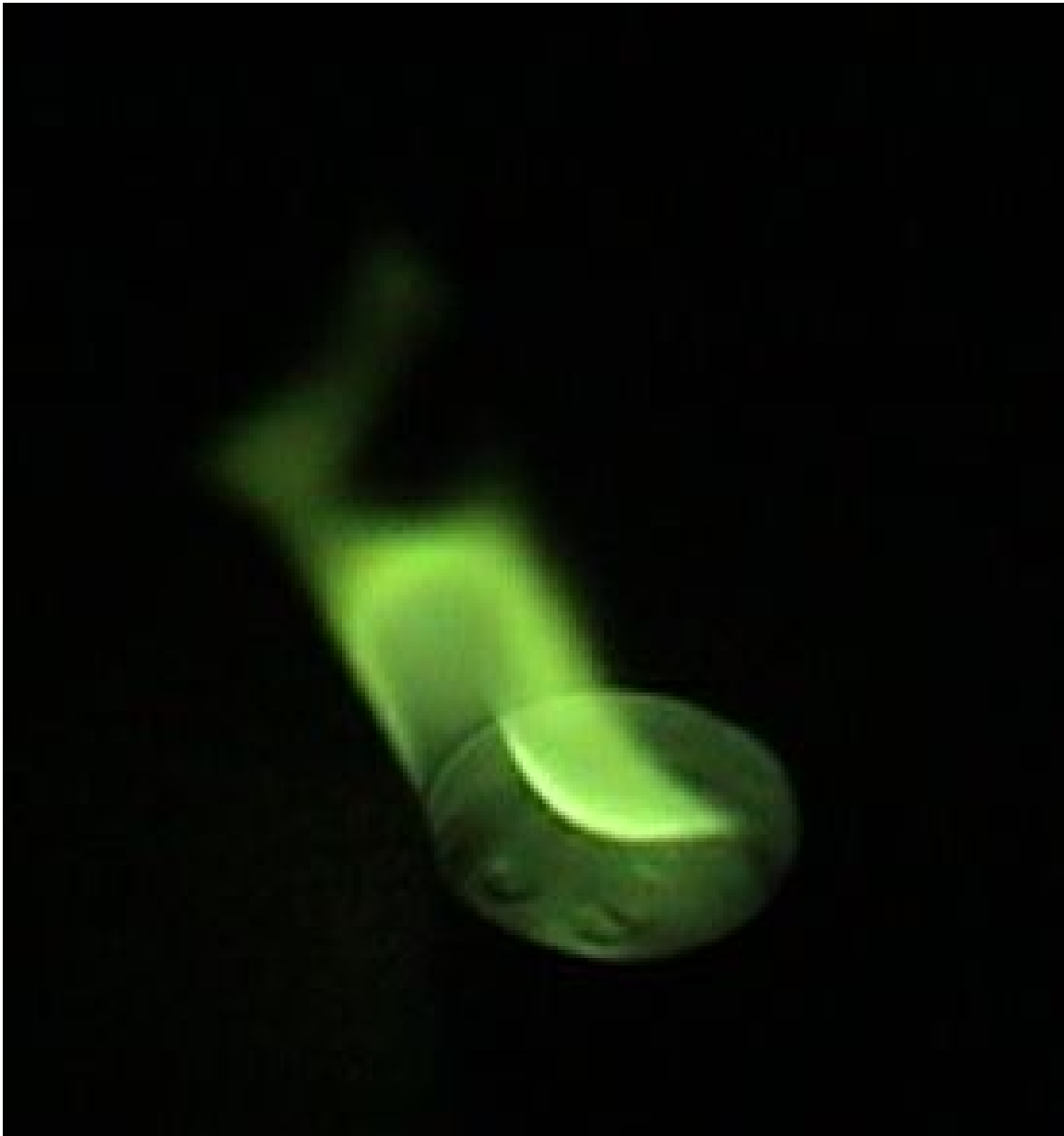
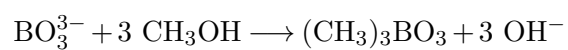


Abb. 38 Boratflamme

Die Analysensubstanz wird mit w:Methanol¹⁴¹ und einigen Tropfen Schwefelsäure als Katalysator versetzt. Die Dämpfe werden in einem abgedunkelten Abzug vorsichtig angezündet. Der Nachweis ist positiv, wenn sich die Flamme grün färbt.

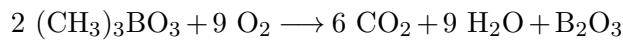
Erklärung



¹⁴¹ <http://de.wikipedia.org/wiki/Methanol>

Borat-Ionen und Methanol reagieren unter dem Katalysator Schwefelsäure zu Trimethylborat und Hydroxid-Ionen.

Die Dämpfe des Methanol/Trimethylborat-Gemisches werden entzündet. Es erscheint eine leuchtend grüne Flamme.



Beim Verbrennen des Trimethylborats entsteht Kohlenstoffdioxid, Wasser und Bortrioxid

2.3.9 Borsäure

w:Borsäure¹⁴² w:Borsäure¹⁴³ (Orthoborsäure) ist ein weißer Feststoff.

Mannito-Borsäure-Komplex

Durchführung

Nachweisreaktion	
Reaktionstyp	Komplexbildung
pH	=7 neutral
Indikation	Absinken des pH-Wertes

Ein wässriger Auszug wird mit 0,1 molarer w:Natronlauge¹⁴⁴ auf einen pH-Wert von 7 eingestellt. Nach der Zugabe von 0,5 g w:Mannit¹⁴⁵ wird der pH-Wert erneut vermessen. Ein deutliches Absinken des pH-Wertes zeigte die Anwesenheit von Borsäure in der Probe an.

Erklärung

Die sehr schwache Säure wird durch Umsetzung mit mehrwertigen Alkoholen in ihrer Säurestärke erheblich gesteigert:

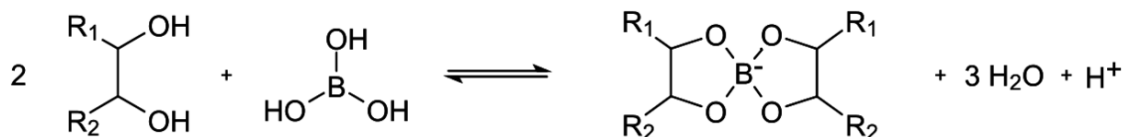


Abb. 39 Bildung von Borsäure-Mannitol-Ester

Dies ist bedingt durch eine Verschiebung des Gleichgewichtes auf die rechte Seite hin zu einem Tetraoxoborat-Derivat in Folge einer w:Veresterung¹⁴⁶.

142 <http://de.wikipedia.org/wiki/Bors%C3%A4ure>

143 <http://de.wikipedia.org/wiki/Bors%C3%A4ure>

144 <http://de.wikipedia.org/wiki/Natronlauge>

145 <http://de.wikipedia.org/wiki/Mannit>

146 <http://de.wikipedia.org/wiki/Veresterung>

2.3.10 Cadmium

w:Cadmium¹⁴⁷

Nachweis als Cadmiumsulfid

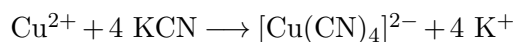
Cadmium weist man durch Zugabe von Natrium- oder Ammoniumsulfidlösung zur essigsäuren Cadmiumsalzlösung nach: Es entsteht ein gelber Niederschlag von Cadmiumsulfid. Im Kationentrenngang ist Cadmium zuvor von störenden Begleitmetallen bzw. -schwermetallkationen im Schwefelwasserstoffgruppe¹⁴⁸ zu trennen. Insbesondere Kupfer¹⁴⁹ionen stören hier diesen Nachweis und müssen zuvor mit giftigem Kaliumcyanid „maskiert“ werden.

Durchführung

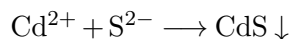
Nachweisreaktion	
Reaktionstyp	Fällungsreaktion
pH	>7
Indikation	gelber Niederschlag

Gefahrstoffwarnung! ☠ Kupfersalze müssen im Kationentrenngang vor dem Cadmiumnachweis aufwändig in einen farblosen Tetracyanidocuprat(II)-Komplex überführt werden: Nach Zugabe von w:Zyankali¹⁵⁰ (KCN) zur Hauptlösung der Kupfergruppe muss sich die Lösung entfärben (ein zusätzlicher Nachweis für Cu; Achtung: Ab hier die Lösung nicht mehr ansäuern, sonst entsteht hochgiftige w:Blausäure¹⁵¹ (HCN-Gas)! Bei der Entsorgung beachten – mit konz. w:Wasserstoffperoxid¹⁵² entgiften!). Wenn man bis zur vollständigen Entfärbung KCN zugegeben hat, kann man dann mit einer Sulfid-Lösung das gelbe w:Cadmiumsulfid¹⁵³ CdS ausfällen, ohne dass schwarzes Kupfer(II)-sulfid stört.

Erklärung



Kupfer und Cyanid reagiert zum farblosen Tetracyanidocuprat(II)-Komplex



Cadmium(II)-Ionen und Sulfid-Ionen reagieren im wässrigen Milieu zum gelben Cadmiumsulfid, welches ausfällt.

147 <http://de.wikipedia.org/wiki/Cadmium>

148 Kapitel 2.4.1 auf Seite 135

149 Kapitel 2.3.19 auf Seite 77

150 <http://de.wikipedia.org/wiki/Zyankali>

151 <http://de.wikipedia.org/wiki/Blaus%C3%A4ure>

152 <http://de.wikipedia.org/wiki/Wasserstoffperoxid>

153 <http://de.wikipedia.org/wiki/Cadmiumsulfid>

2.3.11 Carbonat

Carbonat-Nachweis nach Kohlendioxidentwicklung

Nachweisreaktion	
Reaktionstyp	w: Verdrängungsreaktion ¹⁵⁴
pH	<7 salzsauer
Indikation	getrübbtes Barytwasser

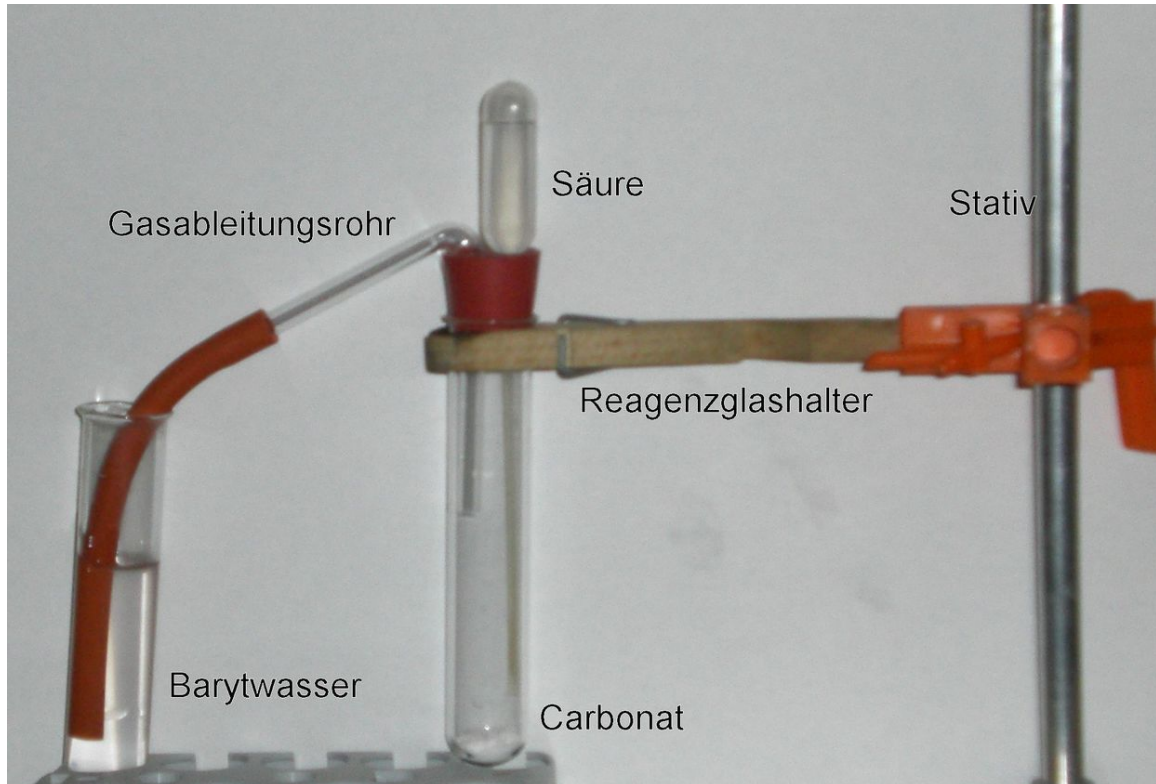


Abb. 40 Mögliche Versuchsanordnung

Durchführung

Carbonat-Ionen (CO_3^{2-}) lassen sich durch Zugabe von Salzsäure nachweisen, bei der Kohlenstoffdioxid entsteht. Als Vorversuch kann man festes Analysegut mit konzentrierter Salzsäure versetzen. Eine Gasentwicklung (CO_2) deutet auf Carbonat hin. Bei Durchführung dieses Tests im Reagenzglas sollte die Flamme eines eingebrachten brennenden Spans erstickt werden.

Das entstehende Gas kann auch durch eine Fällungsreaktion identifiziert werden: Das gasförmige Kohlenstoffdioxid wird in Kalk- oder w:Barytwasser¹⁵⁵ geleitet, z. B. über eine Rohrkonstruktion. Einfacher ist es, ein Gärröhrchen (Carbonatröhrchen), das an dem einen Ende in einem durchbohrten Stopfen steckt, mit Kalk- oder Barytwasser zu füllen und mit

¹⁵⁵ <http://de.wikipedia.org/wiki/Barytwasser>

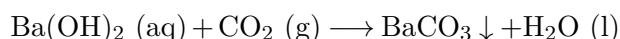
Stopfen auf das Reagenzglas mit Säure und Analysesubstanz zu stecken. Der Nachweis ist positiv wenn sich eine weiße Trübung von Calcium- bzw. Bariumcarbonat bildet.

Falls man Blasen sieht, aber die Kalk-/Barytwasserlösungen sich nicht trüben, kann es sein, dass das Carbonat zu schnell ausgetrieben wird. Dann bietet es sich an, eine schwächere Säure zu nehmen (z. B. Essigsäure) und das Gemisch länger im Wasserbad mit Gärröhrchen zu erwärmen. Die Trübung bildet sich dann mit der Zeit.

Erklärung



Carbonate reagieren mit Salzsäure zu gasförmigem Kohlendioxid, Chlorid und Wasser



Bariumhydroxid und Kohlenstoffdioxid reagieren zu Bariumcarbonat und Wasser

Störung

Bei dem Versuch ist der störende Einfluss von Sulfit- und Thiosulfationen zu beachten. Diese können durch vorheriges Zutropfen von Wasserstoffperoxidlösung entfernt werden.

2.3.12 Chrom

w:Chrom¹⁵⁶ Chrom kommt in den klassischen Trennungsgängen in der Ammoniumsulfidgruppe¹⁵⁷ im alkalischen Sturz vor und kann auch im Kaliumhydroxidauszug¹⁵⁸ abgetrennt werden.

Nachweis als Chromat

Nachweisreaktion	
Reaktionstyp	Redoxreaktion
pH	>7
Indikation	gelbe Lösung (in Säuren orange), mit Barium orangefarbener NS

Gefahrstoffwarnung! ☠ Chrom(III)-salze ergeben bei der Reaktion mit dem „Alkalischen Bad“ (Ätznatron in konz. w:Wasserstoffperoxid¹⁵⁹) gelbe w:Chromate¹⁶⁰, die im Säuren zu orangem Dichromat reagieren:



Chrom(III)-Ionen reagieren im alkalischen Bad zu gelben Chromat-Ionen und Wasser.

156 <http://de.wikipedia.org/wiki/Chrom>

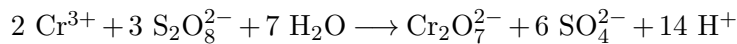
157 Kapitel 2.4.2 auf Seite 140

158 Kapitel 2.4.4 auf Seite 152

159 <http://de.wikipedia.org/wiki/Wasserstoffperoxid>

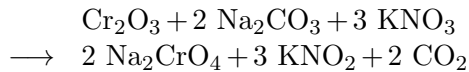
160 <http://de.wikipedia.org/wiki/Chromate>

Auch im sauren Medium können Chrom(III)-salze aufoxidiert werden. Dazu sind jedoch besonders starke Oxidationsmittel notwendig, so zum Beispiel Peroxodisulfate.



Chrom(III)-Ionen reagieren im wässrigen Milieu mit Peroxodisulfaten zu orangefarbenen Dichromat-Ionen sowie Sulfat-Ionen und Wasserstoff-Ionen.

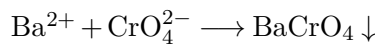
Bei der Oxidationsschmelze¹⁶¹ mit Soda und Salpeter werden Chrom(III)-Ionen hingegen wieder zu gelben Chromat-Ionen gemäß folgender Reaktionsgleichung aufoxidiert:



Chrom(III)oxid reagiert mit Soda und Salpeter zu gelbfarbendem Natriumchromat, Kaliumnitrit und Kohlenstoffdioxid.

Auch bei den Vorproben tritt beim Schmelzen der Salzperle mit Phosphorsalz oder Borax¹⁶² eine charakteristisch grüne Färbung mit Chrom(III)-Ionen auf.

Mit Bariumsalzen entsteht ein orangefarbenes w:Bariumchromat¹⁶³. Hierfür wird alkalische Chromatlösung mit w:Eisessig¹⁶⁴ sauer gemacht (pH 3-5) und mit w:Natriumacetat¹⁶⁵ gepuffert. Anschließend kann mit w:Bariumchlorid¹⁶⁶ ausgefällt werden. Bariumchromat löst sich in HCl wieder.



Bariumsalzen fällen w:Chromate¹⁶⁷ als orangefarbenes Bariumchromat

Nachweis als Chrompentoxid

Nachweisreaktion	
Reaktionstyp	Komplexbildung
pH	<7
Indikation	blaue Etherschicht (oben)

Durchführung

Gefahrstoffwarnung! ☠ Die Lösung muss salpetersauer sein. Sie wird im Reagenzglas mit w:Diethylether¹⁶⁸ überschichtet, mit einigen Tropfen w:Wasserstoffperoxid¹⁶⁹ (30%) versetzt und geschüttelt. Bei einer blauen Etherschicht (oben) war Chrom vorhanden. Die Färbung verschwindet bald wieder und ist wenn überhaupt dann nur leicht blau.

161 Kapitel 2.1.2 auf Seite 34

162 Kapitel 2.1.1 auf Seite 31

163 <http://de.wikipedia.org/wiki/Bariumchromat>

164 <http://de.wikipedia.org/wiki/Eisessig>

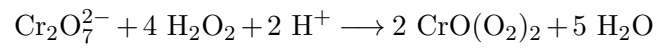
165 <http://de.wikipedia.org/wiki/Natriumacetat>

166 <http://de.wikipedia.org/wiki/Bariumchlorid>

167 <http://de.wikipedia.org/wiki/Chromate>

168 <http://de.wikipedia.org/wiki/Diethylether>

169 <http://de.wikipedia.org/wiki/Wasserstoffperoxid>

**Erklärung**

Der blaue Komplex von Chrompentoxid (auch Chrom(VI)-peroxid oder Schmetterlingskomplex) ist nur in Ether stabil.

w:Cobalt¹⁷⁰

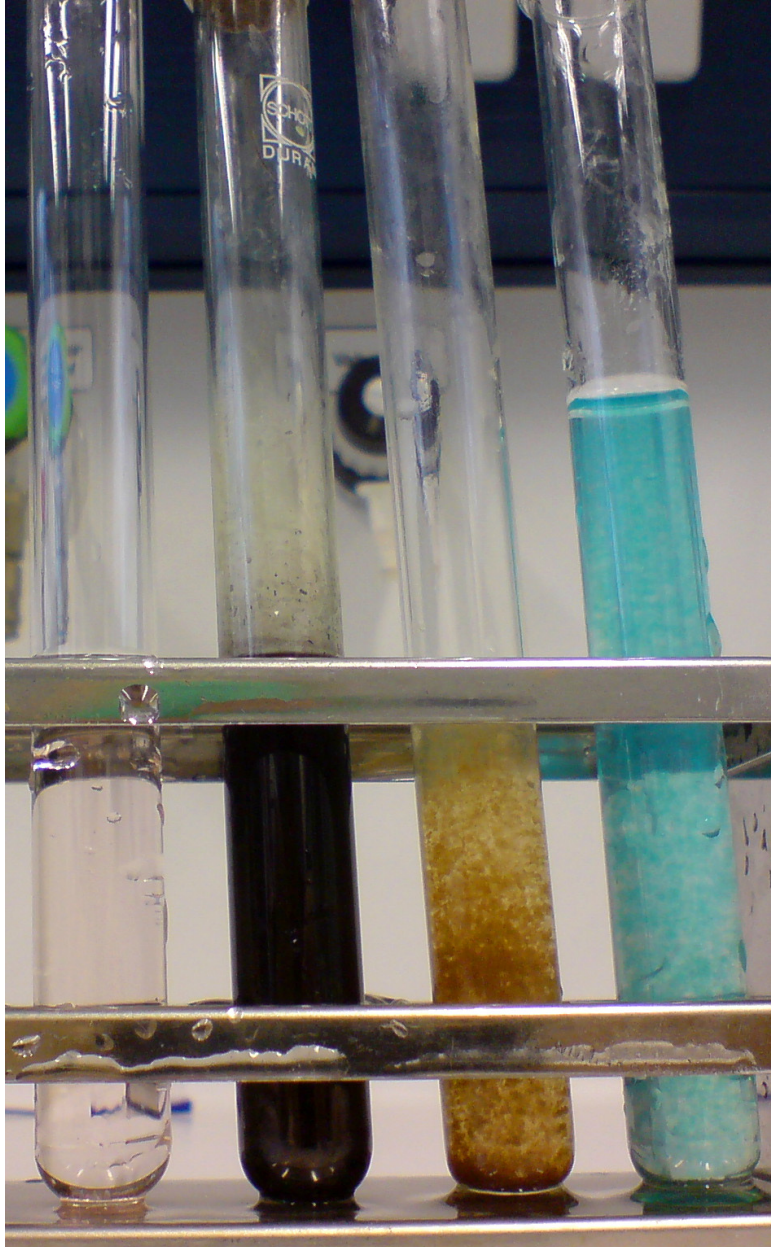
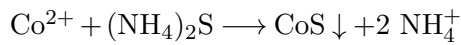


Abb. 41 1: Cobaltnitrat, 2: Cobaltsulfid, 3: Cobalhydroxid, 4: blaue Carbonate wechselnder Zusammensetzung

170 <http://de.wikipedia.org/wiki/Cobalt>

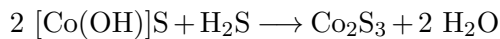
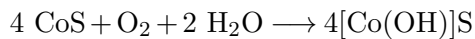
2.3.13 Cobalt

Cobalt¹⁷¹-Kationen werden im Kationentrennungsgang in der Ammoniumsulfidgruppe¹⁷² neben Nickel-Kationen als schwarzes Cobalt(II)-sulfid gefällt.



Cobalt-Kationen reagieren in nichtsaurer, acetathaltiger Lösung mit Ammoniumsulfid zum schwarzem Cobalt(II)-sulfid und Ammonium-Ionen.

Wird unter starkem Luftzutritt und bei Gegenwart von überschüssigem Ammoniumsulfid gefällt, bildet sich aus Cobalt(II)-sulfid zunächst Hydroxocobalt(III)-sulfid, das in Cobalt(III)-sulfid übergeht.



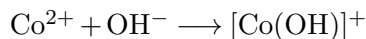
Cobaltsulfid reagiert in wässriger Lösung mit Sauerstoff zum Hydroxocobalt(III)-sulfid, welches mit Schwefelwasserstoff zum Cobalt(III)-sulfid weiterreagiert. Als Nebenprodukt entsteht Wasser.

Eine relativ aussagekräftige Vorprobe für Cobalt ist die Borax- und Phosphorsalzperle¹⁷³, die von Cobaltionen intensiv blau gefärbt wird.

Nachweis als Cobalhydroxid

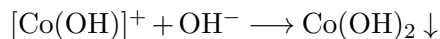
Nachweisreaktion	
Reaktionstyp	Komplexbildung
pH	>>7
Indikation	blauer, im Überschuss roter Niederschlag

Bei Zugabe einer starken Hydroxidlösung, z. B. Natriumhydroxidlösung zu der zu untersuchenden Stoffprobe bildet sich zuerst ein blauer Niederschlag eines basischen Cobaltsalzes wechselnder Zusammensetzung.



Cobalt-Kationen reagieren in der Kälte (max. 15°C) mit Hydroxid-Ionen zum Hydroxocobalt(II)-komplexion. Der Komplex kann mit verschiedensten Anionen basische Salze bilden.

Bei Erhitzung der immer noch alkalischen Probelösung zerfällt das Hydroxocobalt(II)-komplexion und es bildet sich das rosenrote Cobalt(II)hydroxid.



Hydroxocobalt(II)-Ionen reagieren unter Hitze in alkalischer Lösung in das rosenrote Cobalt(II)hydroxid.

¹⁷¹ Kapitel 2.3.12 auf Seite 61

¹⁷² Kapitel 2.4.2 auf Seite 140

¹⁷³ Kapitel 2.1.1 auf Seite 31

Nachweis als Thiocyanatokomplex

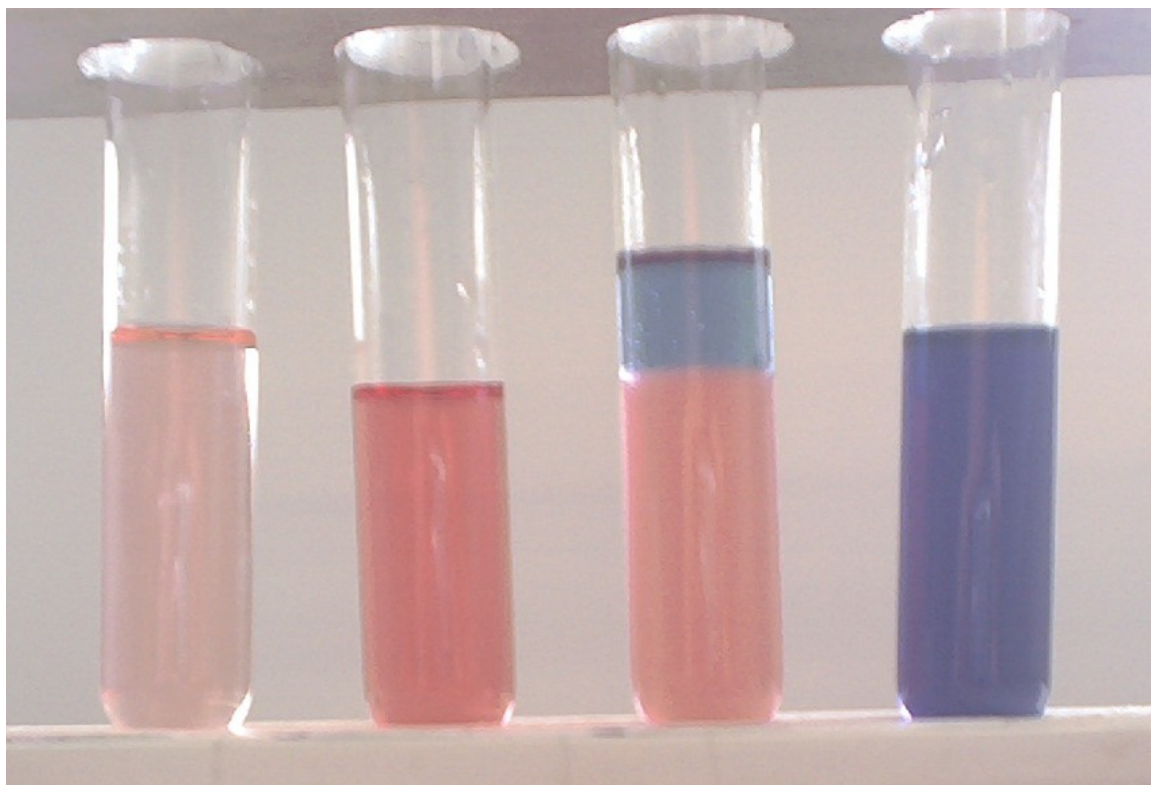
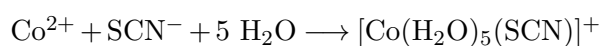


Abb. 42 Von links nach rechts: CoCl₂-Hexahydrat 1%; CoCl₂-Lösung + 2% NH₄SCN; CoCl₂-Lösung + 2% NH₄SCN + 40% Butanol; CoCl₂-Lösung + 20% NH₄SCN

Nachweisreaktion	
Reaktionstyp	Komplexbildung
pH	
Indikation	pinke Lösung

Bei Zugabe von Thiocyanat (am besten festes Salz statt Lösung) entsteht je nach Konzentration eine pinkfarbene bis blaue Lösung. Der blaue Komplex kann mit einem organischen Lösungsmittel (z. B. Butanol) extrahiert werden.

Erklärung



Cobalt-Kationen reagieren im wässrigen Milieu bei Zugabe von Thiocyanat-Ionen zum pinken Penta-aquathiocyanatocobalt(II)-komplex.

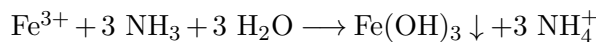
Störung

Der Nachweis mit Thiocyanat interferiert mit Eisen¹⁷⁴- und Kupfer¹⁷⁵-Kationen.

2.3.14 Eisen

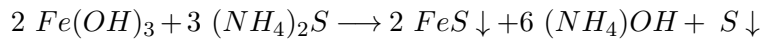
w:Eisen¹⁷⁶ Eisen lässt sich mit Blutlaugensalzen aus der Ursubstanz nachweisen, falls kein weiterer Stoff mit dem Blutlaugensalz ebenfalls zu farbigen Niederschlägen reagiert, siehe Nachweisreagenzien#Blutlaugensalze¹⁷⁷.

Im Kationentrennungsgang fällt Eisen erstmalig in der Hydrolysegruppe als braunes w:Eisenhydroxid¹⁷⁸: Zu dem Filtrat aus der Schwefelwasserstoffgruppe¹⁷⁹ gibt man konzentrierte w:Salpetersäure¹⁸⁰ um Fe²⁺ zu Fe³⁺ zu oxidieren. Dann gibt man dazu noch konzentriertes Ammoniakwasser.



Eisen(III)-Kationen reagieren mit Ammoniak zu braunem Eisenhydroxid und Ammoniumionen

Danach erfolgt die Abtrennung in der Ammoniumsulfidgruppe¹⁸¹:



Eisenhydroxid und w:Ammoniumsulfid¹⁸² reagiert zu braunem w:Eisen(II)-sulfid¹⁸³ und w:Ammoniumhydroxid¹⁸⁴

Eisen(II) mit rotem Blutlaugensalz

Nachweisreaktion	
Reaktionstyp	Bildung eines w:Charge-Transfer-Komplexe ¹⁸⁵ s
pH	<7 salzsauer
Indikation	tiefblauer Niederschlag

174 Kapitel 2.3.13 auf Seite 64

175 Kapitel 2.3.19 auf Seite 77

176 <http://de.wikipedia.org/wiki/Eisen>

177 Kapitel 2.0.1 auf Seite 13

178 <http://de.wikipedia.org/wiki/Eisenhydroxid>

179 Kapitel 2.4.1 auf Seite 135

180 <http://de.wikipedia.org/wiki/Salpeters%C3%A4ure>

181 Kapitel 2.4.2 auf Seite 140

182 <http://de.wikipedia.org/wiki/Ammoniumsulfid>

183 <http://de.wikipedia.org/wiki/Eisen%28II%29-sulfid>

184 <http://de.wikipedia.org/wiki/Ammoniumhydroxid>

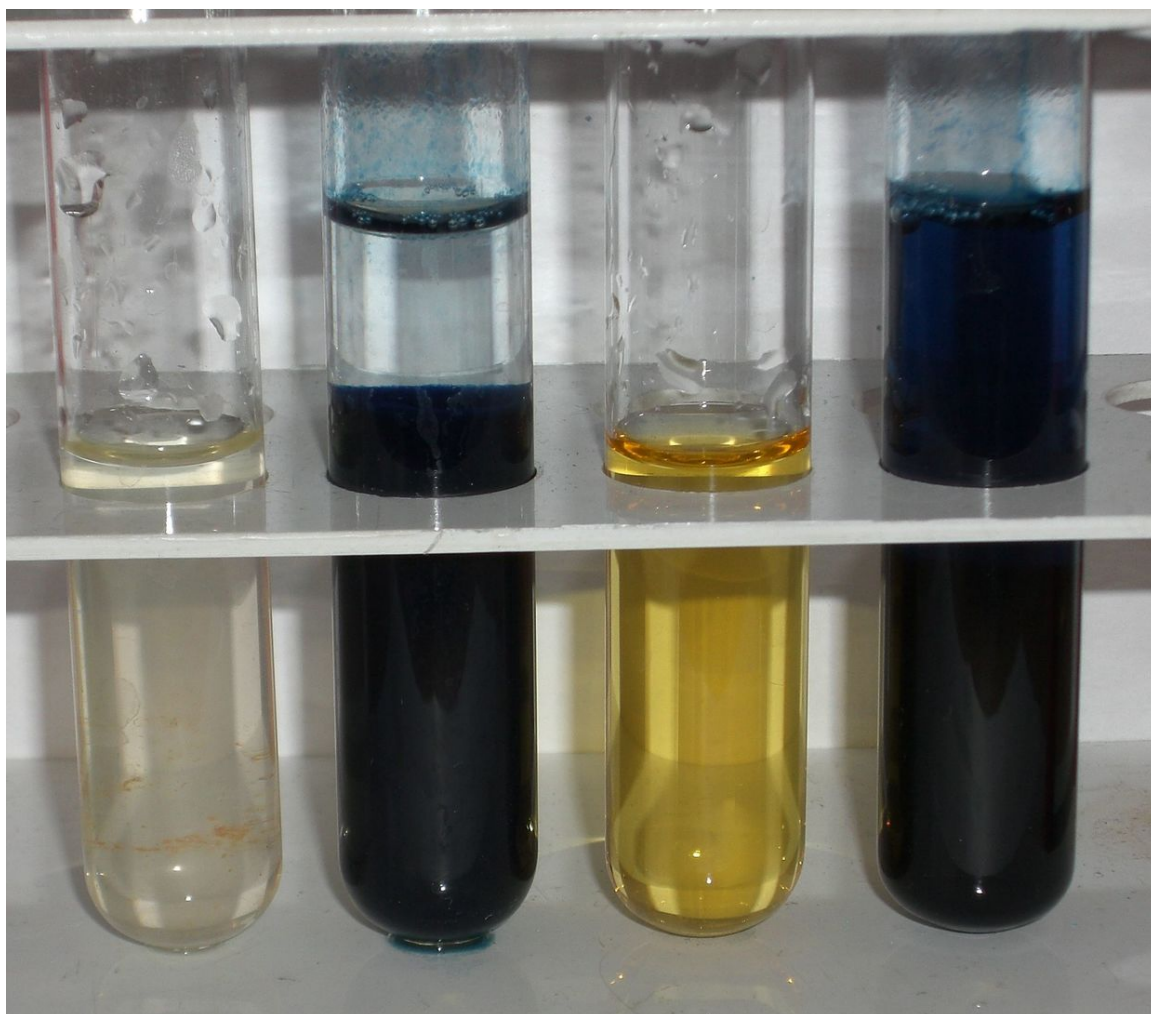


Abb. 43 Eisen(II)-sulfat (schwach gelb-grünlich) sowie Eisen(III)-chlorid (gelb-bräunlich) und deren Nachweise mit Blutlaugensalzen

Hierfür wird die Analysenlösung mit verdünnter Salzsäure und w:Rotes Blutlaugensalz¹⁸⁶ versetzt. Dabei entsteht ein Eisen(II)-Eisen(III)-Komplex, der tiefblau ist und sich in wässriger Lösung langsam absetzt, er ist also schwer wasserlöslich (siehe Bild zweites Reagenzglas von links). Das Pigment trägt den Namen w:Berliner Blau¹⁸⁷ (auch Pariser Blau, Französischblau, Eisencyanblau, Turnbolls Blau, Bronzeblau, Preußisch Blau, Pottascheblau, Chinesischblau, Miloriblu, Stahlblau, Tintenblau, Tonerblau).

Erklärung

Es läuft in gewissem Sinne jedoch keine w:Komplexbildungsreaktion¹⁸⁸ ab, sondern zunächst lediglich ein Ionenaustausch / w:Fällungsreaktion¹⁸⁹, in dessen Niederschlagsprodukt

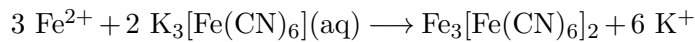
¹⁸⁶ <http://de.wikipedia.org/wiki/Rotes%20Blutlaugensalz>

¹⁸⁷ <http://de.wikipedia.org/wiki/Berliner%20Blau>

¹⁸⁸ <http://de.wikipedia.org/wiki/Komplexbildungsreaktion>

¹⁸⁹ <http://de.wikipedia.org/wiki/F%C3%A4llungsreaktion>

dann jedoch beide Eisenionen unterschiedlicher Wertigkeit wie in einem agieren können (engl.: *charge transfer*):



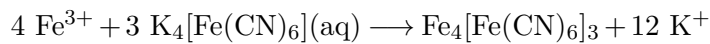
Eisen(II)-Ionen reagieren mit Kaliumhexacyanidoferrat(III) zu einem Eisenhexacyanidoferratkomplex und Kaliumionen

Eisen(III) mit gelbem Blutlaugensalz

Durchführung

Eisen(III)-Ionen lassen sich analog mit w:Gelbes Blutlaugensalz¹⁹⁰ nachweisen, wobei ein Eisen(III)-Eisen(II)-Komplex entsteht, der auch tiefblau gefärbt ist, aber im Gegensatz zum Eisen(II)-Eisen(III)-Komplex sich kolloid in Wasser löst.

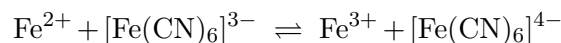
Erklärung



Eisen(III)-Ionen reagieren mit Kaliumhexacyanidoferrat(II) zu einem Eisenhexacyanidoferratkomplex und Kaliumionen.

Bei dieser Nachweisreaktion entsteht w:Berliner Blau¹⁹¹, ein wichtiger Farbstoff. Turnbills Blau und Berliner Blau sind trotz der hier angegebenen, unterschiedlichen Formeln identisch – nur ihre Herstellungswege sind unterschiedlich: Die Gewinnung von Turnbills Blau erfolgt durch das Umsetzen von Eisen(II)-salzen mit Kaliumhexacyanoferrat(III) (rotem Blutlaugensalz) in wässriger Lösung – die von Berliner Blau durch Umsetzen von Eisen(III)-salzen mit Kaliumhexacyanoferrat(II) (gelbes Blutlaugensalz).

Mittels w:Elektronenspinresonanz¹⁹² und w:Mößbauer-Effekt¹⁹³ konnte jedoch festgestellt werden, dass die Reaktionsprodukte beider Nachweisreaktionen weitgehend identisch sind, da folgendes Gleichgewicht besteht:



Eisen(III) mit Thiocyanat

Nachweisreaktion	
Reaktionstyp	Komplexbildung
pH	<7 salzsauer
Indikation	blutroter Niederschlag

190 <http://de.wikipedia.org/wiki/Gelbes%20Blutlaugensalz>

191 <http://de.wikipedia.org/wiki/Berliner%20Blau>

192 <http://de.wikipedia.org/wiki/Elektronenspinresonanz>

193 <http://de.wikipedia.org/wiki/M%C3%B6%C3%9Fbauer-Effekt>

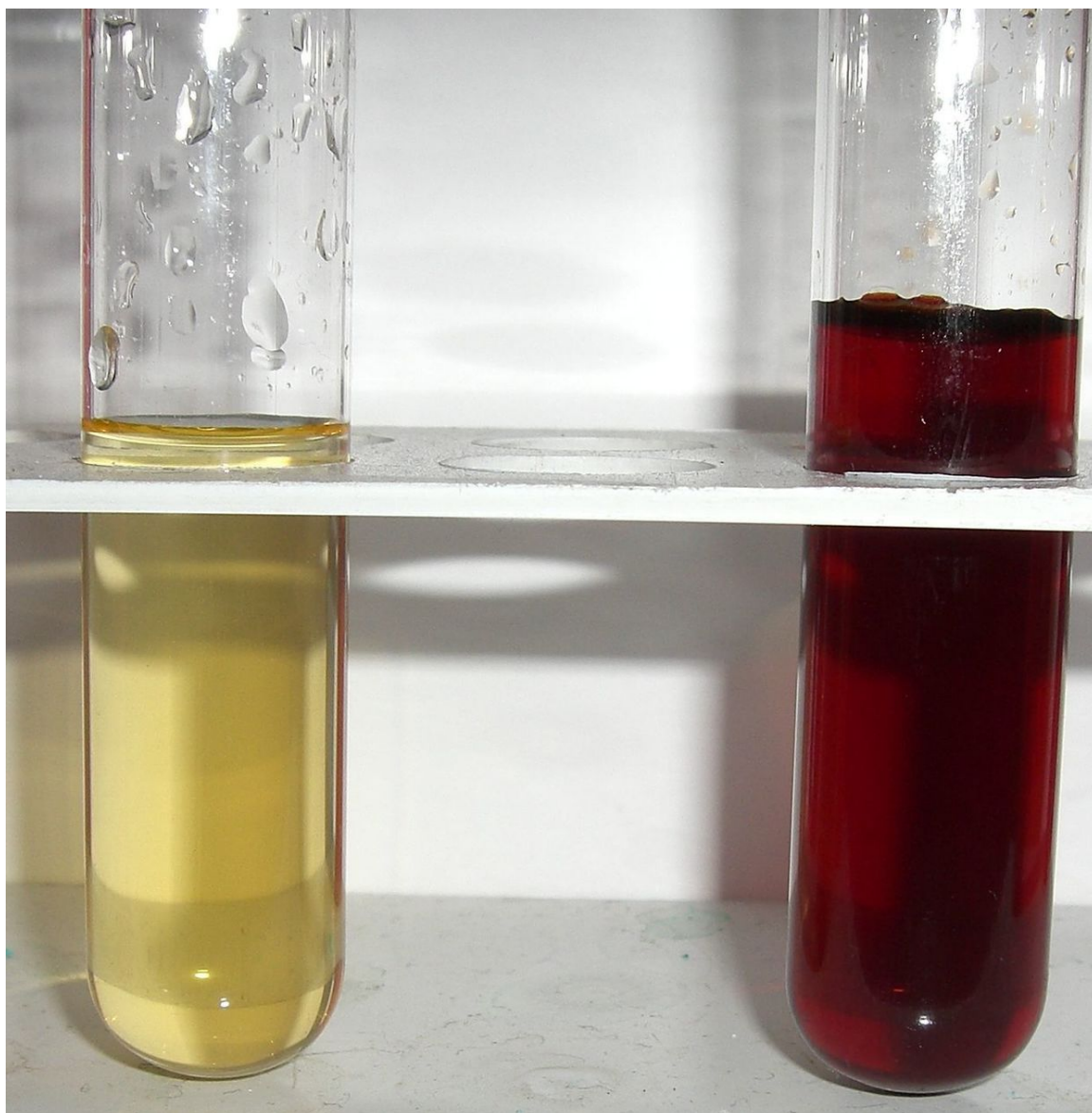


Abb. 44 Eisen(III)-Lösung und Eisen(III)thiocyanat

Durchführung

Alternativ kann man Eisen(III)-salze (siehe Bild linkes Reagenzglas, hier als Beispiel Eisen(III)-chlorid). Die Analysenlösung wird mit verdünnter Salzsäure versetzt und in dieser kann dann durch Zugabe einer Thiocyanatlösung Eisen nachgewiesen werden. Als Reagenzien eignen sich w:Kaliumthiocyanat¹⁹⁴ oder w:Ammoniumthiocyanat¹⁹⁵ („Rhodanid“). Dieser Nachweis wird manchmal wegen der Färbung bei positiver Probe auch als „Stierblutprobe“ bezeichnet.

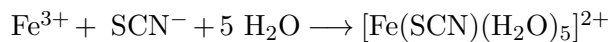
194 <http://de.wikipedia.org/wiki/Kaliumthiocyanat>

195 <http://de.wikipedia.org/wiki/Ammoniumthiocyanat>

Die Probe ist sehr empfindlich und wird auch in der Spurenanalytik eingesetzt. Hier ist besonders sauberes Arbeiten nötig, um das Ergebnis nicht zu verfälschen (z. B. keinen Edelstahlspatel in die salzsaure Probelösung eintauchen). Sicherheitshalber auch eine Blindprobe durchführen um eine Verunreinigung der Salzsäure oder des Reagens' selbst durch Eisen, z. B. aus Rost, welcher in kleinsten Partikeln in der Luft vorhanden sein könnte, und somit ein falsch-positives Ergebnis, auszuschließen.

Erklärung

Es reagieren dabei die Eisen(III)-Kationen mit den Thiocyanat-Ionen zu einem blutroten Komplex, dem Pentaaquathiocyanatoferrat(III). (siehe Bild rechtes Reagenzglas)



Eisen(III)-Ionen und Thiocyanat-Ionen reagieren in einem wässrigen Milieu zum Pentaaquathiocyanatoferrat(III)-komplex.

w:Halogenide¹⁹⁶

Abb. 45 Nachweisreaktionen einiger Halogenide

2.3.15 Halogenide

Halogenide sind chemischen Verbindungen der 7. Hauptgruppe des PSE (Halogene) mit der Oxidationszahl -I und kommen in Salzen als einfach negativ geladene Ionen daher.

Nachweise mit Silbersalzlösung

Nachweisreaktion	
Reaktionstyp	Fällungsreaktion
pH	<7 salpetersauer
Indikation	weiße Niederschläge

Die Silbersalze der Halogenide Chlorid, Bromid und Iodid zeichnen sich durch ihre Schwerlöslichkeit aus. Aus salpetersaurer Lösung fallen sie als dicker („käsiger“) weißer (Chlorid) bzw. gelblicher (Bromid, Iodid) Niederschlag aus.

Zu beachten ist, dass Fluorid¹⁹⁷-Ionen, die ja auch unter die Halogenid-Ionen zählen, keinen Niederschlag mit Silbersalzlösung bilden, da Silberfluorid ein in Wasser gut lösliches Salz ist.

Durchführung

¹⁹⁶ <http://de.wikipedia.org/wiki/Halogenide>

¹⁹⁷ <http://de.wikibooks.org/wiki/Praktikum%20Anorganische%20Chemie%2F%20Fluorid>

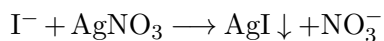


Abb. 46 AgX Niederschläge: X = I, Br, Cl; NH₃ Zugabe daneben)

Zum Nachweis wird die Probelösung mit Salpetersäure HNO₃ angesäuert und mit etwas Silbernitratlösung AgNO₃ versetzt. Der Niederschlag von Silberchlorid AgCl ist in Ammoniumcarbonatlösung (NH₄)₂CO₃ löslich, wobei der Diamminsilber(I)-chlorid-Komplex [Ag(NH₃)₂]Cl entsteht. Der Niederschlag von Silberbromid AgBr löst sich in konzentrierter Ammoniaklösung NH₃ aq, und der von Silberiodid AgI bleibt zurück.

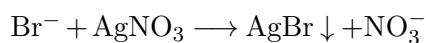
Erklärung

Bei Iodid¹⁹⁸-Ionen (siehe Bild Reagenzglas 1): Ausbildung eines käsigen-gelben Niederschlags. Silberiodid ist gänzlich unlöslich in Ammoniakwasser.



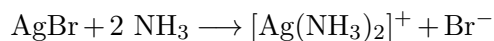
Iodid-Ionen reagieren mit Silbernitrat zu Silberiodid und Nitrat-Ionen.

Bei Bromid¹⁹⁹-Ionen (siehe Bild Reagenzglas 3): Ausbildung eines weiß/gelblichen Niederschlags.



Bromid-Ionen reagieren mit Silbernitrat zu Silberbromid und Nitrat-Ionen.

Silberbromid ist in konz. Ammoniakwasser etwas löslich. (Reagenzglas 4)



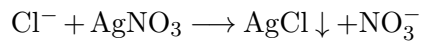
Silberbromid reagiert mit Ammoniakwasser zum löslichen Silberdiammin-Komplexion und Bromid-Ionen.

Bei Chlorid²⁰⁰-Ionen (siehe Bild Reagenzglas 5): Ausbildung eines weißen Niederschlags.

198 Kapitel 2.3.18 auf Seite 75

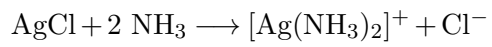
199 Kapitel 2.3.16 auf Seite 74

200 Kapitel 2.3.17 auf Seite 75



Chlorid-Ionen reagieren mit Silbernitrat zu Silberchlorid und Nitrat-Ionen.

Silberchlorid ist selbst in schwach konz. Ammoniakwasser recht gut löslich. (Reagenzglas 6)



Silberchlorid reagiert mit Ammoniakwasser zum löslichen Silberdiammin-Komplexion und Chlorid-Ionen.



Abb. 47 AgCl (links); +NH₃ (rechts)



Abb. 48 AgBr (links); +NH₃ (rechts)



Abb. 49 AgI (links); +NH₃ (rechts)

Störung

Wenn man das Filtrat mit verdünnter Salpetersäure ansäuert, sollte das störende Ausfallen von Silbercarbonat vor der Zugabe von Silbernitratlösung verhindert werden.

Vor der Analyse sollte eine Sodauszug²⁰¹ vorgenommen werden, da z. B. Kupferionen stören, weil eine Kupfer(II)-salzlösung bei Zugabe von Ammoniak aufgrund der Bildung des Amminkomplexes [Cu(NH₃)₄]²⁺ tiefblau wird.

Silberhalogenidfällungen mit Zink unterscheiden

Gibt man zu dem in Ammoniak gelösten Silberbromid elementarem Zink (Zn), so wird das Silber reduziert und somit Br⁻ in der Lösung freigesetzt. Dieses lässt sich nun mit Chlorwasser über die braune Färbung nachweisen.

Auch der Silberiodid-Niederschlag kann mit Zn reduziert werden, wobei die freiwerdenden Iodid-Ionen in Lösung gehen können. Auch dieses kann durch versetzen mit Chlorwasser nachgewiesen werden (violette Färbung)

201 Kapitel 2.2 auf Seite 36

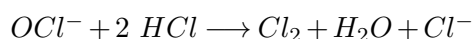
Nachweisreaktion	
Reaktionstyp	w:Redoxreaktion ²⁰²
pH	<8
Indikation	Brom: orangebraun Iod: rosaviolett, in O-haltigen LöMi braun

Nachweis als Brom und Iod

Eine weitere Unterscheidungsmöglichkeit für Bromid und Iodid ist die Zugabe von w:Chlorwasser²⁰³ oder (wenig) w:Chloramin T²⁰⁴ mit w:Salzsäure²⁰⁵ wobei die Halogenidionen zum Halogen oxidiert werden. Man gibt dann ein organisches Lösungsmittel wie w:n-Hexan²⁰⁶ hinzu und löst die Halogene durch kräftiges Schütteln in der organischen Phase (w:Extraktion²⁰⁷). Brom oder Iod kann dort einfach aufgrund der Färbung identifiziert werden. Alternativ kann man auch mit w:Chloroform²⁰⁸ extrahieren. Die organische Phase färbt sich braun bei Bromid und violett bei Iodid. Liegen beide Elemente vor, so ergibt sich eine Mischfarbe. Mit einiger Übung kann hier der Anteil der beiden Halogenide an der Mischung abgeschätzt werden. In sauerstoffhaltigen Lösungsmitteln wie w:Diethylether²⁰⁹ ist Iod braun.

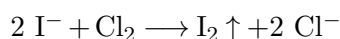
Erklärung

Löst man Chloramin T in Wasser so entsteht w:Hypochlorit²¹⁰, welches wiederum in Salzsäure nicht stabil ist.

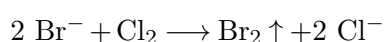


Hypochlorit mit Salzsäure w:Synproportionierung²¹¹ zu Chlor und Chlorid.

Aufgrund der w:elektrochemische Spannungsreihe²¹² entsteht zunächst Iod und anschließend Brom.



Iodid-Ionen werden durch Chlor zu elementarem Iod oxidiert, welches sich in Hexan mit einer dunkelvioletten Färbung löst.



Bromid-Ionen werden durch Chlor zu elementarem Brom oxidiert, welches sich in Hexan mit einer braunorangenen Färbung löst.

Die Folgereaktion zu Bromchlorid färbt die Lösung weingelb.

203 <http://de.wikipedia.org/wiki/Chlorwasser>

204 <http://de.wikipedia.org/wiki/Chloramin%20T>

205 <http://de.wikipedia.org/wiki/Salzs%C3%A4ure>

206 <http://de.wikipedia.org/wiki/n-Hexan>

207 <http://de.wikipedia.org/wiki/Extraktion>

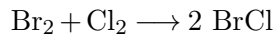
208 <http://de.wikipedia.org/wiki/Chloroform>

209 <http://de.wikipedia.org/wiki/Diethylether>

210 <http://de.wikipedia.org/wiki/Hypochlorit>

211 <http://de.wikipedia.org/wiki/Synproportionierung>

212 <http://de.wikipedia.org/wiki/elektrochemische%20Spannungsreihe>



Brom und Chlor reagieren weingelben Bromchlorid

Störung

Gestört wird dieser Nachweis, wenn die zu untersuchende Lösung gleichzeitig Sulfid²¹³- oder Thiosulfat²¹⁴-Anionen enthält. In diesem Fall fällt gelbweißer Schwefel²¹⁵ als Trübung aus, da das Chlorwasser Sulfid zu Schwefel oxidiert. Auch darf der pH-Wert nicht über 8 liegen, da Halogene im alkalischen zu Hypohalogenitionen reagieren.

Im Überschuss von Chloramin T kann die Lösung farblos werden, daher am besten nur eine 10-prozentige Lösung ansetzen.

Abb. 50 Nachweisreaktionen einiger Halogenide

2.3.16 Brom

w:Brom²¹⁶ Brom fällt in anorganischen Salzen als Bromid- und Bromatanion an.

Bromid

w:Bromid²¹⁷ kann mit den anderen Halogeniden²¹⁸ nachgewiesen werden.

Nachweis von Bromid mit Schwefelsäure

Eine weitere Möglichkeit ist, die Substanz mit konzentrierter w:Schwefelsäure²¹⁹ zu erhitzen, wobei braune Dämpfe aufsteigen (elementares Brom). Hält man ein Filterpapier, das man mit w:Fluorescein²²⁰ (z. B. von einem gelben Textmarker) versehen und angefeuchtet hat, über das Reagenzglas, färben die braunen Dämpfe das Papier an der entsprechenden Stelle braunrot.

Abb. 51 Nachweisreaktionen einiger Halogenide

213 Kapitel 2.3.38 auf Seite 113

214 Kapitel 2.3.38 auf Seite 118

215 Kapitel 2.3.37 auf Seite 113

216 <http://de.wikipedia.org/wiki/Brom>

217 <http://de.wikipedia.org/wiki/Bromid>

218 Kapitel 2.3.14 auf Seite 68

219 <http://de.wikipedia.org/wiki/Schwefels%C3%A4ure>

220 <http://de.wikipedia.org/wiki/Fluorescein>

2.3.17 Chlor

w:Chlor²²¹ Chlor fällt in anorganischen Salzen als Chlorid, Chlorit, Hypochlorit, Chlorat und Perchlorat an.

Chlorid

w:Chloride²²² können mit den anderen Halogeniden²²³ nachgewiesen werden.

Perchlorat

w:Perchlorate²²⁴ können als Kaliumperchlorat nachgewiesen werden.

Durchführung

Ein Teil der Urprobe wird mit einer Kaliumlösung versetzt und danach gut abgekühlt (Eiswasser). Ein feinkristalliner Niederschlag zeigt das Vorliegen von Perchlorat an.

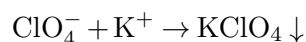


Abb. 52 Nachweisreaktionen einiger Halogenide

2.3.18 Iod

w:Iod²²⁵ Iod fällt in anorganischen Salzen als Iodidanion I^- und Iodatanion IO_3^- an.

Iodid

w:Iodide²²⁶ in Lösung ergeben, erhitzt mit konzentrierter w:Schwefelsäure²²⁷, violette Dämpfe von elementarem Iod. Sie können mit den anderen Halogeniden²²⁸ nachgewiesen werden. Wichtig ist ebenfalls die Unterscheidung von Iodid und Iodat²²⁹.

221 <http://de.wikipedia.org/wiki/Chlor>

222 <http://de.wikipedia.org/wiki/Chloride>

223 Kapitel 2.3.14 auf Seite 68

224 <http://de.wikipedia.org/wiki/Perchlorate>

225 <http://de.wikipedia.org/wiki/Iod>

226 <http://de.wikipedia.org/wiki/Iodide>

227 <http://de.wikipedia.org/wiki/Schwefels%C3%A4ure>

228 Kapitel 2.3.14 auf Seite 68

229 Kapitel 2.3.18 auf Seite 75

Unterscheidung von Iodid und Iodat (nach Kaiser)

Die Unterscheidung von Iodid und Iodat nach Kaiser dient zum selektiven Nachweis von Iodid²³⁰ (auch Bromid²³¹) und Iodat nebeneinander in Substanzproben und –gemischen. Die Methode ist als Adaption und Verallgemeinerung der Anwendbarkeit der Iodidnachweise, die in Lehrbüchern, wie zum Beispiel Jander-Blasius' „Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie“, aufgeführt werden, zu sehen.

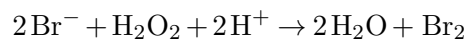
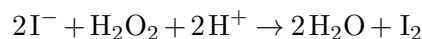
Durchführung

Die Probe (bei unlöslichen Proben der Sodaauszug²³²) wird in einem Reagenzglas langsam mit verdünnter w:Salpetersäure²³³ ($c \approx 3 \text{ mol/L}$) leicht angesäuert, bis die Gasentwicklung aufhört (es kann auch mit Indikatorpapier nachgeprüft werden) und dann mit w:Chloroform²³⁴ unterschichtet. Färbt sich das Chloroform dabei braun oder violett, so ist dieses abzutrennen und die Probe zwei weitere Male mit Chloroform auszuschütteln, bis eine Färbung beim Unterschichten ausbleibt.

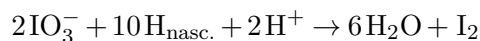
Die so behandelte Probe wird mit 30%igem w:Wasserstoffperoxid²³⁵ versetzt und geschüttelt, gegebenenfalls unter leichtem Erwärmen. Tritt hierbei eine violette Färbung des Chloroforms auf, so war Iodid zugegen; eine Braunfärbung weist auf Bromid hin. Liegen beide Halogenide vor, treten die Färbungen nacheinander auf.

Die angesäuerte, mit Chloroform unterschichtete Probe (s.o.) wird mit Zinkstaub versetzt und leicht erwärmt, womit naszierender Wasserstoff erzeugt wird. Eventuell vorhandenes Iodat wird von diesem zum Iod reduziert und das Chloroform färbt sich violett. Man sollte hierbei die Gasentwicklung im Reagenzglas im Auge behalten, da es unter Umständen zur Entzündung des Wasserstoffs am Brenner kommen kann.

Erklärung



Iodid und Bromid werden hierbei von Wasserstoffperoxid im sauren Milieu zu Iod bzw. Brom oxidiert, die jeweils die Färbungen des Chloroforms verursachen.



230 Kapitel 2.3.18 auf Seite 75

231 Kapitel 2.3.16 auf Seite 74

232 Kapitel 2.2 auf Seite 36

233 <http://de.wikipedia.org/wiki/Salpeters%C3%A4ure>

234 <http://de.wikipedia.org/wiki/Chloroform>

235 <http://de.wikipedia.org/wiki/Wasserstoffperoxid>

1. redirect Praktikum Anorganische Chemie/ Fluorid²³⁶

2.3.19 Kalium

w:Kalium²³⁷ Kalium verbleibt im Trennungsgang in der löslichen Gruppe²³⁸. Es lässt sich wie die meisten Alkalikationen bevorzugt mittels Flammenfärbung²³⁹ aufspüren.

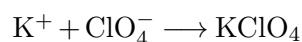
Nachweis als Kaliumperchlorat

Nachweisreaktion	
Reaktionstyp	Fällungsreaktion
pH	egal
Indikation	weißer Niederschlag

Durchführung

Zur Probelösung werden einige Tropfen w:Perchlorsäure²⁴⁰ (65 %) gegeben. Es fällt ein weißer Niederschlag aus. Zur Sicherheit wird mit dem Niederschlag noch eine Flammenfärbung²⁴¹ durchgeführt (Cobaltglas!). Falls ein Spektrometer zur Verfügung steht, wird natürlich auch dieses verwendet. Der Nachweis ist nicht sehr empfindlich.

Erklärung



Kalium-Ionen und Perchlorat-Ionen reagieren zum weißen w:Kaliumperchlorat²⁴².

Perchlorsäure ist die stärkste anorganische Säure und verdrängt alle anderen Säuren aus ihren Salzen.

²³⁶ <http://de.wikibooks.org/wiki/Praktikum%20Anorganische%20Chemie%2F%20Fluorid>

²³⁷ <http://de.wikipedia.org/wiki/Kalium>

²³⁸ Kapitel 2.4.4 auf Seite 152

²³⁹ Kapitel 2.1 auf Seite 14

²⁴⁰ <http://de.wikipedia.org/wiki/Perchlors%C3%A4ure>

²⁴¹ Kapitel 2.1 auf Seite 14

²⁴² <http://de.wikipedia.org/wiki/Kaliumperchlorat>

2.3.20 Kupfer



Abb. 53 Kupfersulfid

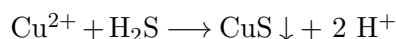
w:Kupfer²⁴³ **Tipp:**Kupfer(II)-salze färben Lösungen meist bläulich.

Eine mögliche Vorprobe ist die Borax und Phosphorsalzperle²⁴⁴, welche in der Oxidationsflamme grün und in der Reduktionsflamme rötlich gefärbt ist.

243 <http://de.wikipedia.org/wiki/Kupfer>

244 Kapitel 2.1.1 auf Seite 31

Im Kationentrennungsgang fällt es in der Schwefelwasserstoffgruppe²⁴⁵ aus:



Kupfer(II)-Kationen reagieren mit w:Schwefelwasserstoff²⁴⁶ zu schwarzem w:Kupfer(II)-sulfid²⁴⁷

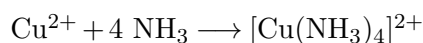
Nachweis als Kupfertetramminkomplex

Nachweisreaktion	
Reaktionstyp	w:Komplexbildungsreaktion ²⁴⁸
pH	>>7 stark ammoniakalisch
Indikation	tiefblaue Lösung

Durchführung

Versetzt man die Analysenlösung mit w:Ammoniakwasser²⁴⁹ so bilden sich bei pH-Werten über 8 tiefblaue Komplexsalz-Lösungen (siehe Bild mittiges Reagenzglas).

Erklärung



Kupfer(II)-Ionen und Ammoniak reagieren zum tiefblauen Komplex-Ion Tetraamminkupfer(II)

Störungen

Ni(II)-Ionen bilden ebenfalls blaue Komplexe, die nur geringfügig heller sind.

245 Kapitel 2.4.1 auf Seite 135

246 <http://de.wikipedia.org/wiki/Schwefelwasserstoff>

247 <http://de.wikipedia.org/wiki/Kupfer%28II%29-sulfid>

249 <http://de.wikipedia.org/wiki/Ammoniakwasser>

Nachweis als Kupferhexacyanidoferrat

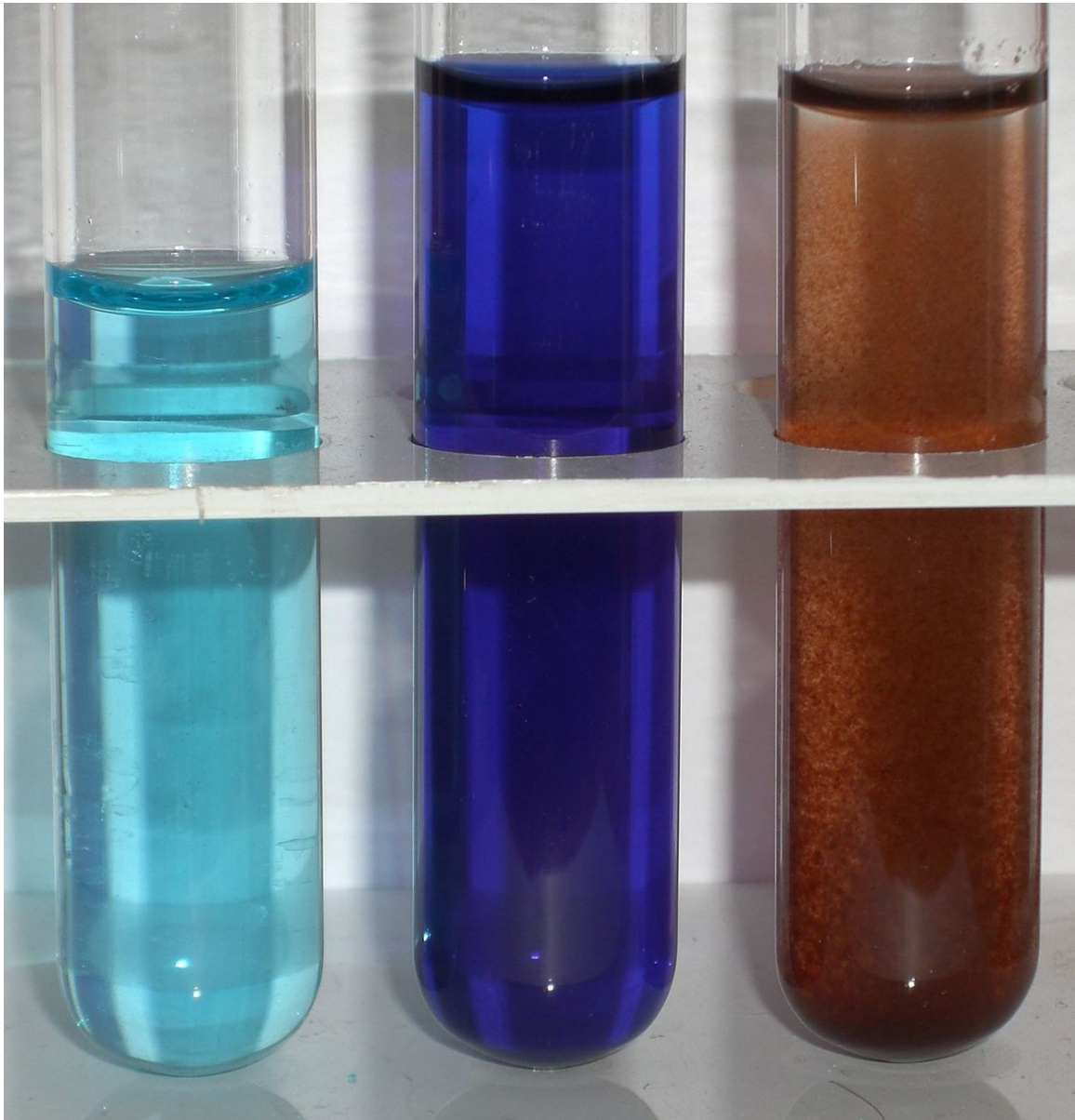


Abb. 54 CuSO_4 (links), Nachweis als $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4$ (tiefblau) und als $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (braunrot)

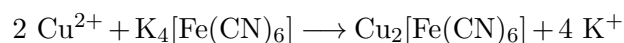
Nachweisreaktion	
Reaktionstyp	w:Komplexbildungsreaktion ²⁵⁰
pH	?
Indikation	braunroter Niederschlag

Durchführung

Eine weitere Variante Kupfer(II)-Ionen nachzuweisen erfolgt mit ei-

ner w:Kaliumhexacyanidoferrat(II)²⁵¹-lösung (Gelbes Blutlaugensalz, früher: Kaliumhexacyanoferrat-II). Nach Zugabe von Blutlaugensalz zur Analysenlösung fällt ein braunroter Niederschlag aus (siehe Bild, rechtes Reagenzglas).

Erklärung



Kupfer(II)-Ionen und Kaliumhexacyanidoferrat(II) reagieren zum roten Komplex Kupfer(II)-hexacyanidoferrat(II) und Kalium-Ionen

Nachweis als Kupferthiocyanat

Nachweisreaktion	
Reaktionstyp	w:Redoxreaktion ²⁵² , w:Komplexbildungsreaktion ²⁵³
pH	
Indikation	zunächst grün, im Überschuss schwarz, mit Sulfit weiß

²⁵¹ <http://de.wikipedia.org/wiki/Kaliumhexacyanidoferrat%28II%29>

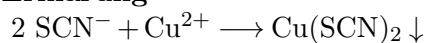


Abb. 55 zunächst grün, im Überschuss schwarz, mit Sulfit weiß

Durchführung

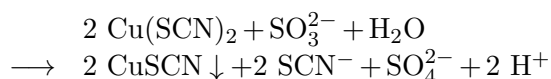
Bei Reaktion von Thiocyanat-Ionen mit Kupfer(II)-Ionen beobachtet man zunächst eine grüne Färbung der Lösung (siehe Bild linkes Reagenzglas). Beim Vorhandensein von Thiocyanat-Ionen oder Kupfer(II)-Ionen im Überschuss bildet sich ein schwarzer Niederschlag. (siehe Bild mittiges Reagenzglas) Wird der Niederschlag mit Sulfit²⁵⁴-Ionen behandelt, so löst sich der schwarze Niederschlag und es bildet sich ein weißer Niederschlag. (Redoxreaktion, siehe Bild rechtes Reagenzglas)

Erklärung



²⁵⁴ Kapitel 2.3.38 auf Seite 115

Reaktion: Thiocyanat-Ionen reagieren mit Kupfer(II)-Ionen zu schwarzem, wasserunlöslichem Kupfer(II)-thiocyanat.



Reaktion: Schwarzes Kupfer(II)-thiocyanat reagiert mit Sulfit-Ionen im wässrigen Milieu zu weißem Kupfer(I)-thiocyanat, Thiocyanat-Ionen, Sulfat-Ionen und Wasserstoff-Ionen.

2.3.21 Lithium

w:Lithium²⁵⁵ Lithium bleibt im Kationentrennungsgang in der löslichen Gruppe²⁵⁶ zurück. Wer versuchen möchte es zu fällen, kann versuchen, dies durch Eindampfen und Aufnahme mit konz. HCl als w:Lithiumchlorid²⁵⁷ zu erreichen. Zum Abtrennen kann man sich zu nutze machen, dass es sich als einziges Alkalichlorid in w:Amylalkohol²⁵⁸ löst.

Nasschemische Nachweise von Lithium sind schwierig. Die karminrote Flammenfärbung²⁵⁹ ist der einzig wirklich einfache und sichere Nachweis, im Handspektroskop weist Lithium eine rote Linie bei 670,8 nm und eine schwächere orange bei 610,3 nm auf.

Nachweis als Lithiumphosphat

Nachweisreaktion	
Reaktionstyp	w:Fällungsreaktion ²⁶⁰
pH	>>7
Indikation	weißer Niederschlag

Durchführung

Die Lösung wird stark alkalisch gemacht und festes w:Dinatriumhydrogenphosphat²⁶¹ hinzugegeben. Nach einiger Zeit sollte sich ein Niederschlag bilden, welcher im Säuren löslich ist. Ansonsten kann man versuchen, mehr Na₂HPO₄ hinzuzugeben. Die Lösung muss jedoch wirklich viel Li⁺ enthalten, damit es funktioniert.

Erklärung



255 <http://de.wikipedia.org/wiki/Lithium>

256 Kapitel 2.4.4 auf Seite 152

257 <http://de.wikipedia.org/wiki/Lithiumchlorid>

258 <http://de.wikipedia.org/wiki/Amylalkohol>

259 Kapitel 2.1 auf Seite 14

261 <http://de.wikipedia.org/wiki/Dinatriumhydrogenphosphat>

2.3.22 Magnesium

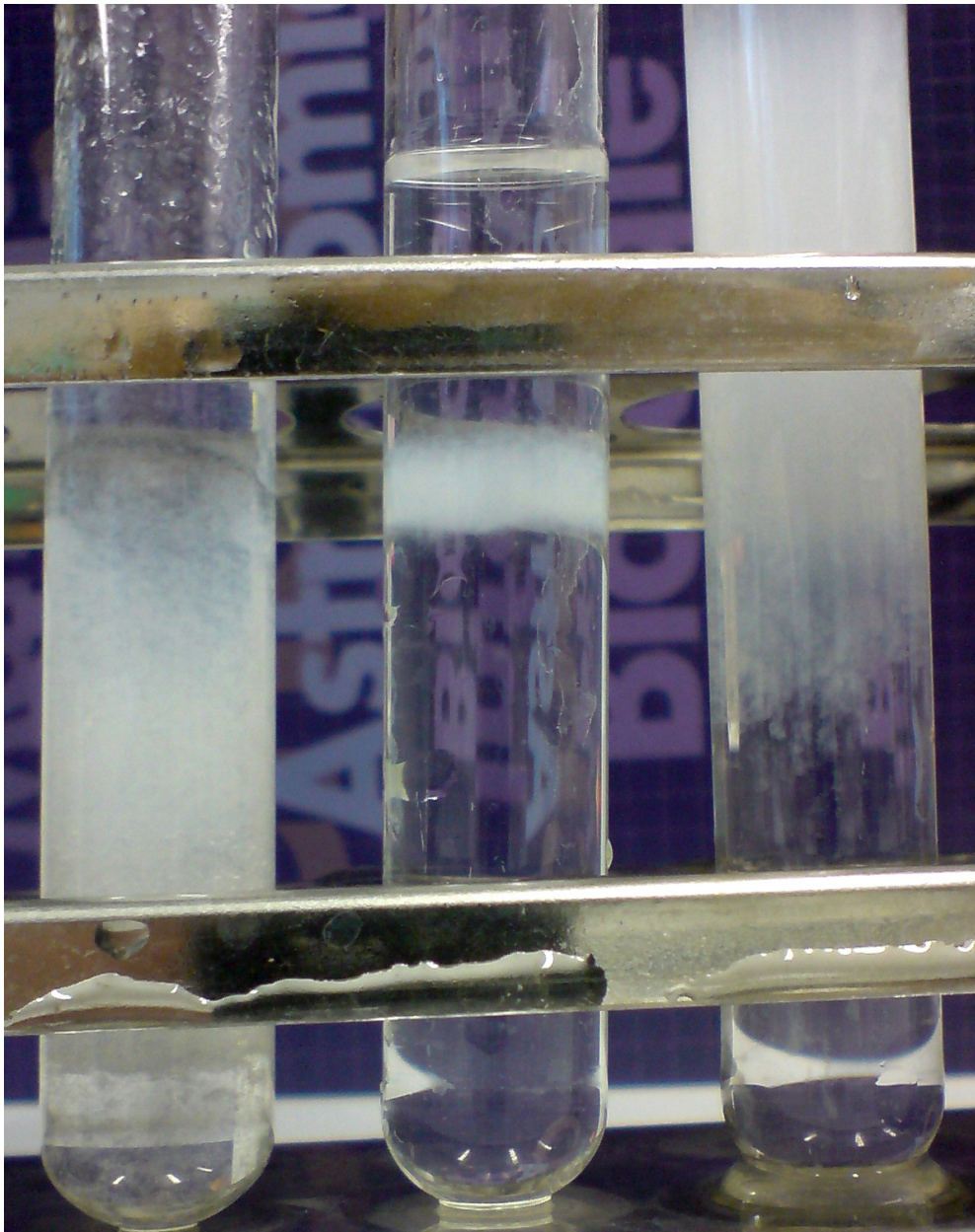


Abb. 56 Magnesiumhydroxide und -carbonate

w:Magnesium²⁶² Magnesium verbleibt im Trennungsgang in der löslichen Gruppe²⁶³. Erstes Anzeichen für Magnesium in der Probe kann eine sprühende Flamme (vgl. Wunderkerze) sein. Zum Nachweis muss stets sehr sauber abgetrennt werden, was Magnesium in Gemischen schwer nachweisbar macht.

²⁶² <http://de.wikipedia.org/wiki/Magnesium>

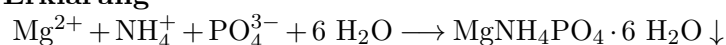
²⁶³ Kapitel 2.4.4 auf Seite 152

Nachweis als Ammoniummagnesiumphosphat

Nachweisreaktion	
Reaktionstyp	w:Fällungsreaktion ²⁶⁴
pH	>>7 NH ₃
Indikation	weißer Niederschlag

Durchführung

Die Lösung wird mit konz. NH₃ alkalisch gemacht und w:Ammoniumchlorid²⁶⁵ und w:Natriumhydrogenphosphat²⁶⁶ hinzugeben. Nach Erwärmen (~5 min) entsteht ein weißer Niederschlag. Unter dem Mikroskop sehen die Kristalle wie "Sargdeckel" aus: Vergleichsbild²⁶⁷.

Erklärung**Störung**

Calcium²⁶⁸, Strontium²⁶⁹, Barium²⁷⁰ und Zink²⁷¹ stören, weil sie ebenfalls einen Niederschlag bilden. Die Kristallform ist jedoch charakteristisch.

Nachweis als Chinalizarin-Farblack

Nachweisreaktion	
Reaktionstyp	w:Farblack ²⁷² -Bildung
pH	<7 salzsauer
Indikation	Blaufärbung

Durchführung

Die mit HCl dil. angesäuerte Lösung wird mit w:Chinalizarin²⁷³-Lösung versetzt und mit NaOH stark alkalisiert. Falls ein w:Kornblume²⁷⁴ Niederschlag ausfällt, ist dies ein positiver Hinweis auf Magnesium.

265 <http://de.wikipedia.org/wiki/Ammoniumchlorid>

266 <http://de.wikipedia.org/wiki/Natriumhydrogenphosphat>

267 <http://web.archive.org/web/20070927021947/http://www.biorama.ch/biblio/b50chem/k30niere/album/albumbig/big009.jpg>

268 http://de.wikibooks.org/wiki/..%2F_Calcium

269 http://de.wikibooks.org/wiki/..%2F_Strontium

270 Kapitel 2.3.3 auf Seite 48

271 Kapitel 2.3.40 auf Seite 123

273 <http://de.wikipedia.org/wiki/Chinalizarin>

274 <http://de.wikipedia.org/wiki/Kornblume>

Störung

Aluminium²⁷⁵, Beryllium²⁷⁶, Bor²⁷⁷, Calcium²⁷⁸, Cobalt²⁷⁹, Fluoride²⁸⁰, Gallium²⁸¹, Indium²⁸², Nickel²⁸³, Zink²⁸⁴ stören.

Nachweis als Thiazolgelb-Farblack

Nachweisreaktion	
Reaktionstyp	w:Farblack ²⁸⁵ -Bildung
pH	<7 salzsauer
Indikation	Rotfärbung

Durchführung

Die Probe wird in Wasser gelöst und angesäuert. Anschließend wird sie mit einem Tropfen der w:Thiazolgelb²⁸⁶-Lösung (auch Titangelb genannt, obwohl kein Titan vorkommt) versetzt und mit verdünnter Natronlauge alkalisch gemacht. Bei Anwesenheit von Magnesium entsteht ein hellroter Niederschlag.

Störung

Nickel²⁸⁷-, Zink²⁸⁸-, Mangan²⁸⁹- und Cobalt²⁹⁰-Ionen stören diesen Nachweis und sollten vorher als Sulfide ausgefällt werden.

2.3.23 Mangan

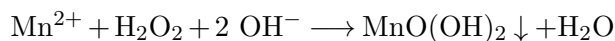
Nachweis als Braunstein

Nachweisreaktion	
Reaktionstyp	w:Redoxreaktion ²⁹¹
pH	>>7
Indikation	schwarz-braune Lösung

275 Kapitel 2.3.1 auf Seite 40
 276 http://de.wikibooks.org/wiki/..%2F_Beryllium
 277 Kapitel 2.3.6 auf Seite 53
 278 http://de.wikibooks.org/wiki/..%2F_Calcium
 279 Kapitel 2.3.12 auf Seite 61
 280 http://de.wikibooks.org/wiki/..%2F_Fluorid
 281 http://de.wikibooks.org/wiki/..%2F_Gallium
 282 http://de.wikibooks.org/wiki/..%2F_Indium
 283 Kapitel 2.3.25 auf Seite 90
 284 Kapitel 2.3.40 auf Seite 123
 286 <http://de.wikipedia.org/wiki/Thiazolgelb>
 287 Kapitel 2.3.25 auf Seite 90
 288 Kapitel 2.3.40 auf Seite 123
 289 Kapitel 2.3.22 auf Seite 86
 290 Kapitel 2.3.12 auf Seite 61

Durchführung

Mangan(II)-Kationen werden zum Nachweis im Kationentrenngang im so genannten „Alkalischen Bad“ – einer Mischung aus konz. w:Wasserstoffperoxid²⁹² und w:Natriumhydroxid²⁹³ – zum Mangan(IV)-Kation oxidiert.

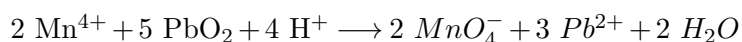
Erklärung

Farblose Mangan(II)-Ionen reagieren mit Wasserstoffperoxid in alkalischer Lösung zu braunem Manganoxidhydroxid (Braunstein) und Wasser.

Nachweis als Permanganat

Nachweisreaktion	
Reaktionstyp	w:Redoxreaktion ²⁹⁴
pH	<7
Indikation	violette Lösung

Das Mangan(IV)-oxid-hydroxid „Braunstein“ wird dann durch Kochen in konz. w:Salpetersäure²⁹⁵ gelöst und mit Blei(IV)-oxid zum violetten Permanganat²⁹⁶ aufoxidiert:



Braune Mangan(IV)-Ionen reagieren mit Blei(IV)-oxid in Wasser zu violetten Permanganat-Ionen, Blei(II)-Ionen und Wasserstoff-Ionen.

Ist die Aufschwemmung durch Blei(IV)-oxid zu dunkel, füllt man vorsichtig etwas Wasser auf, welches sich verfärbt. Das Verfahren eignet sich auch als Vorprobe, wird aber von Iodid gestört.

Nachweis über Oxidationsschmelze

Nachweisreaktion	
Reaktionstyp	w:Redoxreaktion ²⁹⁷
pH	entfällt
Indikation	blaugrüne Salze

Durchführung

Nachweis über die Oxidationsschmelze²⁹⁸: Die Probe wird mit einer stöchiometrisch angepassten Menge eines Soda-Salpeter-Salzgemisches gemörsert und im Porzellantiegel erhitzt - blaugrünes Manganat(VI) zeigt Mangansalze an.

292 <http://de.wikipedia.org/wiki/Wasserstoffperoxid>

293 <http://de.wikipedia.org/wiki/Natriumhydroxid>

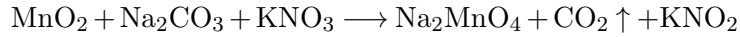
295 <http://de.wikipedia.org/wiki/Salpeters%C3%A4ure>

296 Kapitel 2.3.32 auf Seite 103

298 Kapitel 2.1.2 auf Seite 34

Tipp: Das Manganat(VI) disproportioniert bei Kontakt mit w:Essigsäure²⁹⁹ zum rosavio-
 letten Permanganat³⁰⁰ und braunen Mangan(IV)-oxid (Redoxreaktion).

Erklärung



Mangan(IV)oxid reagiert mit Natriumcarbonat und Kaliumnitrat zu Natriummanganat(VI) (blaugrün), Kohlenstoffdioxid und Kaliumnitrit.

2.3.24 Molybdän

w:Molybdän³⁰¹ Molybdän kommt im KTG in der Schwefelwasserstoffgruppe³⁰², genauer in der Arsen-Gruppe vor.

Vorprobe als Molybdänblau

Man kocht etwas Ursubstanz mit wenig w:Zinnchlorid³⁰³ und 20 mL konz. w:Schwefelsäure³⁰⁴ in einer offenen Schale fast bis zur Trockene ab. Beim Erkalten tritt eine intensive Blaufärbung ein, die von einem Oxid der ungefähren Zusammensetzung Mo_3O_8 (= $\text{MoO}_3 \cdot \text{Mo}_2\text{O}_5$) hervorgerufen wird.

Störungen

Wolfram³⁰⁵ bildet ein himmelblaues Oxid (Wolframblau) und Vanadium³⁰⁶ zeigt ebenfalls eine hellblaue Färbung.

Nachweis als Molybdophosphat

Nachweisreaktion	
Reaktionstyp	w:Fällungsreaktion ³⁰⁷
pH	<<7 salpetersauer
Indikation	gelbe Kristalle

299 <http://de.wikipedia.org/wiki/Essigs%C3%A4ure>

300 Kapitel 2.3.32 auf Seite 103

301 <http://de.wikipedia.org/wiki/Molybd%C3%A4n>

302 Kapitel 2.4.1 auf Seite 135

303 <http://de.wikipedia.org/wiki/Zinnchlorid>

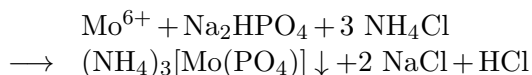
304 <http://de.wikipedia.org/wiki/Schwefels%C3%A4ure>

305 http://de.wikibooks.org/wiki/..%2F_Wolfram

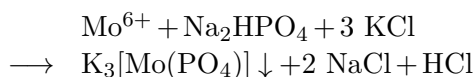
306 Kapitel 2.3.39 auf Seite 122

Durchführung

Die stark salpetersaure Lösung wird in einem kleinen Reagenzglas mit wenig w:Ammoniumchlorid³⁰⁸ bzw. w:Kaliumchlorid³⁰⁹ sowie 1-2 Tropfen 2 mol/L w:Natriumhydrogenphosphat³¹⁰ versetzt und erwärmt. Es scheiden sich äußerst feine gelbe Kristalle von Ammonium- bzw. w:Kaliummolybdophosphat³¹¹ ab.

Erklärung

Molybdän-Ionen reagieren mit Natriumhydrogenphosphat und Ammoniumchlorid zu gelbem Ammoniummolybdophosphat, welches ausfällt, sowie Natriumchlorid und Salzsäure.



Molybdän-Ionen reagieren mit Natriumhydrogenphosphat und Kaliumchlorid zu gelbem Kaliummolybdophosphat, welches ausfällt, sowie Natriumchlorid und Salzsäure.

2.3.25 Natrium

w:Natrium³¹² Natrium verbleibt im Trennungsgang in der löslichen Gruppe³¹³. Es lässt sich wie die meisten Alkalikationen bevorzugt mittels Flammenfärbung³¹⁴ aufspüren. Dort muss es jedoch lange (mindestens 3 Minuten) zu sehen sein, da Natriumverunreinigungen überall vorkommen (z.B. Handschweiß). Weil fast alle Natriumsalze gut löslich sind, ist es schwierig Natrium nasschemisch mit Fällungsreaktionen zu finden.

Nachweis als Natriumhexahydroxoantimonat(V)

Nachweisreaktion	
Reaktionstyp	w:Fällungsreaktion ³¹⁵
pH	>>7 KOH
Indikation	weißer feinkristalliner Niederschlag

Durchführung

Die Lösung wird stark alkalisch gemacht und auf einem Uhrglas mit einigen Tropfen w:Kaliumhexahydroxidoantimonat³¹⁶-Lösung versetzt. Nach einer Viertelstunde bildet sich

308 <http://de.wikipedia.org/wiki/Ammoniumchlorid>

309 <http://de.wikipedia.org/wiki/Kaliumchlorid>

310 <http://de.wikipedia.org/wiki/Natriumhydrogenphosphat>

311 <http://de.wikipedia.org/wiki/Kaliummolybdophosphat>

312 <http://de.wikipedia.org/wiki/Natrium>

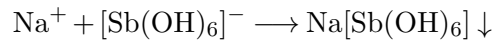
313 Kapitel 2.4.4 auf Seite 152

314 Kapitel 2.1 auf Seite 14

316 <http://de.wikipedia.org/wiki/Kaliumhexahydroxidoantimonat>

ein weißer feinkristalliner Niederschlag, der sich mit Wasser nicht abspülen lässt und sich sandig anfühlt.

Erklärung



Störung

Lithium³¹⁷ und Ammonium³¹⁸ stören, weil sie ebenfalls einen Niederschlag bilden. Der Versuch funktioniert nur mit konzentrierter Natriumlösung

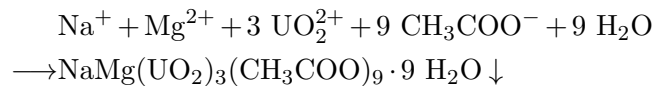
Nachweis als Natrium-Magnesium-triuranyl-nonaacetat

Nachweisreaktion	
Reaktionstyp	w:Fällungsreaktion ³¹⁹
pH	<7 essigsauer
Indikation	gelbe Kristalle

Durchführung

Die Lösung wird essigsauer gemacht und mit ein paar Tropfen w:Uranylacetat³²⁰-Lösung versetzt. Nach einiger Zeit fallen gelbe Kristalle aus.

Erklärung



Störung

Lithium³²¹ stört, weil es ebenfalls einen Niederschlag bildet.

317 Kapitel 2.3.20 auf Seite 83
 318 Kapitel 2.3.27 auf Seite 93
 320 <http://de.wikipedia.org/wiki/Uranylacetat>
 321 Kapitel 2.3.20 auf Seite 83

2.3.26 Nickel

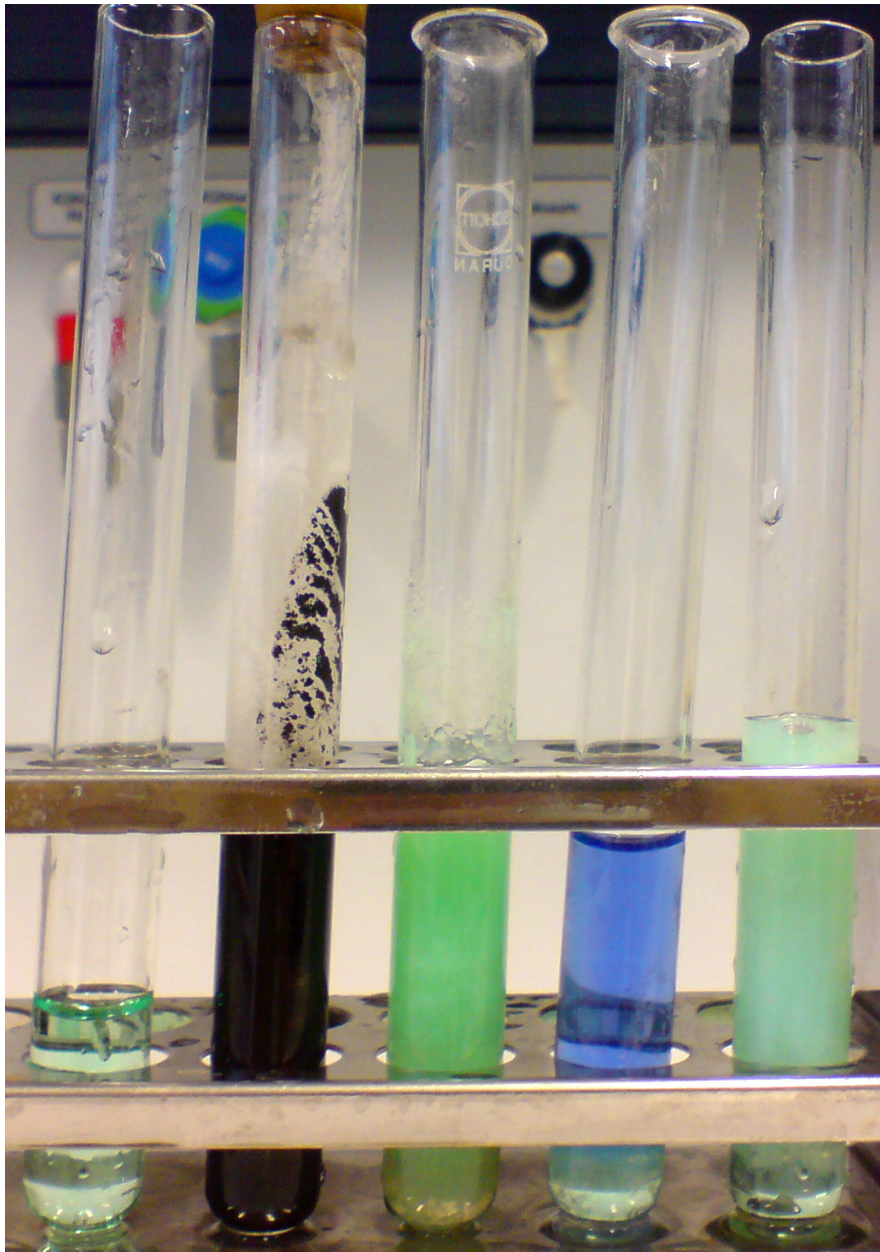
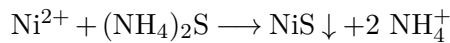


Abb. 57 (1) grünes Nickel(II)nitrat,
(2) schwarzes Nickelsulfid,
(3) hellgrünes Nickelhydroxid,
(4) blaues Hexamethylnickel,
(5) basische grüne Carbonatsalze wechselnder Zusammensetzung

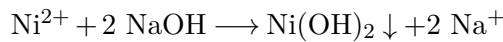
Nickelsalze fallen im Trennungsgang in der Ammoniumsulfidgruppe³²² als schwarze Sulfide aus.

³²² Kapitel 2.4.2 auf Seite 140



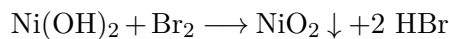
Nickel(II)-Ionen reagieren mit Ammoniumsulfid zu Nickel(II)sulfid und Ammonium-Ionen.

Des Weiteren ist die Fällung des Hydroxids möglich, das man an seiner spezifisch grünen Farbe erkennen kann. Als Fällungsmittel wird meist w:Natronlauge³²³ verwendet.



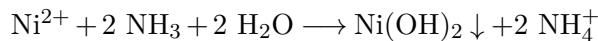
Nickel(II)-Ionen reagieren mit Natronlauge zu grünem, wasserunlöslichem Nickel(II)hydroxid und Natrium-Ionen.

Durch Zugabe von starken Oxidationsmitteln wie w:Chlor³²⁴ oder w:Brom³²⁵, jedoch nicht mit Wasserstoffperoxid, geht das grüne Hydroxid in ein höheres, schwarzes Oxid über.

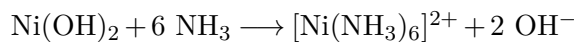


Grünes Nickel(II)hydroxid reagiert mit Brom zu schwarzem, wasserunlöslichem Nickel(IV)oxid und Bromwasserstoff.

Wird zu einer Probelösung, die Nickel(II)-Ionen enthalten soll, w:Ammoniakwasser³²⁶ zutropft, kann man beobachten, dass sich zuerst ein grüner Niederschlag von Nickel(II)hydroxid bildet, der bei Überschuss von Ammoniak sich unter Blaufärbung wieder auflöst.



Nickel(II)-Ionen reagieren im wässrigen Milieu mit Ammoniak zu grünem, wasserunlöslichem Nickel(II)hydroxid und Ammonium-Ionen.



Nickel(II)-Ionen reagieren bei Überschuss von Ammoniak zu blauen, wasserlöslichen Hexaamminnickel(II)-Ionen und Hydroxid-Ionen.

Nachweis mit DAD

Nachweisreaktion	
Reaktionstyp	w:Chelatkomplex ³²⁷
pH	>7 alkalisch
Indikation	himbeerroter Niederschlag

Durchführung

Man versetzt die zuvor alkalische gemachte Analysenlösung mit einer alkoholischen Lösung von w:Diacetyldioxim³²⁸ (=Dimethylglyoxim), die auch Tschugajews Reagens genannt wird. Es bildet sich ein himbeerroter voluminöser Niederschlag, der in verdünnten Mineralsäuren wieder zerfällt. In Natronlauge und in Gegenwart von starken Oxidationsmitteln wie Peroxodisulfat erscheint eine ebenfalls intensiv rote, jedoch lösliche Nickel(III)-Verbindung.

323 <http://de.wikipedia.org/wiki/Natronlauge>

324 <http://de.wikipedia.org/wiki/Chlor>

325 <http://de.wikipedia.org/wiki/Brom>

326 <http://de.wikipedia.org/wiki/Ammoniakwasser>

328 <http://de.wikipedia.org/wiki/Diacetyldioxim>

Erklärung

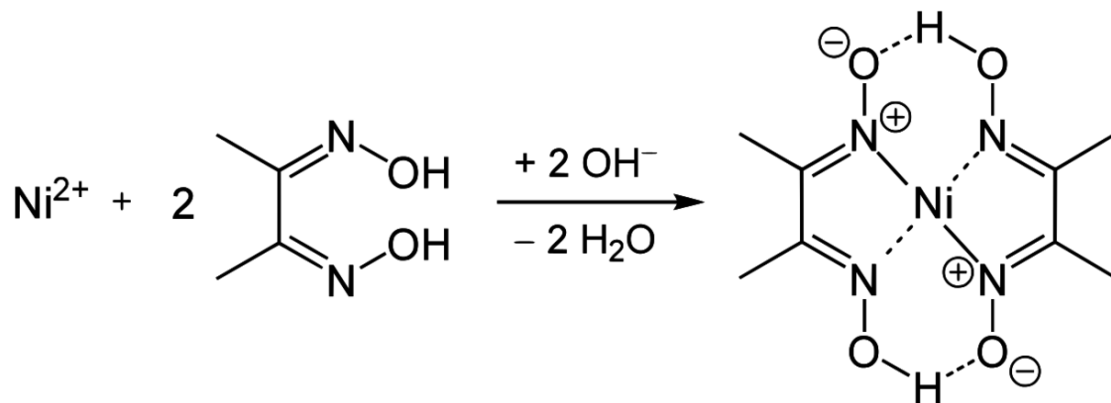


Abb. 58

Diacetyldioxim bildet mit Nickel in alkalischer Lösung einen Chelatkomplex.

2.3.27 Stickstoff

w:Stickstoff³²⁹ Anorganisch gebundener **Stickstoff** kommt als NH_4^+ Ammoniumkation³³⁰ sowie in den Anionen Cyanid³³¹ CN^- , Thiocyanat³³² SCN^- , Nitrat³³³ NO_3^- und Nitrit NO_2^- vor.

2.3.28 Ammonium

Nachweis mittels Kreuzprobe

Nachweisreaktion	
Reaktionstyp	w:Verdrängungsreaktion ³³⁴
pH	>7 alkalisch
Indikation	verfärbtes Indikatorpapier

329 <http://de.wikipedia.org/wiki/Stickstoff>

330 Kapitel 2.3.27 auf Seite 93

331 Kapitel 2.3.28 auf Seite 95

332 Kapitel 2.3.38 auf Seite 119

333 Kapitel 2.3.30 auf Seite 100

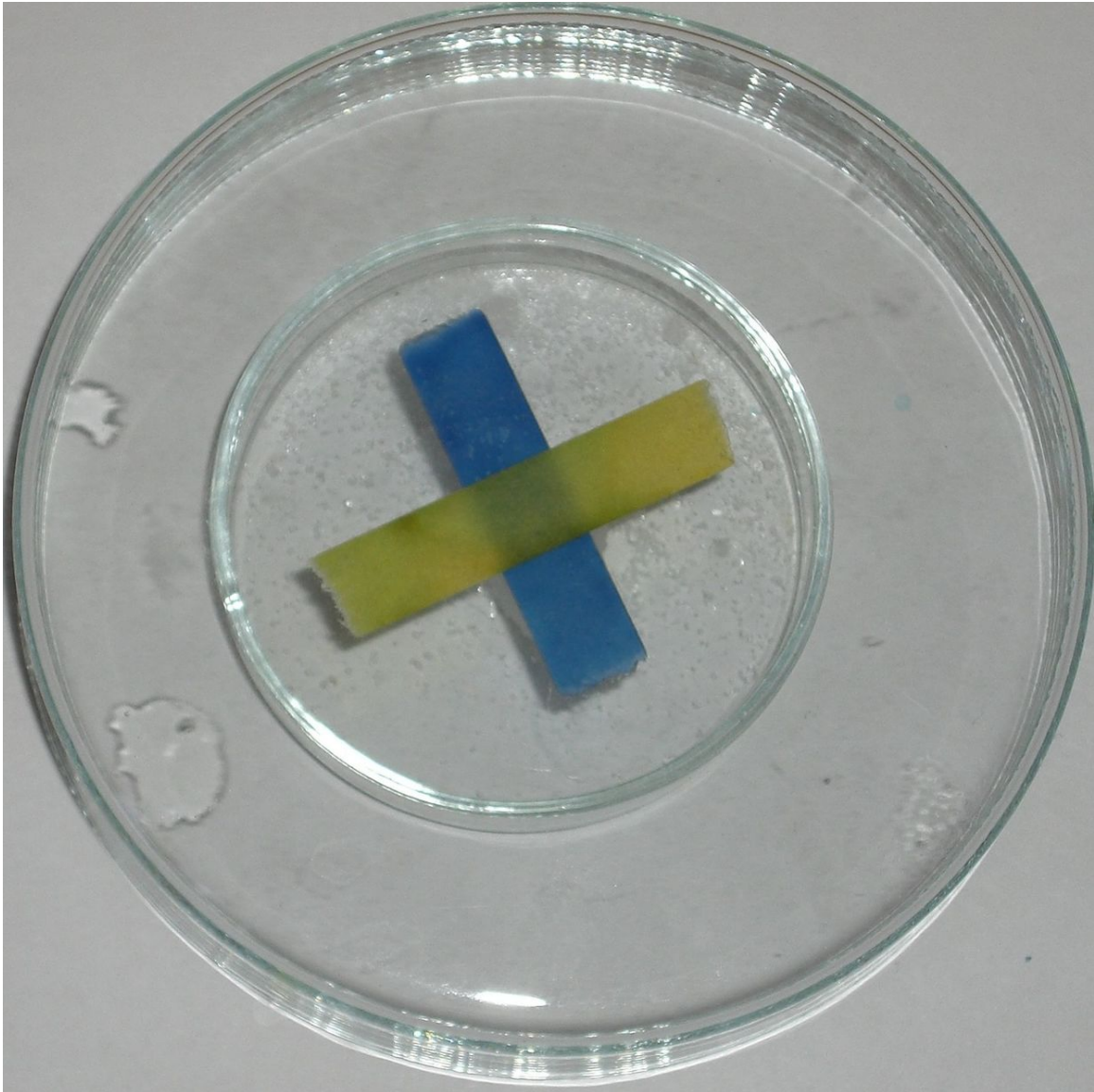


Abb. 59 positive Kreuzprobe

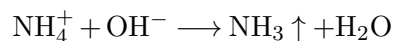
Durchführung

In einem Uhrglas wird angefeuchtetes Universalindikatorpapier befestigt, in ein zweites Uhrglas gibt man die Probe, etwas w: Natronlauge³³⁵ und einige Tropfen Wasser und bedeckt nun das zweite Uhrglas mit dem ersten. Eine Blaufärbung des Indikatorpapiers zeigt Hydroxidionen, die durch Ammoniak entstanden sind, das aus dem Ammoniumsalz freigesetzt wurde. Das Indikatorpapier kann dabei nicht die Lauge, die durch das NaOH eingebracht wurde, anzeigen, weil dieses die wässrige Lösung nicht verlassen können. Das Indikatorpapier sollte also nicht in die Lösung fallen. Zum Vergleich legt man meist außerhalb der

335 <http://de.wikipedia.org/wiki/Natronlauge>

beiden Uhrgläser nochmal einen Streifen Indikatorpapier darüber und befeuchtet ihn mit dest. Wasser, das auch schon leicht alkalisch ist.

Erklärung



Ammonium-Ionen und Hydroxid-Ionen reagieren zu gasförmigem Ammoniak und Wasser.

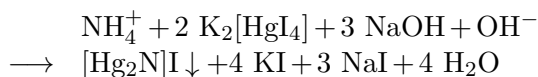
Nachweis mittels Neßlers-Reagenz

Durchführung

Nachweisreaktion	
Reaktionstyp	w:Komplexchemie ³³⁶
pH	>7 alkalisch
Indikation	gelbbrauner Niederschlag

Beim Nachweis mit der w:Neßlers-Reagenz³³⁷ wird eine Kaliumtetraiodomercurat(II)-Lösung mit Natronlauge alkalisiert. Die Probelösung, die auf Ammonium-Ionen untersucht werden soll, wird mit wenig Neßlers Reagenz umgesetzt. Bei gelbbrauner Färbung bzw. brauner Ausflockung sind Ammonium-Ionen nachgewiesen, es entsteht das Iodidsalz der w:Millonsche Base³³⁸.

Erklärung



Ammonium-Ionen, Kaliumtetraiodomercurat(II), Natronlauge und Hydroxid-Ionen reagieren zum Iodidsalz der Millonschen Base, die in wässriger Lösung ausflockt, Kaliumiodid, Natriumiodid und Wasser.

2.3.29 Cyanid

Nachweis als Berliner Blau

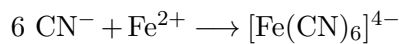
Nachweisreaktion	
Reaktionstyp	w:Komplexchemie ³³⁹
pH	8-9
Indikation	tiefblaue Lösung

³³⁷ <http://de.wikipedia.org/wiki/Ne%C3%9Flers-Reagenz>

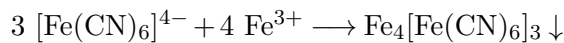
³³⁸ <http://de.wikipedia.org/wiki/Millonsche%20Base>

Durchführung

Gefahrstoffwarnung! ☠ Zur Prüfung auf Cyanid-Ionen in einer Probe wird, sofern noch nicht geschehen, die Probe mit Natronlauge auf pH-Wert 8 bis 9 alkalisiert. Anschließend wird w:Eisen(II)-sulfat³⁴⁰lösung im Unterschuss hinzugegeben und diese Mischung mit fächelnder Flamme bis zur Trocknung eingedampft (Arbeit unter dem Abzug unabdingbar! Giftige Cyaniddämpfe können entweichen!). Anschließend wird der Rückstand mit verdünnter Salzsäure gelöst, es entsteht eine klare Lösung, die mit verdünnter w:Eisen(III)chlorid³⁴¹lösung versetzt wird. Bei Anwesenheit von Cyanid bildet sich das tiefblaue Pigment w:Berliner Blau³⁴².

Erklärung

Cyanid-Ionen reagieren mit Eisen(II)-Ionen zu Hexacyanidoferrat(II)-Ionen.



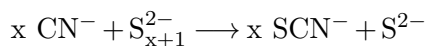
Hexacyanoferrat(II)-Ionen reagieren mit Eisen(III)-Ionen zu blauem Eisen(III)hexacyanoferrat(II).

Nachweis mit Polysulfiden

Nachweisreaktion	
Reaktionstyp	w:Komplexchemie ³⁴³
pH	
Indikation	tiefrote Lösung

Durchführung

Alternativ können Cyanide mit w:Polysulfide³⁴⁴ zu Thiocyanat umgesetzt werden. Dazu werden einige Tropfen Ammoniumpolysulfidlösung (gelbes Ammoniumsulfid) zu der in Wasser gelösten Urschubstanz gegeben. Die Lösung wird bis zur Trocknung erhitzt und der Rückstand in wenig verdünnter Salzsäure suspensiert. Anschließend wird filtriert. Die klare Lösung wird mit wenig verdünnter Eisen(III)-chloridlösung versetzt. Beim Entstehen einer tiefroten Färbung, hervorgerufen durch w:Eisen(III)-thiocyanat³⁴⁵, war Cyanid zugegen.

Erklärung

Cyanid-Ionen reagieren mit Polysulfid-Ionen zu Thiocyanat-Ionen und Sulfid-Ionen.

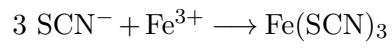
340 <http://de.wikipedia.org/wiki/Eisen%28II%29-sulfat>

341 <http://de.wikipedia.org/wiki/Eisen%28III%29chlorid>

342 <http://de.wikipedia.org/wiki/Berliner%20Blau>

344 <http://de.wikipedia.org/wiki/Polysulfide>

345 <http://de.wikipedia.org/wiki/Eisen%28III%29-thiocyanat>



Thiocyanat-Ionen reagieren mit Eisen(III)-Ionen zu blutrotem Eisen(III)-thiocyanat.

2.3.30 Thiocyanat

Stierblutprobe

Nachweisreaktion	
Reaktionstyp	w:Komplexchemie ³⁴⁶
pH	
Indikation	tiefrote Färbung



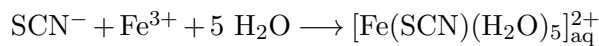
Abb. 60 Eisensalzlösung (links) und Eisen-III-thiocyanat

w:Thiocyanat³⁴⁷-, oder auch Rhodanid-Ionen werden qualitativ mit der „Stierblutprobe“ nachgewiesen. Diese Reaktion wird auch zum Nachweis von Eisen³⁴⁸ mit Thiocyanatlösung eingesetzt.

Durchführung

Dabei wird der zu untersuchenden Lösung eine gesättigte w:Eisen(III)-chlorid³⁴⁹-Lösung zugegeben. Erscheint eine intensiv „stierblutrote“ Färbung, so waren Thiocyanat-Ionen vorhanden.

Erklärung



Reaktion: Thiocyanat-Ionen und Eisen(III)-Ionen reagieren im wässrigen Milieu zum Komplex Pentaaquathiocyanatoferrat(III), welcher blutrot erscheint.

Nachweis mit Kupfersulfat

Nachweisreaktion	
Reaktionstyp	w:Redoxreaktion ³⁵⁰ , w:Komplexchemie ³⁵¹
pH	
Indikation	zunächst grün, im Überschuss schwarz, mit Sulfit weiß

347 <http://de.wikipedia.org/wiki/Thiocyanat>

348 Kapitel 2.3.13 auf Seite 64

349 <http://de.wikipedia.org/wiki/Eisen%28III%29-chlorid>



Abb. 61 zunächst grün, im Überschuss schwarz, mit Sulfit weiß

Ein weiterer spezifischer Nachweis kann mit Kupfersulfatlösung erfolgen.

Durchführung

Zur in Wasser gelösten Ursubstanz wird frisch bereitete Kupfer(II)-sulfat zugegeben. Bei Reaktion von Thiocyanat-Ionen mit Kupfer(II)-Ionen beobachtet man zunächst eine grüne Färbung der Lösung (siehe Bild linkes Reagenzglas). Beim Vorhandensein von Thiocyanat-Ionen oder Kupfer(II)-Ionen im Überschuss bildet sich ein schwarzer Niederschlag. (siehe Bild mittiges Reagenzglas) Wird der Niederschlag mit Sulfit³⁵²-Ionen behandelt, so löst sich der schwarze Niederschlag und es bildet sich ein weißer NS. (Redoxreaktion, siehe Bild rechtes Reagenzglas)

Erklärung

$2 \text{SCN}^- + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}(\text{SCN})_2 \downarrow$ Reaktion: Thiocyanat-Ionen reagieren mit Kupfer(II)-Ionen zu schwarzem, wasserunlöslichem Kupfer(II)-thiocyanat.

$2 \text{Cu}(\text{SCN})_2 + \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{CuSCN} \downarrow + 2 \text{SCN}^- + \text{SO}_4^{2-} + 2 \text{H}^+$ Reaktion: Schwarzes Kupfer(II)-thiocyanat reagiert mit Sulfit-Ionen im wässrigen Milieu zu weißem Kupfer(I)-thiocyanat, Thiocyanat-Ionen, Sulfat-Ionen und Wasserstoff-Ionen.

2.3.31 Nitrat

Nitratnachweis mittels Ringprobe

Nachweisreaktion	
Reaktionstyp	w:Redoxreaktion ³⁵³ , w:Komplexchemie ³⁵⁴
pH	<<7 schwefelsauer
Indikation	brauner Ring

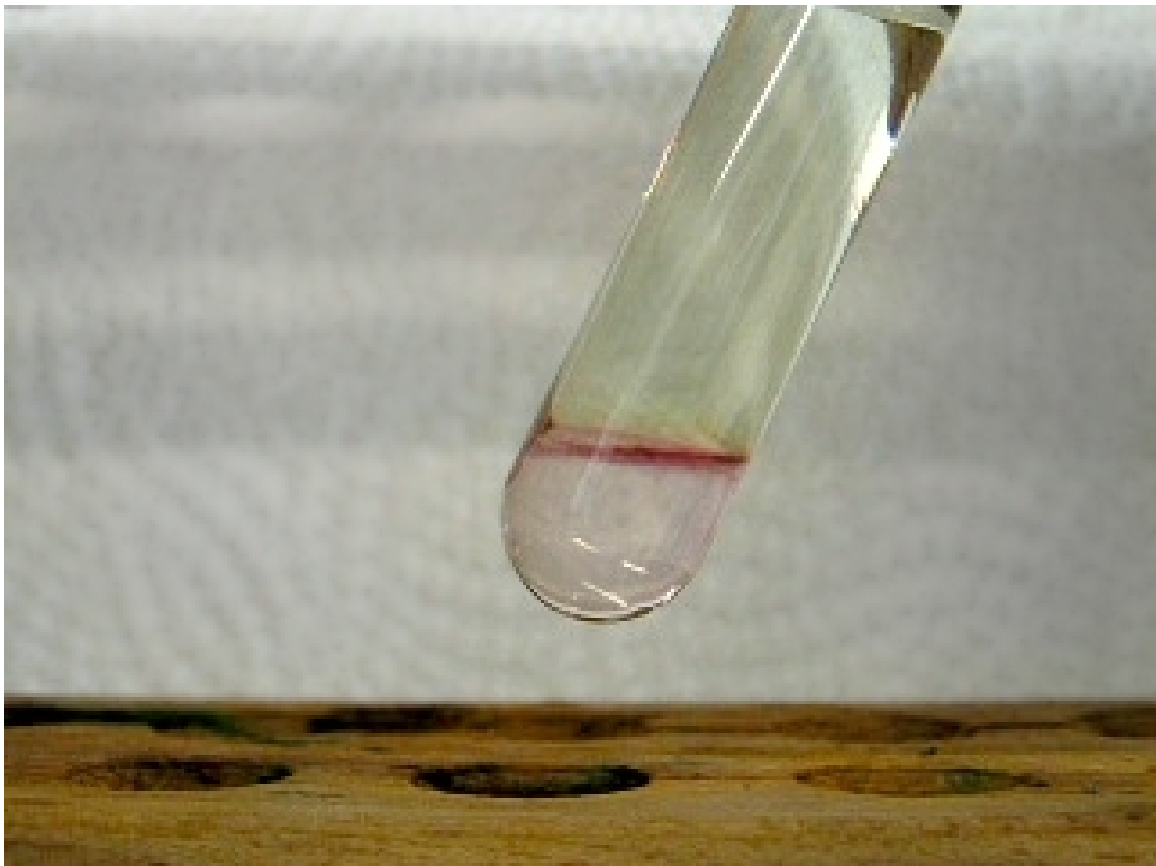


Abb. 62 positive Ringprobe

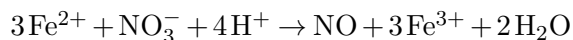
Durchführung

Zum Nitratnachweis mittels Ringprobe wird die Analysensubstanz mit einigen Tropfen

w:Eisen(II)-sulfat³⁵⁵-Lösung und verdünnter w:Schwefelsäure³⁵⁶ versetzt. Anschließend hält man das Reagenzglas schräg und lässt am Rand vorsichtig einige Tropfen konzentrierter w:Schwefelsäure³⁵⁷ herunterlaufen, um die Lösung zu unterschichten. Eine ringförmige Braunfärbung an der Grenzschicht zeigt Nitrat an. Zum besseren Erkennen bei geringer Konzentration hält man das Reagenzglas vor einen weißen Kittelärmel oder gegen ein Blatt Papier. Je nach Konzentration kann der Ring auch bis auf ein fahles Violett verringert sein, es ist daher eine Negativprobe zum Vergleich sehr hilfreich.

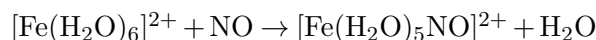
Erklärung

An der Schichtgrenze von Probelösung und Schwefelsäure findet eine Redoxreaktion statt:



Nitrat-Ionen werden zu Stickstoffmonoxid reduziert und die Eisen(II)-Ionen zu Eisen(III)-Ionen oxidiert

Im weiteren Reaktionsverlauf bildet sich ein Komplex, der für die Braunfärbung sorgt, die namensgebend für die Nachweisreaktion ist:

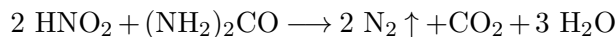


Aus Eisen(II)-Ionen an den sich Stickstoffmonoxid angelagert hat, bildet sich in wässriger Lösung der Pentaaquanitrosyleisen(II)-Komplex

Störung

Es kann zu Konzentrationsniederschlag entlang der Schichtgrenze kommen. Diese ist meist weiß und lässt subtil positive Ergebnisse nicht mehr erkennen.

Nitrit³⁵⁸-Ionen stören ebenfalls diesen Nachweis, da sich die Lösung bereits bei der Zugabe der Eisen(II)-Lösung braun färbt. Durch Kochen mit w:Harnstoff³⁵⁹ werden anwesende Nitrit-Ionen beseitigt.



Salpetrige Säure und Harnstoff reagieren zu Stickstoff, Kohlendioxid und Wasser

Nitratnachweise mit Lunges Reagenzien

Nachweisreaktion	
Reaktionstyp	Redoxreaktionen, Bildung eines w:Azofarbstoff ³⁶⁰
pH	< essigsauer
Indikation	rote Farbe

355 <http://de.wikipedia.org/wiki/Eisen%28II%29-sulfat>

356 <http://de.wikipedia.org/wiki/Schwefels%C3%A4ure>

357 <http://de.wikipedia.org/wiki/Schwefels%C3%A4ure>

358 Kapitel 2.3.31 auf Seite 102

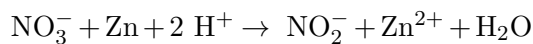
359 <http://de.wikipedia.org/wiki/Harnstoff>

Durchführung

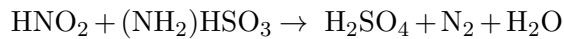
Bei dieser Reaktion muss die Lösung Nitritionen-frei sein. Man kann entweder eine Abtrennung (siehe #Nitratnachweis mittels Ringprobe³⁶¹) probieren oder vor der Zugabe von Zink die Nitritionen mit w:Amidoschwefelsäure³⁶² zu Stickstoff reduzieren.

Die Lösung wird, wenn sie sauer ist, mit Carbonationen neutralisiert und anschließend mit Essigsäure, auf einer Tüpfelplatte, angesäuert. Danach kommen einige Tropfen Sulfanilsäure und ein Kristall 1-Naphthylamin hinzu. Es darf an dieser Stelle keine Färbung auftreten, ansonsten ist die Probelösung nitrithaltig, was mit Zugabe von Harnstoff behoben werden muss. Nun wird noch etwas Zinkstaub hinzugegeben, der Nitrationen zu Nitritionen reduziert und für eine langsame gelb-orange Färbung der Lösung und eine rote Färbung des Kristalls sorgt.

Erklärung



Nitrat wird durch Zinkstaub und Eisessig (Ethansäure) zu Nitrit reduziert.



Salpetrige Säure wird Amidoschwefelsäure zu Schwefelsäure, Stickstoff und Wasser reduziert

Der Rest ist analog zum Nitritnachweis mit Lunges Reagenzien³⁶³.

Störung

Der Nachweis wird durch die Anwesenheit von Nitrit-, Sulfit-, Thiosulfat- und Hexacyanoferrat(III)-Ionen gestört.

2.3.32 Nitrit

w:Nitrit³⁶⁴ (NO_2^-) kommt als Salz der Salpetrigen Säure (HNO_2) vor.

Nitritnachweis mit Lunges Reagenzien

Nachweisreaktion	
Reaktionstyp	Bildung eines w:Azofarbstoff ³⁶⁵
pH	<7 schwach sauer
Indikation	Rotfärbung

361 Kapitel 2.3.31 auf Seite 100

362 <http://de.wikipedia.org/wiki/Amidoschwefels%C3%A4ure>

363 Kapitel 2.3.32 auf Seite 102

364 <http://de.wikipedia.org/wiki/Nitrit>

Durchführung

Die Probelösung muss bei Untersuchung auf Nitrit-Ionen keine besonderen Eigenschaften besitzen. Sie sollte nur nicht zu sauer sein, ansonsten muss die Lösung mit Carbonat-Ionen neutralisiert werden. Nun wird die Probelösung wiederum mit stark konzentrierter w:Essigsäure³⁶⁶ angesäuert. Danach kommen jeweils 2–3 Tropfen Tropfen w:Sulfanilsäure³⁶⁷ (Lunge I) hinzu und ein Kristall w:1-Naphthylamin³⁶⁸ (Lunge II). Nimmt der Kristall an dieser Stelle eine rote Färbung an, so sind Nitrit-Ionen in der Lösung enthalten.

Erklärung

Durch Zugabe von Sulfanilsäure (1) und w:1-Naphthylamin³⁶⁹ (3) bildet sich zuerst ein w:Diazonium³⁷⁰ (2), das mit Naphthylamin weiter zu einem w:Azofarbstoff³⁷¹ (4) reagiert und die Lösung sehr schnell rot färbt:

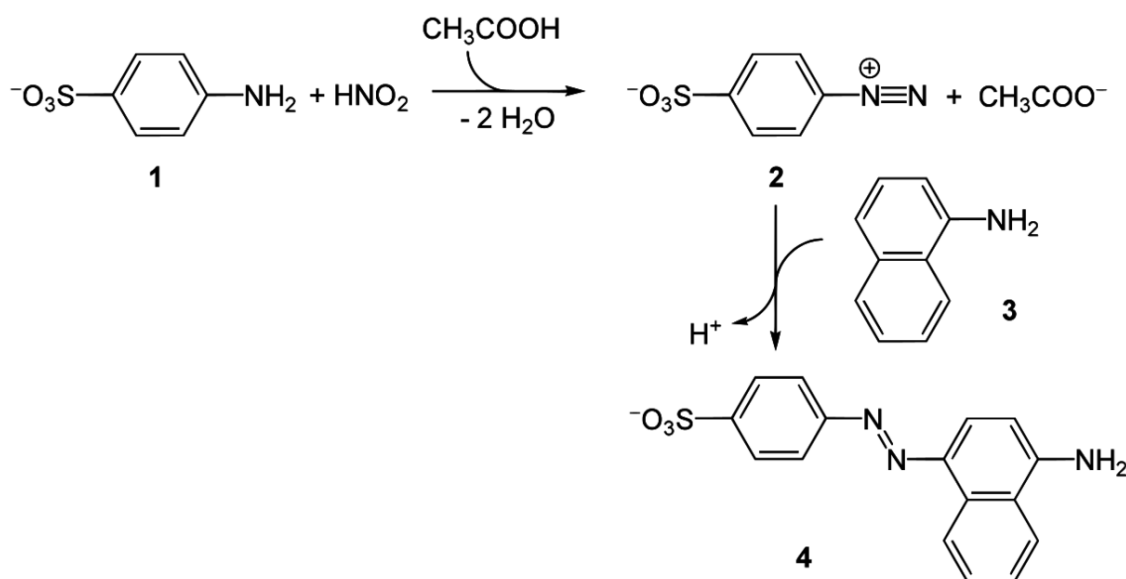


Abb. 63 Reaktionsschema der Reaktion des Lunges Reagenz mit Nitrit

2.3.33 Permanganat

Nachweisreaktion	
Reaktionstyp	w:Redoxreaktion ³⁷² , w:Iodprobe ³⁷³
pH	$\ll 7$ schwefelsauer
Indikation	Gelbfärbung, mit Stärke intensiv blau bis schwarz

366 <http://de.wikipedia.org/wiki/Essigs%C3%A4ure>

367 <http://de.wikipedia.org/wiki/Sulfanils%C3%A4ure>

368 <http://de.wikipedia.org/wiki/1-Naphthylamin>

369 <http://de.wikipedia.org/wiki/1-Naphthylamin>

370 <http://de.wikipedia.org/wiki/Diazonium>

371 <http://de.wikipedia.org/wiki/Azofarbstoff>

Um w:Permanganat³⁷⁴-Ionen nachzuweisen, gibt es eine Reihe von Experimenten, wobei immer auf die Fähigkeit des MnO_4^- , Stoffe zu oxidieren, zurückgegriffen wird.

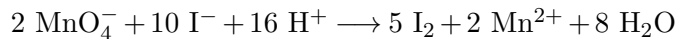
Nachweis mit Iodid

Eine Reaktion, bei der man sehr schön erkennen kann, dass es sich um Permanganat-Ionen handelt, ist die Oxidation von w:Iodid³⁷⁵-Ionen in einer w:Kaliumiodid³⁷⁶-Lösung.

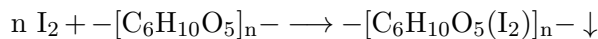
Durchführung

Der Probelösung (schwach violett bis violett, schwefelsauer) wird eine gesättigte Kaliumiodidlösung zugegeben. Eine Gelbfärbung ist erstes Anzeichen für die Oxidation der Iodid-Ionen zu elementarem w:Iod³⁷⁷. Um jedoch sicher zu sein, wird etwas w:Stärke³⁷⁸ zu der vermeintlichen w:Iod-Kaliumiodid-Lösung³⁷⁹ gegeben: Eine intensive blaue bis schwarze Färbung zeigt elementares Iod an.

Erklärung



Permanganat-Ionen, Iodid-Ionen und Wasserstoff-Ionen reagieren zu Iod, Mangan(II)-Ionen und Wasser.



Iod (gelb) und Stärke (weiß) reagieren zu Iodstärke (blau-schwarz), welches in wässriger Lösung ausfällt.

w:Phosphor³⁸⁰ Die quantitative und qualitative Bestimmung von Phosphor erfolgt über das Phosphat (genauer Orthophosphat PO_4^{3-}). Gebundener Phosphor wird hierzu gegebenenfalls durch oxidierenden Aufschluss in Phosphat überführt.

2.3.34 Phosphat

Phosphat als Zirkoniumphosphat

Nachweisreaktion	
Reaktionstyp	Fällungsreaktion
pH	<< 7 stark sauer
Indikation	durchsichtiger Niederschlag

374 <http://de.wikipedia.org/wiki/Permanganat>

375 <http://de.wikipedia.org/wiki/Iodid>

376 <http://de.wikipedia.org/wiki/Kaliumiodid>

377 <http://de.wikipedia.org/wiki/Iod>

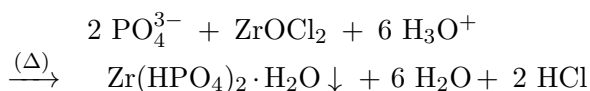
378 <http://de.wikipedia.org/wiki/St%C3%A4rke>

379 <http://de.wikipedia.org/wiki/Iod-Kaliumiodid-L%C3%B6sung>

380 <http://de.wikipedia.org/wiki/Phosphor>

Durchführung

Phosphat (PO_4^{3-}) lässt sich als Zirkoniumphosphat nachweisen. Dazu wird die stark salzsaure Analysenlösung mit möglichst frisch hergestellter Lösung von w:Zirkoniumoxidchlorid³⁸¹ auch Zirkonylchlorid (ZrOCl_2) oder w:Zirkoniumoxidnitrat³⁸² auch Zirkonylnitrat ($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$) versetzt. Es fällt ein durchsichtig-milchiger, gallertartiger, flockiger Niederschlag aus. Bei verdünnten Lösungen kann ein Erwärmen der Probe die Reaktion beschleunigen.

Erklärung

Phosphat und Zirkonylchlorid reagieren in saurer Lösung zu einem milchigen Niederschlag von Zirkoniumhydrogenphosphat, Wasser und Salzsäure.

Nachweis mit Molybdatlösung

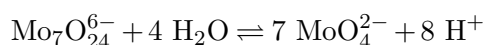
Nachweisreaktion	
Reaktionstyp	Komplexbildung
pH	<7
Indikation	gelber Niederschlag

Durchführung

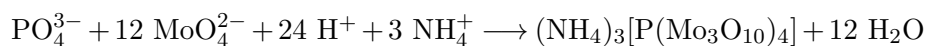
Die schwermetallfreie Probelösung wird mit konzentrierter w:Salpetersäure³⁸³ aufgeköcht (Oxidation störender Reduktionsmittel), mit w:Ammoniummolybdat³⁸⁴ versetzt und erneut kurz aufgeköcht. Dabei weist eine gelbe Trübung auf Phosphate hin, die mit Molybdaten den gelben Ammoniummolybdatophosphatkomplex bilden.

Erklärung

Unter Berücksichtigung, dass Ammoniumheptamolybdat in wässriger Lösung ein Gleichgewicht eingeht:



ergibt sich folgende Reaktionsgleichung:



Ammoniummolybdat und Phosphationen bilden in saurer Lösung den gelben Ammoniummolybdatophosphatkomplex

381 <http://de.wikipedia.org/wiki/Zirkoniumoxidchlorid>

382 <http://de.wikipedia.org/wiki/Zirkoniumoxidnitrat>

383 <http://de.wikipedia.org/wiki/Salpeters%C3%A4ure>

384 <http://de.wikipedia.org/wiki/Ammoniummolybdat>

Störung

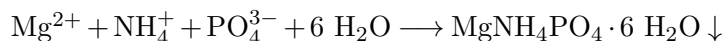
In Anwesenheit reduzierender Ionen wie Sulfid, Bromid, Iodid, Thiosulfat oder auch Zinn(II)-Kationen entsteht stattdessen w:Molybdänblau³⁸⁵.

Nachweis mit ammoniakalischer Magnesiumsalzlösung

Nachweisreaktion	
Reaktionstyp	Fällungsreaktion
pH	>7
Indikation	weißer Niederschlag

Durchführung

Die schwermetallfreie, mit w:Ammoniakwasser³⁸⁶ und w:Ammoniumchlorid³⁸⁷ auf pH 8–9 gepufferte Probelösung wird mit Magnesiumchloridlösung versetzt. Eine weiße Trübung von w:Magnesiumammoniumphosphat³⁸⁸ ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) zeigt ebenfalls Phosphat an (säurelöslich):

Erklärung

Magnesiumsalze bilden in ammoniakalischer Lösung Magnesiumammoniumphosphat (weiß).

2.3.35 Quecksilber

w:Quecksilber³⁸⁹ **Gefahrstoffwarnung!** ☠ Quecksilber wird im Kationentrennungsgang in der Salzsäuregruppe³⁹⁰ abgetrennt und fällt gegebenenfalls auch in der Schwefelwasserstoffgruppe³⁹¹ als schwarzes Sulfid aus.

Fast alle anorganischen Quecksilbersalze sind hochgiftig. Elementares Quecksilber verdampft bei Zimmertemperatur. Eingeatmete Dämpfe sind ebenfalls stark toxisch und führen zur w:Quecksilbervergiftung³⁹².

385 <http://de.wikipedia.org/wiki/Molybd%C3%A4nblau>

386 <http://de.wikipedia.org/wiki/Ammoniakwasser>

387 <http://de.wikipedia.org/wiki/Ammoniumchlorid>

388 <http://de.wikipedia.org/wiki/Magnesiumammoniumphosphat>

389 <http://de.wikipedia.org/wiki/Quecksilber>

390 Kapitel 2.4 auf Seite 132

391 Kapitel 2.4.1 auf Seite 135

392 <http://de.wikipedia.org/wiki/Quecksilbervergiftung>

Nachweis mit Ammoniak

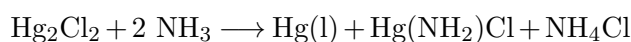
Nachweisreaktion	
Reaktionstyp	w:Disproportionierung ³⁹³
pH	<7 salz- und salpetersauer
Indikation	schwarzer Filter

Durchführung

Löst man die Analysesubstanz in HNO₃ und versetzt mit HCl liegt Quecksilber als w:Quecksilber(I)-chlorid³⁹⁴ (Hg₂Cl₂) vor (passiert im Kationentrennungsgang in der Salzsäuregruppe³⁹⁵). Versetzt man nun mit halbkonzentriertem Ammoniak, so färbt sich der Filter schwarz.

Erklärung

Es entsteht ein Gemisch von weißem Quecksilber(II)-amidochlorid ("unschmelzbares Präzipitat") und feinverteiltem, schwarzem Quecksilber, welches den Niederschlag schwarz färbt.



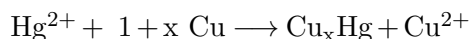
Quecksilber(I)-chlorid und Ammoniak reagiert zu elementarem Quecksilber (schwarz) und Quecksilber(II)-amidochlorid (weiß) und Ammoniumchlorid

Amalganprobe

Nachweisreaktion	
Reaktionstyp	w:Redoxreaktion ³⁹⁶
pH	
Indikation	silbriger Belag

Durchführung

Ein Kupferblechschnipsel wird auf einem Uhrglas unter dem Abzug mit einem kleinen Tropfen der gelösten Analysesubstanz befeuchtet. Nach einigen Minuten sitzt auf dem Kupfer-Blech ein silbriger Belag, der beim Polieren mit einem Filterbausch silberglänzend wird (Bildung von w:Amalgam³⁹⁷ nach Redoxreaktion). Wenn der Belag vollständig abgerieben werden kann, liegt kein Quecksilber sondern ausschließlich Silber vor.

Erklärung

Quecksilberkationen oxidieren Kupfer zu Kupferionen und Quecksilber; dieses bildet mit weiterem Kupfer ein Amalgam aus..

³⁹⁴ <http://de.wikipedia.org/wiki/Quecksilber%28I%29-chlorid>

³⁹⁵ Kapitel 2.4 auf Seite 132

³⁹⁷ <http://de.wikipedia.org/wiki/Amalgam>

Nachweis als Cobaltthiocyanatomercurat(II)

Nachweisreaktion	
Reaktionstyp	w:Fällungsreaktion ³⁹⁸
pH	
Indikation	blaue Kristalle

Durchführung

Quecksilber(II)-Kationen können auch mit einer cobalthaltigen Thiocyanat-Lösung nachgewiesen werden. Dazu wird 1 Tropfen der Lösung auf dem Objektträger mit 1 Tropfen 14 mol/l Salpetersäure vorsichtig zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird mit 1 Tropfen 1 mol/l Essigsäure und danach mit einem kleinen Tropfen Reagenzlösung versetzt, wobei die Reagenzlösung aus 3,3 g Ammoniumthiocyanat und 3 g Cobaltnitrat welches zusammen in 5 ml Wasser gelöst wurde, besteht. Die Bildung blauer, keilförmiger Kristalle von Cobaltthiocyanatomercurat(II) zeigt Quecksilber(II)-Ionen an.

Erklärung



Quecksilber-Ionen, Cobalt-Ionen und Thiocyanat-Ionen reagieren zum blauen, keilförmigen Cobaltthiocyanatomercurat(II).

2.3.36 Silber

w:Silber³⁹⁹ Silber wird im Kationentrennungsgang in der Salzsäuregruppe⁴⁰⁰ abgetrennt. Durch Ansäuern der Diamminsilberchlorid-Lösung (z.B. mit HNO_3) lässt es sich nachweisen, wobei farbloses Silberchlorid (AgCl) ausfällt.

Nachweis mit Chloridlösung

Nachweisreaktion	
Reaktionstyp	w:Fällungsreaktion ⁴⁰¹ , Komplexbildung
pH	<7 salpetersauer
Indikation	weißer Niederschlag, der im Überschuss oder durch Zugabe von Ammoniak verschwindet

Der Nachweis erfolgt analog zu den Halogenidnachweisen mit Silbersalzlösung⁴⁰²

³⁹⁹ <http://de.wikipedia.org/wiki/Silber>

⁴⁰⁰ Kapitel 2.4 auf Seite 132

⁴⁰² Kapitel 2.3.15 auf Seite 68

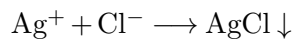


Abb. 64 AgCl als weißer NS; rechts: AgCl gelöst in Ammoniakwasser

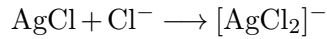
Durchführung

Der Nachweis erfolgt durch Zugabe einer wässrigen Chloridlösung zur Stoffprobe. Chlorid-Ionen bilden mit Silber(I)-Ionen einen weißen, käsigen Niederschlag, der sehr lichtempfindlich ist und sich nach einiger Zeit infolge der Zersetzung von Silber(I)-chlorid in freies Chlor und feinverteiltem, kolloidalem Silber blaugrau verfärbt. Silber(I)-chlorid löst sich jedoch im Chlorid-Überschuss unter Bildung eines Dichloroargentat-Komplexes. Auch löst sich Silber(I)-chlorid in verdünntem Ammoniakwasser unter Bildung des Amminkomplexes wieder auf.

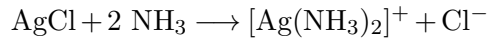
Erklärung



Silber(I)-Ionen und Chlorid-Ionen reagieren in wässriger Lösung zum einem weißen Niederschlag von Silber(I)-chlorid.



Silberchlorid reagiert bei Chlorid-Ionen-Überschuss zum löslichen Dichloroargentat(I)-komplexion.



Das in Wasser unlösliche Silber(I)-chlorid reagiert nach Zugabe von Ammoniakwasser zu einem farblosen Komplex, dem Diamminsilber(I)-komplex und Chlorid-Ionen.

Nachweis mit Cyanid oder Thiocyanat

Nachweisreaktion	
Reaktionstyp	Komplexbildung
pH	7 neutral
Indikation	weißer Niederschlag, im Überschuss löslich

Gefahrstoffwarnung! ☠

Durchführung

Eine weitere Methode ist die Fällung mit Cyanid-Ionen bzw. Thiocyanat-Ionen in neutraler Lösung. Sie sind nicht säurelöslich, lösen sich jedoch im Fällungsmittel unter Bildung der komplexen Anionen.

Erklärung



Silber(I)-Ionen und Cyanid-Ionen reagieren in wässriger Lösung zum einem weißen Niederschlag von Silber(I)-cyanid, der sich mit Cyanid-Ionen im Überschuss zum komplexen Anion Dicyanidoargentat(I) löst.



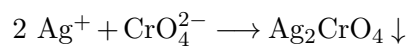
Silber(I)-Ionen und Thiocyanat-Ionen reagieren in wässriger Lösung zum einem weißen Niederschlag von Silber(I)-thiocyanat, der sich mit Thiocyanat-Ionen im Überschuss zum komplexen Anion Dithiocyanatoargentat(I) löst.

Nachweis mit Chromat

Nachweisreaktion	
Reaktionstyp	Komplexbildung
pH	7 neutral
Indikation	rotbrauner Niederschlag

Gefahrstoffwarnung! **Durchführung**

Auch ist der Nachweis als w:Silberchromat⁴⁰³ charakteristisch. Das Silber(I)-Ion fällt aus neutraler Probelösung mit Chromat-Ionen als rotbraunes Silberchromat. Es ist in verdünnter Salpetersäure sowie Ammoniak löslich.

Erklärung

Silber(I)-Ionen und Chromat-Ionen reagieren in wässriger Lösung zum einem rotbraunen Niederschlag von Silber(I)-chromat.

2.3.37 Silicium


w:Silicium⁴⁰⁴ Silicium kommt im anorganischen Praktikum als Silicat SiO_3^{2-} vor.

Silicat

w:Silicate⁴⁰⁵ SiO_4^{4-} bilden säureschwerlösliche Salze. In Mineralien kommt sie sehr häufig vor.

Bleitiegelprobe / Wassertropfenprobe

Nachweisreaktion	
Reaktionstyp	w:Verdrängungsreaktion ⁴⁰⁶
pH	<7 schwefelsauer
Indikation	weißes w:Siliciumoxid ⁴⁰⁷

Durchführung**Gefahrstoffwarnung!** 

403 <http://de.wikipedia.org/wiki/Silberchromat>

404 <http://de.wikipedia.org/wiki/Silicium>

405 <http://de.wikipedia.org/wiki/Silicate>

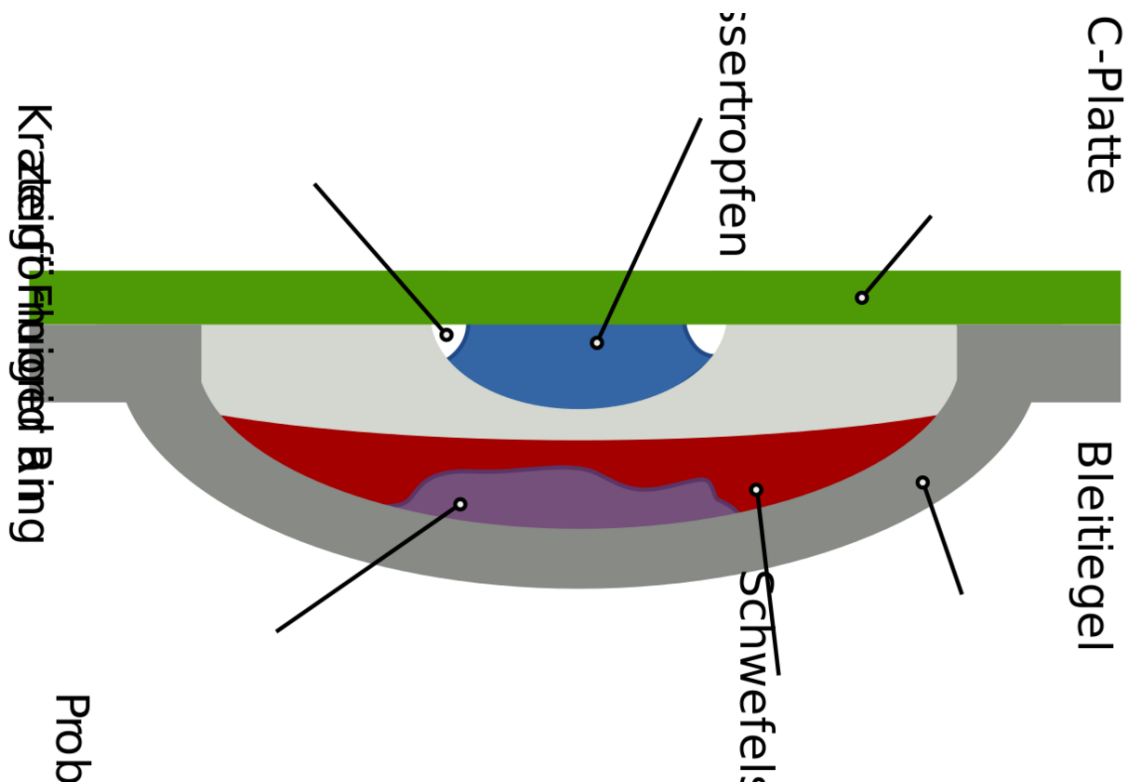


Abb. 65 Bleitiegeltest mit Wassertropfen

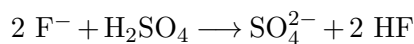
Zum Nachweis der Silikatanionen wird eine kleine Portion der Probe in einen Bleitiegel gegeben, mit gepulvertem Calciumfluorid⁴⁰⁸ versetzt (Mengenverhältnis Probe : Calciumfluorid etwa 3:1) und vermischt. Anschließend überschichtet man vorsichtig mit w:Schwefelsäure⁴⁰⁹. Es bildet sich das gasförmige w:Siliciumtetrafluorid⁴¹⁰.

Man verschließt den Tiegel mit einer PVC-Platte, an deren Unterseite sich ein kleiner Wassertropfen befindet (dieser darf natürlich nicht in die Probe hängen) und lässt ihn ungefähr eine Minute stehen. Das SiF_4 reagiert mit dem Wasser wieder zu weißem Siliciumoxid, das sich kraterförmig im Tropfen absetzt.

Eine Alternative zur PVC-Platte mit Wassertropfen ist ein schwarzes Filterpapier, das angefeuchtet wird. Das entweichende SiF_4 -Gas zersetzt sich dort zu SiO_2 , was an einem weißen Fleck erkennbar ist.

Hinweis: Keinen Überschuss von CaF_2 benutzen, da sonst H_2SiF_6 gebildet wird.

Erklärung

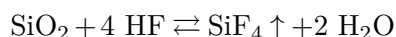


408 <http://de.wikipedia.org/wiki/Calciumfluorid>

409 <http://de.wikipedia.org/wiki/Schwefels%C3%A4ure>

410 <http://de.wikipedia.org/wiki/Siliciumtetrafluorid>

Fluoridanionen reagieren mit Schwefelsäure zu Sulfatanionen und w:Fluorwasserstoff⁴¹¹.



Siliciumdioxid reagiert mit Fluorwasserstoff zu Siliciumtetrafluorid und Wasser.

Die Hinreaktion läuft unten im Tiegel ab, die Rückreaktion oben am Deckel.

2.3.38 Schwefel

w:Schwefel⁴¹² Schwefel kommt im anorganischen Praktikum als Sulfat SO_4^{2-} , Thiosulfat $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, Sulfit SO_3^{2-} und Sulfid S^{2-} vor.

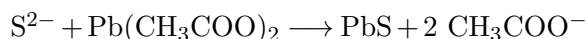
Sulfid

Sulfid-Anionen mit Bleiacetatpapier

Nachweisreaktion	
Reaktionstyp	w:Fällungsreaktion ⁴¹³
pH	?
Indikation	schwarze Färbung

Sulfid-Ionen (S^{2-}) lassen sich mit w:Bleiacetat⁴¹⁴ nachweisen, wobei eine schwarze Färbung des Papiers eintritt, hervorgerufen von w:Bleisulfid⁴¹⁵.

Erklärung



Sulfid-Ionen reagieren mit Blei(II)acetat zu Blei(II)sulfid und Acetat-Ionen.

Stinkprobe: Nachweis als Schwefelwasserstoff

Nachweisreaktion	
Reaktionstyp	w:Verdrängungsreaktion ⁴¹⁶
pH	$\ll 7$
Indikation	Gestank

Gefahrstoffwarnung! ☠ Eine weitere Möglichkeit ist das Ansäuern einer festen Probe mit einer starken Säure. Es entsteht ein abscheulicher, charakteristischer Geruch nach faulen Eiern, hervorgerufen durch das Gas w:Schwefelwasserstoff⁴¹⁷, welches mit der Säure aus dem Sulfid verdrängt werden konnte. Das H_2S -Gas hat die gleiche Toxizität wie Blausäure und sollte entsprechend unter dem Abzug gehandhabt werden.

411 <http://de.wikipedia.org/wiki/Fluorwasserstoff>

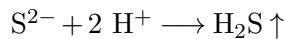
412 <http://de.wikipedia.org/wiki/Schwefel>

414 <http://de.wikipedia.org/wiki/Bleiacetat>

415 <http://de.wikipedia.org/wiki/Bleisulfid>

417 <http://de.wikipedia.org/wiki/Schwefelwasserstoff>

Erklärung




Sulfid-Ionen reagieren mit Wasserstoff-Ionen zu dem Gas Schwefelwasserstoff.

Iod-Azid-Reaktion

Nachweisreaktion	
Reaktionstyp	w:Redoxreaktion ⁴¹⁸
pH	?
Indikation	Entfärbung, Gasentwicklung

Reine Lösungen von w:Natriumazid⁴¹⁹ (NaN_3) und w:Iod⁴²⁰ (I_2) sind längere Zeit nebeneinander beständig. Sie werden aber durch Einwirkung von S^{2-} (auch schwerlösliche Schwermetallsulfide) katalytisch zersetzt. SCN^{-421} und Thiosulfat⁴²² (und auch alle entsprechenden Verbindungen mit Schwefel der Oxidationsstufe -2) reagieren analog.

Durchführung

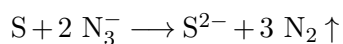
Reagenz: 1 g NaN_3 in 75 ml Wasser bzw. 1 g I_2 in 75 ml w:Ethanol⁴²³ **Gefahrstoffwarnung!**  Auf der Tüpfelplatte wird etwas Ursubstanz oder eine kleine Menge Niederschlag mit 1 Tropfen Reagenzlösung versetzt. Die Entwicklung von freien *Gasbläschen* (durch Zersetzung von Azid-ionen) und gleichzeitige *Entfärbung* der Reaktionslösung (durch Reduktion von Iod) deuten auf Anwesenheit von S^{2-} .

Da die eingesetzten Substanzmengen meist relativ gering sind, ist die Gasentwicklung nicht immer gut zu erkennen.

Erklärung




Sulfidanionen und Iod reagieren zu Schwefel und Iodid. (Entfärbung)



Schwefel und Azidionen reagieren zu Sulfid und molekularem Stickstoff. (Gasentwicklung)

Störungen

Gefahrstoffwarnung!  Größere Mengen an I^- stören die Reaktion. In diesem Fall bewirkt die Zugabe von einigen Tropfen w:Quecksilber(II)-nitrat⁴²⁴-Lösung die Bildung von

419 <http://de.wikipedia.org/wiki/Natriumazid>

420 <http://de.wikipedia.org/wiki/Iod>

421 Kapitel 2.3.38 auf Seite 119

422 Kapitel 2.3.38 auf Seite 118

423 <http://de.wikipedia.org/wiki/Ethanol>

424 <http://de.wikipedia.org/wiki/Quecksilber%28II%29-nitrat>

$[\text{HgI}_4]^{2-}$. Letzteres hat keinen Einfluss auf die beschriebene katalytische Zersetzung von Iod/Azid.

Sulfit

Sulfit mit Permanganat

Nachweisreaktion	
Reaktionstyp	Redoxreaktion
pH	<7 essigsauer
Indikation	Entfärbung

Schon die Redoxreaktion mit Kaliumpermanganat als Oxidationsmittel kann einen Hinweis auf Sulfit (SO_3^{2-}) geben (wie auch auf Eisen(II)-Ionen und alle anderen Reduktionsmittel). Diese Reaktion kann man sich jedoch für einen indirekten Nachweis zu Nutze machen



Abb. 66 links: Permanganat; mitte: Lösung entfärbt, Bariumsulfat gefällt; rechts: Reaktion zu langsam

Durchführung

Man gibt zu 10 ml einer essigsauen (keinesfalls schwefelsauer!) w:Kaliumpermanganat⁴²⁵-Lösung (schwach rosaviolett) 10 Tropfen verdünnte w:Bariumchlorid⁴²⁶-Lösung. (siehe Bild: linkes Reagenzglas)

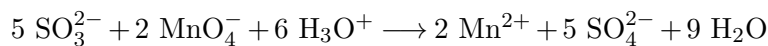
Die zu untersuchende Substanz wird nun dieser Reagenzlösung zügig zugegeben. Beim Verschwinden der rosavioletten Farbe und Ausfällen eines weißen Niederschlages, enthielt die Ursubstanz Sulfid-Ionen (siehe Bild: mittiges Reagenzglas).

Erklärung der Erscheinung: Kaliumpermanganat oxidiert wie oben beschrieben Sulfid-Ionen zu Sulfat-Ionen; das Permanganat selbst wird zu farblosem Mangan(II) reduziert; Folge: Entfärbung. Das entstandene Sulfat⁴²⁷ kann nun mit der Nachweisreaktion #Sulfat als Bariumsulfat⁴²⁸ bestätigt werden.

Achtung! Es kann passieren, dass die violette Farbe anfangs immer schwächer wird, ein weißer Niederschlag auch ausfällt, jedoch eine gewisse Farblichkeit bestehen bleibt und diese trotz Zugabe weiterer Ursubstanz nicht verschwindet (siehe Bild: rechtes Reagenzglas). Dann haben sich Permanganat-Ionen im regelmäßigen Kristallgitter des Bariumsulfats eingelagert. Diese sind dort fest angeordnet und können folglich nicht reduziert werden. Dieser Sachverhalt tritt hauptsächlich ein, wenn die Ursubstanz zu langsam zugegeben wurde oder die Konzentration der Sulfid-Ionen zu schwach ist. Der Vorgang sollte dann wiederholt werden.

Erklärung

Erklärung der Erscheinung: Kaliumpermanganat oxidiert wie oben beschrieben Sulfid-Ionen zu Sulfat-Ionen; das Permanganat selbst wird zu farblosem Mangan(II) reduziert; Folge: Entfärbung.



Sulfid-Ionen reagieren mit Permanganat-Ionen in saurer Umgebung zu Mangan(II)-Ionen, Sulfat-Ionen und Wasser.

Störung

Um das Entstehen von Bariumcarbonat zu verhindern, muss die Reagenzlösung essigsauer sein. Bevor man den Nachweis durchführt, ist die Probelösung mit salzsaurer Bariumchloridlösung unbedingt auf Sulfat-Ionen zu prüfen. Bei Anwesenheit dieser müssen sie zuvor vollständig entfernt werden. Dies kann man wie folgt beschrieben ohne Sulfid-Verlust erreichen:

Zum Gelingen der Trennung ist zügiges Arbeiten zu verlangen. 20 mL der Probesubstanz werden mit 10 ml einer HCl/BaCl₂-Lösung (c(H⁺)=1 mol/L) filtriert. (Zusammenführen der

425 <http://de.wikipedia.org/wiki/Kaliumpermanganat>

426 <http://de.wikipedia.org/wiki/Bariumchlorid>

427 Kapitel 2.3.38 auf Seite 117

428 Kapitel 2.3.38 auf Seite 117

Lösungen erst kurz vor Filtrierung!) Im Erlenmeyerkolben werden 10 mL einer 0,5-molaren Natronlauge vorgelegt. Die Sulfat-Ionen werden gefällt und bleiben als Bariumsulfat im Rückstand. Entstehendes Bariumsulfid ist säurelöslich, sodass die Sulfid-Ionen ins Filtrat gelangen. Die vorhandene Natronlauge verhindert den Verlust der Sulfid-Ionen durch eventuelle Reaktion mit den Wasserstoff-Ionen der Säure. Ein Niederschlag im Filtrat durch entstehendes Bariumhydroxid kann in einem sauberen Filter abfiltriert werden. Jetzt kann die Lösung auf Sulfid-Ionen geprüft werden.

Sulfid mit Schwefelsäure

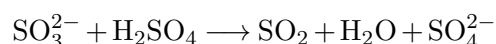
Nachweisreaktion	
Reaktionstyp	w:Verdrängungsreaktion ⁴²⁹
pH	<7 essigsauer
Indikation	Schwefeldioxidgas

Gefahrstoffwarnung! ☠

Durchführung

Sulfid-Ionen (SO_3^{2-}) lassen sich auch per Verdrängungsreaktion mit (konzentrierter) w:Schwefelsäure⁴³⁰ nachweisen. Es entsteht ein stechender Geruch von w:Schwefeldioxid⁴³¹, der mittels feuchtem Unitest-Papier nachgewiesen werden kann:

Erklärung



Sulfid-Ionen reagieren mit Schwefelsäure zu Schwefeldioxid, Wasser und Sulfat-Ionen.

Sulfat

Sulfat als Bariumsulfat

Nachweisreaktion	
Reaktionstyp	Fällungsreaktion
pH	<7 leicht salzsauer
Indikation	farbloser Niederschlag

Sulfat (SO_4^{2-}) lässt sich durch Fällung als Bariumsulfat nachweisen.

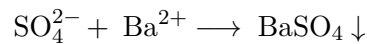
Durchführung

Dazu wird die leicht mit Salzsäure (HCl) angesäuerte Probenlösung mit einigen Tropfen w:Bariumchlorid⁴³²lösung (BaCl_2) versetzt. Ist Sulfat vorhanden, so fällt unmittelbar ein farbloser, feinkristalliner Niederschlag aus.

430 <http://de.wikipedia.org/wiki/Schwefels%C3%A4ure>

431 <http://de.wikipedia.org/wiki/Schwefeldioxid>

432 <http://de.wikipedia.org/wiki/Bariumchlorid>

Erklärung**Störung**

Dieser Nachweis kann durch Vorliegen von F^- -Ionen gestört werden. In diesem Fall kann sich BaF_2 bilden, welches ebenfalls ausfällt. Dieses geht allerdings beim Erhitzen mit Salzsäure wieder in Lösung. Falls nicht angesäuert wird, können andere schwerlösliche Bariumsalze ausfallen.

Modifikation: Nachweis als Bariumsulfat-Kaliumpermanganat-Mischkristall

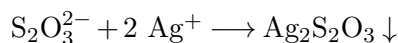
Wird die Probelösung wie oben beschrieben mit Bariumchlorid und zusätzlich mit verdünnter w:Kaliumpermanganat⁴³³lösung (KMnO_4) versetzt, so bildet sich ein blassrosa Mischkristall, $\text{BaSO}_4 \cdot \text{KMnO}_4$. Dieser lässt sich durch Zugabe von w:Wasserstoffperoxid⁴³⁴lösung (H_2O_2) *nichtentfärben*.

Thiosulfat**Sonnenuntergangsreaktion**

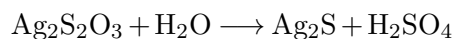
Nachweisreaktion	
Reaktionstyp	Fällungsreaktion, Disproportionierung (Redox)
pH	<7 leicht salzsauer
Indikation	weißer Niederschlag, dann über gelb, orange, braun zu schwarz

w:Thiosulfat⁴³⁵-Anionen ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) werden durch Zugabe von Silbernitratlösung im Überschuss bei pH um 7 nachgewiesen („Sonnenuntergang“): Es entsteht ein weißer Niederschlag, der sich langsam von gelb, orange über braun bis hin zum schwarzen Silbersulfid verfärbt (Reaktion in 2 Schritten – Ausfällung mit anschließender Redoxreaktion in Form einer Disproportionierung).

Wird die Lösung eiskühlt, lässt sich der Farbwechsel besser verfolgen.

Erklärung

1.Schritt: Thiosulfat wird durch Silberionen schnell ausgefällt, es entsteht sofort weißes Silberthiosulfat.



433 <http://de.wikipedia.org/wiki/Kaliumpermanganat>

434 <http://de.wikipedia.org/wiki/Wasserstoffperoxid>

435 <http://de.wikipedia.org/wiki/Thiosulfat>

2. Schritt: Das Thiosulfat (Oxidationszahl Schwefel: +II) zerfällt langsam in Verbindungen mit günstigerer Oxidationszahl: w:Sulfid⁴³⁶ (−II) und w:Sulfate⁴³⁷ (+VI).

2.3.39 Thiocyanat

Stierblutprobe

Nachweisreaktion	
Reaktionstyp	w:Komplexchemie ⁴³⁸
pH	
Indikation	tiefrote Färbung

436 <http://de.wikipedia.org/wiki/Sulfid>

437 <http://de.wikipedia.org/wiki/Sulfate>



Abb. 67 Eisensalzlösung (links) und Eisen-III-thiocyanat

w:Thiocyanat⁴³⁹-, oder auch Rhodanid-Ionen werden qualitativ mit der „Stierblutprobe“ nachgewiesen. Diese Reaktion wird auch zum Nachweis von Eisen⁴⁴⁰ mit Thiocyanatlösung eingesetzt.

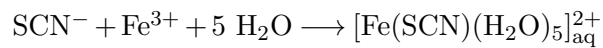
Durchführung

Dabei wird der zu untersuchenden Lösung eine gesättigte w:Eisen(III)-chlorid⁴⁴¹-Lösung zugegeben. Erscheint eine intensiv „stierblutrote“ Färbung, so waren Thiocyanat-Ionen vorhanden.

439 <http://de.wikipedia.org/wiki/Thiocyanat>

440 Kapitel 2.3.13 auf Seite 64

441 <http://de.wikipedia.org/wiki/Eisen%28III%29-chlorid>

Erklärung

Reaktion: Thiocyanat-Ionen und Eisen(III)-Ionen reagieren im wässrigen Milieu zum Komplex Pentaaquathiocyanatoferrat(III), welcher blutrot erscheint.

Nachweis mit Kupfersulfat

Nachweisreaktion	
Reaktionstyp	w:Redoxreaktion ⁴⁴² , w:Komplexchemie ⁴⁴³
pH	
Indikation	zunächst grün, im Überschuss schwarz, mit Sulfit weiß



Abb. 68 zunächst grün, im Überschuss schwarz, mit Sulfit weiß

Ein weiterer spezifischer Nachweis kann mit Kupfersulfatlösung erfolgen.

Durchführung

Zur in Wasser gelösten Ursubstanz wird frisch bereitete Kupfer(II)-sulfat zugegeben. Bei Reaktion von Thiocyanat-Ionen mit Kupfer(II)-Ionen beobachtet man zunächst eine grüne Färbung der Lösung (siehe Bild linkes Reagenzglas). Beim Vorhandensein von Thiocyanat-Ionen oder Kupfer(II)-Ionen im Überschuss bildet sich ein schwarzer Niederschlag. (siehe Bild mittiges Reagenzglas) Wird der Niederschlag mit Sulfit⁴⁴⁴-Ionen behandelt, so löst sich der schwarze Niederschlag und es bildet sich ein weißer NS. (Redoxreaktion, siehe Bild rechtes Reagenzglas)

Erklärung

$2 \text{SCN}^- + \text{Cu}^{2+} \longrightarrow \text{Cu}(\text{SCN})_2 \downarrow$ Reaktion: Thiocyanat-Ionen reagieren mit Kupfer(II)-Ionen zu schwarzem, wasserunlöslichem Kupfer(II)-thiocyanat.

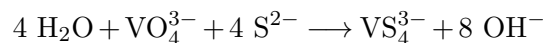
$2 \text{Cu}(\text{SCN})_2 + \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{CuSCN} \downarrow + 2 \text{SCN}^- + \text{SO}_4^{2-} + 2 \text{H}^+$ Reaktion: Schwarzes Kupfer(II)-thiocyanat reagiert mit Sulfit-Ionen im wässrigen Milieu zu weißem Kupfer(I)-thiocyanat, Thiocyanat-Ionen, Sulfat-Ionen und Wasserstoff-Ionen.

2.3.40 Vanadium

w:Vanadium⁴⁴⁵ Eine Vorprobe liefert die Phosphorsalzperle⁴⁴⁶, bei der Vanadium in der Reduktionsflamme charakteristisch heiß bräunlich und kalt grün erscheint. Die Oxidationsflamme ist heiß rotbraun und kalt: orange.

Nachweis als Sulfid

Mit w:Ammoniumsulfid⁴⁴⁷ erfolgt aus neutraler oder basischer Lösung keine Fällung. Es bilden sich stattdessen lösliche braun bis rotviolette Thiovanadate. Beim Sättigen der Lösung mit w:Schwefelwasserstoff⁴⁴⁸ beobachtet man eine Rotviolett färbung durch $[\text{VS}_4]^{3-}$. Durch Versetzen mit Säure fällt braunes V_2S_5 aus.



Nachweis mit Wasserstoffperoxid

Nachweisreaktion	
Reaktionstyp	w:Oxidationsreaktion ⁴⁴⁹
pH	<7 sauer
Indikation	rötlich-braun bis gelb

444 Kapitel 2.3.38 auf Seite 115

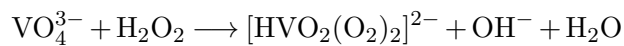
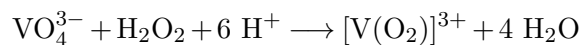
445 <http://de.wikipedia.org/wiki/Vanadium>

446 Kapitel 2.1.1 auf Seite 31

447 <http://de.wikipedia.org/wiki/Ammoniumsulfid>

448 <http://de.wikipedia.org/wiki/Schwefelwasserstoff>

In saurer Lösung entsteht mit w:Wasserstoffperoxid⁴⁵⁰ zunächst das rötlich-braune $[\text{V}(\text{O}_2)]^{3+}$, aus dem sich bei weiterem Peroxidzusatz gelb gefärbte Peroxovanadinsäure $[\text{VO}_2(\text{O}_2)_2]^{3-}$ bzw. $\text{H}_3[\text{VO}_2(\text{O}_2)_2]$ bildet.



Störung

Titan(IV)⁴⁵¹ gibt eine analoge Reaktion und muss daher vorher abgetrennt werden.

Dichromat⁴⁵² und Vanadat lassen sich nebeneinander nachweisen, da sich Dichromat mit organischen Lösungsmitteln ausschütteln lässt, während Vanadat in der wässrigen Phase verbleibt. Aufpassen: bei zu niedrigem pH zerfällt CrO_5 .

450 <http://de.wikipedia.org/wiki/Wasserstoffperoxid>

451 http://de.wikibooks.org/wiki/..%2F_Titan

452 Kapitel 2.3.11 auf Seite 59

2.3.41 Zink

Nachweis als Zinksulfid

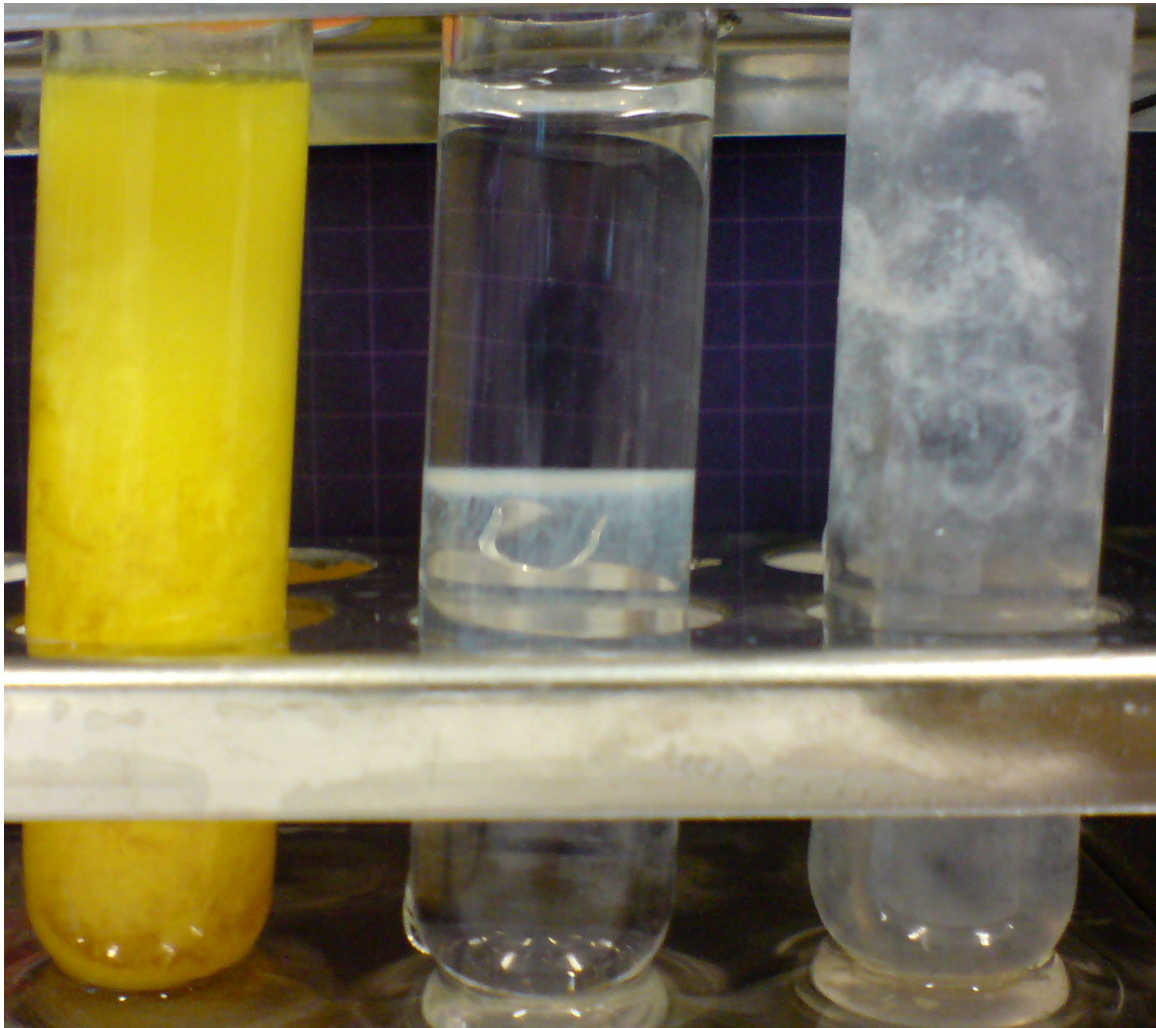


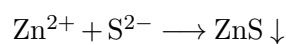
Abb. 69 weißes ZnS in gelbem $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (weißlich), Zinkcarbonate (weißlich)

Nachweisreaktion	
Reaktionstyp	Fällungsreaktion
pH	7 neutral
Indikation	weißer voluminöser Niederschlag

Zink-Kationen können mit einer Alkalisulfidlösung oder einer konz. Schwefelwasserstofflösung nachgewiesen werden. Eigentlich handelt es sich um eine Sulfidfällung im Kationentrennungsgang, die Reaktion ist aber spezifisch für Zink-Ionen, da Zinksulfid das einzige schwerlösliche Sulfid ist, das eine weiße Farbe hat. Er wird jedoch durch alle anderen dunkleren Sulfidniederschläge verdeckt, so dass diese vorher abgetrennt werden müssen.

Durchführung

Die Fällung von Zinksulfid kann etwas kniffliger werden. Es sollte im neutralen pH-Bereich gefällt werden, da Zinksulfid schon in verdünnten Mineralsäuren löslich ist. Eine Fällung mit Ammoniumacetat gepufferter w:Essigsäure⁴⁵³ und w:Ammoniumsulfid⁴⁵⁴ sei hier empfohlen. Falls man in der Ammoniumsulfidgruppe⁴⁵⁵ auf Schwierigkeiten stößt, kann man auch versuchen aus dem Kaliumhydroxidauszug⁴⁵⁶ zu arbeiten.

Erklärung

Zink-Kationen reagieren mit Sulfid-Ionen zum weißen, schwerlöslichen Zinksulfid

453 <http://de.wikipedia.org/wiki/Essigs%C3%A4ure>

454 <http://de.wikipedia.org/wiki/Ammoniumsulfid>

455 Kapitel 2.4.2 auf Seite 140

456 Kapitel 2.4.4 auf Seite 152

Nachweis mit gelben Blutlaugensalz

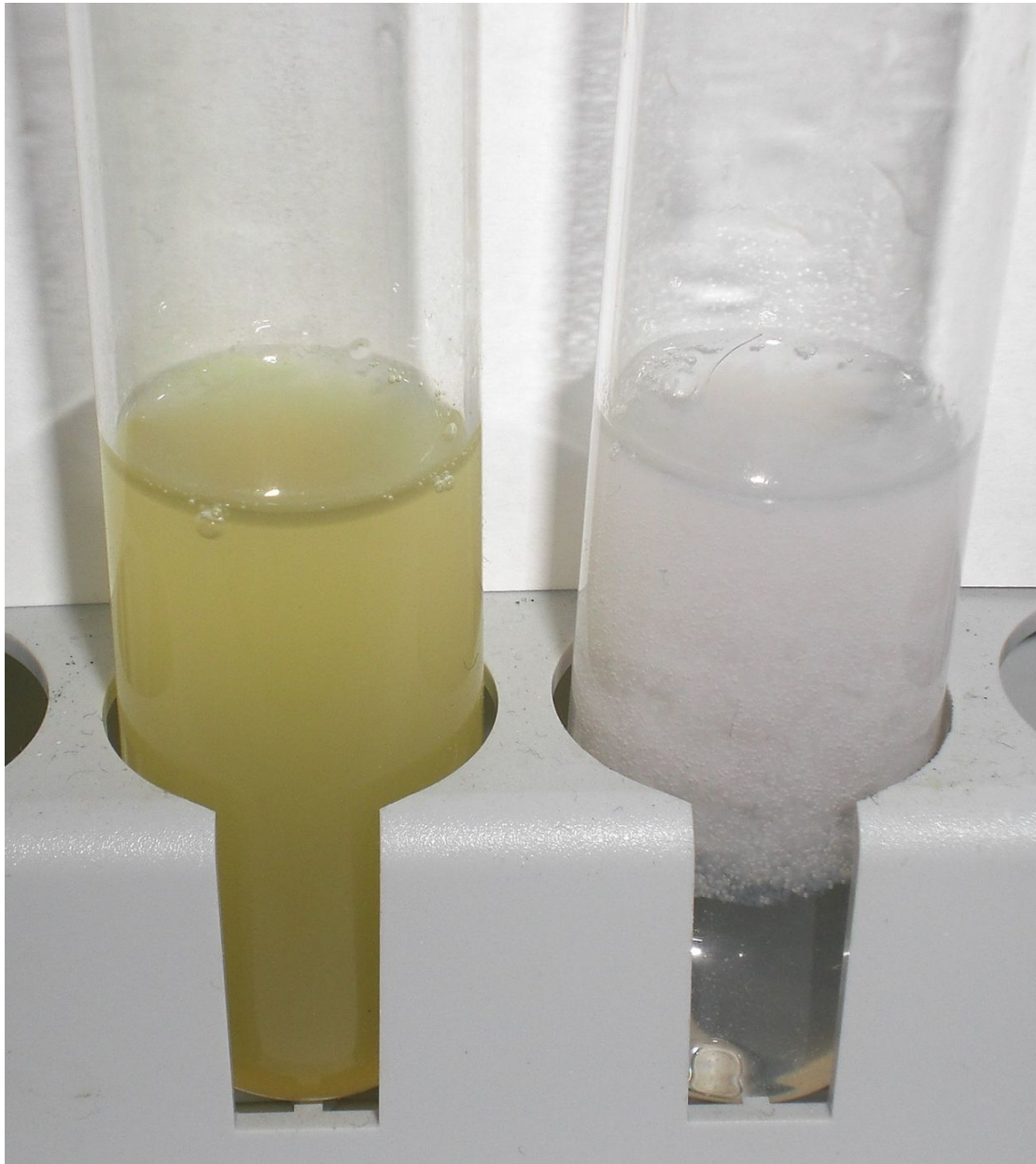
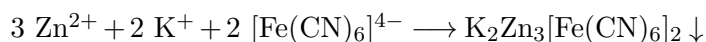


Abb. 70 links: Reaktion mit rotem Blutlaugensalz; rechts: Reaktion mit gelbem Blutlaugensalz

Nachweisreaktion	
Reaktionstyp	Fällungsreaktion
pH	7 neutral
Indikation	schmutzig weißer Niederschlag

Durchführung

Einige Tropfen einer salzsauren, mit Acetat gepufferten Lösung werden mit wenigen Tropfen verdünnter w:Kaliumhexacyanidoferrat(II)⁴⁵⁷-Lösung versetzt. Es entsteht ein schmutzig weißer Niederschlag, der sich in der Wärme bildet und sich in konzentrierter Salzsäure sowie verdünnter Natronlauge wieder löst. Der Niederschlag ist auf einer dunklen Tüpfelplatte am besten sichtbar.

Erklärung

Zink(II) reagiert mit Kaliumhexacyanoferrat(II) zu Kaliumzinkhexacyanidoferrat(II)

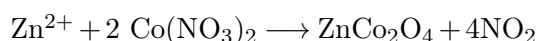
Nachweis als Rinmans Grün

Nachweisreaktion	
Reaktionstyp	Bildung eines Gemisches von ZnO und CoO
pH	egal
Indikation	grüne Rinne

Gefahrstoffwarnung! ☠ Dieser Nachweis kann als Vorprobe aus der Ursubstanz oder aus dem Trennungsgang durchgeführt werden.

Durchführung

Man gibt Analysesubstanz und wenige Tropfen einer stark verdünnte w:Cobaltnitrat⁴⁵⁸-Lösung auf eine Magnesiumrinne und glüht diese kurz in der oxidierenden Flamme des Bunsenbrenners. Arbeitet man mit einer Lösung aus dem Kationentrennungsgang, so stippt man die Rinne zuerst in die Cobaltnitratlösung und pipettiert dann etwas Analysenlösung darauf. Ist Zink in der Lösung so bildet sich w:Rinmans Grün⁴⁵⁹. Ist die Rinne schwarz gefärbt so war zu viel Cobaltnitrat im Gemisch.

Erklärung

Zink(II) reagiert mit Cobaltnitrat zu einer grünen Zink-Cobalt-Spinellverbindung

2.3.42 Zinn

Zinn fällt im Kationentrennungsgang in der Arsengruppe⁴⁶⁰ aus.

457 <http://de.wikipedia.org/wiki/Kaliumhexacyanidoferrat%28II%29>

458 <http://de.wikipedia.org/wiki/Cobaltnitrat>

459 <http://de.wikipedia.org/wiki/Rinmans%20Gr%C3%BCn>

460 Kapitel 2.4.2 auf Seite 139

Nachweis mittels Leuchtprobe

Nachweisreaktion	
Reaktionstyp	Redoxreaktion
pH	<7 salzsauer
Indikation	blaue Lumineszenz

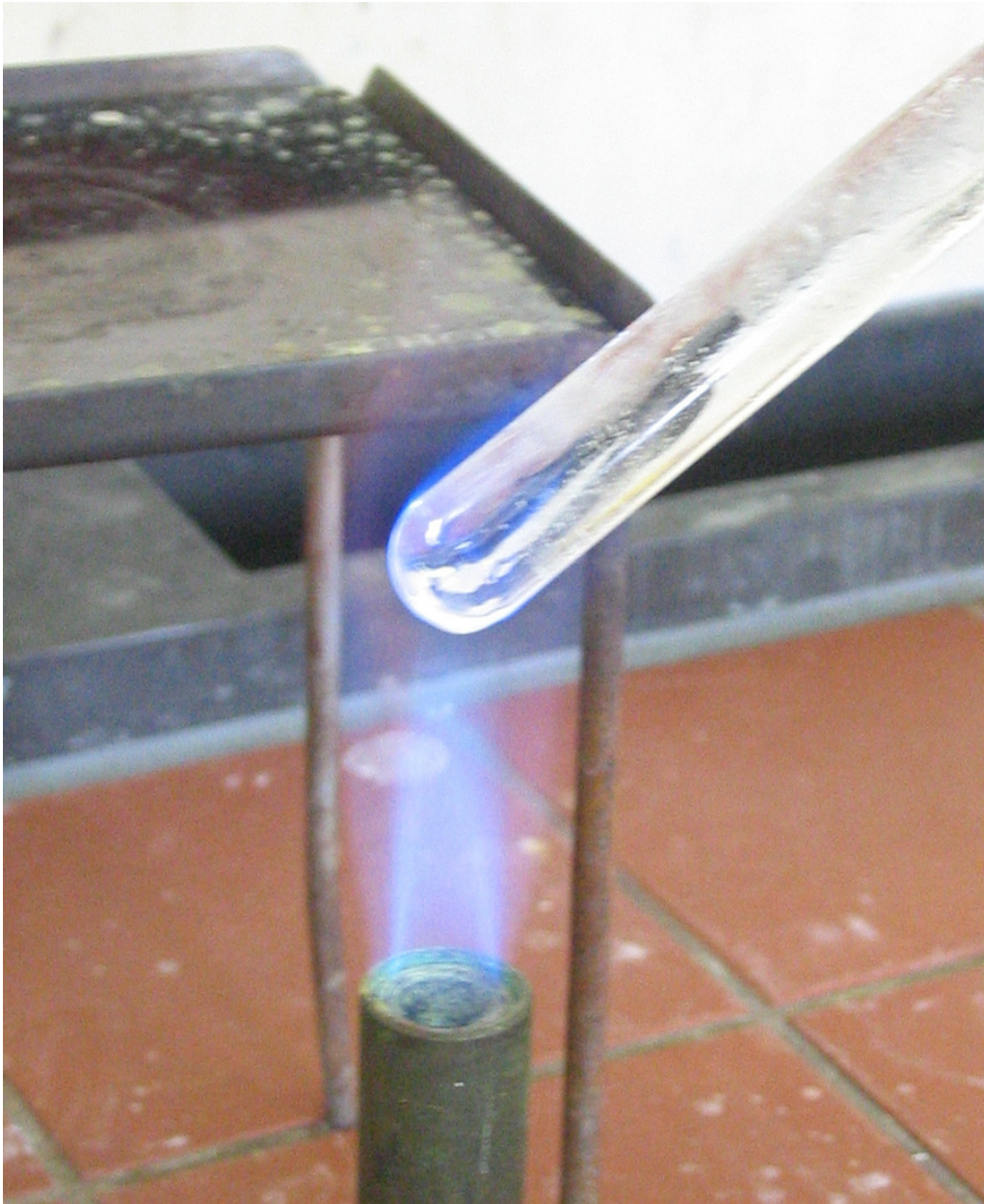


Abb. 71 blaue Lumineszenz am Reagenzglasrand

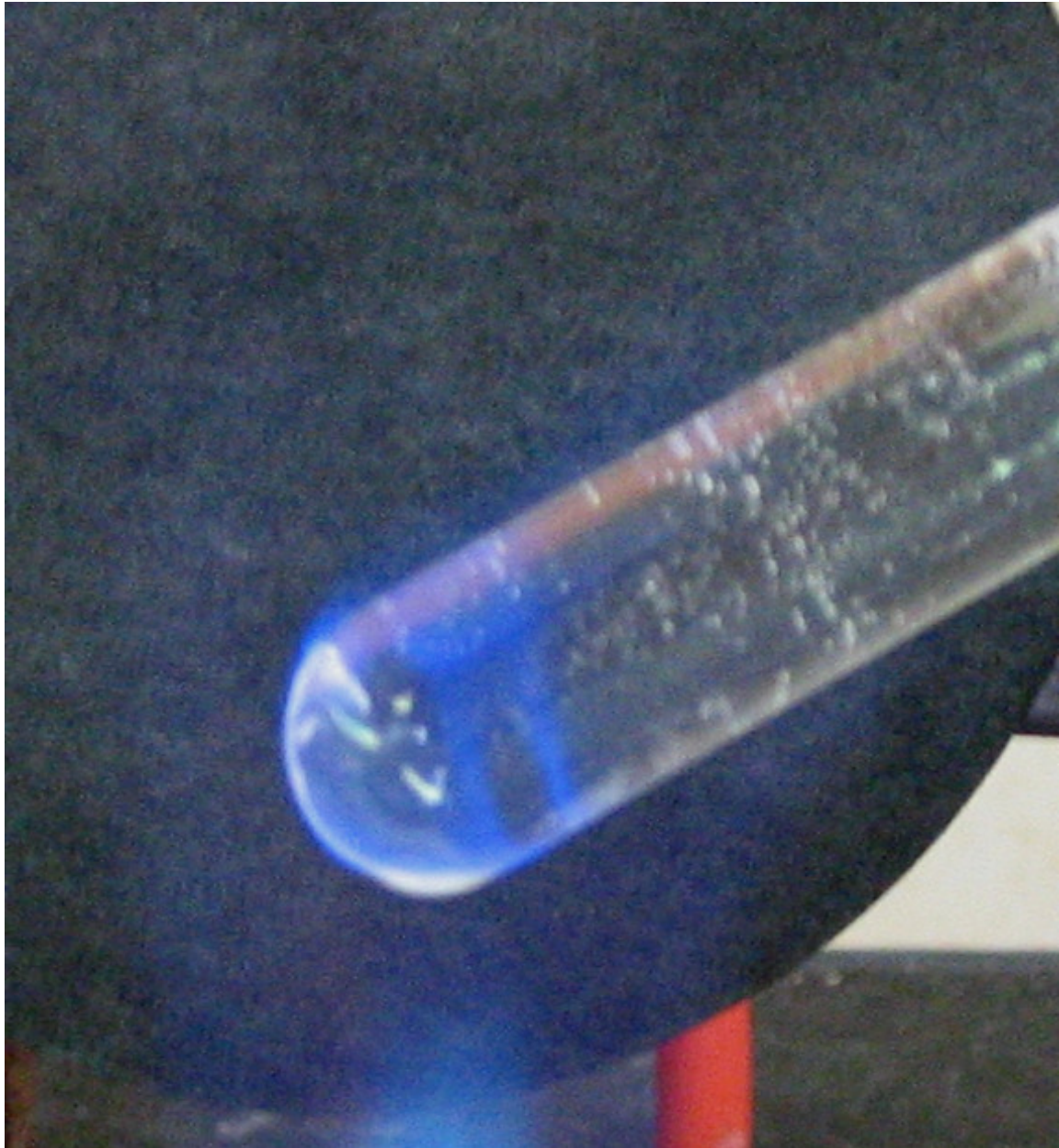


Abb. 72 Detailaufnahme

Die Leuchtprobe ist ein empfindlicher Nachweis für Zinn(II)-Ionen. Sie kann als Vorprobe oder als Nachweis im Kationentrennungsgang erfolgen.

Durchführung

Die zu prüfende feste Substanz wird mit etwas festem Zink und 20-prozentiger Salzsäure vermischt. Nachdem man 15 Minuten gewartet hat, füllt man ein Reagenzglas mit kaltem Wasser oder Eis. Jetzt stippt man das Reagenzglas mit der Außenseite in die Mischung aus Zink, Salzsäure und Analysesubstanz und hält es in eine entleuchtete Bunsenbrennerflam-

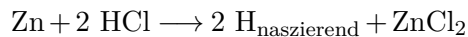
me. Sieht man am Rand des Reagenzglases eine blaue Lumineszenz, so war Zinn in der Probe.

Die blaue Lumineszenz kann man leicht mit der blauen Bunsenbrennerflamme verwechseln, deshalb sollte man vorher eine Vergleichsprobe mit einer zinnhaltigen Substanz und eine Blindprobe ohne Zinn gemacht haben. Auf der anderen Seite kann das Leuchten auch schwer zu erkennen sein. **Tip:** Statt Wasser, eine dunkel gefärbte w:Kaliumpermanganat⁴⁶¹ in das Reagenzglas füllen, damit man einen besseren Kontrast hat. Ein abgedunkelter Abzug hilft auch die Lumineszenz besser zu erkennen.

Erklärung

Hält man das Reagenzglas in die Bunsenbrennerflamme, so entsteht die blaue Lumineszenz, zu deren Ursprung es verschiedene Meinungen gibt. Es entsteht entweder durch das Gas w:Stannan⁴⁶² oder Zinnchloride in verschiedenen Oxidationsstufen.⁴⁶³

Bei der Zugabe von Salzsäure zu Zink entsteht naszierender Wasserstoff, ein sehr gutes Reduktionsmittel.



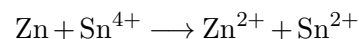
Zink und Salzsäure reagiert zu naszierendem Wasserstoff und Zinkchlorid.

Das Gas w:Stannan⁴⁶⁵ sorgt für das Leuchten

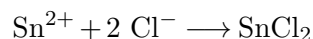


Zinn(II)-Ionen reagieren mit naszierendem Wasserstoff zu Stannan.

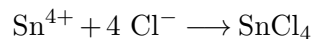
Das Zink reduziert eventuell vorhandene schwerlösliche Sn(IV)-Verbindungen in Sn(II)-Verbindungen:



Es entsteht durch w:Zinn(II)-chlorid⁴⁶⁶.



Es entsteht direkt w:Zinn(IV)-chlorid⁴⁶⁷.



461 <http://de.wikipedia.org/wiki/Kaliumpermanganat>

462 <http://de.wikipedia.org/wiki/Stannan>

463 Zum Nachweis von Zinn (II) DOI:10.1007/BF00533516⁴⁶⁴

465 <http://de.wikipedia.org/wiki/Stannan>

466 <http://de.wikipedia.org/wiki/Zinn%28II%29-chlorid>

467 <http://de.wikipedia.org/wiki/Zinn%28IV%29-chlorid>

Störung

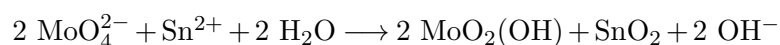
Niob bildet ähnlich fluoreszierende Verbindungen und führt zu falsch positiven Nachweisen. Größere Mengen Arsen⁴⁶⁸ stören ebenfalls, da AsH₃ auch mit blauer Flamme brennt.

Nachweis als Molybdänblau

Nachweisreaktion	
Reaktionstyp	Redoxreaktion
pH	7
Indikation	blaue Ringe

Durchführung

Zur Probe auf Zinn wird die Probelösung mit Zinkperlen versetzt um Zinn(IV) zu Zinn(II) zu reduzieren. Auf ein mit 5-prozentiger w:Ammoniummolybdat⁴⁶⁹-Lösung getränktes Filterpapier wird die Lösung pipettiert. Es entstehen blaue Ringe (Molybdänblau, CAS 66771-43-5), die beim Trocknen des Filterpapiers deutlicher zu sehen sind und Zinn anzeigen.

Erklärung

Molybdatlösung reagiert mit Zinn(II)-Kationen zu Molybdänblau und Zinnoxid

⁴⁶⁸ Kapitel 2.3.2 auf Seite 43

⁴⁶⁹ <http://de.wikipedia.org/wiki/Ammoniummolybdat>

2.4 Kationentrennungsgang

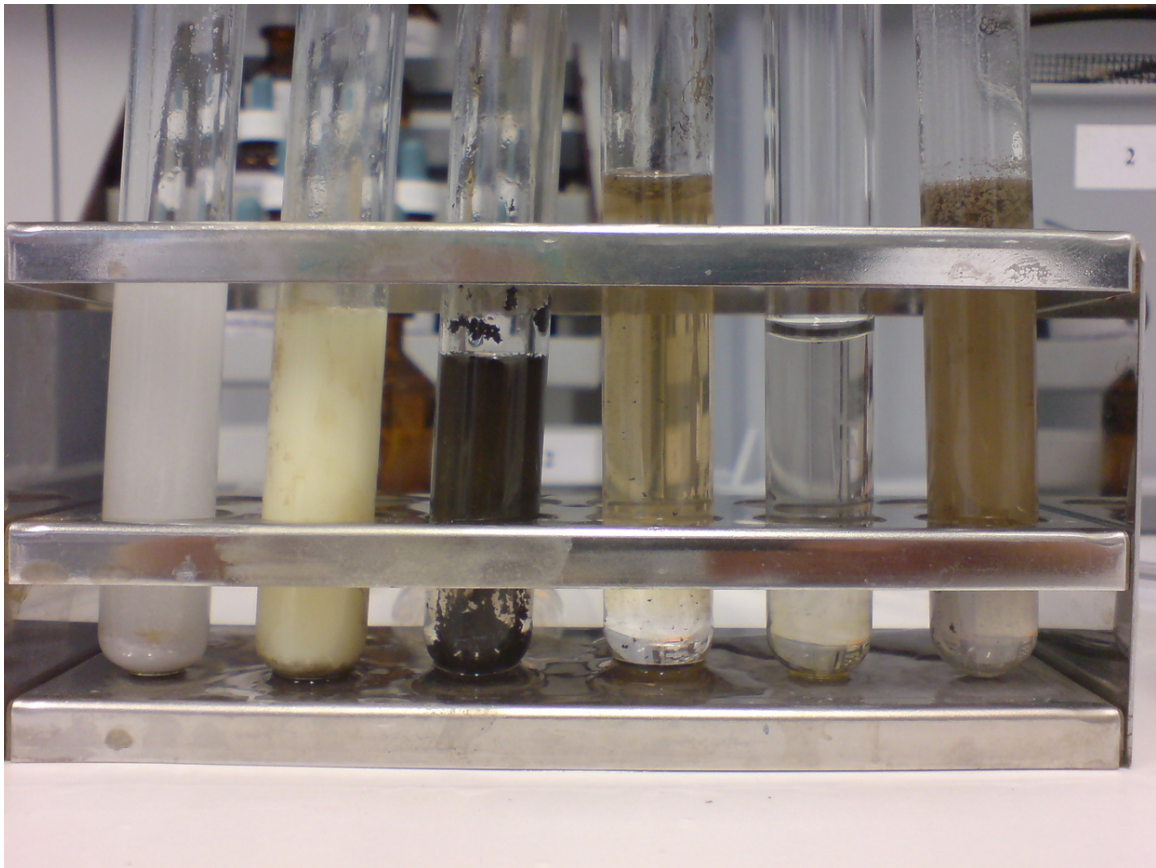


Abb. 73 AgCl (weiß), AgI (gelb), Ag₂S (schwarz), Ag₂O (bräunlich), [Ag(NH₃)₂]⁺ (durchsichtig), Ag₂CO₃ (bräunlich)

2.4.1 Salzsäuregruppe

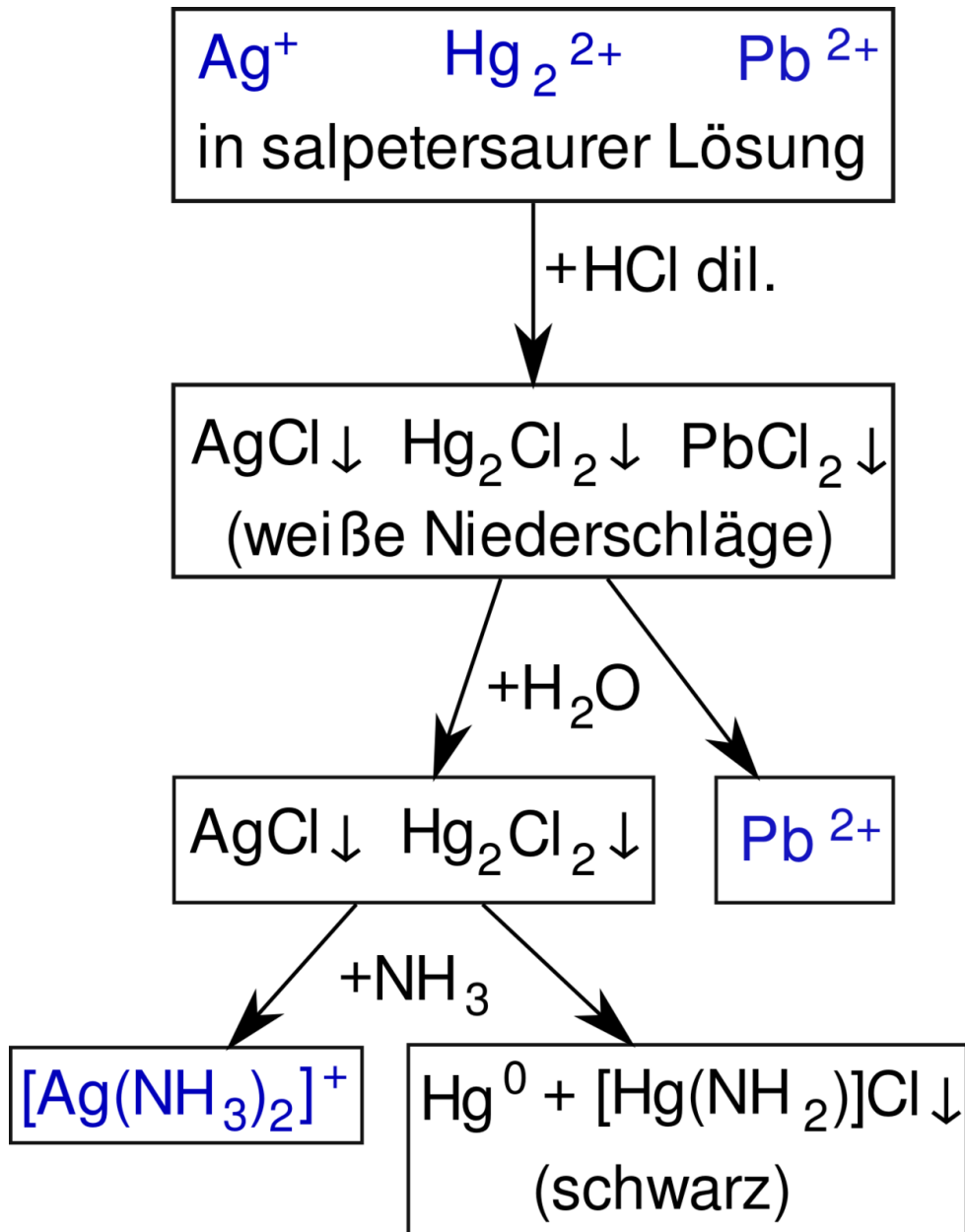


Abb. 74 Schema der Salzsäuregruppe

Fällung und Filtration der Salzsäuregruppe

Bei einem pH-Wert von 0 bis 3,5 fallen in HCl-haltiger Lösung die weißen/farblosen Chloride von Ag(I), Pb(II) und Hg(I/II) aus:

- w:Quecksilber(I)-chlorid⁴⁷⁰ – Hg₂Cl₂

⁴⁷⁰ <http://de.wikipedia.org/wiki/Quecksilber%28I%29-chlorid>

- w:Quecksilber(II)-chlorid⁴⁷¹ – HgCl₂
- w:Blei(II)-chlorid⁴⁷² – PbCl₂ - löslich in heißem Wasser
- w:Silberchlorid⁴⁷³ – AgCl – als Silberdiamminkomplex löslich in konz. Ammoniakwasser. Ist die Konzentration der Salzsäure zu hoch, kann das AgCl komplexiert werden und geht dann als [AgCl₂]⁻ in Lösung. Bei Verdacht auf Silber sollte die Lösung u.U. etwas mit Wasser verdünnt werden. AgCl fällt dann aus.

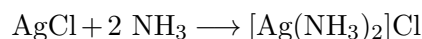
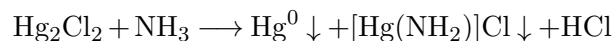
Abtrennung des Blei(II)-chlorides

Der Niederschlag wird unter dem Abzug mehrmals mit 1 ml Wasser und 1 Tropfen ca. 2-molarer Salzsäure aufgekocht und heiß durch einen durch kochendes Wasser oder im Trockenschrank und mit Filterpapier auf rund 100 Grad Celsius vorgewärmten Glastrichter filtriert. Das Filtrat lässt man abkühlen, um hieraus Blei⁴⁷⁴ durch Zugabe von einem Tropfen ca. 0,5-molarer Kaliumchromat- oder w:Kaliumdichromat⁴⁷⁵ als gelbes Blei(II)-chromat PbCrO₄ nachzuweisen⁴⁷⁶.

Alternativ kann Natriumiodidlösung zugegeben, mit der Blei(II)-Ionen als gelbes Blei(II)-iodid PbI₂ ausfallen⁴⁷⁷. Alternativ kann man auch eine Nadel auskristallisierendes Blei(II)-chlorid nehmen und diese auf ein Kaliumiodid-Papier legen. Da sich das schwerlöslichere gelbe Bleiiodid bildet, ist nach einigen Minuten um die Nadel herum ein gelber Hof von Blei(II)-Iodid zu sehen.

Trennung des Quecksilber(I)-chlorides (Hg₂Cl₂) vom Silberchlorid

Ein Teil des Filtrerrückstandes wird im Reagenzglas mit 1 ml konz. Ammoniaklösung behandelt. Das Auftreten einer Schwarzfärbung (durch Bildung u.a. von Quecksilber⁴⁷⁸) beweist die Gegenwart von Quecksilbersalzen. Der schwarze Niederschlag wird abfiltriert und das Filtrat mit einem Tropfen Salzsäure angesäuert. Es entsteht unter Umständen ein weißer Niederschlag von Silberchlorid, der sich bei Zugabe von verdünntem Ammoniakwasser unter Bildung des Diammin-Silber(I)-komplexes [Ag(NH₃)₂]⁺ löst.



471 <http://de.wikipedia.org/wiki/Quecksilber%28II%29-chlorid>

472 <http://de.wikipedia.org/wiki/Blei%28II%29-chlorid>

473 <http://de.wikipedia.org/wiki/Silberchlorid>

474 Kapitel 2.3.5 auf Seite 52

475 <http://de.wikipedia.org/wiki/Kaliumdichromat>

476 Kapitel 2.3.6 auf Seite 53

477 Kapitel 2.3.6 auf Seite 52

478 Kapitel 2.3.34 auf Seite 106

nachzuweisende Kationen in der SalzsäuregruppeBlei^a - Silber^b - Quecksilber^c

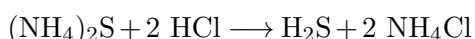
- a* Kapitel 2.3.5 auf Seite 52
b Kapitel 2.3.35 auf Seite 108
c Kapitel 2.3.34 auf Seite 106

2.4.2 Schwefelwasserstoffgruppe**Die Gruppenfällung mit Schwefelwasserstoff**

Bei einem pH-Wert von 0 bis 5 fallen in H₂S-haltiger Lösung die Sulfide von As(III,V), Sb(III,V), Sn(II,IV), Hg(II), Cu(II), Pb(II), Bi(III,V) und Cd aus. Die zu analysierende Lösung muss zu Beginn der Fällung schwach salzsauer bis essigsauer sein. Ist die Analyse in konzentrierten oxidierenden Säuren gelöst worden, muss dieses Oxidationsmittel komplett durch Sieden vertrieben werden, da sich sonst während der Zugabe von H₂S eventuell S₈ bilden könnte. Bei gleichen Mengen der Stoffe in der Analysesubstanz fallen die Sulfide dann in folgender Reihenfolge aus:

1. As₂S₃ (gelb)
2. SnS₂ (hellgelb)
3. Sb₂S₅ (orange)
4. HgS (schwarz)
5. PbS (schwarz)
6. CuS (schwarz)
7. SnS (schwarz bis braun)
8. Bi₂S₃ (schwarz bis braun)
9. zuletzt CdS (eigeln)

Gefahrstoffwarnung! ☠ Da H₂S ein sehr giftiges Gas ist, wird stattdessen oft mit einem Gemisch von Na₂S mit NH₄Cl/HCl Puffer (alles aq) gearbeitet. Eine weitere Möglichkeit ist 5 ml Ammoniumsulfid in 80 ml verdünnte Salzsäure einzurühren. Nach einer Stunde sinkt die ~0.15 molare Lösung auf 0.1 molar ab.



w:Ammoniumsulfid⁴⁷⁹ und w:Salzsäure⁴⁸⁰ reagieren zu w:Schwefelwasserstoff⁴⁸¹ und w:Ammoniumchlorid⁴⁸²

Achtung: Auch wenn hier mit wässrigen Lösungen gearbeitet wird, bilden sich ständig giftige Schwefelwasserstoffdämpfe. Das H₂S-Wasser nur unter dem Abzug und am besten in einem abgedeckelten Gefäß aufbewahren.

Zunächst werden aus relativ saurer Lösung (niedriger pH) die schwerlöslichen Sulfide gefällt. Dann wird die Lösung verdünnt und bei max. pH 3,5 die weniger schwerlöslichen, aber noch

479 <http://de.wikipedia.org/wiki/Ammoniumsulfid>

480 <http://de.wikipedia.org/wiki/Salzs%C3%A4ure>

481 <http://de.wikipedia.org/wiki/Schwefelwasserstoff>

482 <http://de.wikipedia.org/wiki/Ammoniumchlorid>

im Sauren fällbaren Sulfide gefällt. Der pH Wert ist ständig zu kontrollieren, besonders wenn der pH-Wert nicht nur durch weitere Zugabe der Na₂S-Lösung (hier Na₂S-Lösung=H₂S Wasser) erhöht wird.

(Hinweise: Logarithmische Skala! In der Praxis wird häufig zusätzlich w:Ammoniak⁴⁸³ dazu gegeben. Dies wird jedoch als unsaubereres Arbeiten betrachtet! Wird der pH-Wert nicht eingehalten fällt unter Umständen CdS nicht, bzw. die Sulfide der nachfolgenden Gruppe (NH₄)₂S-Gruppe fallen zu früh aus. Hier ist das w:Löslichkeitsprodukt⁴⁸⁴ zu beachten!)

Man verfährt mithin z.B. folgendermaßen: Das Filtrat der Salzsäuregruppe⁴⁸⁵ wird bis fast zur Trockene eingedampft (Befreiung von Salpetersäure), mit etwa 0,5 mL halbkonz. Salzsäure unter Erwärmen gelöst und in ein Normal-Reagenzglas überführt. Durch eine Kapillarpipette wird etwa 3 min Schwefelwasserstoff eingeleitet (oder es werden unter dem Abzug 1-2 mL Ammoniumsulfid-Lösung zugegeben, wobei der - ggf. gepufferte - pH-Wert unter 4-5 bleiben muss!).

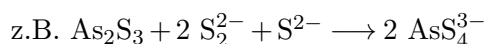
Nach einer Minute wird die Lösung auf etwa das Fünffache verdünnt - also max. 10 mL. Danach wird erneut der pH-Wert kontrolliert, gegebenenfalls wieder angesäuert und filtriert. Der Filtrerrückstand wird - immer noch unter dem Abzug - mit Schwefelwasserstoff-Lösung (ca. 1 mol/L) gewaschen. In einen halben mL des mit dem Waschwasser vereinigten Filtrates wird erneut Schwefelwasserstoff-Wasser gegeben. Wenn dabei nichts mehr ausfällt (pH stets unter 7 halten!), war die Fällung quantitativ - ansonsten ist das Einleiten und Filtrieren zu wiederholen.

(Hinweise: Zur Kontrolle kann ein kleiner Teil des Filtrats auch mit Cd-Acetat versetzt werden. Fällt sofort das typische gelbe Kadmiumsulfid CdS aus, so ist der S²⁻ Gehalt der Analyselösung hoch genug und man kann annehmen das alle Sulfide die in der Analyse enthalten sind bereits gefallen sind. Bei Verwendung der Na₂S-Lösung entsteht mitunter auch rotes HgS. As(V), Sb(V), Bi(V) und Sn(IV) oxidieren S²⁻ zu elementarem Schwefel. Dieser schwimmt häufig oben auf der Lösung auf oder bleibt sogar nach dem Filtrieren kolloid in Lösung).

Trennung der H₂S Gruppe in 2 Untergruppen

Zunächst muss die Arsen- von der Kupfergruppe getrennt werden:

Der Niederschlag (Nd.) der Schwefelwasserstoff-Gruppe wird im Reagenzglas mit 2 mL gelber Ammoniumpolysulfid-Lösung bei etwa 50-60°C ausgelaugt (auslaugen = Feststoffgemisch zwecks teilweiser Auflösung desselben unter Umrühren in Flüssigkeit erwärmen), danach filtriert. Der Filtrerrückstand ist mit 1-2 mL Wasser auszuwaschen: Im Filtrat findet sich die As-Sn-Gruppe (lösliche Thiosalze: AsS₄³⁻ SbS₄³⁻ SnS₃²⁻), im Filtrerrückstand die Cu-Gruppe.



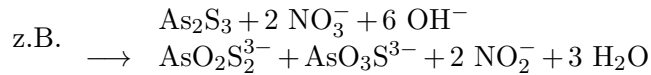
Sodann wird Schwefel unter Sieden und Rühren im Ammoniumsulfidlösung gelöst. Es bildet sich gelbe **Ammoniumpolysulfidlösung**. Die Sulfide von As, Sb und Sn (Arsen-Gruppe)

483 <http://de.wikipedia.org/wiki/Ammoniak>

484 <http://de.wikipedia.org/wiki/L%C3%B6slichkeitsprodukt>

485 Kapitel 2.4 auf Seite 132

bilden also mit dieser Ammoniumpolysulfidlösung $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ - bzw. mit LiOH/KNO_3 - Lösung lösliche Thiometallat- bzw. Oxothiometallat-Komplexe. Die Sulfide von Hg, Pb, Bi, Cu und Cd (Kupfer-Gruppe) lösen sich nicht und bleiben zurück. Die Sulfidfällung ist mit ausreichend H_2S Wasser zu waschen, solange bis kein Cl^- mehr im Waschwasser ist. (Nachweis: AgNO_3 Lösung zum Waschwasser tropfen). Danach den Niederschlag (Nd.) mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ digerieren.



Kupfergruppe, Abtrennung von Quecksilberionen

Der Nd. der Cu-Gruppe wird mit 1-2 mL warmer halbkonzentrierter HNO_3 (ca. 4-7 mol/L Salpetersäure) erwärmt. Es lösen sich alle Sulfide bis auf HgS .

(Hinweise: Proben auf Quecksilber⁴⁸⁶ durchführen, z.B. "Amalgamprobe" mit einem Stück Kupferblech, Zur Sicherheit HgS in wenig konz. HCl / konz HNO_3 , lösen HNO_3 abrauchen und weitere Hg Proben durchführen. Reduktion mit SnCl_2 usw.)

Abtrennung von Blei(II)-Ionen

Das salzsaure Filtrat vom HgS -Rückstand wird unter Zusatz von 0,5 mL konz. Schwefelsäure im Porzellanschälchen eingedampft, bis dass weiße Nebel entstehen (Schwefeltrioxid). Nach dem Abkühlen wird vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure verdünnt: In Gegenwart von Blei⁴⁸⁷ bildet sich ein weißer Niederschlag (PbSO_4 Blei-II-Sulfat). Dieser wird abfiltriert, in Ammoniumtartratlösung gelöst (Komplexbildungsreaktion) und wie in der HCl -Gruppe nachgewiesen mit Iodid-, Natriumsulfid-, Kaliumdichromat-Lösung.

486 Kapitel 2.3.34 auf Seite 106

487 Kapitel 2.3.5 auf Seite 52

Bismut sowie Kupfer neben Cadmium nachweisen

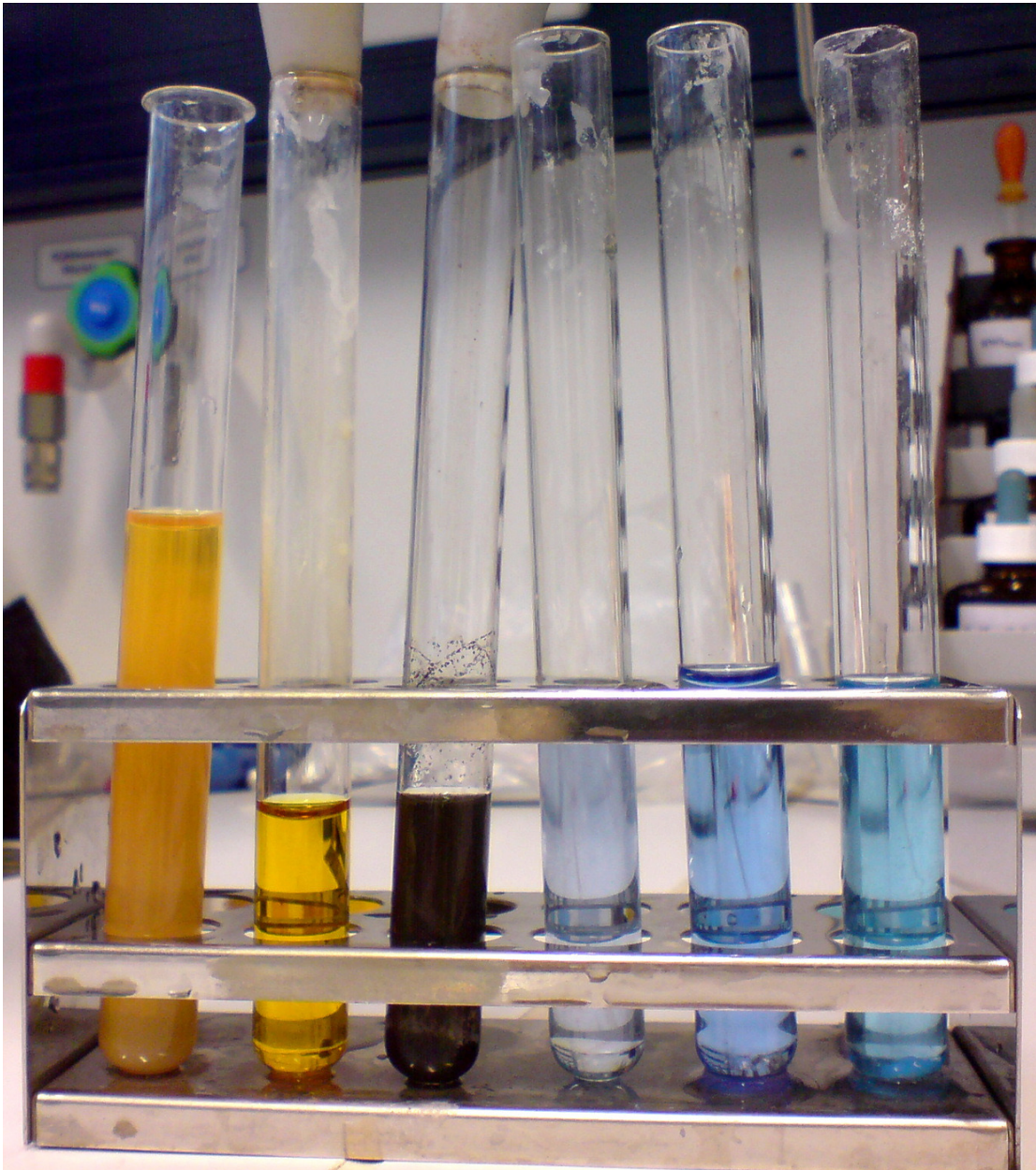
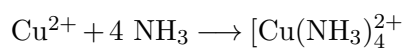


Abb. 75 CuI (weiß), Cu(NO₃)₂ + (NH₄)₂S (keine Reaktion), CuS (schwarz), Cu(OH)₂ (blau), [Na₂Cu(OH)₄] (blau), [Cu(NH₃)₄]²⁺ (blau), CuCO₃ (blau)

Die Lösung ist nun ammoniakalisch zu machen. Kupfer⁴⁸⁸ ist sofort an der blauen Farbe der Lösung zu erkennen:

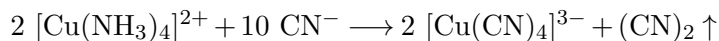


488 Kapitel 2.3.19 auf Seite 77

Kupfer(II)-Kationen reagieren mit Ammoniak zu dem blauen Tetraaminkupfer(II)-Komplex.

(Achtung die Färbung kann auch sehr schwach sein! NH_3 im Überschuss zugeben, bei Anwesenheit von Bi fällt weißes $\text{Bi}(\text{OH})_3$. Dieses löst sich in HCl . Zum Nachweis Niederschlag neutralisieren und mit alkalischer w:Stannat⁴⁸⁹ versetzten (Elementares Bismut⁴⁹⁰ fällt schwarz aus) oder mit Natriumiodidlösung (zunächst fällt schwarzes Bismut-III-iodid aus, das sich dann im Iodidüberschuss als orangefarbiger Tetraiodobismutat-Komplex löst).

Gefahrstoffwarnung! ☠ Nach Zugabe von w:Kaliumcyanid⁴⁹¹ zur Hauptlösung der Kupfergruppe muss sich die Lösung entfärben (ein zusätzlicher Nachweis für Cu).



Der blaue Kupfertetraminkomplex reagiert mit Cyanid zu einem Kupfer(I)tetracyanido-Komplex und dem giftigen Gas w:Dicyan⁴⁹²

Achtung: Ab hier die Lösung nicht mehr ansäuern, sonst entsteht hochgiftige w:Blausäure⁴⁹³ (HCN -Gas)! Bei der Entsorgung beachten – mit konz. Wasserstoffperoxid entgiften!).

Wenn man bis zur vollständigen Entfärbung KCN zugegeben hat, kann man dann mit H_2S -Wasser Cadmium⁴⁹⁴ als gelbes Cadmiumsulfid CdS ausfällen, ohne dass schwarzes Kupfer-II-sulfid stört (Entsteht dennoch ein dunkler Nd., so hat die Trennung innerhalb der Gruppe versagt. Falls Unsicherheiten aufgetreten sind, ist die gesamte Trennung der Kupfer-Gruppe zu wiederholen).

Arsen-Zinn-Gruppe

Im **vereinfachten** Kationentrennungsgang in Abwesenheit giftigen Arsens verfährt man folgendermaßen:

Trennung Sb von Sn

Die As-Sn-Gruppe (Filtrat der Cu-Gruppe, s.o.) wird unter dem Abzug mit 7M HCl kurz aufgeköcht und durch mehrmaliges Filtrieren durch den gleichen Filter weitgehend von kolloidalem Schwefel befreit.

Durchführung der Nachweisreaktionen für Zinn und Antimon

Das Filtrat wird durch unedle Metalle (Mg-, Al-, Zn-, Fe-Pulver) reduziert, so dass schwarzes, elementares Sb ⁴⁹⁵ ausfällt (zum Einzelnachweis im Filter waschen, in Königswasser

489 <http://de.wikipedia.org/wiki/Stannat>

490 Kapitel 2.3.4 auf Seite 50

491 <http://de.wikipedia.org/wiki/Kaliumcyanid>

492 <http://de.wikipedia.org/wiki/Dicyan>


493 <http://de.wikipedia.org/wiki/Blaus%C3%A4ure>

494 Kapitel 2.3.9 auf Seite 56

495 Kapitel 2.3 auf Seite 39

lösen, abrauchen und mit Ammoniumsulfid-Lösung als orangefarbenen Antimon-V-sulfid-Nd. nachweisen) und das Sn(IV) zu Sn(II) reduziert wird (zum Einzelnachweis Sn per Leuchtprobe s.u.)

Abtrennung von Arsen und Nachweisreaktionen für Zinn und Antimon

Gefahrstoffwarnung!  Im um Arsen⁴⁹⁶ erweiterten Trennungsgang verfährt man hier anders:

Die Lösung der Thiometallat- bzw. Oxothiometallat-Komplexe von As, Sb, Sn ist zunächst mit HCl anzusäuern (Achtung: Schwefelwasserstoff entweicht!): Die Sulfide von As, Sb und Sn fallen erneut aus (die Farben erneut beobachten!). Die Sulfide sind nun abzutrennen und mit wenig konz. HCl zu erwärmen: As₂S₅ bleibt als gelbes Sulfid zurück, Sb und Sn gehen in Lösung. Mit NH₃/H₂O₂ lässt sich das Arsensulfid in Lösung bringen und danach getrennt nachweisen, z.B. durch die Marshsche Probe⁴⁹⁷.

Die Lösung ist danach einzuengen um **Sb** und **Sn** anschließend nebeneinander nachzuweisen (Nagelprobe: Einen Eisennagel in die Lösung legen, an ihm bildet sich elementares Antimon⁴⁹⁸ (Sb). Diese kann erneut im Sauren gelöst und mit H₂S Wasser als orangefarbenes Sulfid gefällt werden. Sn⁴⁹⁹ verbleibt in der Lösung. Es kann sehr gut mit der Leuchtprobe nachgewiesen werden.

nachzuweisende Kationen in der Schwefelwasserstoffgruppe

Arsen^a - Antimon^b - Zinn^c - Quecksilber^d - Blei^e - Kupfer^f - Bismut^g - Cadmium^h

a Kapitel 2.3.2 auf Seite 43

b Kapitel 2.3 auf Seite 39

c Kapitel 2.3.41 auf Seite 127

d Kapitel 2.3.34 auf Seite 106

e Kapitel 2.3.5 auf Seite 52

f Kapitel 2.3.19 auf Seite 77

g Kapitel 2.3.4 auf Seite 50

h Kapitel 2.3.9 auf Seite 56

2.4.3 Ammoniumsulfidgruppe

496 Kapitel 2.3.2 auf Seite 43

497 Kapitel 2.3.3 auf Seite 46

498 Kapitel 2.3 auf Seite 39

499 Kapitel 2.3.41 auf Seite 127

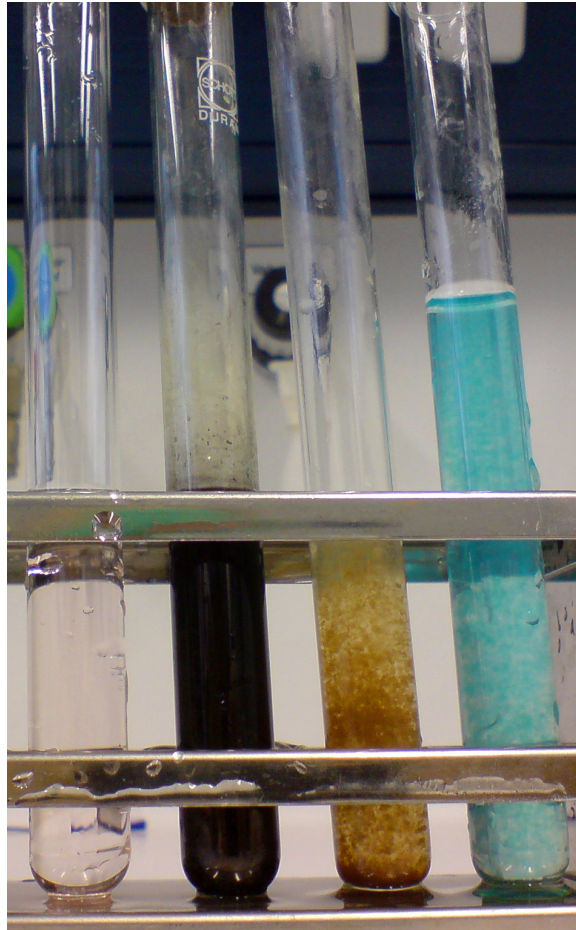


Abb. 76 CoNO_3 (schwach pink), CoS (schwarz), Co(OH)_2 (rotbraun), Cobaltcarbonate (blau)

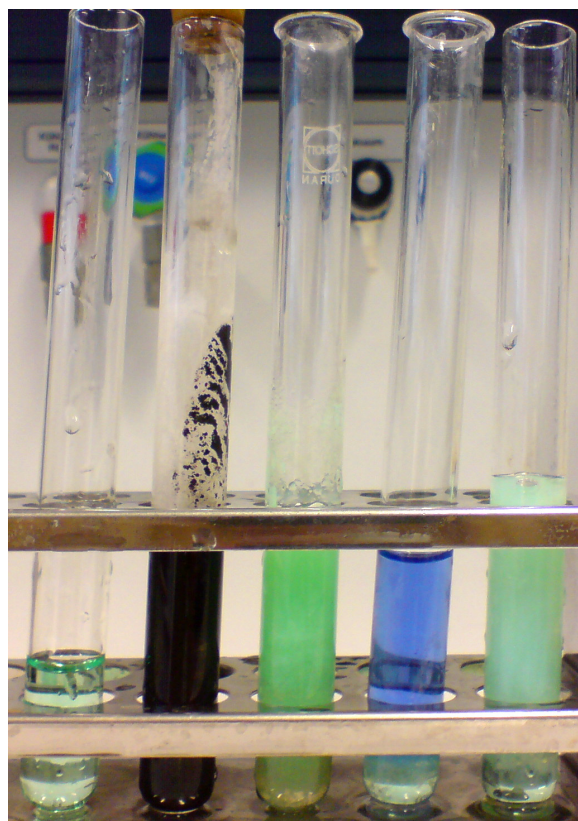


Abb. 77 NiNO_3 (grün), NiS (schwarz),
 Ni(OH)_2 (grün), $[\text{Ni(NH}_3)_6]^{2+}$ (blau),
Nickelcarbonate (grün)

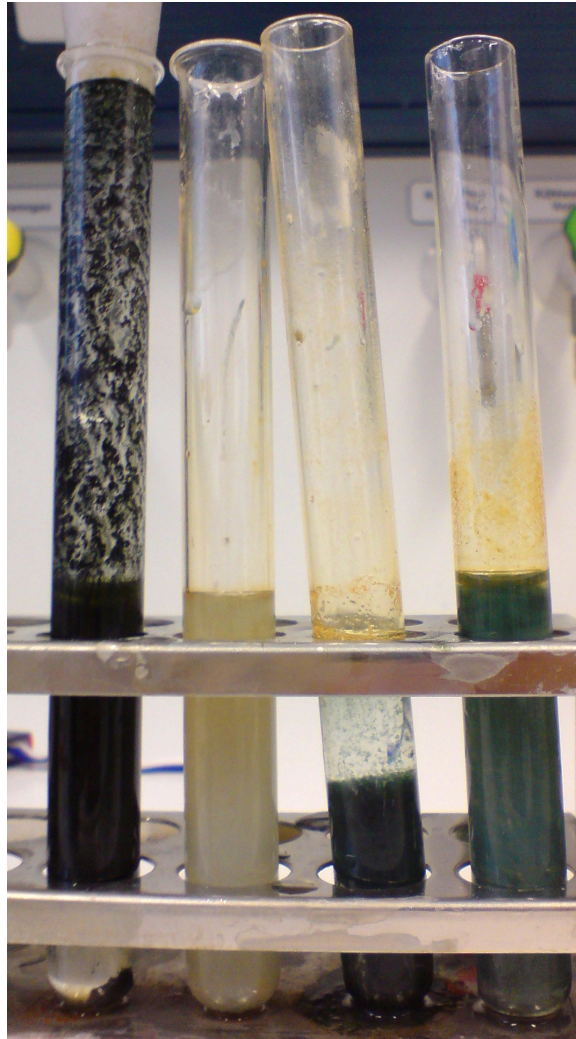


Abb. 78 FeS (schwarz), Fe(OH)_2 (weiß),
 Fe(OH)_3 (braun), FeCO_3 (eigentlich weiß)

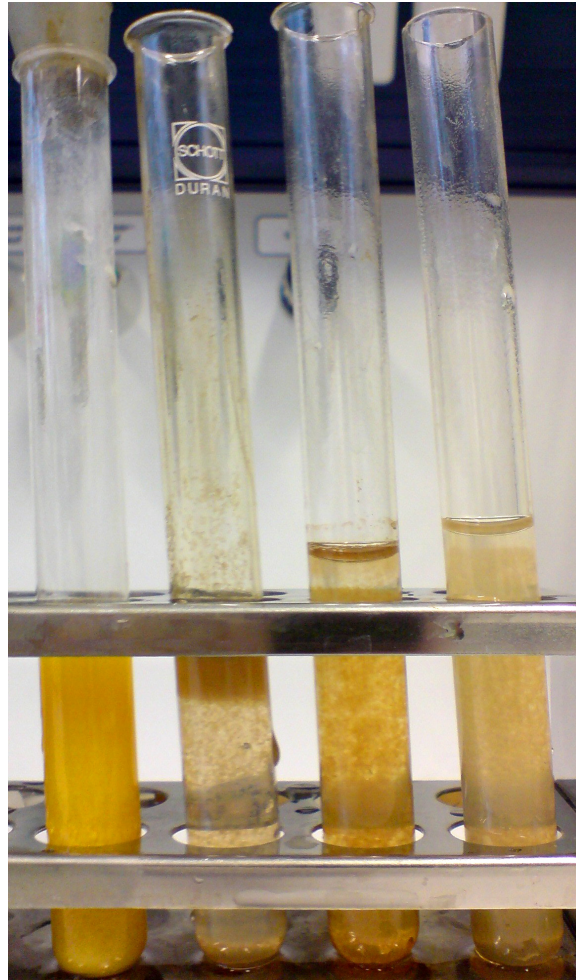


Abb. 79 MnS (orange gelb), MnO(OH) (bräunlich), MnCO_3 (bräunlich, natürliches Mineral rosa)



Abb. 80 links: $\text{Al}(\text{OH})_3$ (weiß), rechts:
 $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$ (weiß)



Abb. 81 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ (bläulich), $\text{Cr}(\text{OH})_3$ in gelbem $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (graugrün), $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ (grünlich), $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (gelblich), $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3/\text{Cr}(\text{OH})_3$ (graugrün)

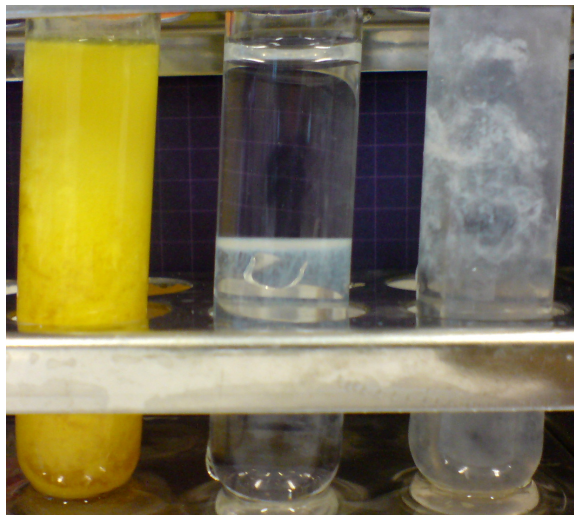
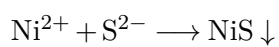


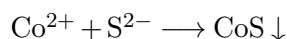
Abb. 82 weißes ZnS in gelbem $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (weißlich), Zinkcarbonate (weißlich)

Die Gruppenfällung mit Ammoniumsulfidlösung

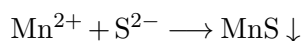
Bei einem pH-Wert von 8 bis 9 fallen in $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -haltiger Lösung die Sulfide von $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Mn}(\text{II})$, $\text{Zn}(\text{II})$, Eisen(II,III) – letzteres als FeS (Redoxreaktion mit Sulfidationen als Reduktionsmittel für Eisen-III-Kationen). Als unlösliche Hydroxide fallen $\text{Al}(\text{OH})_3$ und $\text{Cr}(\text{OH})_3$ aus.



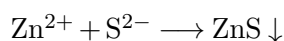
Nickel⁵⁰⁰ fällt als schwarzes w:Nickel(II)-sulfid⁵⁰¹.



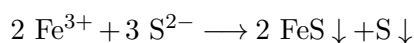
Cobalt⁵⁰² fällt als schwarzes w:Cobalt(II)-sulfid⁵⁰³.



Mangan⁵⁰⁴ fällt als rosafarbenes w:Mangan(II)-sulfid⁵⁰⁵.



Zink⁵⁰⁶ fällt als weißes w:Zink(II)-sulfid⁵⁰⁷.



Eisen(III)⁵⁰⁸ wird zu hellbraunem w:Eisen(II)-sulfid⁵⁰⁹ reduziert. Dabei entsteht elementarer Schwefel.

Bei der Ausfällung der $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Gruppe bilden sich neben diesen Sulfidniederschlägen auch Ausfällungen von Aluminium- und Chromhydroxid. Die Ursache zeigt sich beim Vergleich der Löslichkeitsprodukte zu Ammoniumsulfidgruppe.

Das Filtrat der Schwefelwasserstoffgruppe wird dazu in einer Porzellanschale oder einem kleinen Becherglas unter Zusatz von 1 Spatelspitze festem Ammoniumchlorid auf ca. 1 mL eingengt. Bis zur deutlich alkalischen Reaktion wird konz. Ammoniak zugeträufelt, mit 1-2 mL Ammoniumsulfidlösung versetzt und der Nd. einige min. erwärmt, dann abfiltriert. 1 Tropfen Filtrat wird mit 1 Tropfen Blei-II-acetat versetzt (oder auf Bleiacetatpapier gegeben). Schwarzes PbS zeigt Vollständigkeit der Fällung an. Der Nd. wird sofort mit stark verdünnter Ammoniumsulfidlösung gewaschen.

(Hinweis: Bei orangeroter oder violetter Farbe zuvor mit Ethanol kochen! - Filtrat prüfen: Bei gelbbrauner Trübung durch NiS-Kolloid mit Ammoniumacetat und Filterpapierschnipseln kochen und neu filtrieren. Das wird u. U. erforderlich, denn NiS und CoS bilden Kolloide; Kolloide sind große Molekülverbände, wobei die Moleküle nur durch intermolekulare Kräfte zusammengehalten werden (Dipol, Wasserstoffbrücken). Durch ihre molekulare Struktur (hydrophile und lipophile Bereiche der Seifenmoleküle) oder durch elektrische Ladungen werden diese Molekülaggregate in Lösung gehalten (kolloidale Lösung; Thyndall-Effekt). Das Erwärmen der Lösung mit Filterpapierschnitzeln führt zu einer Vergrößerung der Teilchen, die man filtrieren kann. Durch Zugabe von Ammoniumacetat kann die elektrische Ladung aufgehoben werden und die Aggregate fallen aus).

500 Kapitel 2.3.25 auf Seite 90

501 <http://de.wikipedia.org/wiki/Nickel%28II%29-sulfid>

502 Kapitel 2.3.12 auf Seite 61

503 <http://de.wikipedia.org/wiki/Cobalt%28II%29-sulfid>

504 Kapitel 2.3.22 auf Seite 86

505 <http://de.wikipedia.org/wiki/Mangan%28II%29-sulfid>

506 Kapitel 2.3.40 auf Seite 123

507 <http://de.wikipedia.org/wiki/Zink%28II%29-sulfid>

508 Kapitel 2.3.13 auf Seite 64

509 <http://de.wikipedia.org/wiki/Eisen%28II%29-sulfid>

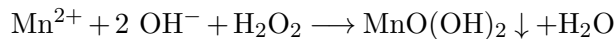
Alkalischer Sturz

Abtrennung und Nachweis von Cobalt und Nickel

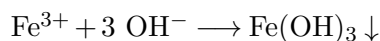
Der Sulfidniederschlag wird sofort mit 1-2 mL verdünnter Salzsäure behandelt, um anschließend den ungelösten Rest (CoS, NiS) abzufiltrieren und in je einigen mL verdünnter Essigsäure und konz. Wasserstoffperoxidlösung zu lösen. Danach ist aus der essigsäueren Co-Ni-Lösung Fe-Reste mit Ammoniak auszufällen, abzufiltrieren und vom Fe-Rest befreites Filtrat für die einzelnen Nachweisreaktionen von Co und Ni zu nutzen.

Abtrennung von Eisen(III)-hydroxid und Braunstein (Mangandioxid)

Von Ni & Co befreites Filtrat der Sulfide aufkochen, konz. Salpetersäure zugeben und eindampfen, neutralisierte Rest-Tröpfchen in alkalisches Bad geben (aus Ätznatron und konz. Wasserstoffperoxid) und erhitzen, abfiltrierten Niederschlag mit warmem Wasser waschen, in HCl lösen; in einem Teil der Lösung Fe nachweisen, den anderen Teil 2 mal mit 1 mL konz Salpetersäure abrauchen und mit konz. Salpetersäure und Blei(IV)-oxid aufkochen, filtrieren (Nachweisreaktion: Violett-färbung zeigt Permanganat an).



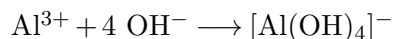
Mangan(II)⁵¹⁰ + Natronlauge + Wasserstoffperoxid ergibt w: Braunstein⁵¹¹.



Eisen(III)⁵¹² fällt als braunes w: Eisenhydroxid⁵¹³

Abtrennung von Aluminiumhydroxid

Stark alkalische Lösung durch Kochen von Wasserstoffperoxid befreien (Nachweisreaktion: bei Gelbfärbung Chromat!), mit HCl neutralisieren, einige Tropfen Ammoniak und 2-3 Spatelspitzen Ammoniumchlorid zugeben, aufkochen, den weißen Aluminiumhydroxid-Niederschlag abfiltrieren und Aluminiumeinzelnachweise⁵¹⁴ durchführen.



Aluminium fällt als Aluminiumhydroxid, dass im Überschuss als farbloser Komplex gelöst wird.

Abtrennung von Chrom(at) zum Nachweis von Zink

Filtrat vom Aluminiumhydroxid-Nd. bei Gelbfärbg. mit Bariumchlorid-Lösung behandeln (nach Pufferung mit HAc/NaAc!) und Bariumchromat abfiltrieren, gelben Filtrerrückstand in verdünnter Schwefelsäure lösen, mit Wasserstoffperoxid und Ether schütteln (Nachweisreaktion ähnlich wie beim alkalischen Bad: zusätzl. Chromnachweis⁵¹⁵, kann bei eindeutiger Vorprobe und Gelbfärbung u.U. entfallen (**Vorsicht:** Etherdämpfe können sich in Flammennähe explosionsartig entzünden!). In schwach essigsäures Filtrat vom Bariumchromat

510 Kapitel 2.3.22 auf Seite 86

511 <http://de.wikipedia.org/wiki/Braunstein>

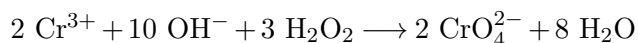
512 Kapitel 2.3.13 auf Seite 64

513 <http://de.wikipedia.org/wiki/Eisenhydroxid>

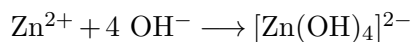
514 Kapitel 2.3.1 auf Seite 40

515 Kapitel 2.3.11 auf Seite 59

Schwefelwasserstoff-Gas einleiten, weißen ZnS-Niederschlag abfiltrieren, in HCl lösen, mit NaOH kochen und - falls nötig - störende Niederschläge abfiltrieren (im Filtrat ist Zn als Hydroxidozinkat-Komplex farblos gelöst), mit HAC/NaAc puffern und erneut ZnS zum Zinkeinzelnachweis⁵¹⁶ ausfällen.



Chrom(III) wird zu einer gelben w:Chromate⁵¹⁷ oxidiert.



Zink geht als farbloser Hydroxidozinkat-Komplex in Lösung.

nachzuweisende Kationen in der Ammoniumsulfidgruppe

Nickel^a - Cobalt^b - Mangan^c - Zink^d - Eisen^e

^a Kapitel 2.3.25 auf Seite 90

^b Kapitel 2.3.12 auf Seite 61

^c Kapitel 2.3.22 auf Seite 86

^d Kapitel 2.3.40 auf Seite 123

^e Kapitel 2.3.13 auf Seite 64

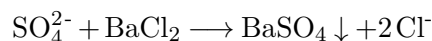
2.4.4 Ammoniumcarbonatgruppe

Die Gruppenfällung mit Ammoniumcarbonatlösung

Filtrat der Ammoniumsulfidgruppe mit HCl ansäuern und Schwefelwasserstoff verkochen; aus nicht allzu verdünnter Lösung (gegf. Volumen durch Sieden auf einige mL einengen) im ammoniakalischen mit einem Überschuss an konzentrierter Ammoniumcarbonatlösung ausfällen. Bei einem pH-Wert von 8 bis 9 fallen] in (NH₄)₂CO₃-haltiger Lösung die Carbonate von **Ca(II)**, **Sr(II)** und **Ba(II)** mit Carbonat-Anionen. Filtrat auf Vollständigkeit der Fällung prüfen und den Niederschlag mit Ammoniumcarbonatlösung waschen.

Abtrennung des Bariums

Carbonatniederschläge in 1-2 mL 2molarer Essigsäure (HAc) lösen und das Kohlendioxid durch Kochen vertreiben, mit 2-3 Spatelspitzen Salmiaksalz abpuffern und tropfenweise orange Dichromatlösung Cr₂O₇²⁻ zugeben, bis das gelbe Bariumchromat ausfällt und überstehende Lösung durch Chromate gelb gefärbt ist (Aufheben!). Niederschlag abfiltrieren, mit H₂O waschen und in 2-3 Tropfen verdünnter HCl lösen. Mit etwas verdünnter oder 1 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure das Bariumsulfat fällen und im Filter waschen (zur Prüfung der Flammenfärbung⁵¹⁸):



⁵¹⁶ Kapitel 2.3.40 auf Seite 123

⁵¹⁷ <http://de.wikipedia.org/wiki/Chromate>

⁵¹⁸ Kapitel 2.1 auf Seite 14

Untersuchung auf Strontium und Calcium

Das Filtrat der Bariumchromatfällung wird mit 1 mL konzentrierter Ammoniumcarbonatlösung gekocht (ca. 1 min), filtriert und der Niederschlag wird chromatfrei gewaschen und danach in 5m HCl gelöst. Das Kohlendioxid wird verkocht und die Lösung geviertelt (1:2:1):

- a) ein 1. Teil wird mit Ammoniumsulfatlösung versetzt, filtriert und das Filtrat mit Ammoniumoxalatlösung auf noch vorhandene, überschüssige Calciumionen untersucht. Der Calciumoxalatniederschlag sollte eine ziegelrote Flammenfärbung ergeben.
- b) der 2. und 3. Teil werden vereinigt, mit Ammoniumoxalatlösung versetzt, um Calciumionen auszufällen (wie oben), und das Filtrat mit gesättigter Gipslösung versetzen, um das noch schwerer lösliche Strontiumsulfat auszufällen. Der Strontiumsulfatniederschlag wird mit Wasser gewaschen und auf Flammenfärbung untersucht: tiefrote Flamme (ggf. mit je einem Salzkorn Calcium- und Strontiumsalz vergleichen).
- c) der 4. Teil wird ebenfalls mit gesättigter Gipslösung versetzt, um das noch schwerer lösliche Strontiumsulfat auszufällen. Der Strontiumsulfatniederschlag wird mit Wasser gewaschen und auf Flammenfärbung⁵¹⁹ untersucht: tiefrote Flamme (ggf. mit dem Niederschlag aus b) und je einem Salzkorn Calcium- und Strontiumsalz vergleichen).

Die Kationen der **Löslichen Gruppe** bleibt im Anschluss an die Salzsäure-, Schwefelwasserstoff-, Ammoniumsulfid- und Ammoniumcarbonatgruppe im Filtrat übrig. Hierzu gehören nämlich diejenigen Elemente, die mit keinem der Trennmittel schwerlösliche Niederschläge bilden: NH_4^{+530} , Mg^{2+531} , K^{+532} , Na^{+533} , Li^{+534} . Diese können mittels spezifischer Nachweisreaktionen und Flammenfärbung⁵³⁵ identifiziert werden.

nachzuweisende Kationen in der löslichen Gruppe

Kalium^a - Magnesium^b - Ammonium^c - Natrium^d

a Kapitel 2.3.18 auf Seite 77

b Kapitel 2.3.21 auf Seite 83

c Kapitel 2.3.27 auf Seite 93

d Kapitel 2.3.24 auf Seite 89

2.4.5 Kaliumhydroxidauszug

Da der alkalische Sturz nach der Ammoniumsulfidfällung⁵³⁶ Anfängern häufig Schwierigkeiten bereitet, kann für schwer nachweisbare Stoffe ein Kaliumhydroxidauszug aus der Ursubstanz hergestellt werden. Hierfür wird die Ursubstanz mit 3 Kaliumhydroxid-Plätzchen und 5 ml Wasser versetzt. Es fallen Kupfer, Bismut, Nickel, Cobalt, Eisen und Mangan unter Bildung schwerlöslicher Hydroxide aus. In Lösung verbleiben. Antimon⁵³⁷, Zinn⁵³⁸, Aluminium⁵³⁹, Zink⁵⁴⁰ und Chrom⁵⁴¹, die nun mit spezifischen Nachweisreaktionen nachgewiesen werden können.

530 Kapitel 2.3.27 auf Seite 93

531 Kapitel 2.3.21 auf Seite 83

532 Kapitel 2.3.18 auf Seite 77

533 Kapitel 2.3.24 auf Seite 89

534 Kapitel 2.3.20 auf Seite 83

535 Kapitel 2.1 auf Seite 14

536 Kapitel 2.4.2 auf Seite 140

537 Kapitel 2.3 auf Seite 39

538 Kapitel 2.3.41 auf Seite 127

539 Kapitel 2.3.1 auf Seite 40

540 Kapitel 2.3.40 auf Seite 123

541 Kapitel 2.3.11 auf Seite 59

3 Quantitative Analyse

3.1 Titrimetrie

w:Titration¹

¹ <http://de.wikipedia.org/wiki/Titration>

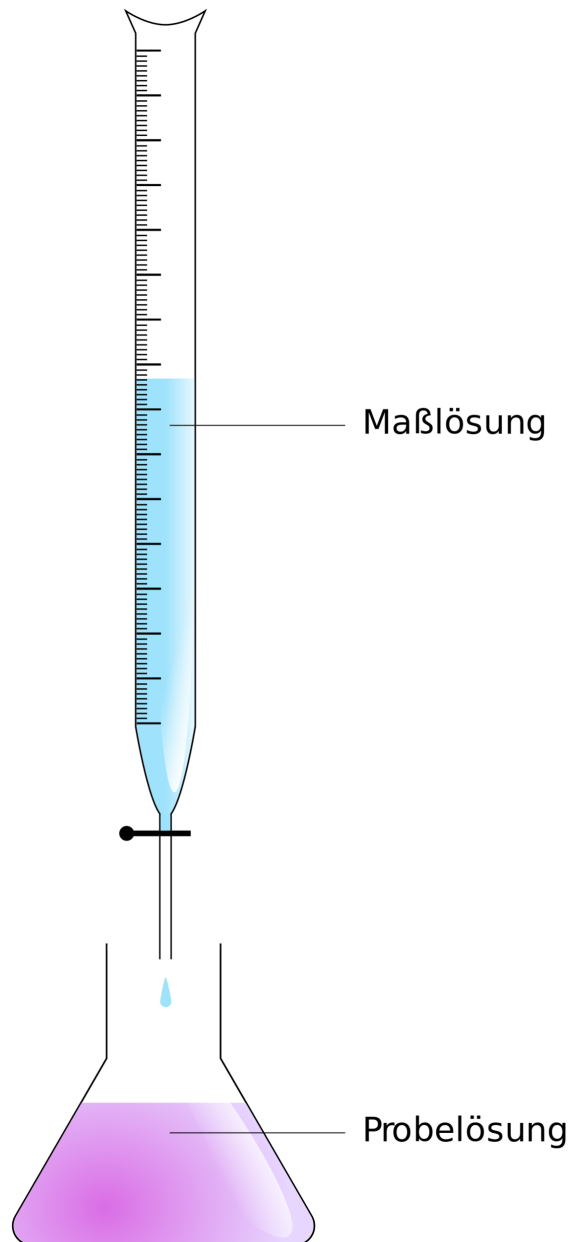


Abb. 83 Versuchsaufbau für eine Titration mit Bürette und Erlenmeyerkolben

Die Titrimetrie (Maßanalyse, Volumetrie) ist eine vielfach gebrauchte Methode für die Gehaltsbestimmung vor allem in wässrigen Lösungen. Das Prinzip ist sehr einfach: Man gibt mit einer Bürette Maßlösung (Titrator, Titrant, Normallösung) bekannter Konzentration zu einer Probelösung (Titrand) bis der Äquivalenzpunkt erreicht ist. Durch stöchiometrische Rechnungen kann dann die Konzentration des gesuchten Stoffes in der Probelösung bestimmt werden. Als Indikator dient entweder eine chemische Verbindung, die unter den Versuchsbedingungen am Äquivalenzpunkt die Farbe ändert, eine Messelektrode, die über ein Messgerät den Äquivalenzpunkt anzeigt (z.B. pH-Wert, Potentiometrie) oder die Verfärbung des Niederschlages (z.B. Chloridbestimmung nach Mohr).

Die Titration lässt sich in mehrere Gebiete einteilen:

- Säure-Base-Titrationen² (Acidometrie, Alkalimetrie)
- Fällungsreaktion³
- Komplexometrie⁴
- Redox-Titrationen⁵
- Spezielle Methoden wie die Zwei-Phasen-Titration nach Epton oder die Polyelektrolyttitration zur Bestimmung des kationischen Bedarfs

Als Methoden kommen die *direkte Titration*, bei der direkt in Probelösung titriert wird oder eine Maßlösung mit Probelösung titriert wird (inverse Titration), und die *indirekte Titration*, bei der entweder eine Umsetzung der Probelösung mit einer Reagenslösung bekannter Menge und Konzentration stattfindet und die Reagenslösung dann titriert wird (Rücktitration) oder der zu bestimmende Stoff nach Reagenszugabe aus dem Reagens einen Stoff freisetzt, der dann titriert wird (Substitutionstitration), in Frage.

3.1.1 Messgeräte

Bei der Titration werden vor allem Volumenmessgeräte wie Büretten, Pipetten, Messzylinder und Messkolben verwendet.

2 Kapitel 3.1.5 auf Seite 165

3 http://de.wikibooks.org/wiki/..%2F_F%C3%A4llungsreaktion

4 http://de.wikibooks.org/wiki/..%2F_Komplexometrie

5 http://de.wikibooks.org/wiki/..%2F_Redox-Titrationen

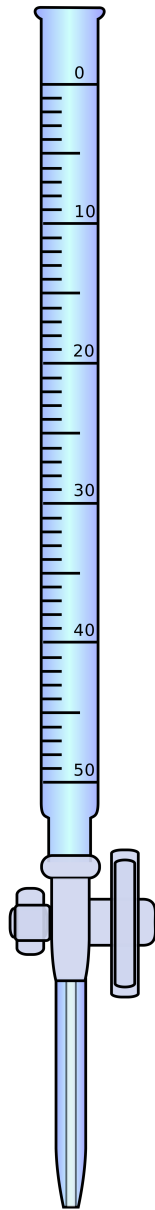


Abb. 84 Bürette

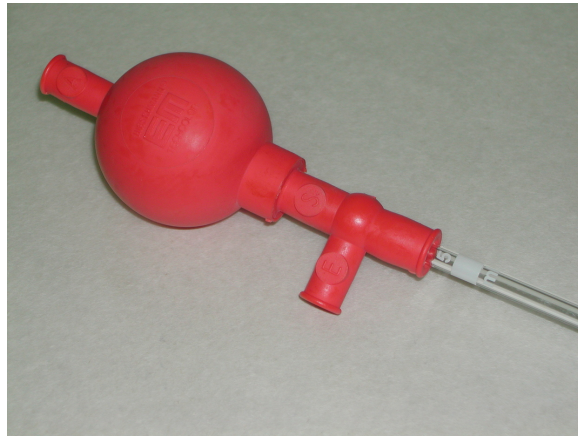


Abb. 85 Peleusball auf Auslaufpipette



Abb. 86 Vollpipette



Abb. 87 Maßkolben/Messkolben

3.1.2 Ablesen

Wasser (**A**) bildet durch hydrophile Wechselwirkungen mit dem Glas eine nach unten gewölbte Oberfläche (konkaver w:Meniskus⁶). Bei Quecksilber (**B**) ist es übrigens anders herum: es kommt zu einer nach oben gewölbten Flüssigkeitsoberfläche. Bei Wasser wird stets der untere Meniskus abgelesen, bei Stoffen, die einen konvexen Meniskus ausbilden, der obere. Meist wird der abzulesende Strich in der Skalierung durch die Lichtbrechung mit dem Wasser vergrößert und kann so bequem abgelesen werden.

⁶ <http://de.wikipedia.org/wiki/Meniskus>

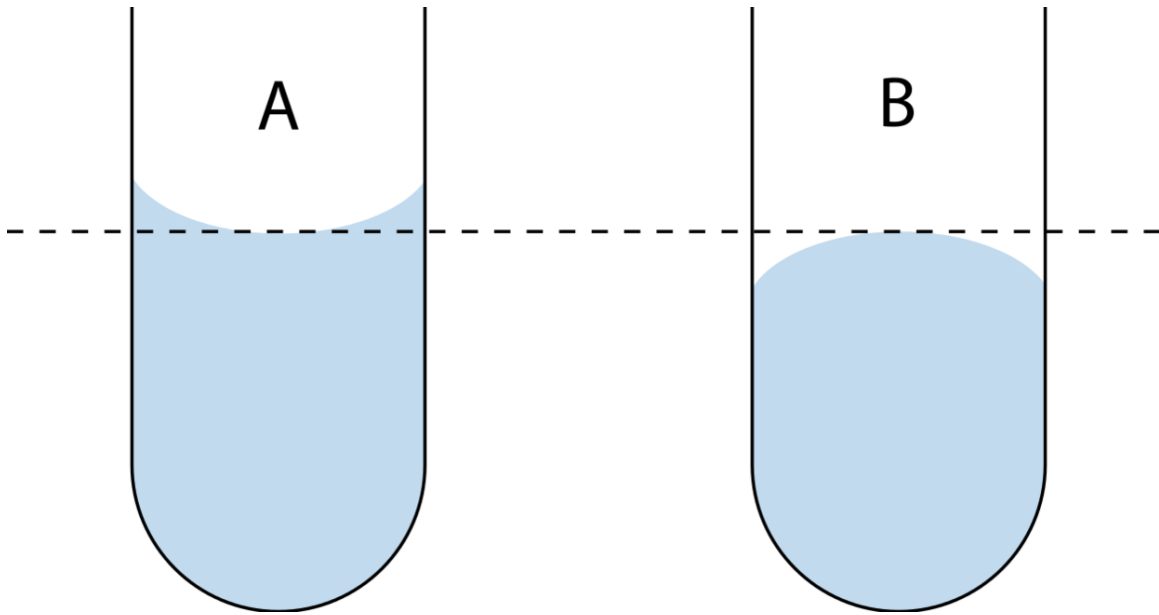


Abb. 88

Desweiteren sollte darauf geachtet werden auf Augenhöhe abzulesen da ansonsten durch den w:Parallaxenfehler⁷ erhebliche Messfehler auftreten können.

⁷ <http://de.wikipedia.org/wiki/Parallaxenfehler>

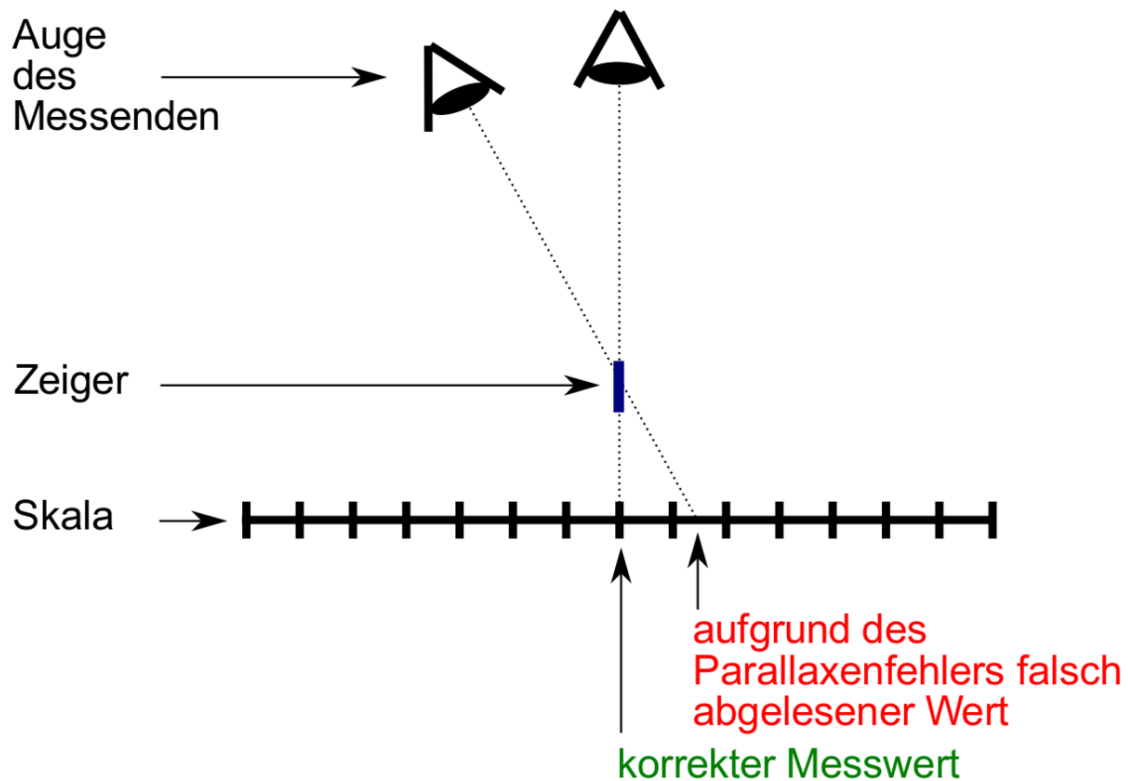


Abb. 89

3.1.3 Konzentrationsangaben

Ein wichtiger Begriff in der Maßanalyse, wie auch in der gesamten quantitativen Analyse überhaupt, ist die Konzentration. Konzentrationsangaben werden in der Maßanalyse in Form der Stoffmengenkonzentration (c , Molarität, Volummolarität). Diese gibt an, wieviel Mol eines Stoffes in einem Liter Lösungsmittel gelöst sind ($[c] = 1 \text{ mol/l}$). Anstelle der Einheit „mol/l“ wird sehr gerne die nicht-gesetzliche Einheit „Molar“ (Einheitenzeichen: M) verwendet. Streng genommen darf sie aufgrund der gesetzlichen Bestimmungen nicht verwendet werden; „M“ kann heute nur als Abkürzung von „mol/l“ verstanden werden.

Besonders in der Maßanalyse spielt auch noch die Normalität eine Rolle, die angibt, wieviele entsprechende Teilchen (z.B. Protonen) übertragen werden.

3.1.4 Verdünnen

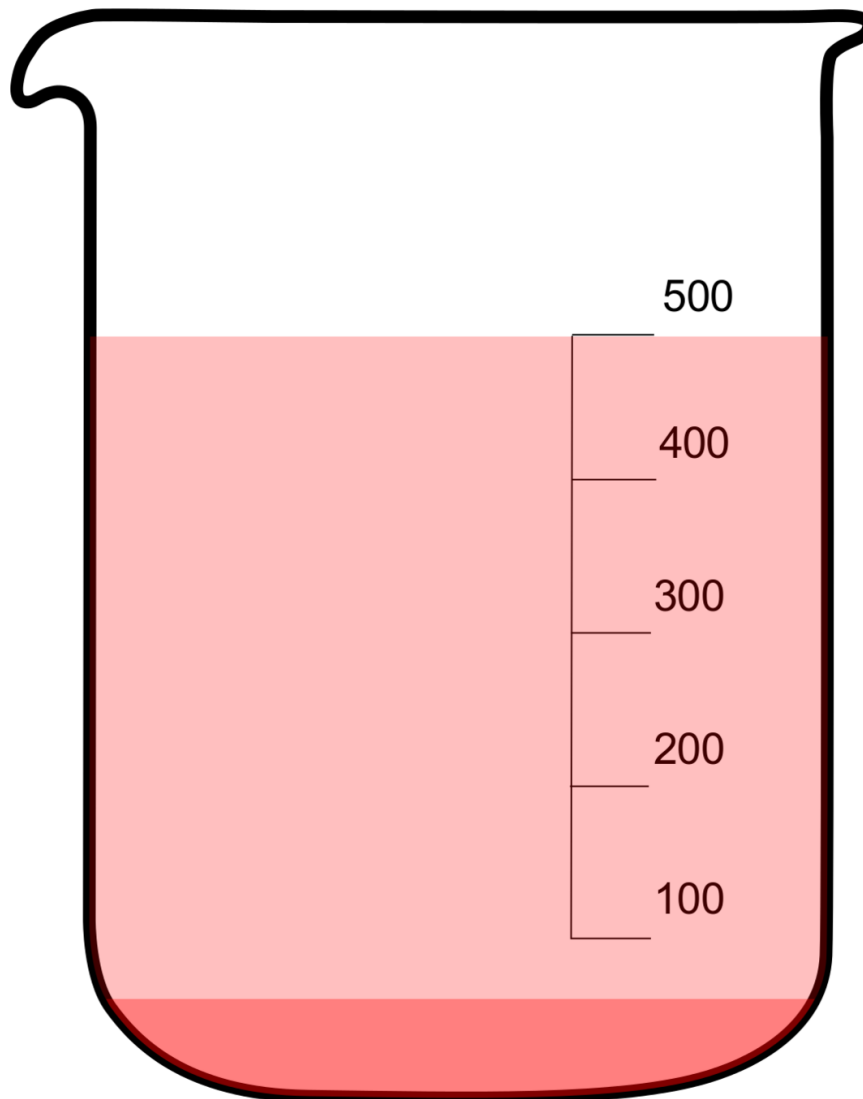


Abb. 90 1:10 Verdünnung: 50 mL Lösung (dunkelrot) werden mit 450 mL Wasser (hellrot) auf 500 mL aufgefüllt; **Hinweis:**Die Skalierung von Bechergläsern ist viel zu ungenau für die quantitative Analyse und dient nur als anschauliches Beispiel.

Das Verdünnen von konzentrierten Lösungen ist in der Titrimetrie von Bedeutung, wenn die zu analysierende Substanz viel niedriger konzentriert ist als die Maßlösung. Es macht keinen Sinn, in fünf Tropfen bis zum Umschlagspunkt zu titrieren. Die Messungenauigkeit wird viel zu hoch. Dagegen kann ein Verdünnen der Maßlösung für die Bürette die Genauigkeit erhöhen, denn der Büettenfehler (ist immer als $\pm 0,1$ aufgedruckt) bleibt konstant. Der relative Fehler = Büettenfehler/Titriervolumen wird kleiner:

$$\frac{0,1mL}{1mL} = 0,1 = 10\%$$

Man titriert 1 mL mit einem Bürettenfehler von 0,1 mL. Egal wie gut man sich anstellt, man hat im Mittel immer 10% Abweichung. Der Wert ist so ungenau, dass das Ergebnis praktisch wertlos ist.

$$\frac{0,1mL}{10mL} = 0,01 = 1\%$$

Titriert man dagegen 10 mL bis zum Umschlagspunkt in der gleichen Bürette, ist man gleich zehnmal so genau.

$$\frac{0,1mL}{20mL} = 0,005 = 0,5\%$$

Bei 20 mL ist die Ungenauigkeit gleich nochmal halbiert.

Jedoch ist zu beachten, dass beim Verdünnen ebenfalls Ablesefehler und Gerätefehler (ebensofalls auf Auslaufpipetten und Messkolben als $\pm 0, X$ gedruckt) auftreten.

3.1.5 Titerbestimmung

Der Titer oder Normalfaktor f ist ein Faktor, der die Abweichung der tatsächlichen Konzentration einer Maßlösung von der Nennkonzentration der Lösung angibt.

$$f := \frac{c_{exp.}}{c_{theor.}}$$

Daraus ergibt sich bei der Titration mit der eingestellten Lösung

$$n = V \cdot f \cdot c_{theor.}$$

Der Titer ist ein für die jeweilige Maßlösung spezifischer Wert. Je nach Bestimmungsmethode kann ein leicht unterschiedlicher Titer für ein und dieselbe Maßlösung bestimmt werden. Sinnvollerweise wird die gleiche Methode für die Messung und die Titer-Bestimmung verwendet, da die Endpunkt-Bestimmung bei jeder Methode unterschiedlich ist und so Differenzen entstehen.

Einige Maßlösungen sind so instabil, dass der Titer bei jeder Verwendung der Maßlösung neu ermittelt werden muss. Dies gilt besonders für niedrig konzentrierte Lösungen von w:Iod⁸, Salzsäure, w:Natronlauge⁹ und w:Kaliumpermanganat¹⁰; Iod und Chlorwasserstoff

8 <http://de.wikipedia.org/wiki/Iod>

9 <http://de.wikipedia.org/wiki/Natronlauge>

10 <http://de.wikipedia.org/wiki/Kaliumpermanganat>

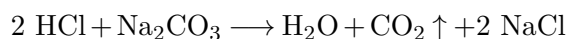
verdampfen aus der Lösung, Natriumhydroxid bildet mit dem Kohlendioxid der Luft Natriumcarbonat und Kaliumpermanganat zersetzt sich in einem autokatalytischen Prozess zu w: Braunstein¹¹.

Einigermaßen stabil sind höherkonzentrierte Maßlösungen von Salz- und Schwefelsäure, Natriumthiosulfat, Cer(IV), Kaliumdichromat, Silbernitrat (unter Lichtausschluss) und natürlich Urtermaßlösungen. Aber auch diese Maßlösungen müssen mindestens einmal pro Monat geprüft werden.

Zur Bestimmung des Titers werden sog. Urtitersubstanzen verwendet. Dies sind Substanzen, die sich zum einen leicht in einer definierten Zusammensetzung (wasserfrei, bestimmtes Hydrat) herstellen lassen, ein möglichst hohes Molekulargewicht haben und sich daher leicht mit geringem Fehler abwägen lassen. Sie sind Feststoffe wie z.B. Oxalsäure-Dihydrat und Natriumcarbonat.

Bestimmung des Titers einer Salzsäurelösung

Als Urtitersubstanz wird w: Natriumcarbonat¹² gewählt, das mit w: Salzsäure¹³ wie folgt reagiert:



Aus der Reaktionsgleichung ist ersichtlich, dass die halbe Stoffmenge Natriumcarbonat der verbrauchten Stoffmenge Salzsäure entspricht.

Es wird eine bestimmte Menge Natriumcarbonat, das aus einer gesättigten Lösung mit Kohlendioxid ausgefällt, gewaschen und bis zur Massenkonstanz getrocknet wurde, möglichst genau abgewogen, in Wasser gelöst und mit einem Indikator wie w: Methylorange¹⁴ versetzt. Nun wird bis zum Umschlagpunkt titriert. Aus dem Verbrauch an Maßlösung und der eingesetzten Stoffmenge an Natriumcarbonat kann die Konzentration der Salzsäurelösung bestimmt werden.

Vorlage

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,4000 \text{ g } (\sim 3,77 \text{ mmol}); c(\text{HCl}) = \text{ca. } 0,1 \text{ mol/l}$$

Verbrauch an Maßlösung

75,0 ml

Stöchiometrie

$$0,5 n(\text{Na}_2\text{CO}_3) \hat{=} n(\text{HCl}) \hat{=} n(\text{H}^+)$$

$$\frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{\frac{1}{2} \cdot M(\text{Na}_2\text{CO}_3)} = c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})$$

11 <http://de.wikipedia.org/wiki/Braunstein>
 12 <http://de.wikipedia.org/wiki/Natriumcarbonat>
 13 <http://de.wikipedia.org/wiki/Salzs%C3%A4ure>
 14 <http://de.wikipedia.org/wiki/Methylorange>

(gemäß Beispiel: $2 \cdot 3,77 \text{ mmol} = 7,5 \text{ mmol}$)

$$\frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{\frac{1}{2} \cdot M(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V(\text{HCl})} = c(\text{HCl})$$

$$\frac{0,4000\text{g}}{0,5 \cdot 105,9888\text{g/mol} \cdot 0,0750\text{l}} = 0,10064\text{mol/l}$$

Die Salzsäurelösung hat also eine tatsächliche Konzentration von 0,1006 mol/l. Um den Titer zu errechnen, teilt man nun die gemessene tatsächliche Konzentration durch die Nennkonzentration und erhält:

$$f = \frac{c_{exp.}}{c_{theor.}} = 1,006$$

3.1.6 Säure-Base-Titration

Bei der **Säure-Base-Titration** reagieren Säuren und Basen in einer w:Neutralisationsreaktion¹⁵ miteinander. Wird eine Säure untersucht und mit einer Base titriert spricht man von **Alkalimetrie**. Wird eine basische Probelösung mit einer sauren Maßlösung titriert so spricht man von einer **Acidimetrie**.

Herstellung einer Maßlösung und Titerbestimmung

Die Maßlösung wird in einem Messkolben hergestellt. Um den Fehler hier zu minimieren sollte ein möglichst großes Volumen angesetzt werden. Maßlösungen werden vorteilhafterweise entweder in „geraden“ Molaritäten (1 mol/l, 0,1 mol/l usw.) oder Normalitäten (0,5 mol/l entspricht 1 normal usw. beispielsweise bei Schwefelsäure) angesetzt. Als Maßlösungen kommen meist nur starke Basen und starke Säuren zum Einsatz.

Fehlerquellen

Natron- und besonders Kalilauge verändern beim Stehen an Luft ihre Konzentration etwas. Dies geschieht aufgrund der Aufnahme von Kohlendioxid aus der Luft; dabei bildet sich das entsprechende Carbonat. Auch auf festem Natrium- und Kaliumhydroxid bildet sich leicht eine Carbonatschicht. Zur Herstellung der Lauge wird daher zunächst die entsprechende Menge Hydroxid eingewogen und dieses dann durch sehr kurzes Abspülen mit Wasser vom Carbonat befreit. Der geringe Unterschied zwischen Einwaage und tatsächlicher Masse nach dem Abspülen wird durch die Bestimmung des Titers ausgeglichen. Für sehr genaue Arbeiten ist unter Umständen das Herstellen von carbonatfreiem Wasser nötig.

¹⁵ <http://de.wikipedia.org/wiki/Neutralisationsreaktion>

Wahl der Indikatoren

Es stehen eine große Anzahl von Indikatoren mit verschiedenen Umschlagsbereichen zur Verfügung:



Abb. 91 pH-Indikatoren und ihre Farbskala

Es gilt:

- Starke Säuren und starke Basen können unter Verwendung aller Indikatoren, die zwischen w:Methylorange¹⁶ und w:Phenolphthalein¹⁷ umschlagen, miteinander titriert werden.
- Schwache Säuren mit starken Laugen können nur mit Indikatoren, die im schwach alkalischen Gebiet umschlagen titriert werden (z.B. Phenolphthalein).
- Schwache Basen mit starken Säuren lassen sich nur mit Indikatoren, die im schwach sauren Bereich umschlagen titrieren (z.B. Methylorange, besser w:Methylrot¹⁸)
- Titrations schwacher Säuren mit schwachen Basen oder umgekehrt sind zu vermeiden, weil sie ungenaue Resultate bringen. Der richtige Indikator muss hier individuell mit Vergleichslösungen ermittelt werden.

Bestimmung der Konzentration von Salzsäure mit Natronlauge

Zu einem bekannten Volumen an w:Salzsäure¹⁹ mit unbekannter Konzentration wird aus einer Bürette die Maßlösung (w:Natronlauge²⁰ mit bekannter Konzentration) bis zum Umschlagspunkt des Indikators hinzugetropft. Es handelt sich um eine Titration einer starken Säure mit einer starken Base, daher sind alle Indikatoren im Umschlagsbereich pH=4 bis pH=10 zulässig wenn im Konzentrationsbereich 0,1 mol/L mit 0,1% Bestimmungsfehler gearbeitet wird. Im Konzentrationsbereich 0,01 mol/L dürfen die pH-Grenzwerte 5 und 9 nicht unter- bzw. überschritten werden.

16 <http://de.wikipedia.org/wiki/Methylorange>

17 <http://de.wikipedia.org/wiki/Phenolphthalein>

18 <http://de.wikipedia.org/wiki/Methylrot>

19 <http://de.wikipedia.org/wiki/Salzs%C3%A4ure>

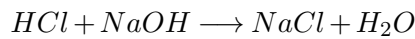
20 <http://de.wikipedia.org/wiki/Natronlauge>

Aufgrund des Volumens der untersuchten Salzsäure und verbrauchten Menge an Natronlauge bis zum Umschlagspunkt kann unter Zuhilfenahme der Reaktionsgleichung die Konzentration der Salzsäure berechnet werden.

Die Stoffmenge n der eingesetzten Natronlauge ergibt sich aus der Stoffmengenkonzentration c und dem Volumen V

$$n(\text{NaOH}) = c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})$$

Die Reaktionsgleichung der Neutralisation lautet:



Salzsäure und Natronlauge reagieren zu Kochsalz und Wasser

Daraus folgt: Salzsäure reagiert mit Natronlauge im Stoffmengenverhältnis eins zu eins:

$$\frac{n(\text{NaOH})}{n(\text{HCl})} = \frac{1}{1}$$

Die Konzentration der Salzsäure lässt sich nun aus der bekannten Stoffmenge und dem verwendeten Volumen errechnen:

$$c(\text{HCl}) = \frac{n(\text{HCl})}{V(\text{HCl})} = \frac{n(\text{NaOH})}{V(\text{HCl})}$$

4 Autoren

4.1 Text

- b:Benutzer:HolgerB¹
- b:Benutzer:Matthias M.²
- b:Benutzer:JaninaM³
- b:Benutzer:Auranofin⁴

4.1.1 Wikipedia

Teile dieses Wikibooks stammen aus Wikipedia-Artikeln, die aufgrund des stark sachbuchhaften Anleitungscharakters dort unpassend waren. Die Autoren der jeweiligen Artikel sind unten separat aufgeführt. Die Listen wurden mit dem Programm `m:User:Duesentrieb/Contributors`⁵ von `w:Benutzer:Duesentrieb`⁶ auf dem Wikimedia Toolserver erstellt.

Nachweis (Chemie)

bis 2006-04-02 danach `#Nachweis (Chemie, Methodenteil)`⁷

- 87 Wächter⁸ 2006-01-05 11:35 – 2006-03-22 17:56
- 28 82.207.144.171⁹ (anon) 2006-01-11 12:25 – 2006-02-01 14:16
- 9 80.143.235.108¹⁰ (anon) 2006-01-09 11:52 – 2006-01-09 12:05
- 2 Christoph D¹¹ 2005-03-19 16:10 – 2005-10-18 18:21
- 6 80.143.89.144¹² (anon) 2006-01-13 16:14 – 2006-01-13 16:52
- 5 193.158.3.10¹³ (anon) 2005-09-26 08:14 – 2005-09-26 08:27
- 4 Baultbear¹⁴ 2005-12-04 19:16 – 2005-12-04 19:22

-
- 1 <http://de.wikibooks.org/wiki/Benutzer%3AHolgerB>
 - 2 <http://de.wikibooks.org/wiki/Benutzer%3AMatthias%20M.>
 - 3 <http://de.wikibooks.org/wiki/Benutzer%3AJaninaM>
 - 4 <http://de.wikibooks.org/wiki/Benutzer%3AAuranofin>
 - 5 <http://de.meta.org/wiki/User%3ADuesentrieb%2FContributors>
 - 6 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3ADuesentrieb>
 - 7 Kapitel 4.1.1 auf Seite 169
 - 8 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3AW%C3%A4chter>
 - 9 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A82.207.144.171>
 - 10 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A80.143.235.108>
 - 11 http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3AChristoph_D
 - 12 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A80.143.89.144>
 - 13 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A193.158.3.10>
 - 14 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3ABaultbear>

- 4 80.143.110.129¹⁵ (anon) 2006-01-05 11:28 – 2006-01-05 11:45
- 3 80.137.216.237¹⁶ (anon) 2005-11-22 20:28 – 2005-11-22 20:40
- 3 84.166.237.225¹⁷ (anon) 2005-11-23 17:11 – 2005-11-23 17:16
- 3 80.143.73.138¹⁸ (anon) 2006-01-06 13:41 – 2006-01-06 13:47
- 3 80.143.244.68¹⁹ (anon) 2006-01-10 12:03 – 2006-01-10 12:16
- 3 80.143.77.155²⁰ (anon) 2006-02-01 16:51 – 2006-02-01 16:53
- 2 PIGSgrame²¹ 2006-02-01 17:37 – 2006-02-03 15:14
- 2 145.254.213.29²² (anon) 2004-10-24 14:49 – 2004-10-24 14:51
- 2 128.130.142.16²³ (anon) 2005-10-20 11:55 – 2005-10-20 11:57
- 2 Agabuga²⁴ 2005-11-16 19:55 – 2005-11-16 20:02
- 2 158.64.68.1²⁵ (anon) 2005-12-13 07:40 – 2005-12-13 07:44
- 2 85.75.108.22²⁶ (anon) 2005-12-22 11:47 – 2005-12-22 11:47
- 2 Prolineserver²⁷ 2006-03-06 20:01 – 2006-03-07 18:53
- 1 Hati²⁸ 2006-03-11 15:54 – 2006-03-11 16:41
- 2 88.73.214.237²⁹ (anon) 2006-03-19 19:42 – 2006-03-19 19:45
- 1 ThomasM³⁰ 2004-03-14 18:39 – 2004-03-14 18:39
- 1 HenHei³¹ 2004-03-14 18:51 – 2004-03-14 18:51
- 1 Rec³² 2004-03-20 12:08 – 2004-03-20 12:08
- 1 80.134.250.78³³ (anon) 2004-12-07 09:07 – 2004-12-07 09:07
- 1 62.226.215.189³⁴ (anon) 2005-03-02 16:36 – 2005-03-02 16:36
- 1 212.204.24.73³⁵ (anon) 2005-03-26 12:39 – 2005-03-26 12:39
- 1 213.54.225.30³⁶ (anon) 2005-07-23 16:35 – 2005-07-23 16:35
- 1 84.175.127.175³⁷ (anon) 2005-10-18 12:46 – 2005-10-18 12:46
- 1 84.189.120.107³⁸ (anon) 2005-11-21 22:07 – 2005-11-21 22:07
- 1 213.39.153.228³⁹ (anon) 2005-11-30 12:23 – 2005-11-30 12:23

-
- 15 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A80.143.110.129>
 - 16 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A80.137.216.237>
 - 17 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A84.166.237.225>
 - 18 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A80.143.73.138>
 - 19 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A80.143.244.68>
 - 20 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A80.143.77.155>
 - 21 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3APIGSgrame>
 - 22 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A145.254.213.29>
 - 23 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A128.130.142.16>
 - 24 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3AAgabuga>
 - 25 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A158.64.68.1>
 - 26 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A85.75.108.22>
 - 27 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3AProlineserver>
 - 28 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3AHati>
 - 29 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A88.73.214.237>
 - 30 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3AThomasM>
 - 31 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3AHenHei>
 - 32 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3ARec>
 - 33 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A80.134.250.78>
 - 34 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A62.226.215.189>
 - 35 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A212.204.24.73>
 - 36 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A213.54.225.30>
 - 37 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A84.175.127.175>
 - 38 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A84.189.120.107>
 - 39 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A213.39.153.228>

- 1 80.143.81.126⁴⁰ (anon) 2006-01-05 08:01 – 2006-01-05 08:01
- 1 86.56.9.11⁴¹ (anon) 2006-01-08 17:32 – 2006-01-08 17:32
- 1 85.74.61.20⁴² (anon) 2006-01-12 21:24 – 2006-01-12 21:24
- 1 Elya⁴³ 2006-01-12 21:38 – 2006-01-12 21:38
- 1 80.171.73.187⁴⁴ (anon) 2006-01-13 19:40 – 2006-01-13 19:40
- 1 80.143.75.169⁴⁵ (anon) 2006-01-17 17:43 – 2006-01-17 17:43
- 1 84.180.43.201⁴⁶ (anon) 2006-01-20 17:42 – 2006-01-20 17:42
- 1 84.139.27.1⁴⁷ (anon) 2006-01-25 17:40 – 2006-01-25 17:40
- 1 80.184.171.204⁴⁸ (anon) 2006-01-26 12:34 – 2006-01-26 12:34
- 1 62.203.4.203⁴⁹ (anon) 2006-01-28 09:36 – 2006-01-28 09:36
- 1 80.133.104.149⁵⁰ (anon) 2006-01-29 17:31 – 2006-01-29 17:31
- 1 Cottbus⁵¹ 2006-02-16 14:21 – 2006-02-16 14:21
- 1 Mkill⁵² 2006-02-17 01:16 – 2006-02-17 01:16
- 1 132.195.66.162⁵³ (anon) 2006-02-23 07:45 – 2006-02-23 07:45
- 1 87.122.146.57⁵⁴ (anon) 2006-03-04 09:21 – 2006-03-04 09:21
- 1 83.135.218.4⁵⁵ (anon) 2006-03-06 18:52 – 2006-03-06 18:52
- 1 80.143.94.149⁵⁶ (anon) 2006-03-11 12:08 – 2006-03-11 12:08
- 1 193.171.131.240⁵⁷ (anon) 2006-03-18 12:54 – 2006-03-18 12:54
- 1 Wg0867⁵⁸ 2006-03-25 23:48 – 2006-03-25 23:48
- 1 89.51.248.40⁵⁹ (anon) 2006-03-30 18:26 – 2006-03-30 18:26

40 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A80.143.81.126>
41 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A86.56.9.11>
42 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A85.74.61.20>
43 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3AElya>
44 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A80.171.73.187>
45 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A80.143.75.169>
46 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A84.180.43.201>
47 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A84.139.27.1>
48 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A80.184.171.204>
49 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A62.203.4.203>
50 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A80.133.104.149>
51 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3ACottbus>
52 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3AMkill>
53 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A132.195.66.162>
54 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A87.122.146.57>
55 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A83.135.218.4>
56 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A80.143.94.149>
57 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A193.171.131.240>
58 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3AWg0867>
59 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A89.51.248.40>

Nachweis (Chemie, Methodenteil)

bis 2006-11-26 danach Inhalt ausgelagert nach w:Nachweis (Chemie)⁶⁰, w:Nachweise für Anionen⁶¹, w:Nachweise für Kationen⁶², w:Nachweise organischer Stoffe⁶³; siehe w:Wikipedia:Redaktion Chemie/Archiv/2006/Dezember#Kationennachweise⁶⁴

- 8 84.151.235.36⁶⁵ (anon) 2006-10-09 10:28 – 2006-10-09 10:35
- 3 NEUROtiker⁶⁶ 2006-09-17 20:55 – 2006-11-26 23:34
- 4 84.170.137.15⁶⁷ (anon) 2006-05-21 19:16 – 2006-05-21 19:20
- 1 Stefan Horn⁶⁸ 2006-07-27 07:43 – 2006-07-27 07:47
- 1 Wg0867⁶⁹ 2006-04-02 21:12 – 2006-04-02 21:36
- 2 84.170.8.76⁷⁰ (anon) 2006-06-20 14:27 – 2006-06-20 14:28
- 2 W!B:⁷¹ 2006-08-02 01:24 – 2006-08-06 16:47
- 2 217.230.58.106⁷² (anon) 2006-10-18 14:55 – 2006-10-18 14:56
- 1 Hangy⁷³ 2006-04-26 16:27 – 2006-04-26 16:27
- 1 84.136.219.94⁷⁴ (anon) 2006-05-10 16:54 – 2006-05-10 16:54
- 1 84.180.147.186⁷⁵ (anon) 2006-06-12 17:38 – 2006-06-12 17:38
- 1 80.132.108.240⁷⁶ (anon) 2006-07-27 11:15 – 2006-07-27 11:15
- 1 Mkill⁷⁷ 2006-07-29 20:08 – 2006-07-29 20:08
- 1 84.136.206.55⁷⁸ (anon) 2006-07-30 15:58 – 2006-07-30 15:58
- 1 Onkel Markus⁷⁹ 2006-08-21 15:22 – 2006-08-21 15:22
- 1 217.255.172.186⁸⁰ (anon) 2006-08-24 08:22 – 2006-08-24 08:22
- 1 WAH⁸¹ 2006-08-24 13:38 – 2006-08-24 13:38
- 1 87.78.157.232⁸² (anon) 2006-09-14 14:15 – 2006-09-14 14:15
- 1 62.178.201.41⁸³ (anon) 2006-09-15 20:39 – 2006-09-15 20:39
- 1 88.64.190.51⁸⁴ (anon) 2006-10-25 15:23 – 2006-10-25 15:23

-
- 60 <http://de.wikipedia.org/wiki/Nachweis%20%28Chemie%29>
- 61 <http://de.wikipedia.org/wiki/Nachweise%20f%C3%BCr%20Anionen>
- 62 <http://de.wikipedia.org/wiki/Nachweise%20f%C3%BCr%20Kationen>
- 63 <http://de.wikipedia.org/wiki/Nachweise%20organischer%20Stoffe>
- 64 <http://de.wikipedia.org/wiki/Wikipedia%3ARedaktion%20Chemie%2FArchiv%2F2006%2FDezember%23Kationennachweise>
- 65 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A84.151.235.36>
- 66 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3ANEUROtiker>
- 67 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A84.170.137.15>
- 68 http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3AStefan_Horn
- 69 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3AWg0867>
- 70 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A84.170.8.76>
- 71 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3AW%21B%3A>
- 72 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A217.230.58.106>
- 73 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3AHangy>
- 74 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A84.136.219.94>
- 75 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A84.180.147.186>
- 76 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A80.132.108.240>
- 77 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3AMkill>
- 78 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A84.136.206.55>
- 79 http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3AOnkel_Markus
- 80 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A217.255.172.186>
- 81 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3AWAH>
- 82 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A87.78.157.232>
- 83 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A62.178.201.41>
- 84 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A88.64.190.51>

- 1 217.227.215.186⁸⁵ (anon) 2006-11-12 12:45 – 2006-11-12 12:45
- 1 87.168.222.228⁸⁶ (anon) 2006-11-22 05:05 – 2006-11-22 05:05

Nachweise für Anionen

- 41 Siegert⁸⁷ 2007-03-04 07:16 – 2008-08-10 17:02
- 18 Kuebi⁸⁸ 2008-01-25 08:55 – 2008-01-25 09:02
- 4 NEUROtiker⁸⁹ 2006-11-26 22:23 – 2008-04-21 17:39
- 7 217.93.173.69⁹⁰ (anon) 2006-12-14 14:24 – 2006-12-14 15:13
- 3 84.173.201.201⁹¹ (anon) 2007-03-01 21:37 – 2007-03-01 21:40
- 3 90.186.37.30⁹² (anon) 2007-04-28 15:49 – 2007-04-28 15:51
- 3 90.186.25.28⁹³ (anon) 2007-04-30 14:42 – 2007-04-30 14:43
- 3 141.43.142.19⁹⁴ (anon) 2008-01-11 17:58 – 2008-01-11 18:25
- 3 Matthias M.⁹⁵ 2008-02-26 23:27 – 2008-05-18 19:38
- 1 Hystrix⁹⁶ 2007-06-26 19:58 – 2007-10-23 12:12
- 2 Jpidtfaz⁹⁷ 2008-07-23 18:32 – 2008-07-23 18:32
- 1 195.93.60.66⁹⁸ (anon) 2007-01-05 15:18 – 2007-01-05 15:18
- 1 139.14.30.170⁹⁹ (anon) 2007-01-26 13:13 – 2007-01-26 13:13
- 1 141.52.232.84¹⁰⁰ (anon) 2007-02-02 09:06 – 2007-02-02 09:06
- 1 84.150.89.86¹⁰¹ (anon) 2007-02-25 14:28 – 2007-02-25 14:28
- 1 84.185.221.242¹⁰² (anon) 2007-04-11 12:40 – 2007-04-11 12:40
- 1 82.82.189.32¹⁰³ (anon) 2007-05-19 15:28 – 2007-05-19 15:28
- 1 84.178.253.236¹⁰⁴ (anon) 2007-09-08 17:54 – 2007-09-08 17:54
- 1 89.49.225.230¹⁰⁵ (anon) 2007-10-06 14:25 – 2007-10-06 14:25
- 1 80.63.151.42¹⁰⁶ (anon) 2007-10-23 09:34 – 2007-10-23 09:34
- 1 87.162.81.70¹⁰⁷ (anon) 2007-11-15 22:10 – 2007-11-15 22:10

85 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A217.227.215.186>

86 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A87.168.222.228>

87 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3ASiegert>

88 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3AKuebi>

89 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3ANEUROtiker>

90 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A217.93.173.69>

91 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A84.173.201.201>

92 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A90.186.37.30>

93 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A90.186.25.28>

94 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A141.43.142.19>

95 http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3AMatthias_M.

96 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3AHystrix>

97 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3AJpidtfaz>

98 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A195.93.60.66>

99 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A139.14.30.170>

100 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A141.52.232.84>

101 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A84.150.89.86>

102 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A84.185.221.242>

103 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A82.82.189.32>

104 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A84.178.253.236>

105 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A89.49.225.230>

106 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A80.63.151.42>

107 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A87.162.81.70>

- 1 84.58.36.135¹⁰⁸ (anon) 2008-02-06 22:29 – 2008-02-06 22:29
- 1 77.5.242.50¹⁰⁹ (anon) 2008-03-15 15:59 – 2008-03-15 15:59
- 1 62.47.7.104¹¹⁰ (anon) 2008-04-04 09:45 – 2008-04-04 09:45
- 1 Muck31¹¹¹ 2008-04-06 12:47 – 2008-04-06 12:47
- 1 129.217.132.31¹¹² (anon) 2008-04-21 13:55 – 2008-04-21 13:55
- 1 Johnny Controletti¹¹³ 2008-04-21 14:20 – 2008-04-21 14:20
- 1 89.247.229.20¹¹⁴ (anon) 2008-06-01 10:43 – 2008-06-01 10:43
- 1 79.196.247.141¹¹⁵ (anon) 2008-09-08 13:16 – 2008-09-08 13:16
- 1 84.186.113.38¹¹⁶ (anon) 2008-11-11 12:35 – 2008-11-11 12:35
- 1 Leyo¹¹⁷ 2008-12-06 21:28 – 2008-12-06 21:28

Nachweise für Kationen

- 71 Siegert¹¹⁸ 2007-03-16 18:27 – 2008-07-06 09:35
- 1 Wächter¹¹⁹ 2006-09-08 11:47 – 2008-04-04 10:30
- 7 91.1.226.160¹²⁰ (anon) 2007-06-04 17:41 – 2007-06-04 18:01
- 2 NEUROtiker¹²¹ 2006-11-26 22:16 – 2007-01-05 22:15
- 4 87.122.15.149¹²² (anon) 2007-02-13 07:22 – 2007-02-13 07:23
- 2 217.235.74.111¹²³ (anon) 2007-03-12 20:36 – 2007-03-12 20:36
- 2 Matthias M.¹²⁴ 2008-02-26 23:10 – 2008-05-18 19:37
- 1 88.70.118.175¹²⁵ (anon) 2006-11-15 22:11 – 2006-11-15 22:11
- 1 Tango8¹²⁶ 2006-12-12 23:02 – 2006-12-12 23:02
- 1 80.129.14.97¹²⁷ (anon) 2006-12-15 00:01 – 2006-12-15 00:01
- 1 89.51.124.18¹²⁸ (anon) 2007-01-05 20:44 – 2007-01-05 20:44
- 1 139.14.30.170¹²⁹ (anon) 2007-01-26 13:13 – 2007-01-26 13:13
- 1 Akkarin¹³⁰ 2007-02-13 07:24 – 2007-02-13 07:24

-
- 108 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A84.58.36.135>
 - 109 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A77.5.242.50>
 - 110 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A62.47.7.104>
 - 111 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3AMuck31>
 - 112 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A129.217.132.31>
 - 113 http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3AJohnny_Controletti
 - 114 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A89.247.229.20>
 - 115 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A79.196.247.141>
 - 116 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A84.186.113.38>
 - 117 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3ALeyo>
 - 118 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3ASiegert>
 - 119 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3AW%C3%A4chter>
 - 120 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A91.1.226.160>
 - 121 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3ANEUROtiker>
 - 122 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A87.122.15.149>
 - 123 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A217.235.74.111>
 - 124 http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3AMatthias_M.
 - 125 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A88.70.118.175>
 - 126 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3ATango8>
 - 127 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A80.129.14.97>
 - 128 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A89.51.124.18>
 - 129 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A139.14.30.170>
 - 130 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3AAkkarin>

- 1 84.173.234.212¹³¹ (anon) 2007-02-21 23:24 – 2007-02-21 23:24
- 1 Blaufisch¹³² 2007-03-17 09:16 – 2007-03-17 09:16
- 1 195.93.60.100¹³³ (anon) 2007-03-22 18:05 – 2007-03-22 18:05
- 1 81.189.67.108¹³⁴ (anon) 2007-04-10 15:10 – 2007-04-10 15:10
- 1 84.185.204.10¹³⁵ (anon) 2007-05-09 15:41 – 2007-05-09 15:41
- 1 212.183.65.13¹³⁶ (anon) 2007-05-27 15:05 – 2007-05-27 15:05
- 1 Tafkas¹³⁷ 2007-06-04 17:56 – 2007-06-04 17:56
- 1 217.228.105.26¹³⁸ (anon) 2007-06-08 20:06 – 2007-06-08 20:06
- 1 84.178.65.250¹³⁹ (anon) 2007-07-19 18:17 – 2007-07-19 18:17
- 1 130.133.10.10¹⁴⁰ (anon) 2007-08-26 14:03 – 2007-08-26 14:03
- 1 Muck31¹⁴¹ 2007-10-14 21:08 – 2007-10-14 21:08
- 1 88.73.38.51¹⁴² (anon) 2007-10-30 21:58 – 2007-10-30 21:58
- 1 82.135.87.215¹⁴³ (anon) 2008-01-10 19:06 – 2008-01-10 19:06
- 1 Don Magnifico¹⁴⁴ 2008-01-27 11:48 – 2008-01-27 11:48
- 1 141.30.211.71¹⁴⁵ (anon) 2008-03-11 00:52 – 2008-03-11 00:52
- 1 84.179.221.32¹⁴⁶ (anon) 2008-04-30 09:59 – 2008-04-30 09:59
- 1 FK1954¹⁴⁷ 2008-05-25 15:47 – 2008-05-25 15:47
- 1 79.194.62.11¹⁴⁸ (anon) 2008-11-11 07:26 – 2008-11-11 07:26
- 1 HaSee¹⁴⁹ 2009-01-23 13:00 – 2009-01-23 13:00

Salzsäuregruppe

- 7 Wächter¹⁵⁰ 2006-01-21 08:18 – 2008-03-03 07:35
- 2 Matthias M.¹⁵¹ 2008-03-04 08:33 – 2008-03-12 16:33
- 2 HolgerB¹⁵² 2006-01-23 17:45 – 2007-02-10 18:23
- 2 62.203.4.203¹⁵³ (anon) 2006-01-28 13:26 – 2006-01-28 13:28

131 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A84.173.234.212>

132 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3ABlaufisch>

133 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A195.93.60.100>

134 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A81.189.67.108>

135 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A84.185.204.10>

136 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A212.183.65.13>

137 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3ATafkas>

138 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A217.228.105.26>

139 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A84.178.65.250>

140 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A130.133.10.10>

141 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3AMuck31>

142 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A88.73.38.51>

143 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A82.135.87.215>

144 http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3ADon_Magnifico

145 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A141.30.211.71>

146 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A84.179.221.32>

147 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3AFK1954>

148 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A79.194.62.11>

149 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3AHaSee>

150 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3AW%3C3%A4chter>

151 http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3AMatthias_M.

152 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3AHolgerB>

153 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A62.203.4.203>

- 1 84.168.241.111¹⁵⁴ (anon) 2006-04-17 14:51 – 2006-04-17 14:51
- 1 Ephraim33¹⁵⁵ 2006-07-29 17:48 – 2006-07-29 17:48
- 1 139.14.30.170¹⁵⁶ (anon) 2007-01-26 13:16 – 2007-01-26 13:16
- 1 62.227.119.38¹⁵⁷ (anon) 2007-05-10 22:24 – 2007-05-10 22:24

Schwefelwasserstoffgruppe

- 20 Wächter¹⁵⁸ 2006-01-21 09:22 – 2006-03-11 14:52
- 1 FrankOE¹⁵⁹ 2006-02-22 10:36 – 2006-03-02 10:04
- 2 Matthias M.¹⁶⁰ 2008-02-27 12:56 – 2008-03-08 16:48
- 3 80.143.78.175¹⁶¹ (anon) 2006-02-13 17:33 – 2006-02-13 17:38
- 2 213.39.176.29¹⁶² (anon) 2007-04-26 11:28 – 2007-04-26 11:28
- 2 88.207.212.42¹⁶³ (anon) 2008-03-03 14:22 – 2008-03-03 14:26
- 1 84.156.207.165¹⁶⁴ (anon) 2006-05-16 16:52 – 2006-05-16 16:52
- 1 139.14.30.170¹⁶⁵ (anon) 2007-01-26 13:13 – 2007-01-26 13:13
- 1 84.56.232.58¹⁶⁶ (anon) 2007-01-26 15:04 – 2007-01-26 15:04
- 1 128.176.223.173¹⁶⁷ (anon) 2007-02-22 12:14 – 2007-02-22 12:14
- 1 62.227.119.38¹⁶⁸ (anon) 2007-05-10 22:08 – 2007-05-10 22:08
- 1 87.180.7.137¹⁶⁹ (anon) 2007-05-29 16:20 – 2007-05-29 16:20
- 1 87.180.9.92¹⁷⁰ (anon) 2007-06-05 17:41 – 2007-06-05 17:41
- 1 193.171.244.138¹⁷¹ (anon) 2008-01-08 13:38 – 2008-01-08 13:38
- 1 Don Magnifico¹⁷² 2008-01-10 13:16 – 2008-01-10 13:16

Ammoniumsulfidgruppe

- 14 Wächter¹⁷³ 2006-01-21 15:39 – 2008-04-18 10:53
- 2 Matthias M.¹⁷⁴ 2008-03-04 08:37 – 2008-03-08 15:37

154 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A84.168.241.111>

155 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3AEphraim33>

156 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A139.14.30.170>

157 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A62.227.119.38>

158 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3AW%C3%A4chter>

159 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3AFrankOE>

160 http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3AMatthias_M.

161 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A80.143.78.175>

162 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A213.39.176.29>

163 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A88.207.212.42>

164 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A84.156.207.165>

165 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A139.14.30.170>

166 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A84.56.232.58>

167 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A128.176.223.173>

168 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A62.227.119.38>

169 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A87.180.7.137>

170 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A87.180.9.92>

171 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A193.171.244.138>

172 http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3ADon_Magnifico

173 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3AW%C3%A4chter>

174 http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3AMatthias_M.

- 1 84.190.247.89¹⁷⁵ (anon) 2006-02-05 18:07 – 2006-02-05 18:07
- 1 Benjaminw¹⁷⁶ 2006-05-01 10:56 – 2006-05-01 10:56
- 1 84.187.21.167¹⁷⁷ (anon) 2006-05-11 09:17 – 2006-05-11 09:17
- 1 AHZ¹⁷⁸ 2006-05-26 13:06 – 2006-05-26 13:06
- 1 139.14.30.170¹⁷⁹ (anon) 2007-01-26 13:14 – 2007-01-26 13:14
- 1 128.176.223.172¹⁸⁰ (anon) 2007-03-22 07:38 – 2007-03-22 07:38
- 1 88.64.123.194¹⁸¹ (anon) 2007-11-04 19:17 – 2007-11-04 19:17

Ammoniumcarbonatgruppe

- 4 Wächter¹⁸² 2006-01-22 13:47 – 2006-03-12 10:55
- 2 Matthias M.¹⁸³ 2008-03-04 08:38 – 2008-03-08 16:08
- 1 80.143.77.155¹⁸⁴ (anon) 2006-02-01 16:48 – 2006-02-01 16:48
- 1 84.187.224.171¹⁸⁵ (anon) 2006-04-21 16:39 – 2006-04-21 16:39
- 1 84.58.169.132¹⁸⁶ (anon) 2006-05-07 20:16 – 2006-05-07 20:16
- 1 129.13.72.33¹⁸⁷ (anon) 2006-09-25 20:12 – 2006-09-25 20:12
- 1 139.14.30.170¹⁸⁸ (anon) 2007-01-26 13:15 – 2007-01-26 13:15
- 1 193.18.239.4¹⁸⁹ (anon) 2007-05-28 09:25 – 2007-05-28 09:25

Lösliche Gruppe

- 5 Wächter¹⁹⁰ 2006-01-22 14:19 – 2006-03-12 10:49
- 2 Matthias M.¹⁹¹ 2008-03-04 08:43 – 2008-03-08 16:21
- 1 139.14.30.170¹⁹² (anon) 2007-01-26 13:11 – 2007-01-26 13:11
- 1 89.245.14.251¹⁹³ (anon) 2007-09-24 17:39 – 2007-09-24 17:39
- 1 Milky0208¹⁹⁴ 2008-02-14 16:08 – 2008-02-14 16:08

175 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A84.190.247.89>
 176 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3ABenjaminw>
 177 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A84.187.21.167>
 178 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3AAHZ>
 179 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A139.14.30.170>
 180 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A128.176.223.172>
 181 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A88.64.123.194>
 182 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3AW%C3%A4chter>
 183 http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3AMatthias_M.
 184 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A80.143.77.155>
 185 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A84.187.224.171>
 186 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A84.58.169.132>
 187 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A129.13.72.33>
 188 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A139.14.30.170>
 189 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A193.18.239.4>
 190 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3AW%C3%A4chter>
 191 http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3AMatthias_M.
 192 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A139.14.30.170>
 193 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3A89.245.14.251>
 194 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3AMilky0208>

Säure-Base-Titration

- 6 Rolfs¹⁹⁵ 2004-04-10 17:03 – 2004-11-25 18:21
- 5 Roland.chem¹⁹⁶ 2007-01-21 13:36 – 2009-02-08 13:18
- 2 Flokru¹⁹⁷ 2004-05-10 22:30 – 2004-05-10 22:35
- 1 Solid State¹⁹⁸ 2007-01-17 21:36 – 2007-06-24 18:11
- 3 WikiAutor¹⁹⁹ 2006-01-14 11:10 – 2006-01-21 19:29
- 3 84.135.202.125²⁰⁰ (anon) 2006-03-17 07:41 – 2006-03-17 07:43
- 3 82.212.52.181²⁰¹ (anon) 2006-12-12 16:50 – 2006-12-12 16:51
- 2 82.212.60.141²⁰² (anon) 2005-02-05 22:35 – 2005-02-05 22:47
- 2 172.182.152.116²⁰³ (anon) 2006-02-01 17:44 – 2006-02-01 17:45
- 2 87.79.138.148²⁰⁴ (anon) 2007-07-29 19:15 – 2007-07-29 19:16
- 2 84.168.90.2²⁰⁵ (anon) 2006-03-15 18:31 – 2006-03-15 18:42
- 1 BirgitLachner²⁰⁶ 2004-04-09 20:09 – 2004-04-09 20:12
- 2 83.99.65.186²⁰⁷ (anon) 2007-06-24 14:45 – 2007-06-24 14:46
- 2 84.156.64.212²⁰⁸ (anon) 2005-06-06 15:02 – 2005-06-06 15:02
- 2 80.139.107.167²⁰⁹ (anon) 2007-05-02 14:38 – 2007-05-02 14:39
- 1 87.122.55.30²¹⁰ (anon) 2005-11-28 22:27 – 2005-11-28 22:27
- 1 217.93.254.204²¹¹ (anon) 2008-09-03 17:26 – 2008-09-03 17:26
- 1 84.173.162.156²¹² (anon) 2006-05-31 14:10 – 2006-05-31 14:10
- 1 84.132.108.19²¹³ (anon) 2007-05-10 06:17 – 2007-05-10 06:17
- 1 213.3.249.224²¹⁴ (anon) 2007-01-22 21:10 – 2007-01-22 21:10
- 1 217.85.230.216²¹⁵ (anon) 2006-06-21 14:04 – 2006-06-21 14:04
- 1 217.228.156.108²¹⁶ (anon) 2007-02-04 15:44 – 2007-02-04 15:44
- 1 93.129.219.64²¹⁷ (anon) 2009-01-20 15:28 – 2009-01-20 15:28
- 1 84.58.108.5²¹⁸ (anon) 2006-07-26 17:53 – 2006-07-26 17:53

-
- 195 <http://de.wikibooks.org/wiki/%3Aw%3ABenutzer%3ARolfs>
 - 196 <http://de.wikibooks.org/wiki/%3Aw%3ABenutzer%3ARoland.chem>
 - 197 <http://de.wikibooks.org/wiki/%3Aw%3ABenutzer%3AFlokru>
 - 198 http://de.wikibooks.org/wiki/%3Aw%3ABenutzer%3ASolid_State
 - 199 <http://de.wikibooks.org/wiki/%3Aw%3ABenutzer%3AWikiAutor>
 - 200 <http://de.wikibooks.org/wiki/%3Aw%3ABenutzer%3A84.135.202.125>
 - 201 <http://de.wikibooks.org/wiki/%3Aw%3ABenutzer%3A82.212.52.181>
 - 202 <http://de.wikibooks.org/wiki/%3Aw%3ABenutzer%3A82.212.60.141>
 - 203 <http://de.wikibooks.org/wiki/%3Aw%3ABenutzer%3A172.182.152.116>
 - 204 <http://de.wikibooks.org/wiki/%3Aw%3ABenutzer%3A87.79.138.148>
 - 205 <http://de.wikibooks.org/wiki/%3Aw%3ABenutzer%3A84.168.90.2>
 - 206 <http://de.wikibooks.org/wiki/%3Aw%3ABenutzer%3ABirgitLachner>
 - 207 <http://de.wikibooks.org/wiki/%3Aw%3ABenutzer%3A83.99.65.186>
 - 208 <http://de.wikibooks.org/wiki/%3Aw%3ABenutzer%3A84.156.64.212>
 - 209 <http://de.wikibooks.org/wiki/%3Aw%3ABenutzer%3A80.139.107.167>
 - 210 <http://de.wikibooks.org/wiki/%3Aw%3ABenutzer%3A87.122.55.30>
 - 211 <http://de.wikibooks.org/wiki/%3Aw%3ABenutzer%3A217.93.254.204>
 - 212 <http://de.wikibooks.org/wiki/%3Aw%3ABenutzer%3A84.173.162.156>
 - 213 <http://de.wikibooks.org/wiki/%3Aw%3ABenutzer%3A84.132.108.19>
 - 214 <http://de.wikibooks.org/wiki/%3Aw%3ABenutzer%3A213.3.249.224>
 - 215 <http://de.wikibooks.org/wiki/%3Aw%3ABenutzer%3A217.85.230.216>
 - 216 <http://de.wikibooks.org/wiki/%3Aw%3ABenutzer%3A217.228.156.108>
 - 217 <http://de.wikibooks.org/wiki/%3Aw%3ABenutzer%3A93.129.219.64>
 - 218 <http://de.wikibooks.org/wiki/%3Aw%3ABenutzer%3A84.58.108.5>

- 1 145.254.239.130²¹⁹ (anon) 2005-02-13 14:18 – 2005-02-13 14:18
- 1 134.147.110.105²²⁰ (anon) 2007-02-20 15:27 – 2007-02-20 15:27
- 1 212.152.169.204²²¹ (anon) 2009-02-10 14:38 – 2009-02-10 14:38
- 1 84.169.127.146²²² (anon) 2006-09-17 11:48 – 2006-09-17 11:48
- 1 91.89.9.41²²³ (anon) 2009-03-03 13:01 – 2009-03-03 13:01
- 1 84.135.231.107²²⁴ (anon) 2005-06-13 06:59 – 2005-06-13 06:59
- 1 69.152.221.194²²⁵ (anon) 2006-12-06 13:10 – 2006-12-06 13:10
- 1 Terabyte²²⁶ 2005-06-13 19:07 – 2005-06-13 19:07
- 1 89.54.72.56²²⁷ (anon) 2006-03-20 13:58 – 2006-03-20 13:58
- 1 217.88.44.157²²⁸ (anon) 2007-04-13 10:10 – 2007-04-13 10:10
- 1 143.107.55.161²²⁹ (anon) 2006-05-13 00:16 – 2006-05-13 00:16
- 1 85.176.3.196²³⁰ (anon) 2007-04-17 22:02 – 2007-04-17 22:02
- 1 217.82.176.166²³¹ (anon) 2004-06-02 15:09 – 2004-06-02 15:09
- 1 81.172.157.23²³² (anon) 2007-01-08 18:27 – 2007-01-08 18:27
- 1 80.134.234.98²³³ (anon) 2006-05-30 13:04 – 2006-05-30 13:04
- 1 Louis Bafrance²³⁴ 2007-05-02 14:53 – 2007-05-02 14:53
- 1 Fedi²³⁵ 2004-07-13 18:31 – 2004-07-13 18:31
- 1 217.186.183.28²³⁶ (anon) 2005-12-12 20:54 – 2005-12-12 20:54
- 1 Hoffmeier²³⁷ 2006-06-01 03:49 – 2006-06-01 03:49
- 1 217.251.104.113²³⁸ (anon) 2004-12-08 18:44 – 2004-12-08 18:44
- 1 Talos²³⁹ 2006-01-19 21:15 – 2006-01-19 21:15
- 1 217.88.222.227²⁴⁰ (anon) 2006-06-28 13:54 – 2006-06-28 13:54
- 1 Sumpfschnecke²⁴¹ 2009-02-06 15:54 – 2009-02-06 15:54
- 1 131.246.90.63²⁴² (anon) 2007-02-26 13:17 – 2007-02-26 13:17
- 1 89.13.186.88²⁴³ (anon) 2006-11-15 17:58 – 2006-11-15 17:58

219 <http://de.wikibooks.org/wiki/%3Aw%3ABenutzer%3A145.254.239.130>

220 <http://de.wikibooks.org/wiki/%3Aw%3ABenutzer%3A134.147.110.105>

221 <http://de.wikibooks.org/wiki/%3Aw%3ABenutzer%3A212.152.169.204>

222 <http://de.wikibooks.org/wiki/%3Aw%3ABenutzer%3A84.169.127.146>

223 <http://de.wikibooks.org/wiki/%3Aw%3ABenutzer%3A91.89.9.41>

224 <http://de.wikibooks.org/wiki/%3Aw%3ABenutzer%3A84.135.231.107>

225 <http://de.wikibooks.org/wiki/%3Aw%3ABenutzer%3A69.152.221.194>

226 <http://de.wikibooks.org/wiki/%3Aw%3ABenutzer%3ATerabyte>

227 <http://de.wikibooks.org/wiki/%3Aw%3ABenutzer%3A89.54.72.56>

228 <http://de.wikibooks.org/wiki/%3Aw%3ABenutzer%3A217.88.44.157>

229 <http://de.wikibooks.org/wiki/%3Aw%3ABenutzer%3A143.107.55.161>

230 <http://de.wikibooks.org/wiki/%3Aw%3ABenutzer%3A85.176.3.196>

231 <http://de.wikibooks.org/wiki/%3Aw%3ABenutzer%3A217.82.176.166>

232 <http://de.wikibooks.org/wiki/%3Aw%3ABenutzer%3A81.172.157.23>

233 <http://de.wikibooks.org/wiki/%3Aw%3ABenutzer%3A80.134.234.98>

234 http://de.wikibooks.org/wiki/%3Aw%3ABenutzer%3ALouis_Bafrance

235 <http://de.wikibooks.org/wiki/%3Aw%3ABenutzer%3AFedi>

236 <http://de.wikibooks.org/wiki/%3Aw%3ABenutzer%3A217.186.183.28>

237 <http://de.wikibooks.org/wiki/%3Aw%3ABenutzer%3AHoffmeier>

238 <http://de.wikibooks.org/wiki/%3Aw%3ABenutzer%3A217.251.104.113>

239 <http://de.wikibooks.org/wiki/%3Aw%3ABenutzer%3ATalos>

240 <http://de.wikibooks.org/wiki/%3Aw%3ABenutzer%3A217.88.222.227>

241 <http://de.wikibooks.org/wiki/%3Aw%3ABenutzer%3ASumpfschnecke>

242 <http://de.wikibooks.org/wiki/%3Aw%3ABenutzer%3A131.246.90.63>

243 <http://de.wikibooks.org/wiki/%3Aw%3ABenutzer%3A89.13.186.88>

- 1 Dr.cueppers²⁴⁴ 2007-11-02 15:10 – 2007-11-02 15:10
- 1 87.139.52.245²⁴⁵ (anon) 2007-03-20 09:27 – 2007-03-20 09:27
- 1 88.70.112.55²⁴⁶ (anon) 2006-11-19 22:04 – 2006-11-19 22:04
- 1 85.180.26.200²⁴⁷ (anon) 2008-04-25 07:16 – 2008-04-25 07:16
- 1 134.99.18.167²⁴⁸ (anon) 2005-06-13 19:05 – 2005-06-13 19:05
- 1 62.47.144.132²⁴⁹ (anon) 2006-03-18 18:24 – 2006-03-18 18:24
- 1 132.199.38.123²⁵⁰ (anon) 2006-04-20 13:34 – 2006-04-20 13:34
- 1 80.145.33.113²⁵¹ (anon) 2004-05-27 13:30 – 2004-05-27 13:30
- 1 80.108.228.220²⁵² (anon) 2007-01-08 17:29 – 2007-01-08 17:29
- 1 84.155.222.140²⁵³ (anon) 2005-10-26 20:43 – 2005-10-26 20:43

4.2 Bilder

- Datei:Boratflamme.jpg²⁵⁴ - GNU FDL - w:Benutzer:Ertua²⁵⁵
- Datei:Leuchtprobe1.jpg²⁵⁶, Bild:Leuchtprobe2.jpg²⁵⁷ - GNU FDL - User:The viewer²⁵⁸ (David Mülheims)
- Datei:Sulfidniederschläge.jpg²⁵⁹ - GNU FDL - w:Benutzer:Wächter²⁶⁰
- Datei:Reading the meniscus.png²⁶¹ - GNU FDL - User:Jleedev²⁶²

244 <http://de.wikibooks.org/wiki/%3Aw%3ABenutzer%3ADr.cueppers>

245 <http://de.wikibooks.org/wiki/%3Aw%3ABenutzer%3A87.139.52.245>

246 <http://de.wikibooks.org/wiki/%3Aw%3ABenutzer%3A88.70.112.55>

247 <http://de.wikibooks.org/wiki/%3Aw%3ABenutzer%3A85.180.26.200>

248 <http://de.wikibooks.org/wiki/%3Aw%3ABenutzer%3A134.99.18.167>

249 <http://de.wikibooks.org/wiki/%3Aw%3ABenutzer%3A62.47.144.132>

250 <http://de.wikibooks.org/wiki/%3Aw%3ABenutzer%3A132.199.38.123>

251 <http://de.wikibooks.org/wiki/%3Aw%3ABenutzer%3A80.145.33.113>

252 <http://de.wikibooks.org/wiki/%3Aw%3ABenutzer%3A80.108.228.220>

253 <http://de.wikibooks.org/wiki/%3Aw%3ABenutzer%3A84.155.222.140>

254 <http://de.wikibooks.org/wiki/%3ADatei%3ABoratflamme.jpg>

255 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3AErtua>

256 <http://de.wikibooks.org/wiki/%3ADatei%3ALeuchtprobe1.jpg>

257 <http://de.wikibooks.org/wiki/%3ABild%3ALeuchtprobe2.jpg>

258 <http://commons.wikimedia.org/wiki/User:Theviewer>

259 <http://de.wikibooks.org/wiki/%3ADatei%3ASulfidniederschl%C3%A4ge.jpg>

260 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer%3AW%C3%A4chter>

261 <http://de.wikibooks.org/wiki/%3ADatei%3AReading%20the%20meniscus.png>

262 <http://commons.wikimedia.org/wiki/User:Jleedev>

5 Autoren

Edits	User
1	4tilden ¹
6	Brackenheim ²
3	CommonsDelinker ³
7	DerJoshi ⁴
41	Dirk Huenniger ⁵
8	FK1954 ⁶
2	Geitost ⁷
1	Gerbil ⁸
15	Heuler06 ⁹
2	Hoffmeier ¹⁰
1	JCS ¹¹
1	JD ¹²
8	Juetho ¹³
2	Klartext ¹⁴
23	Klaus Eifert ¹⁵
1	Leyo ¹⁶
1	Linksfuss ¹⁷
3	Marcus Cyron ¹⁸
379	Matthias M. ¹⁹
2	Mirabellensaft ²⁰
1	My name ²¹

-
- 1 <http://de.wikibooks.org/wiki/Benutzer:4tilden>
 - 2 <http://de.wikibooks.org/wiki/Benutzer:Brackenheim>
 - 3 <http://de.wikibooks.org/wiki/Benutzer:CommonsDelinker>
 - 4 <http://de.wikibooks.org/wiki/Benutzer:DerJoshi>
 - 5 http://de.wikibooks.org/wiki/Benutzer:Dirk_Huenniger
 - 6 <http://de.wikibooks.org/wiki/Benutzer:FK1954>
 - 7 <http://de.wikibooks.org/wiki/Benutzer:Geitost>
 - 8 <http://de.wikibooks.org/wiki/Benutzer:Gerbil>
 - 9 <http://de.wikibooks.org/wiki/Benutzer:Heuler06>
 - 10 <http://de.wikibooks.org/wiki/Benutzer:Hoffmeier>
 - 11 <http://de.wikibooks.org/wiki/Benutzer:JCS>
 - 12 <http://de.wikibooks.org/wiki/Benutzer:JD>
 - 13 <http://de.wikibooks.org/wiki/Benutzer:Juetho>
 - 14 <http://de.wikibooks.org/wiki/Benutzer:Klartext>
 - 15 http://de.wikibooks.org/wiki/Benutzer:Klaus_Eifert
 - 16 <http://de.wikibooks.org/wiki/Benutzer:Leyo>
 - 17 <http://de.wikibooks.org/wiki/Benutzer:Linksfuss>
 - 18 http://de.wikibooks.org/wiki/Benutzer:Marcus_Cyron
 - 19 http://de.wikibooks.org/wiki/Benutzer:Matthias_M.
 - 20 <http://de.wikibooks.org/wiki/Benutzer:Mirabellensaft>
 - 21 http://de.wikibooks.org/wiki/Benutzer:My_name

- 1 Nowic²²
- 1 Orci²³
- 1 PIGSgrame²⁴
- 2 Sundance Raphael²⁵
- 1 ThePacker²⁶
- 1 Thot²⁷
- 1 Trixium²⁸
- 1 Znelor²⁹

22 <http://de.wikibooks.org/wiki/Benutzer:Nowic>
23 <http://de.wikibooks.org/wiki/Benutzer:Orci>
24 <http://de.wikibooks.org/wiki/Benutzer:PIGSgrame>
25 http://de.wikibooks.org/wiki/Benutzer:Sundance_Raphael
26 <http://de.wikibooks.org/wiki/Benutzer:ThePacker>
27 <http://de.wikibooks.org/wiki/Benutzer:Thot>
28 <http://de.wikibooks.org/wiki/Benutzer:Trixium>
29 <http://de.wikibooks.org/wiki/Benutzer:Znelor>

Abbildungsverzeichnis

- GFDL: Gnu Free Documentation License. <http://www.gnu.org/licenses/fdl.html>
- cc-by-sa-3.0: Creative Commons Attribution ShareAlike 3.0 License. <http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>
- cc-by-sa-2.5: Creative Commons Attribution ShareAlike 2.5 License. <http://creativecommons.org/licenses/by-sa/2.5/>
- cc-by-sa-2.0: Creative Commons Attribution ShareAlike 2.0 License. <http://creativecommons.org/licenses/by-sa/2.0/>
- cc-by-sa-1.0: Creative Commons Attribution ShareAlike 1.0 License. <http://creativecommons.org/licenses/by-sa/1.0/>
- cc-by-2.0: Creative Commons Attribution 2.0 License. <http://creativecommons.org/licenses/by/2.0/>
- cc-by-2.0: Creative Commons Attribution 2.0 License. <http://creativecommons.org/licenses/by/2.0/deed.en>
- cc-by-2.5: Creative Commons Attribution 2.5 License. <http://creativecommons.org/licenses/by/2.5/deed.en>
- cc-by-3.0: Creative Commons Attribution 3.0 License. <http://creativecommons.org/licenses/by/3.0/deed.en>
- GPL: GNU General Public License. <http://www.gnu.org/licenses/gpl-2.0.txt>
- LGPL: GNU Lesser General Public License. <http://www.gnu.org/licenses/lgpl.html>
- PD: This image is in the public domain.
- ATTR: The copyright holder of this file allows anyone to use it for any purpose, provided that the copyright holder is properly attributed. Redistribution, derivative work, commercial use, and all other use is permitted.
- EURO: This is the common (reverse) face of a euro coin. The copyright on the design of the common face of the euro coins belongs to the European Commission. Authorised is reproduction in a format without relief (drawings, paintings, films) provided they are not detrimental to the image of the euro.
- LFK: Lizenz Freie Kunst. <http://artlibre.org/licence/lal/de>
- CFR: Copyright free use.

- EPL: Eclipse Public License. <http://www.eclipse.org/org/documents/epl-v10.php>

Copies of the GPL, the LGPL as well as a GFDL are included in chapter Licenses³⁰. Please note that images in the public domain do not require attribution. You may click on the image numbers in the following table to open the webpage of the images in your webbrowser.

³⁰ Kapitel 6 auf Seite 191

1	Torsten Henning ³¹	PD
2	Torsten Henning ³²	PD
3	Torsten Henning ³³	PD
4	Torsten Henning ³⁴	PD
5	BLueFiSH.as, Bilderbot, Cdang, Cwbm (commons), Emi- jrpbot, Matthias M., Mow-Cow, Phrood, W!B:	
6	BLueFiSH.as, Bilderbot, Category-bot, Crazy-Chemist, Emiyrpbot, Hazard-Bot, MarianSigler, Matthias M., Phrood, Thuresson, W!B:	
7	Phrood ³⁵	PD
8	Cwbm (commons), Emiyrpbot, F l a n k e r, Hazard-Bot, Rifleman 82, W!B:	
9	BLueFiSH.as, Bilderbot, Boweruk, Cäsium137, Emiyrpbot, FrescoBot, Ies, KES47, MarianSigler, Matthias M., Maxima m, Phrood, Túrelío, W!B:	
10	Cwbm (commons), Emiyrpbot, F l a n k e r, Hazard-Bot, W!B:	
11	BLueFiSH.as, Emiyrpbot, Hazard-Bot, Leyo, MarianSigler, Matthias M., Phrood, Sertion, W!B:	
12	Emiyrpbot, F l a n k e r, Hazard-Bot, Leyo, W!B:	
13	Augiasstallputzer, BLueFiSH.as, Bangin, Bilderbot, Category-bot, Cosmo1976, Cäsium137, Emiyrpbot, Hazard- Bot, MarianSigler, Matthias M., Pavel92, Phrood, W!B:	
14	See historic	PD
15	Admrboltz, JarektBot, Polimerek, Saperaud	
16	Arthur Jan Fijałkowski	CC-BY-SA-3.0
17	Benedikt.Seidl ³⁶	CC-BY-SA-3.0
18	Tfaub ³⁷	PD
19	JarektBot, Red devil 666, Saperaud, YaCBot	
20	JarektBot, Red devil 666, Saperaud, Valentinian, YaCBot	
21	JarektBot, Red devil 666, Saperaud, YaCBot	
22	JarektBot, Red devil 666, Saperaud, YaCBot	
23	JarektBot, Jusjih, Red devil 666, Saperaud, YaCBot	
24	JarektBot, Red devil 666, Saperaud, YaCBot	
25	(original upload by Herge ³⁸)	PD
26	Søren Wedel Nielsen ³⁹	CC-BY-SA-3.0
27	JarektBot, Red devil 666, Saperaud, YaCBot	
28	Søren Wedel Nielsen ⁴⁰	CC-BY-SA-3.0
29	Søren Wedel Nielsen ⁴¹	CC-BY-SA-3.0
30	JarektBot, Red devil 666, Saperaud, YaCBot	

31 <http://commons.wikimedia.org/wiki/User:DrTorstenHenning>

32 <http://commons.wikimedia.org/wiki/User:DrTorstenHenning>

33 <http://commons.wikimedia.org/wiki/User:DrTorstenHenning>

34 <http://commons.wikimedia.org/wiki/User:DrTorstenHenning>

35 <http://commons.wikimedia.org/wiki/User:Phrood>

36 <http://commons.wikimedia.org/wiki/User:Benedikt.Seidl>

37 <http://commons.wikimedia.org/w/index.php?title=User:Tfaub&action=edit&redlink=1>

38 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer:Herge>

39 <http://commons.wikimedia.org/w/index.php?title=User:Swn&action=edit&redlink=1>

40 <http://commons.wikimedia.org/w/index.php?title=User:Swn&action=edit&redlink=1>

41 <http://commons.wikimedia.org/w/index.php?title=User:Swn&action=edit&redlink=1>

31	NASA	PD
32	<ul style="list-style-type: none"> • Electron_shell_011_Sodium.svg⁴²: Pumbaa⁴³ (original work by Greg Robson⁴⁴) • derivative work: Matt⁴⁵ (talk⁴⁶) 	CC-BY-SA-2.0
33	<ul style="list-style-type: none"> • Teclubrenner.svg⁴⁷: Benedikt.Seidl⁴⁸ • derivative work: Matt⁴⁹ (talk⁵⁰) 	CC-BY-SA-3.0
34	Original uploader was Wächter ⁵¹ at de.wikipedia ⁵²	CC-BY-SA-3.0
35	DaDADDy ⁵³	CC-BY-SA-3.0
36	Original uploader was Talos ⁵⁴ at de.wikipedia ⁵⁵ (Original text : <i>Talos⁵⁶ 13:40, 7. Okt 2006 (CEST)</i>)	CC-BY-SA-3.0
37	Tubifex ⁵⁷	CC-BY-SA-3.0
38	Ertua ⁵⁸	CC-BY-SA-3.0
39	Roland Mattern	PD
40	siegert	PD
41	Tubifex ⁵⁹	CC-BY-SA-3.0
42	FK1954 ⁶⁰	PD
43	User:Siegert ⁶¹	PD
44	Siegert	PD

- 42 http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Electron_shell_011_Sodium.svg
- 43 <http://commons.wikimedia.org/wiki/User:Pumbaa80>
- 44 <http://commons.wikimedia.org/wiki/User:GregRobson>
- 45 http://commons.wikimedia.org/wiki/User:Matthias_M.
- 46 http://commons.wikimedia.org/wiki/User_talk:Matthias_M.
- 47 <http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Teclubrenner.svg>
- 48 <http://commons.wikimedia.org/wiki/User:Benedikt.Seidl>
- 49 http://commons.wikimedia.org/wiki/User:Matthias_M.
- 50 http://commons.wikimedia.org/wiki/User_talk:Matthias_M.
- 51 <http://de.wikipedia.org/wiki/User:W%C3%A4chter>
- 52 <http://de.wikipedia.org>
- 53 <http://commons.wikimedia.org/w/index.php?title=User:DaDADDy&action=edit&redlink=1>
- 54 <http://de.wikipedia.org/wiki/User:Talos>
- 55 <http://de.wikipedia.org>
- 56 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer:Talos>
- 57 <http://commons.wikimedia.org/wiki/User:Tubifex>
- 58 <http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer:Ertua>
- 59 <http://commons.wikimedia.org/wiki/User:Tubifex>
- 60 <http://commons.wikimedia.org/wiki/User:FK1954>
- 61 <http://commons.wikimedia.org/w/index.php?title=User:Siegert&action=edit&redlink=1>

45	<p>Deutsch:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Kamera: Robin Müller⁶² • Schnitt: Dominik Adelhardt, Robin Müller⁶³ • Idee und Konzeption: Daniel Füssl, Dominik Adelhardt, Franziska Thies, Heiko Schmid, Nadine Baumann, Robin Müller⁶⁴ <p>English:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Camera: Robin Müller⁶⁵ • Cut: Dominik Adelhardt, Robin Müller⁶⁶ • Idea and concept: Daniel Füssl, Dominik Adelhardt, Franziska Thies, Heiko Schmid, Nadine Baumann, Robin Müller⁶⁷ 	CC-BY-SA-3.0
46	User:Siegert ⁶⁸	PD
47	Siegert	PD
48	Siegert	PD
49	siegert	PD
50	<p>Deutsch:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Kamera: Robin Müller⁶⁹ • Schnitt: Dominik Adelhardt, Robin Müller⁷⁰ • Idee und Konzeption: Daniel Füssl, Dominik Adelhardt, Franziska Thies, Heiko Schmid, Nadine Baumann, Robin Müller⁷¹ <p>English:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Camera: Robin Müller⁷² • Cut: Dominik Adelhardt, Robin Müller⁷³ • Idea and concept: Daniel Füssl, Dominik Adelhardt, Franziska Thies, Heiko Schmid, Nadine Baumann, Robin Müller⁷⁴ 	CC-BY-SA-3.0

62 <http://commons.wikimedia.org/wiki/User:Brackenheim>

63 <http://commons.wikimedia.org/wiki/User:Brackenheim>

64 <http://commons.wikimedia.org/wiki/User:Brackenheim>

65 <http://commons.wikimedia.org/wiki/User:Brackenheim>

66 <http://commons.wikimedia.org/wiki/User:Brackenheim>

67 <http://commons.wikimedia.org/wiki/User:Brackenheim>

68 <http://commons.wikimedia.org/w/index.php?title=User:Siegert&action=edit&redlink=1>

69 <http://commons.wikimedia.org/wiki/User:Brackenheim>

70 <http://commons.wikimedia.org/wiki/User:Brackenheim>

71 <http://commons.wikimedia.org/wiki/User:Brackenheim>

72 <http://commons.wikimedia.org/wiki/User:Brackenheim>

73 <http://commons.wikimedia.org/wiki/User:Brackenheim>

74 <http://commons.wikimedia.org/wiki/User:Brackenheim>

51	<p>Deutsch:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Kamera: Robin Müller⁷⁵ • Schnitt: Dominik Adelhardt, Robin Müller⁷⁶ • Idee und Konzeption: Daniel Füssl, Dominik Adelhardt, Franziska Thies, Heiko Schmid, Nadine Baumann, Robin Müller⁷⁷ <p>English:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Camera: Robin Müller⁷⁸ • Cut: Dominik Adelhardt, Robin Müller⁷⁹ • Idea and concept: Daniel Füssl, Dominik Adelhardt, Franziska Thies, Heiko Schmid, Nadine Baumann, Robin Müller⁸⁰ 	CC-BY-SA-3.0
52	<p>Deutsch:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Kamera: Robin Müller⁸¹ • Schnitt: Dominik Adelhardt, Robin Müller⁸² • Idee und Konzeption: Daniel Füssl, Dominik Adelhardt, Franziska Thies, Heiko Schmid, Nadine Baumann, Robin Müller⁸³ <p>English:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Camera: Robin Müller⁸⁴ • Cut: Dominik Adelhardt, Robin Müller⁸⁵ • Idea and concept: Daniel Füssl, Dominik Adelhardt, Franziska Thies, Heiko Schmid, Nadine Baumann, Robin Müller⁸⁶ 	CC-BY-SA-3.0
53	Dr.T ⁸⁷	CC-BY-SA-3.0
54	Siegert	PD
55	User:Siegert ⁸⁸	PD
56	Tubifex ⁸⁹	CC-BY-SA-3.0
57	Tubifex ⁹⁰	CC-BY-SA-3.0
58	Yikrazuul ⁹¹	PD
59	User:Siegert ⁹²	PD
60	Siegert	PD

75 <http://commons.wikimedia.org/wiki/User:Brackenheim>

76 <http://commons.wikimedia.org/wiki/User:Brackenheim>

77 <http://commons.wikimedia.org/wiki/User:Brackenheim>

78 <http://commons.wikimedia.org/wiki/User:Brackenheim>

79 <http://commons.wikimedia.org/wiki/User:Brackenheim>

80 <http://commons.wikimedia.org/wiki/User:Brackenheim>

81 <http://commons.wikimedia.org/wiki/User:Brackenheim>

82 <http://commons.wikimedia.org/wiki/User:Brackenheim>

83 <http://commons.wikimedia.org/wiki/User:Brackenheim>

84 <http://commons.wikimedia.org/wiki/User:Brackenheim>

85 <http://commons.wikimedia.org/wiki/User:Brackenheim>

86 <http://commons.wikimedia.org/wiki/User:Brackenheim>

87 <http://commons.wikimedia.org/wiki/User:Dr.T>

88 <http://commons.wikimedia.org/w/index.php?title=User:Siegert&action=edit&redlink=1>

89 <http://commons.wikimedia.org/wiki/User:Tubifex>

90 <http://commons.wikimedia.org/wiki/User:Tubifex>

91 <http://commons.wikimedia.org/wiki/User:Yikrazuul>

92 <http://commons.wikimedia.org/w/index.php?title=User:Siegert&action=edit&redlink=1>

61	User:Siegert ⁹³	PD
62	Original uploader was Richardcory ⁹⁴ at de.wikipedia ⁹⁵ (Original text : <i>Richardcory</i>)	PD
63	Yikrazuul ⁹⁶	PD
64	Siegert	PD
65	Arne Nordmann (norro ⁹⁷)	CC-BY-SA-3.0
66	User:Siegert ⁹⁸	PD
67	Siegert	PD
68	User:Siegert ⁹⁹	PD
69	Tubifex ¹⁰⁰	CC-BY-SA-3.0
70	User:Siegert ¹⁰¹	PD
71	The viewer ¹⁰² (David Mülheims)	CC-BY-SA-3.0
72	The viewer ¹⁰³ (David Mülheims)	CC-BY-SA-3.0
73	Tubifex ¹⁰⁴	CC-BY-SA-3.0
74	Matthias M. ¹⁰⁵	CC-BY-SA-3.0
75	Tubifex ¹⁰⁶	CC-BY-SA-3.0
76	Tubifex ¹⁰⁷	CC-BY-SA-3.0
77	Tubifex ¹⁰⁸	CC-BY-SA-3.0
78	Tubifex ¹⁰⁹	CC-BY-SA-3.0
79	Tubifex ¹¹⁰	CC-BY-SA-3.0
80	Tubifex ¹¹¹	CC-BY-SA-3.0
81	Tubifex ¹¹²	CC-BY-SA-3.0
82	Tubifex ¹¹³	CC-BY-SA-3.0

93 <http://commons.wikimedia.org/w/index.php?title=User:Siegert&action=edit&redlink=1>

94 <http://de.wikipedia.org/wiki/User:Richardcory>

95 <http://de.wikipedia.org>

96 <http://commons.wikimedia.org/wiki/User:Yikrazuul>

97 <http://commons.wikimedia.org/wiki/User:Norro>

98 <http://commons.wikimedia.org/w/index.php?title=User:Siegert&action=edit&redlink=1>

99 <http://commons.wikimedia.org/w/index.php?title=User:Siegert&action=edit&redlink=1>

100 <http://commons.wikimedia.org/wiki/User:Tubifex>

101 <http://commons.wikimedia.org/w/index.php?title=User:Siegert&action=edit&redlink=1>

102 http://commons.wikimedia.org/wiki/User:The_viewer

103 http://commons.wikimedia.org/wiki/User:The_viewer

104 <http://commons.wikimedia.org/wiki/User:Tubifex>

105 http://commons.wikimedia.org/wiki/User:Matthias_M.

106 <http://commons.wikimedia.org/wiki/User:Tubifex>

107 <http://commons.wikimedia.org/wiki/User:Tubifex>

108 <http://commons.wikimedia.org/wiki/User:Tubifex>

109 <http://commons.wikimedia.org/wiki/User:Tubifex>

110 <http://commons.wikimedia.org/wiki/User:Tubifex>

111 <http://commons.wikimedia.org/wiki/User:Tubifex>

112 <http://commons.wikimedia.org/wiki/User:Tubifex>

113 <http://commons.wikimedia.org/wiki/User:Tubifex>

83	<ul style="list-style-type: none"> • Titrage.svg¹¹⁴: User:Liquid 2003¹¹⁵ • derivative work: Matt¹¹⁶ (talk¹¹⁷) 	
84	Mysid ¹¹⁸ (original by Quantockgoblin ¹¹⁹)	PD
85	Jérôme ¹²⁰	CC-BY-SA-3.0
86	Original uploader was Bemoeial ¹²¹ at nl.wikipedia ¹²² Later version(s) were uploaded by Rob Hooft ¹²³ at nl.wikipedia ¹²⁴ .	CC-BY-SA-3.0
87	H Padleckas ¹²⁵	CC-BY-SA-2.5
88	<ul style="list-style-type: none"> • Reading_the_meniscus.png¹²⁶: User:Jleedev¹²⁷ • derivative work: Hazmat2¹²⁸ (talk¹²⁹) 	CC-BY-SA-3.0
89	Uwe Schwöbel, Andreas 06 ¹³⁰ - Sprich mit mir ¹³¹ . Original uploader was Andreas 06 ¹³² at de.wikipedia ¹³³	CC-BY-SA-3.0
90	Tobias R. – Metoc ¹³⁴	CC-BY-SA-2.5
91	Martin H., Matthias M., SchlurcheBot, Speck-Made, Stein-splitterBot	

114 <http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Titrage.svg>

115 http://commons.wikimedia.org/wiki/User:Liquid_2003

116 http://commons.wikimedia.org/wiki/User:Matthias_M.

117 http://commons.wikimedia.org/wiki/User_talk:Matthias_M.

118 <http://en.wikipedia.org/wiki/User:Mysid>

119 <http://commons.wikimedia.org/wiki/User:Quantockgoblin>

120 <http://commons.wikimedia.org/wiki/User:Jborme>

121 <http://nl.wikipedia.org/wiki/User:Bemoeial>

122 <http://nl.wikipedia.org>

123 http://nl.wikipedia.org/wiki/User:Rob_Hooft

124 <http://nl.wikipedia.org>

125 http://commons.wikimedia.org/wiki/User:H_Padleckas

126 http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Reading_the_meniscus.png

127 <http://commons.wikimedia.org/wiki/User:Jleedev>

128 <http://commons.wikimedia.org/wiki/User:Hazmat2>

129 http://commons.wikimedia.org/wiki/User_talk:Hazmat2

130 http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer:Andreas_06

131 http://de.wikipedia.org/wiki/Benutzer_Diskussion:Andreas_06

132 http://de.wikipedia.org/wiki/User:Andreas_06

133 <http://de.wikipedia.org>

134 <http://commons.wikimedia.org/wiki/User:Metoc>

6 Licenses

6.1 GNU GENERAL PUBLIC LICENSE

Version 3, 29 June 2007

Copyright © 2007 Free Software Foundation, Inc. <<http://fsf.org/>>

Everyone is permitted to copy and distribute verbatim copies of this license document, but changing it is not allowed. Preamble

The GNU General Public License is a free, copyleft license for software and other kinds of works.

The licenses for most software and other practical works are designed to take away your freedom to share and change the works. By contrast, the GNU General Public License is intended to guarantee your freedom to share and change all versions of a program—to make sure it remains free software for all its users. We, the Free Software Foundation, use the GNU General Public License for most of our software; we apply it to any other work released this way by its authors. You can apply it to your programs, too.

When we speak of free software, we are referring to freedom, not price. Our General Public Licenses are designed to make sure that you have the freedom to distribute copies of free software (and charge for them if you wish), that you receive source code or can get it if you want it, that you can change the software or use pieces of it in new free programs, and that you know you can do these things.

To protect your rights, we need to prevent others from denying you these rights or asking you to surrender the rights. Therefore, you have certain responsibilities if you distribute copies of the software, or if you modify it: responsibilities to respect the freedom of others.

For example, if you distribute copies of such a program, whether gratis or for a fee, you must pass on to the recipients the same freedoms that you received. You must make sure that they, too, receive or can get the source code. And you must show them these terms so they know their rights.

Developers that use the GNU GPL protect your rights with two steps: (1) assert copyright on the software, and (2) offer you this License giving you legal permission to copy, distribute and/or modify it.

For the developers' and authors' protection, the GPL clearly explains that there is no warranty for this free software. For both users' and authors' sake, the GPL requires that modified versions be marked as changed, so that their problems will not be attributed erroneously to authors of previous versions.

Some devices are designed to deny users access to install or run modified versions of the software inside them, although the manufacturer can do so. This is fundamentally incompatible with the aim of protecting users' freedom to change the software. The systematic pattern of such abuse occurs in the area of products for individuals to use, which is precisely where it is most unacceptable. Therefore, we have designed this version of the GPL to prohibit the practice for those products. If such problems arise substantially in other domains, we stand ready to extend this provision to those domains in future versions of the GPL, as needed to protect the freedom of users.

Finally, every program is threatened constantly by software patents. States should not allow patents to restrict development and use of software on general-purpose computers, but in those that do, we wish to avoid the special danger that patents applied to a free program could make it effectively proprietary. To prevent this, the GPL assures that patents cannot be used to render the program non-free.

The precise terms and conditions for copying, distribution and modification follow. TERMS AND CONDITIONS 0. Definitions.

"This License" refers to version 3 of the GNU General Public License.

"Copyright" also means copyright-like laws that apply to other kinds of works, such as semiconductor masks.

"The Program" refers to any copyrightable work licensed under this License. Each licensee is addressed as "you". "Licensees" and "recipients" may be individuals or organizations.

"To modify" a work means to copy from or adapt all or part of the work in a fashion requiring copyright permission, other than the making of an exact copy. The resulting work is called a "modified version" of the earlier work or a work "based on" the earlier work.

A "covered work" means either the unmodified Program or a work based on the Program.

To "propagate" a work means to do anything with it that, without permission, would make you directly or secondarily liable for infringement under applicable copyright law, except executing it on a computer or modifying a private copy. Propagation includes copying, distribution (with or without modification), making available to the public, and in some countries other activities as well.

To "convey" a work means any kind of propagation that enables other parties to make or receive copies. Mere interaction with a user through a computer network, with no transfer of a copy, is not conveying.

An interactive user interface displays "Appropriate Legal Notices" to the extent that it includes a convenient and prominently visible feature that (1) displays an appropriate copyright notice, and (2) tells the user that there is no warranty for the work (except to the extent that warranties are provided), that licensees may convey the work under this License, and how to view a copy of this License. If the interface presents a list of user commands or options, such as a menu, a prominent item in the list meets this criterion. 1. Source Code.

The "source code" for a work means the preferred form of the work for making modifications to it. "Object code" means any non-source form of a work.

A "Standard Interface" means an interface that either is an official standard defined by a recognized standards body, or, in the case of interfaces specified for a particular programming language, one that is widely used among developers working in that language.

The "System Libraries" of an executable work include anything, other than the work as a whole, that (a) is included in the normal form of packaging a Major Component, but which is not part of that Major Component, and (b) serves only to enable use of the work with that Major Component, or to implement a Standard Interface for which an implementation is available to the public in source code form. A "Major Component", in this context, means a major essential component (kernel, window system, and so on) of the specific operating system (if any) on which the executable work runs, or a compiler used to produce the work, or an object code interpreter used to run it.

The "Corresponding Source" for a work in object code form means all the source code needed to generate, install, and (for an executable work) run the object code and to modify the work, including scripts to control those activities. However, it does not include the work's System Libraries, or general-purpose tools or generally available free programs which are used unmodified in performing those activities but which are not part of the work. For example, Corresponding Source includes interface definition files associated with source files for the work, and the source code for shared libraries and dynamically linked subprograms that the work is specifically designed to require, such as by intimate data communication or control flow between those subprograms and other parts of the work.

The Corresponding Source need not include anything that users can regenerate automatically from other parts of the Corresponding Source.

The Corresponding Source for a work in source code form is that same work. 2. Basic Permissions.

All rights granted under this License are granted for the term of copyright on the Program, and are irrevocable provided the stated conditions are met. This License explicitly affirms your unlimited permission to run the unmodified Program. The output from running a covered work is covered by this License only if the output, given its content, constitutes a covered work. This License acknowledges your rights of fair use or other equivalent, as provided by copyright law.

You may make, run and propagate covered works that you do not convey, without conditions so long as your license otherwise remains in force. You may convey covered works to others for the sole purpose of having them make modifications exclusively for you, or provide you with facilities for running those works, provided that you comply with the terms of this License in conveying all material for which you do not control copyright. Those thus making or running the covered works for you must do so exclusively on your behalf, under your direction and control, on terms that prohibit them from making any copies of your copyrighted material outside their relationship with you.

Conveying under any other circumstances is permitted solely under the conditions stated below. Sublicensing is not allowed; section 10 makes it unnecessary. 3. Protecting Users' Legal Rights From Anti-Circumvention Law.

No covered work shall be deemed part of an effective technological measure under any applicable law fulfilling obligations under article 11 of the WIPO copyright treaty adopted on 20 December 1996, or similar laws prohibiting or restricting circumvention of such measures.

When you convey a covered work, you waive any legal power to forbid circumvention of technological measures to the extent such circumvention is effected by exercising rights under this License with respect to the covered work, and you disclaim any intention to limit operation or modification of the work as a means of enforcing, against the work's users, or your third parties' legal rights to forbid circumvention of technological measures. 4. Conveying Verbatim Copies.

You may convey verbatim copies of the Program's source code as you receive it, in any medium, provided that you conspicuously and appropriately publish on each copy an appropriate copyright notice; keep intact all notices stating that this License and any non-permissive terms added in accord with section 7 apply to the code; keep intact all notices of the absence of any warranty; and give all recipients a copy of this License along with the Program.

You may charge any price or no price for each copy that you convey, and you may offer support or warranty protection for a fee. 5. Conveying Modified Source Versions.

You may convey a work based on the Program, or the modifications to produce it from the Program, in the form of source code under the terms of section 4, provided that you also meet all of these conditions:

* a) The work must carry prominent notices stating that you modified it, and giving a relevant date. * b) The work must carry prominent notices stating that it is released under this License and any conditions added under section 7. This requirement modifies the requirement in section 4 to "keep intact all notices". * c) You must license the entire work, as a whole, under this License to anyone who comes into possession of a copy. This License will therefore apply, along with any applicable section 7 additional terms, to the whole of the work, and all its parts, regardless of how they are packaged. This License gives no permission to license the work in any other way, but it does not invalidate such permission if you have separately received it. * d) If the work has interactive user interfaces, each must display Appropriate Legal Notices; however, if the Program has interactive interfaces that do not display Appropriate Legal Notices, your work need not make them do so.

A compilation of a covered work with other separate and independent works, which are not by their nature extensions of the covered work, and which are not combined with it such as to form a larger program, in or on a volume of a storage or distribution medium, is called an "aggregate" if the compilation and its resulting copyright are not used to limit the access or legal rights of the compilation's users beyond what the individual works permit. Inclusion of a covered work in an aggregate does not convey this License to apply to the other parts of the aggregate. 6. Conveying Non-Source Forms.

You may convey a covered work in object code form under the terms of sections 4 and 5, provided that you also convey the machine-readable Corresponding Source under the terms of this License, in one of these ways:

* a) Convey the object code in, or embodied in, a physical product (including a physical distribution medium), accompanied by the Corresponding Source fixed on a durable physical medium customarily used for software interchange. * b) Convey the object code in, or embodied in, a physical product (including a physical distribution medium), accompanied by a written offer, valid for at least three years and valid for as long as you offer spare parts or customer support for that product model, to give anyone who possesses the object code either (1) a copy of the Corresponding Source for all the software in the product that is covered by this License, on a durable physical medium customarily used for software interchange, for a price no more than your reasonable cost of physically performing this conveying of source, or (2) access to copy the Corresponding Source from a network server at no charge. * c) Convey individual copies of the object code with a copy of the written offer to provide the Corresponding Source. This alternative is allowed only occasionally and noncommercially, and only if you received the object code with such an offer, in accord with subsection 6b. * d) Convey the object code by offering access from a designated place (gratis or for a charge), and offer equivalent access to the Corresponding Source in the same way through the same place at no further charge. You need not require recipients to copy the Corresponding Source along with the object code. If the place to copy the

object code is a network server, the Corresponding Source may be on a different server (operated by you or a third party) that supports equivalent copying facilities, provided you maintain clear directions next to the object code saying where to find the Corresponding Source. Regardless of what server hosts the Corresponding Source, you remain obligated to ensure that it is available for as long as needed to satisfy these requirements. * e) Convey the object code using peer-to-peer transmission, provided you inform other peers where the object code and Corresponding Source of the work are being offered to the general public at no charge under subsection 6d.

A separable portion of the object code, whose source code is excluded from the Corresponding Source as a System Library, need not be included in conveying the object code work.

A "User Product" is either (1) a "consumer product", which means any tangible personal property which is normally used for personal, family, or household purposes, or (2) anything designed or sold for incorporation into a dwelling. In determining whether a product is a consumer product, doubtful cases shall be resolved in favor of coverage. For a particular product received by a particular user, "normally used" refers to a typical or common use of that class of product, regardless of the status of the particular user or of the way in which the particular user actually uses, or expects or is expected to use, the product. A product is a consumer product regardless of whether the product has substantial commercial, industrial or non-consumer uses, unless such uses represent the only significant mode of use of the product.

"Installation Information" for a User Product means any methods, procedures, authorization keys, or other information required to install and execute modified versions of a covered work that that User Product from a modified version of its Corresponding Source. The information must suffice to ensure that the continued functioning of the modified object code is in no case prevented or interfered with solely because modification has been made.

If you convey an object code work under this section in, or with, or specifically for use in, a User Product, and the conveying occurs as part of a transaction in which the right of possession and use of the User Product is transferred to the recipient in perpetuity or for a fixed term (regardless of how the transaction is characterized), the Corresponding Source conveyed under this section must be accompanied by the Installation Information. But this requirement does not apply if neither you nor any third party retains the ability to install modified object code on the User Product (for example, the work has been installed in ROM).

The requirement to provide Installation Information does not include a requirement to continue to provide support service, warranty, or updates for a work that has been modified or installed by the recipient, or for the User Product in which it has been modified or installed. Access to a network may be denied when the modification itself materially and adversely affects the operation of the network or violates the rules and protocols for communication across the network.

Corresponding Source conveyed, and Installation Information provided, in accord with this section must be in a format that is publicly documented (and with an implementation available to the public in source code form), and must require no special password or key for unpacking, reading or copying. 7. Additional Terms.

"Additional permissions" are terms that supplement the terms of this License by making exceptions from one or more of its conditions. Additional permissions that are applicable to the entire Program shall be treated as though they were included in this License, to the extent that they are valid under applicable law. If additional permissions apply only to part of the Program, that part may be used separately under those permissions, but the entire Program remains governed by this License without regard to the additional permissions.

When you convey a copy of a covered work, you may at your option remove any additional permissions from that copy, or from any part of it. (Additional permissions may be written to require their own removal in certain cases when you modify the work.) You may place additional permissions on material, added by you to a covered work, for which you have or can give appropriate copyright permission.

Notwithstanding any other provision of this License, for material you add to a covered work, you may (if authorized by the copyright holders of that material) supplement the terms of this License with terms:

* a) Disclaiming warranty or limiting liability differently from the terms of sections 15 and 16 of this License; or * b) Requiring preservation of specified reasonable legal notices or author attributions in that material or in the Appropriate Legal Notices displayed by works containing it; or * c) Prohibiting misrepresentation of the origin of that material, or requiring that modified versions of such material be marked in reasonable ways as different from the original version; or * d) Limiting the use for publicity purposes of names of licensors or authors of the material; or * e) Declining to grant rights under trademark law for use of some trade names, trademarks, or service marks; or * f) Requiring indemnification of licensors and authors of that material by anyone who conveys the material (or modified versions of it) with contractual assumptions of liability to the recipient, for any liability that those contractual assumptions directly impose on those licensors and authors.

All other non-permissive additional terms are considered "further restrictions" within the meaning of section 10. If the Program as you received it, or any part of it, contains a notice stating that it is governed by this License along with a term that is a further restriction, you may remove that term. If a license document contains a further restriction but permits relicensing or conveying under this License, you may add to a covered work material governed by the terms of that license document, provided that the further restriction does not survive such relicensing or conveying.

If you add terms to a covered work in accord with this section, you must place, in the relevant source files, a statement of the additional terms that apply to those files, or a notice indicating where to find the applicable terms.

Additional terms, permissive or non-permissive, may be stated in the form of a separately written license, or stated as exceptions; the above requirements apply either way. 8. Termination.

You may not propagate or modify a covered work except as expressly provided under this License. Any attempt otherwise to propagate or modify it is void, and will automatically terminate your rights under this License (including any patent licenses granted under the third paragraph of section 11).

However, if you cease all violation of this License, then your license from a particular copyright holder is reinstated (a) provisionally, unless and until the copyright holder explicitly and finally terminates

your license, and (b) permanently, if the copyright holder fails to notify you of the violation by some reasonable means prior to 60 days after the cessation.

Moreover, your license from a particular copyright holder is reinstated permanently if the copyright holder notifies you of the violation by some reasonable means, this is the first time you have received notice of violation of this License (for any work) from that copyright holder, and you cure the violation prior to 30 days after your receipt of the notice.

Termination of your rights under this section does not terminate the licenses of parties who have received copies or rights from you under this License. If your rights have been terminated and not permanently reinstated, you do not qualify to receive new licenses for the same material under section 10. 9. Acceptance Not Required for Having Copies.

You are not required to accept this License in order to receive or run a copy of the Program. Ancillary propagation of a covered work occurring solely as a consequence of using peer-to-peer transmission to receive a copy likewise does not require acceptance. However, nothing other than this License grants you permission to propagate or modify any covered work. These actions infringe copyright if you do not accept this License. Therefore, by modifying or propagating a covered work, you indicate your acceptance of this License to do so. 10. Automatic Licensing of Downstream Recipients.

Each time you convey a covered work, the recipient automatically receives a license from the original licensors, to run, modify and propagate that work, subject to this License. You are not responsible for enforcing compliance by third parties with this License.

An "entity transaction" is a transaction transferring control of an organization, or substantially all assets of one, or subdividing an organization, or merging organizations. If propagation of a covered work results from an entity transaction, each party to that transaction who receives a copy of the work also receives whatever licenses to the work the party's predecessor in interest had or could give under the previous paragraph, plus a right to possession of the Corresponding Source of the work from the predecessor in interest, if the predecessor has it or can get it with reasonable efforts.

You may not impose any further restrictions on the exercise of the rights granted or affirmed under this License. For example, you may not impose a license fee, royalty, or other charge for exercise of rights granted under this License, and you may not initiate litigation (including a cross-claim or counterclaim in a lawsuit) alleging that any patent claim is infringed by making, using, selling, offering for sale, or importing the Program or any portion of it. 11. Patents.

A "contributor" is a copyright holder who authorizes use under this License of the Program or a work on which the Program is based. The work thus licensed is called the contributor's "contributor version".

A contributor's "essential patent claims" are all patent claims owned or controlled by the contributor, whether already acquired or hereafter acquired, that would be infringed by some manner, permitted by this License, of making, using, or selling its contributor version, but do not include claims that would be infringed only as a consequence of further modification of the contributor version. For purposes of this definition, "control" includes the right to grant patent sublicenses in a manner consistent with the requirements of this License.

Each contributor grants you a non-exclusive, worldwide, royalty-free patent license under the contributor's essential patent claims, to make, use, sell, offer for sale, import and otherwise run, modify and propagate the contents of its contributor version.

In the following three paragraphs, a "patent license" is any express agreement or commitment, however denominated, not to enforce a patent (such as an express permission to practice a patent or covenant not to sue for patent infringement). To "grant" such a patent license to a party means to make such an agreement or commitment not to enforce a patent against the party.

If you convey a covered work, knowingly relying on a patent license, and the Corresponding Source of the work is not available for anyone to copy, free of charge and under the terms of this License, through a publicly available network server or other readily accessible means, then you must either (1) cause the Corresponding Source to be so available, or (2) arrange to deprive yourself of the benefit of the patent license for this particular work, or (3) arrange, in a manner consistent with the requirements of this License, to extend the patent license to downstream recipients. "Knowingly relying" means you have actual knowledge that, but for the patent license, your conveying the covered work in a country, or your recipient's use of the covered work in a country, would infringe one or more identifiable patents in that country that you have reason to believe are valid.

If, pursuant to or in connection with a single transaction or arrangement, you convey, or propagate by procuring conveyance of, a covered work, and grant a patent license to some of the parties receiving the covered work authorizing them to use, propagate, modify or convey a specific copy of the covered work, then the patent license you grant is automatically extended to all recipients of the covered work and works based on it.

A patent license is "discriminatory" if it does not include within the scope of its coverage, prohibits the exercise of, or is conditioned on the non-exercise of one or more of the rights that are specifically granted under this License. You may not convey a covered work if you are a party to an arrangement with a third party that is in the business of distributing software, under which you make payment to the third party based on the extent of your activity of conveying the work, and under which the third party grants, to any of the parties who would receive the covered work from you, a discriminatory patent license (a) in connection with copies of the covered work conveyed by you (or copies made from those copies), or (b) primarily for and in connection with specific products or compilations that contain the covered work, unless you enter into that arrangement, or that patent license was granted, prior to 28 March 2007.

Nothing in this License shall be construed as excluding or limiting any implied license or other defenses to infringement that may otherwise be available to you under applicable patent law. 12. No Surrender of Others' Freedom.

If conditions are imposed on you (whether by court order, agreement or otherwise) that contradict the conditions of this License, they do not excuse you from the conditions of this License. If you cannot convey a covered work so as to satisfy simultaneously your obligations under this License and any other pertinent obligations, then as a consequence you may not convey it at all. For example, if you agree to terms that obligate you to collect a royalty for further conveying from those to whom you convey the Program, the only way you could satisfy both those terms and this License would be to refrain entirely from

conveying the Program. 13. Use with the GNU Affero General Public License.

Notwithstanding any other provision of this License, you have permission to link or combine any covered work with a work licensed under version 3 of the GNU Affero General Public License into a single combined work, and to convey the resulting work. The terms of this License will continue to apply to the part which is the covered work, but the special requirements of the GNU Affero General Public License, section 13, concerning interaction through a network will apply to the combination as such. 14. Revised Versions of this License.

The Free Software Foundation may publish revised and/or new versions of the GNU General Public License from time to time. Such new versions will be similar in spirit to the present version, but may differ in detail to address new problems or concerns.

Each version is given a distinguishing version number. If the Program specifies that a certain numbered version of the GNU General Public License “or any later version” applies to it, you have the option of following the terms and conditions either of that numbered version or of any later version published by the Free Software Foundation. If the Program does not specify a version number of the GNU General Public License, you may choose any version ever published by the Free Software Foundation.

If the Program specifies that a proxy can decide which future versions of the GNU General Public License can be used, that proxy’s public statement of acceptance of a version permanently authorizes you to choose that version for the Program.

6.2 GNU Free Documentation License

Version 1.3, 3 November 2008

Copyright © 2000, 2001, 2002, 2007, 2008 Free Software Foundation, Inc. <<http://fsf.org/>>

Everyone is permitted to copy and distribute verbatim copies of this license document, but changing it is not allowed. 0. PREAMBLE

The purpose of this License is to make a manual, textbook, or other functional and useful document “free” in the sense of freedom: to assure everyone the effective freedom to copy and redistribute it, with or without modifying it, either commercially or noncommercially. Secondly, this License preserves for the author and publisher a way to get credit for their work, while not being considered responsible for modifications made by others.

This License is a kind of “copyleft”, which means that derivative works of the document must themselves be free in the same sense. It complements the GNU General Public License, which is a copyleft license designed for free software.

We have designed this License in order to use it for manuals for free software, because free software needs free documentation: a free program should come with manuals providing the same freedoms that the software does. But this License is not limited to software manuals; it can be used for any textual work, regardless of subject matter or whether it is published as a printed book. We recommend this License principally for works whose purpose is instruction or reference. 1. APPLICABILITY AND DEFINITIONS

This License applies to any manual or other work, in any medium, that contains a notice placed by the copyright holder saying it can be distributed under the terms of this License. Such a notice grants a world-wide, royalty-free license, unlimited in duration, to use that work under the conditions stated herein. The “Document”, below, refers to any such manual or work. Any member of the public is a licensee, and is addressed as “you”. You accept the license if you copy, modify or distribute the work in a way requiring permission under copyright law.

A “Modified Version” of the Document means any work containing the Document or a portion of it, either copied verbatim, or with modifications and/or translated into another language.

A Secondary Section’s name and appendix or a front-matter section of the Document that deals exclusively with the relationship of the publishers or authors of the Document to the Document’s overall subject (or to related matters) and contains nothing that could fall directly within that overall subject. (Thus, if the Document is in part a textbook of mathematics, a Secondary Section may not explain any mathematics.) The relationship could be a matter of historical connection with the subject or with related matters, or of legal, commercial, philosophical, ethical or political position regarding them.

The Invariant Sections are certain Secondary Sections whose titles are designated, as being those of Invariant Sections, in the notice that says that the Document is released under this License. If a section does not fit the above definition of Secondary then it is not allowed to be designated as Invariant. The Document may contain zero Invariant Sections. If the Document does not identify any Invariant Sections then there are none.

The “Cover Texts” are certain short passages of text that are listed, as Front-Cover Texts or Back-Cover Texts, in the notice that says that the Document is released under this License. A Front-Cover Text may be at most 5 words, and a Back-Cover Text may be at most 25 words.

A “Transparent” copy of the Document means a machine-readable copy, represented in a format whose specification is available to the general public, that is suitable for revising the document straightforwardly with generic text editors or (for images composed of pixels) generic paint programs or (for drawings) some widely available drawing editor, and that is suitable for input to text formatters or for automatic translation to a variety of formats suitable for input to text formatters. A copy made in an otherwise Transparent file format whose markup, or absence of markup, has been arranged to thwart or discourage subsequent modification by readers is not Transparent. An image format is not Transparent if used for any substantial amount of text. A copy that is not “Transparent” is called “Opaque”.

Examples of suitable formats for Transparent copies include plain ASCII without markup, Texinfo input format, LaTeX input format, SGML or XML using a publicly available DTD, and standard-conforming simple HTML, PostScript or PDF designed for human modification. Examples of transparent image formats include PNG, XCF and JPG. Opaque formats include proprietary formats that can be read and edited only by proprietary word processors, SGML or XML for which the DTD and/or processing tools are not generally available, and the machine-generated HTML, PostScript or PDF produced by some word processors for output purposes only.

The “Title Page” means, for a printed book, the title page itself, plus such following pages as are needed to hold, bound, the material this License requires to appear in the title page. For works in formats which do not have any title page as such, “Title Page” means the text near the most prominent appearance of the work’s title, preceding the beginning of the body of the text.

The “publisher” means any person or entity that distributes copies of the Document to the public.

Later license versions may give you additional or different permissions. However, no additional obligations are imposed on any author or copyright holder as a result of your choosing to follow a later version. 15. Disclaimer of Warranty.

THERE IS NO WARRANTY FOR THE PROGRAM, TO THE EXTENT PERMITTED BY APPLICABLE LAW. EXCEPT WHEN OTHERWISE STATED IN WRITING THE COPYRIGHT HOLDERS AND/OR OTHER PARTIES PROVIDE THE PROGRAM “AS IS” WITHOUT WARRANTY OF ANY KIND, EITHER EXPRESSED OR IMPLIED, INCLUDING, BUT NOT LIMITED TO, THE IMPLIED WARRANTIES OF MERCHANTABILITY AND FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE. THE ENTIRE RISK AS TO THE QUALITY AND PERFORMANCE OF THE PROGRAM IS WITH YOU. SHOULD THE PROGRAM PROVE DEFECTIVE, YOU ASSUME THE COST OF ALL NECESSARY SERVICING, REPAIR OR CORRECTION. 16. Limitation of Liability.

IN NO EVENT UNLESS REQUIRED BY APPLICABLE LAW OR AGREED TO IN WRITING WILL ANY COPYRIGHT HOLDER, OR ANY OTHER PARTY WHO MODIFIES AND/OR CONVEYS THE PROGRAM AS PERMITTED ABOVE, BE LIABLE TO YOU FOR DAMAGES, INCLUDING ANY GENERAL, SPECIAL, INCIDENTAL OR CONSEQUENTIAL DAMAGES ARISING OUT OF THE USE OR INABILITY TO USE THE PROGRAM (INCLUDING BUT NOT LIMITED TO LOSS OF DATA OR DATA BEING RENDERED INACCURATE OR LOSSES SUSTAINED BY YOU OR THIRD PARTIES OR A FAILURE OF THE PROGRAM TO OPERATE WITH ANY OTHER PROGRAMS), EVEN IF SUCH HOLDER OR OTHER PARTY HAS BEEN ADVISED OF THE POSSIBILITY OF SUCH DAMAGES. 17. Interpretation of Sections 15 and 16.

A section Entitled XYZ means a named subunit of the Document whose title either is precisely XYZ or contains XYZ in parentheses following text that translates XYZ in another language. (Here XYZ stands for a specific section name mentioned below, such as Acknowledgements, “Dedications”, Endorsements, or “History”). To “Preserve the Title” of such a section when you modify the Document means that it remains a section Entitled XYZ according to this definition.

The Document may include Warranty Disclaimers next to the notice which states that this License applies to the Document. These Warranty Disclaimers are considered to be included by reference in this License, but only as regards disclaiming warranties; any other implication that these Warranty Disclaimers may have is void and has no effect on the meaning of this License. 2. VERBATIM COPYING

You may copy and distribute the Document in any medium, either commercially or noncommercially, provided that this License, the copyright notices, and the license notice saying this License applies to the Document are reproduced in all copies, and that you add no other conditions whatsoever to those of this License. You may not use technical measures to obstruct or control the reading or further copying of the copies you make or distribute. However, you may accept compensation in exchange for copies. If you distribute a large enough number of copies you must also follow the conditions in section 3.

You may also lend copies, under the same conditions stated above, and you may publicly display copies. 3. COPYING IN QUANTITY

If you publish printed copies (or copies in media that commonly have printed covers) of the Document, numbering more than 100, and the Document’s license notice requires Cover Texts, you must enclose the copies in covers that carry, clearly and legibly, all these Cover Texts: Front-Cover Texts on the front cover, and Back-Cover Texts on the back cover. Both covers must also clearly and legibly identify you as the publisher of these copies. The front cover must present the full title with all words of the title equally prominent and visible. You may add other material on the covers in addition. Copying with changes limited to the covers, as long as they preserve the title of the Document and satisfy these conditions, can be treated as verbatim copying in other respects.

If the required texts for either cover are too voluminous to fit legibly, you should put the first one listed (as many as fit reasonably) on the actual cover, and continue the rest onto adjacent pages.

If you publish or distribute Opaque copies of the Document numbering more than 100, you must either include a machine-readable Transparent copy along with each Opaque copy, or state in or with each Opaque copy a computer-network location from which the general network using public has access to download using public-standard network protocols a complete Transparent copy of the Document, free of added material. If you use the latter option, you must take reasonably prudent steps, when you begin distribution of Opaque copies in quantity, to ensure that this Transparent copy will remain thus accessible at the stated location until at least one year after the last time you distribute an Opaque copy (directly or through your agents or retailers) of that edition to the public.

If it is requested, but not required, that you contact the authors of the Document well before redistributing any large number of copies, to give them a chance to provide you with an updated version of the Document. 4. MODIFICATIONS

You may copy and distribute a Modified Version of the Document under the conditions of sections 2 and 3 above, provided that you release the Modified Version under precisely this License, with the Modified Version filling the role of the Document, thus licensing distribution and modification of the Modified Version to whoever possesses a copy of it. In addition, you must do these things in the Modified Version:

- * A. Use in the Title Page (and on the covers, if any) a title distinct from that of the Document, and from those of previous versions (which should, if there were any, be listed in the History section of the Document). You may use the same title as a previous version if the original publisher of that version gives permission. * B. List on the Title Page, as authors, one or more persons or entities responsible for authorship of the modifications in the Modified Version, together with at least five of the principal authors of the Document (all of its principal authors, if it has fewer than five), unless they release you from this requirement. * C. State on the Title page the name of the publisher of the Modified Version, as the publisher. * D. Preserve all the copyright notices of the Document. * E. Add an appropriate copyright notice for your modifications adjacent to the other copyright notices. * F. Include, immediately after the copyright notices, a license notice giving the public permission to use the Modified Version under the terms of this License, in the form shown in the Addendum below. * G. Preserve in that license notice the full lists of Invariant Sections and required Cover Texts given in the Document’s license notice. * H. Include an unaltered copy of this License. * I. Preserve the section Entitled “History”, Preserve its Title, and add to it an item stating at least the title, year, new authors, and publisher of the Modified Version as given on the Title Page. If there is no section Entitled “History” in the Document, create one stating the title, year, authors, and publisher of the Document as given on its Title Page, then add an item describing the Modified Version as stated in the previous section. * J. Preserve the network location, if any, given in the Document for public access to a Transparent copy of the Document, and likewise the network locations given in the Document for previous versions if they were based on this. These may be placed in the “History” section. You may omit a network location for a work that was published at least four years before the Document itself, or if the original publisher of the version it refers to gives permission. * K. For any section Entitled “Acknowledgements”, “Dedications”, Preserve the Title of the section, and preserve in the section all the substance and tone of each of the contributor

If the disclaimer of warranty and limitation of liability provided above cannot be given legal effect according to their terms, reviewing courts shall apply local law that most closely approximates an absolute waiver of all civil liability in connection with the Program, unless a warranty or assumption of liability accompanies a copy of the Program in return for a fee.

END OF TERMS AND CONDITIONS How to Apply These Terms to Your New Programs

If you develop a new program, and you want it to be of the greatest possible use to the public, the best way to achieve this is to make it free software which everyone can redistribute and change under these terms.

To do so, attach the following notices to the program. It is safest to attach them to the start of each source file to most effectively state the exclusion of warranty; and each file should have at least the “copyright” line and a pointer to where the full notice is found.

<one line to give the program’s name and a brief idea of what it does.>
Copyright (C) <year> <name of author>

This program is free software; you can redistribute it and/or modify it under the terms of the GNU General Public License as published by the Free Software Foundation, either version 3 of the License, or (at your option) any later version.

This program is distributed in the hope that it will be useful, but WITHOUT ANY WARRANTY; without even the implied warranty of MERCHANTABILITY or FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE. See the GNU General Public License for more details.

acknowledgements and/or dedications given therein. * L. Preserve all the Invariant Sections of the Document, unaltered in their text and in their titles. Section numbers or the equivalent are not considered part of the section titles. * M. Delete any section Entitled “Endorsements”. Such a section may not be included in the Modified Version. * N. Do not add new text to any existing section to be Entitled “Endorsements” to conflict in title with any Invariant Section. * O. Preserve any Warranty Disclaimers.

If the Modified Version includes new front-matter sections or appendices that qualify as Secondary Sections and contain no material copied from the Document, you may at your option designate some or all of these sections as invariant. To do this, add their titles to the list of Invariant Sections in the Modified Version’s license notice. These titles must be distinct from any other section titles.

You may add a section Entitled “Endorsements”, provided it contains nothing but endorsements of your Modified Version by various parties—for example, statements of peer review or that the text has been approved by an organization as the authoritative definition of a standard.

You may add a passage of up to five words as a Front-Cover Text, and a passage of up to 25 words as a Back-Cover Text, to the end of the list of Cover Texts in the Modified Version. Only one passage of Front-Cover Text and one of Back-Cover Text may be added by (or through arrangements made by) any one entity. If the Document already includes a cover text for the same cover, previously added by you or by arrangement made by the same entity you are acting on behalf of, you may not add another; but you may replace the old one, on explicit permission from the previous publisher that added the old one.

The author(s) and publisher(s) of the Document do not by this License give permission to use their names for publicity or to assert or imply endorsement of any Modified Version. 5. COMBINING DOCUMENTS

You may combine the Document with other documents released under this License, under the terms defined in section 4 above for modified versions, provided that you include in the combination all of the Invariant Sections of all of the original documents, unmodified, and list them all as Invariant Sections of your combined work in its license notice, and that you preserve all their Warranty Disclaimers.

The combined work need only contain one copy of this License, and multiple identical Invariant Sections may be replaced with a single copy. If there are multiple Invariant Sections with the same name but different contents, make the title of each such section unique by adding at the end of it, in parentheses, the name of the original author or publisher of that section if known, or else a unique number. Make the same adjustment to the section titles in the list of Invariant Sections in the license notice of the combined work.

In the combination, you must combine any sections Entitled “History” in the various original documents, forming one section Entitled “History”; likewise combine any sections Entitled “Acknowledgements”, and any sections Entitled “Dedications”. You must delete all sections Entitled “Endorsements”. 6. COLLECTIONS OF DOCUMENTS

You may make a collection consisting of the Document and other documents released under this License, and replace the individual copies of this License in the various documents with a single copy that is included in the collection, provided that you follow the rules of this License for verbatim copying of each of the documents in all other respects.

You may extract a single document from such a collection, and distribute it individually under this License, provided you insert a copy of this License into the extracted document, and follow this License in all other respects regarding verbatim copying of that document. 7. AGGREGATION WITH INDEPENDENT WORKS

A compilation of the Document or its derivatives with other separate and independent documents or works, in or on a volume of a storage or distribution medium, is called an aggregate if the copyright resulting from the compilation is not used to limit the legal rights of the compilation’s users beyond what the individual works permit. When the Document is included in an aggregate, this License does not apply to the other works in the aggregate which are not themselves derivative works of the Document.

If the Cover Text requirement of section 3 is applicable to these copies of the Document, then if the Document is less than one half of the entire aggregate, the Document’s Cover Texts may be placed on covers that bracket the Document within the aggregate, or the electronic equivalent of covers if the Document is in electronic form. Otherwise they must appear on printed covers that bracket the whole aggregate. 8. TRANSLATION

Translation is considered a kind of modification, so you may distribute translations of the Document under the terms of section 4. Replacing Invariant Sections with translations requires special permission from their copyright holders, but you may include translations of some or all Invariant Sections in addition to the original versions of these Invariant Sections. You may include a translation of this License, and all the license notices in the Document, and any Warranty Disclaimers, provided that you also include the original English version of this License and the original versions of those notices and disclaimers. In case of a disagreement between the translation and the original version of this License or a notice or disclaimer, the original version will prevail.

If a section in the Document is Entitled “Acknowledgements”, “Dedications”, or “History”, the requirement (section 4) to Preserve its Title

You should have received a copy of the GNU General Public License along with this program. If not, see <<http://www.gnu.org/licenses/>>.

Also add information on how to contact you by electronic and paper mail.

If the program does terminal interaction, make it output a short notice like this when it starts in an interactive mode:

```
<program> Copyright (C) <year> <name of author> This program comes with ABSOLUTELY NO WARRANTY; for details type 'show w'. This is free software, and you are welcome to redistribute it under certain conditions; type 'show c' for details.
```

The hypothetical commands ‘show w’ and ‘show c’ should show the appropriate parts of the General Public License. Of course, your program’s commands might be different; for a GUI interface, you would use an “about box”.

You should also get your employer (if you work as a programmer) or school, if any, to sign a “copyright disclaimer” for the program, if necessary. For more information on this, and how to apply and follow the GNU GPL, see <<http://www.gnu.org/licenses/>>.

The GNU General Public License does not permit incorporating your program into proprietary programs. If your program is a subroutine library, you may consider it more useful to permit linking proprietary applications with the library. If this is what you want to do, use the GNU Lesser General Public License instead of this License. But first, please read <<http://www.gnu.org/philosophy/why-not-lgpl.html>>.

(section 1) will typically require changing the actual title. 9. TERMINATION

You may not copy, modify, sublicense, or distribute the Document except as expressly provided under this License. Any attempt otherwise to copy, modify, sublicense, or distribute it is void, and will automatically terminate your rights under this License.

However, if you cease all violation of this License, then your license from a particular copyright holder is reinstated (a) provisionally, unless and until the copyright holder explicitly and finally terminates your license, and (b) permanently, if the copyright holder fails to notify you of the violation by some reasonable means prior to 60 days after the cessation.

Moreover, your license from a particular copyright holder is reinstated permanently if the copyright holder notifies you of the violation by some reasonable means, this is the first time you have received notice of violation of this License (for any work) from that copyright holder, and you cure the violation prior to 30 days after your receipt of the notice.

Termination of your rights under this section does not terminate the licenses of parties who have received copies or rights from you under this License. If your rights have been terminated and not permanently reinstated, receipt of a copy of some or all of the same material does not give you any rights to use it. 10. FUTURE REVISIONS OF THIS LICENSE

The Free Software Foundation may publish new, revised versions of the GNU Free Documentation License from time to time. Such new versions will be similar in spirit to the present version, but may differ in detail to address new problems or concerns. See <<http://www.gnu.org/copyleft/>>.

Each version of the License is given a distinguishing version number. If the Document specifies that a particular numbered version of this License or any later version applies to it, you have the option of following the terms and conditions either of that specified version or of any later version that has been published (not as a draft) by the Free Software Foundation. If the Document does not specify a version number of this License, you may choose any version ever published (not as a draft) by the Free Software Foundation. If the Document specifies that a proxy can decide which future versions of this License can be used, that proxy’s public statement of acceptance of a version permanently authorizes you to choose that version for the Document. 11. RELICENSING

“Massive Multiauthor Collaboration Site”(or “MMC Site”) means any World Wide Web server that publishes copyrightable works and also provides prominent facilities for anybody to edit those works. A public wiki that anybody can edit is an example of such a server. A “Massive Multiauthor Collaboration”(or “MMC”) contained in the site means any set of copyrightable works thus published on the MMC site.

“CC-BY-SA” means the Creative Commons Attribution-Share Alike 3.0 license published by Creative Commons Corporation, a not-for-profit corporation with a principal place of business in San Francisco, California, as well as future copyleft versions of that license published by that same organization.

Incorporate means to publish or republish a Document, in whole or in part, as part of another Document.

An MMC is eligible for relicensing if it is licensed under this License, and if all works that were first published under this License somewhere other than this MMC, and subsequently incorporated in whole or in part into the MMC, (1) had no cover texts or invariant sections, and (2) were thus incorporated prior to November 1, 2008.

The operator of an MMC Site may republish an MMC contained in the site under CC-BY-SA on the same site at any time before August 1, 2009, provided the MMC is eligible for relicensing. ADDENDUM: How to use this License for your documents

To use this License in a document you have written, include a copy of the License in the document and put the following copyright and license notices just after the title page:

```
Copyright (C) YEAR YOUR NAME. Permission is granted to copy, distribute and/or modify this document under the terms of the GNU Free Documentation License, Version 1.3 or any later version published by the Free Software Foundation; with no Invariant Sections, no Front-Cover Texts, and no Back-Cover Texts. A copy of the license is included in the section entitled “GNU Free Documentation License”.
```

If you have Invariant Sections, Front-Cover Texts and Back-Cover Texts, replace the “with ... Texts.” line with this:

```
with the Invariant Sections being LIST THEIR TITLES, with the Front-Cover Texts being LIST, and with the Back-Cover Texts being LIST.
```

If you have Invariant Sections without Cover Texts, or some other combination of the three, merge those two alternatives to suit the situation.

If your document contains nontrivial examples of program code, we recommend releasing these examples in parallel under your choice of free software license, such as the GNU General Public License, to permit their use in free software.

6.3 GNU Lesser General Public License

GNU LESSER GENERAL PUBLIC LICENSE

Version 3, 29 June 2007

Copyright © 2007 Free Software Foundation, Inc. <<http://fsf.org/>>

Everyone is permitted to copy and distribute verbatim copies of this license document, but changing it is not allowed.

This version of the GNU Lesser General Public License incorporates the terms and conditions of version 3 of the GNU General Public License, supplemented by the additional permissions listed below. 0. Additional Definitions.

As used herein, “this License” refers to version 3 of the GNU Lesser General Public License, and the “GNU GPL” refers to version 3 of the GNU General Public License.

“The Library” refers to a covered work governed by this License, other than an Application or a Combined Work as defined below.

An “Application” is any work that makes use of an interface provided by the Library, but which is not otherwise based on the Library. Defining a subclass of a class defined by the Library is deemed a mode of using an interface provided by the Library.

A “Combined Work” is a work produced by combining or linking an Application with the Library. The particular version of the Library with which the Combined Work was made is also called the “Linked Version”.

The “Minimal Corresponding Source” for a Combined Work means the Corresponding Source for the Combined Work, excluding any source code for portions of the Combined Work that, considered in isolation, are based on the Application, and not on the Linked Version.

The “Corresponding Application Code” for a Combined Work means the object code and/or source code for the Application, including any data and utility programs needed for reproducing the Combined Work from the Application, but excluding the System Libraries of the Combined Work. 1. Exception to Section 3 of the GNU GPL.

You may convey a covered work under sections 3 and 4 of this License without being bound by section 3 of the GNU GPL. 2. Conveying Modified Versions.

If you modify a copy of the Library, and, in your modifications, a facility refers to a function or data to be supplied by an Application that uses the facility (other than as an argument passed when the facility is invoked), then you may convey a copy of the modified version:

* a) under this License, provided that you make a good faith effort to ensure that, in the event an Application does not supply the function or data, the facility still operates, and performs whatever part of its purpose remains meaningful, or * b) under the GNU GPL, with none of the additional permissions of this License applicable to that copy.

3. Object Code Incorporating Material from Library Header Files.

The object code form of an Application may incorporate material from a header file that is part of the Library. You may convey such object code under terms of your choice, provided that, if the incorporated material is not limited to numerical parameters, data structure layouts and accessors, or small macros, inline functions and templates (ten or fewer lines in length), you do both of the following:

* a) Give prominent notice with each copy of the object code that the Library is used in it and that the Library and its use are covered by this License. * b) Accompany the object code with a copy of the GNU GPL and this license document.

4. Combined Works.

You may convey a Combined Work under terms of your choice that, taken together, effectively do not restrict modification of the portions of the Library contained in the Combined Work and reverse engineering for debugging such modifications, if you also do each of the following:

* a) Give prominent notice with each copy of the Combined Work that the Library is used in it and that the Library and its use are covered by this License. * b) Accompany the Combined Work with a copy of the GNU GPL and this license document. * c) For a Combined Work that displays copyright notices during execution, include the copyright notice for the Library among these notices, as well as a reference directing the user to the copies of the GNU GPL and this license document. * d) Do one of the following: o 0) Convey the Minimal Corresponding Source under the terms of this License, and the Corresponding Application Code in a form suitable for, and under terms that permit, the user to recombine or relink the Application with a modified version of the Linked Version to produce a modified Combined Work, in the manner specified by section 6 of the GNU GPL for conveying Corresponding Source. o 1) Use a suitable shared library mechanism for linking with the Library. A suitable mechanism is one that (a) uses at run time a copy of the Library already present on the user's computer system, and (b) will operate properly with a modified version of the Library that is interface-compatible with the Linked Version. * e) Provide Installation Information, but only if you would otherwise be required to provide such information under section 6 of the GNU GPL, and only to the extent that such information is necessary to install and execute a modified version of the Combined Work produced by recombining or relinking the Application with a modified version of the Linked Version. (If you use option 4d0, the Installation Information must accompany the Minimal Corresponding Source and Corresponding Application Code. If you use option 4d1, you must provide the Installation Information in the manner specified by section 6 of the GNU GPL for conveying Corresponding Source.)

5. Combined Libraries.

You may place library facilities that are a work based on the Library side by side in a single library together with other library facilities that are not Applications and are not covered by this License, and convey such a combined library under terms of your choice, if you do both of the following:

* a) Accompany the combined library with a copy of the same work based on the Library, uncombined with any other library facilities, conveyed under the terms of this License. * b) Give prominent notice with the combined library that part of it is a work based on the Library, and explaining where to find the accompanying uncombined form of the same work.

6. Revised Versions of the GNU Lesser General Public License.

The Free Software Foundation may publish revised and/or new versions of the GNU Lesser General Public License from time to time. Such new versions will be similar in spirit to the present version, but may differ in detail to address new problems or concerns.

Each version is given a distinguishing version number. If the Library as you received it specifies that a certain numbered version of the GNU Lesser General Public License “or any later version” applies to it, you have the option of following the terms and conditions either of that published version or of any later version published by the Free Software Foundation. If the Library as you received it does not specify a version number of the GNU Lesser General Public License, you may choose any version of the GNU Lesser General Public License ever published by the Free Software Foundation.

If the Library as you received it specifies that a proxy can decide whether future versions of the GNU Lesser General Public License shall apply, that proxy's public statement of acceptance of any version is permanent authorization for you to choose that version for the Library.