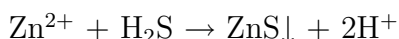


1 Prinzipien des Trennungsganges

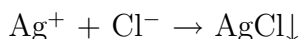
1.1 Das Löslichkeitsprodukt

Fällungsreaktionen schwer löslicher Elektrolyte können mit oder ohne pH-Änderung verlaufen.

Beispiel für ein pH-abhängiges Gleichgewicht:



Beispiel für eine Fällung ohne pH-Änderung:



Im folgenden sollen Fällungen mit pH-Änderung beschrieben werden. Wichtig sind pH-abhängige Sulfid- und Hydroxidfällungen. Die Fällung schwerlöslicher Hydroxide erfolgt in einem bestimmten pH-Bereich, der vom Löslichkeitsprodukt und der Ausgangskonzentration des zu fällenden Kations abhängig ist. In der analytischen Chemie wird die Hydroxidfällung zur Trennung von Kationen unterschiedlicher Ladung ausgenutzt. Voraussetzungen einer erfolgreichen Trennung sind:

- Unterschied der pH-Werte von mindestens zwei Einheiten
- Vermeidung eines auch nur vorübergehend überhöhten pH-Wertes an irgendeiner Stelle (beim Zutropfen von Lauge: Gefahr durch Okklusion)
- Einstellen eines konstanten, für die Fällung günstigen pH-Wertes in der Reaktionslösung

Tatsächlich ist die bleibende Menge eines schwerlöslichen Niederschlags meist viel größer als angenommen, da es zu

- zusätzlicher Kolloidbildung kommt.
- Auch kann es einen Einfluß der Teilchengröße geben,
- eine unvollständige Gleichgewichtseinstellung,
- Verluste durch Waschprozesse und

- einen Einfluß von Fremdelektrolyten geben.

1.2 Abhängigkeit vom Redoxpotential

Die Konzentrationsabhängigkeit der Redoxpotentiale wird durch das Nernst'sche Gesetz beschrieben. Bei Zimmertemperatur (298 K = 25°C) erhält man:

$$E = E^0 + 0.059 \text{ V}/z \cdot \log(a_{ox}/a_{red}) \quad (1)$$

In verdünnten Lösungen kann in guter Näherung statt der Aktivitäten die Stoffmengenkonzentration eingesetzt werden. Das Redoxpotential von Halbelementen hängt von den Konzentrationen aller an der Umsetzung beteiligten Ionen ab.

Beispiel:



Frage: Wie lauten die Gleichungen der Halbzellen? Worin ist die pH-Abhängigkeit gegeben?

1.3 Komplexbildungskonstante

Oft entstehen bei der Bildung von Chelatkomplexen Protonen, daher ist die Lage des Gleichgewichts und die Komplexstabilität pH-Wert abhängig.

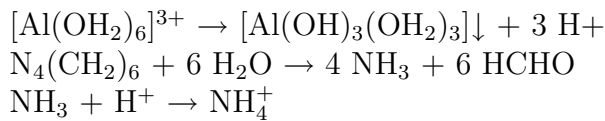
1.4 Fällungsreagenzien

Als Fällungsreagenzien werden Thioacetamid (H_3CCSNH_2) und Urotropin ($(\text{H}_2\text{C})_6\text{N}_4$) (Lewis-Formel sollte bekannt sein, sonst nachsehen!) verwendet. Bei der Hydrolyse entstehen Sulfide bzw. Hydroxide, die zu einer Fällung führen.

Definition der Hydrolyse: Eine Hydrolyse ist eine chemische Reaktion, bei der unter Einwirkung von Wasser eine kovalente Bindung einer Verbindung gespalten wird. Als Hydrolyse wird auch die Reaktion eines Salzes mit Wasser verstanden, wenn die entstandenen Ionen eine Säure oder Base bilden. (Bsp.: Reaktion von Ammoniumchlorid mit Wasser oder Aluminiumtrichlorid mit

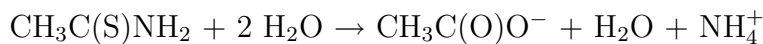
Wasser.) Mit steigender Temperatur und steigender Verdünnung nimmt die Hydrolyse zu. Sie verläuft quantitativ, wenn die entstehenden Protonen oder Hydroxidionen aus dem Gleichgewicht entfernt werden.

Urotropin hydrolysiert teilweise in NH_3 und Formaldehyd. Unter Einwirkung schwacher Säuren wie $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ wird das Ammoniak aus dem Gleichgewicht entfernt und so nach rechts verschoben (s.u.). Der Aquakomplex geht dabei in das schwer lösliche Hydroxidgel über.



Thioacetamid kann an Stelle von H_2S zur Fällung von Sulfiden verwendet werden. Die Fällung von PbS , CdS und Bi_2S_3 erfolgt allerdings verzögert und nicht ganz quantitativ.

Reaktionsgleichung:

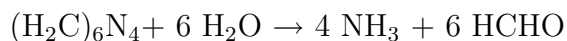


Vorteile und Nachteile von Thioacetamid sind:

- + Liegt als Feststoff vor
- + Erzeugung des H_2S ist langsam *insitu*
- + gibt flockige Niederschläge
- Substanz ist teuer
- Substanz ist krebserregend (Schutzhandschuhe!)

Urotropin kann an Stelle von NH_3 zur Fällung von Hydroxiden verwendet werden.

Reaktionsgleichung:



Vorteile von Urotropin sind:

- + In Gegenwart von NH_4^+ stellt sich ein pH-Wert von 5-6 ein. Durch die Hydrolyse von Urotropin entstandenes Formaldehyd hält die Konzentration von NH_3 stets gering.
- + Die Fällung geschieht aus homogener Lösung. Es entsteht ein grobkörniger, gut filtrierbarer Niederschlag.
- + Die reduzierende Wirkung des Formaldehyds und der niedrige pH-Wert verhindern, dass z.B. Mn(II) zu Mn(IV) oxidiert wird.
- + Im Gegensatz zu älteren NH_3 Lösungen ist die Reagenzlösung weitgehend frei von Silikat und Carbonat.

1.5 Fehlerquellen beim Trennungsgang

- Bildung von Kolloiden: Kolloide sind Teilchen der Größenordnung von 10^{-9} bis 10^{-7} m und bilden mit dem Dispersionsmittel eine Kolloidlösung, die in einen Filter nicht hängen bleibt. Man unterscheidet zwischen hydrophoben und hydrophilen Kolloiden.
- Hydrophobe Kolloide werden von Metallen, Metallsulfiden und Silberhalogeniden gebildet. Diese Kolloide haben eine unvollständige Hydrathülle an der oberen, festhaftenden Ionenschicht, die auf der Oberfläche haftet. Die Schicht der Gegenionen ist weiter entfernt.
- Hydrophile Kolloide: z.B. Schwermetallhydroxide
- Koagulation und Peptisation: Koagulation ist der Vorgang der Zusammenlagerung der Kolloidteilchen und damit die Ausflockung und das Abscheiden des dispersen Stoffes aus dem Dispersionsmittel. Da sich die Oberfläche verringert, liegt ein exothermer Vorgang vor. Die reversible Oberführung in den Solzustand nennt man Peptisation. Koagulation erfolgt durch Aufhebung der Ladung geladener Teilchen. Der Punkt, an dem die Ladung gerade aufgehoben ist, wird isoelektrischer Punkt genannt (Fällungstiteration nach Fajans). Hydrophile Kolloide koagulieren nur dann, wenn die Hydrathülle entfernt wird.

- Alterung. Sie erfasst die Umkristallisation aus der Mutterlauge, die Änderung der Kristallmodifikation, Kondensationsreaktionen bei Gelen unter Wasseraustritt und die Kristallisation von amorphen Niederschlägen.
- Okklusion, Bildung definierter chemischer Verbindungen und Nachfällung. Okklusion liegt vor, wenn ein Kristall beim Wachsen z.B. Mutterlauge einschliesst.
- Adsorption: Je höher die Ladung einer Ionenart, desto besser die Adsorption. Wasserstoffionen werden besonders stark adsorbiert. Wenn der Niederschlag einige Überschussionen enthält, die eine der Adsorptionen entgegengesetzte Ladung haben, tritt eine starke Adsorption auf. Ein Niederschlag adsorbiert das dem Niederschlag gemeinsame Ion am stärksten. Weiterhin spielen Ionengröße und die polarisierenden Eigenschaften eine große Rolle.
- Definierte chemische Zusammensetzungen: Einige Ionen können sich mit Niederschlägen zu definierten Verbindungen vereinigen und so mitgefällt werden. Außerdem besteht die Möglichkeit der Bildung von Einschlußverbindungen.
- Nachfällung: Sie tritt durch Abscheiden eines weiteren Niederschlags beim Stehen unter der Mutterlauge ein. Die koagulierten Niederschläge enthalten auf ihrer Oberfläche eine Schicht adsorbierter HS^- Ionen. Infolge der dadurch lokal stark erhöhten HS^- Konzentration werden Sulfide gefällt, die sonst bei dem vorliegenden pH-Wert nicht gefällt werden würden.

Überlegen Sie sich ein Beispiel aus dem qualitativen Trennungsgang! Nennen Sie auch Methoden, wie die Peptisation verhindert werden kann.

1.6 Systematischer Gang der Analyse

1. Bei qualitativen Analysen stets als erstes das Aussehen bewerten. Bestimmte Kationen verursachen stets charakteristische Färbungen der Kristallite. Ein Vergleich mit Reinsubstanzen im Chemikalienraum wird empfohlen. Eventuell kann man einzelne Kristallite separieren und auf vermutete Inhalte testen.

2. Bevor Nachweise mit der Ursubstanz gemacht werden, sollte die Probe homogenisiert werden. Anschließend sollte man die Probe in geschlossenen, sauberen Gefäßen aufbewahren.
3. Zu Beginn einer Analyse sollten Vorproben durchgeführt werden. Dazu muss man gegebenenfalls einen Teil der Probe lösen. Manche Nachweise gelingen auch aus der festen Ursubstanz. Allgemein sollte zunächst versucht werden, die Probe in demineralisiertem Wasser zu lösen, eventuell unter längerem erwärmen —zumindest, wenn keine Legierung etc. vorliegt. Gelingt es nicht, die Probe so zu lösen, erst mit verdünnter HCl, dann konzentrierte HCl und danach mit konzentrierter HCl und 3% H₂O₂ versuchen die Probe zu lösen. Dabei das H₂O₂ vorsichtig in die Suspension geben. Zwischendurch jeweils längere Zeit erwärmen, bevor andere Lösungsmethoden versucht werden.
4. Nur im äußersten Fall Königswasser verwenden. Reaktionsgleichung:

$$3 \text{HCl} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{NOCl} + \text{H}_2\text{O}$$
5. Salpetersäure- bzw. Wasserstoffperoxid-Rückstände müssen unbedingt vor Beginn des Trennungsganges oder vor Beginn der Vorproben verköcht werden.
6. Mit dem Ergebnis der Vorproben darf man sich jedoch nicht begnügen, auch sollten stets mehrere Nachweise auf ein Kation durchgeführt werden.
7. Zuerst sollten Vergleichs- oder Blindproben durchgeführt werden. Für eine Blindprobe benutzen sie die eine reine Verbindung, die das gesuchte Ion enthält. Dadurch können Sie
 - Nachweises kennenlernen und ausprobieren.
 - Die Menge feststellen, mit der ein Nachweis noch zuverlässig funktioniert.
 - Mit Blindproben können sie auch überprüfen, ob die zur Analyse benutzten Chemikalien rein sind.

Beim negativen Verlauf eines Nachweises können Sie zu ihrer Probelösung ebenfalls das zu identifizierende Ion zugeben und dann eine Blindprobe durchführen.

8. Die gewählten Nachweisreaktionen sollten stets spezifisch, mindestens jedoch selektiv sein. Spezifität ist dann gegeben, wenn eine Reaktion oder ein Reagenz unter bestimmten Versuchsbedingungen in eindeutiger Weise abläuft/reagiert. Selektivität ist gegeben, wenn sich durch Reaktionen und Reagenzien eine gewisse Auswahl treffen läßt.
9. Den Vorproben schließen sich, falls noch nicht geschehen, die Versuche zur Lösung der Probe an.
10. Der Anionennachweis ist vor Beginn des eigentlichen Trennungsganges vorzunehmen, weil erstens einige Anionen den Kationentrennungsgang stören und zweitens häufig aus der Kenntnis der Anionen und der Art des angewandten Lösungsmittels sich die Abwesenheit mancher Elemente eindeutig ergibt.

1.7 Nachweis der Anionen

Für eine einfache Anionenanalyse (nur Alkali-/Erdalkalitionen als Gegenionen) sollte das Lösen in Wasser für das Nachweisen der Anionen aus der Lösung genügen. Bei Anwesenheit von störenden Metallkationen werden die Anionen im sogenannten Sodauszug nachgewiesen (Carbonat vorher nachweisen!). Hierbei wird die Analysesubstanz mit einem Überschuß an Sodaalösung gekocht. Mit Ausnahme der Alkaliionen bilden die meisten Metallionen schwerlösliche Hydroxide und/oder Carbonate, so dass die betreffenden Verbindungen in den Rückstand des Sodauszuges gelangen. Bei der Präsenz bestimmter Kationen (z.B. Bi^{3+}) kann das Nitration im Sodauszug nicht gefunden werden. Es wird im schwefelsauren Auszug des Sodauszugsrückstandes nachgewiesen. Phosphat wird meist im Kationentrennungsgang nach Abtrennen der Schwefelwasserstoffgruppe identifiziert.

1.8 Nachweis der Kationen

Beim Lösen der Ursubstanz in konzentrierter HCl ($\text{pH} < 1$) bleibt häufig ein unlöslicher, farbloser Niederschlag übrig. Hierbei kann es sich um Zinnstein oder —wahrscheinlicher— Quecksilber- oder Bleichlorid handeln. Es ist analog dem im Jander Blasius angegebenen Schema vorzugehen.