



In der qualitativen Analyse werden verschiedene Stoffe eines Substanzgemisches anhand von Nachweisreaktionen ermittelt. Der Idealfall einer Nachweisreaktion ist die spezifische Reaktion, die unter bestimmten Versuchsbedingungen eindeutig ein Ion nachweist. Selektive Reaktionen dagegen sprechen mehrere, meist gleichgeartete Stoffe an. Durch die Wahl der Versuchsbedingungen (pH - Wert, Maskieren von störenden Teilchen) kann die Selektivität gesteigert werden, gegebenenfalls bis zum spezifischen Nachweis. Bei den Nachweisreaktionen soll eine möglichst geringe Menge Stoff nachgewiesen werden, wobei zwei Konzentrationen eine Rolle spielen:

1. Die Grenzkonzentration

Die Grenzkonzentration, auch Verdünnungsgrenze, ist die kleinste, noch positiv (sicher) nachweisbare Konzentration. Sie wird empirisch mit Hilfe von Verdünnungsreihen ermittelt und als D in g/mL angegeben. pD, den negativen dekadischen Logarithmus dieses Wertes, bezeichnet man als **Empfindlichkeitsexponent**. Ist der gefundene Wert einmal positiv, ein anderes Mal jedoch negativ, so spricht man von der **Unsicherheitsgrenze**. Wichtig ist auch, daß ein positiver Nachweis die Anwesenheit eines Stoffes beweist, ein negativer Nachweis diese aber nicht ausschließt.

Beispiel: (1) 1 g Stoff ist in $3 \cdot 10^5$ mL Lösung nachweisbar.

$$D = \frac{1}{3 \cdot 10^5} \frac{\text{g}}{\text{mL}} = \frac{1}{10^{5.47}} \frac{\text{g}}{\text{mL}} \approx 10^{-5.5} \frac{\text{g}}{\text{mL}} \quad \text{pD} = 5,5$$

(2a) 1: 50 000 1g Stoff in 50 000 mL Lösung nachweisbar.

(2b) 1: 500 000 1g Stoff in 500 000 mL Lösung nachweisbar.

Die Nachweisreaktion von 2a ist demnach weniger empfindlich als die von 2b.

2. Erfassungsgrenze

Die Erfassungsgrenze, auch Empfindlichkeitsgrenze genannt, ist im Gegensatz zur Grenzkonzentration abhängig vom Arbeitsvolumen. Sie bezeichnet die Masse des gesuchten Stoffes, die noch sicher nachweisbar ist und wird in $\cdot\text{g}$ (\cdot) angegeben.

Beispiel: $D = 10^{-6}$, der Nachweis gelingt in einem Tropfen (0,05 mL) $\text{pD} = 6$

$$E = 0,05 \cdot 10^{-6} = 0,05 \cdot \text{g}$$

Durch Änderung des Nachweisverfahrens kann die Empfindlichkeitsgrenze verringert werden. Die pD - / bzw. EG - Werte werden für Lösungen bzw. Substanzgemische, die nur den nachzuweisenden Stoff bzw. die für den Nachweis nötigen Substanzen enthalten, angegeben. Fremdstoffe verändern die Empfindlichkeit eines Nachweises, wobei diese meist verringert und nur selten erhöht wird.

Da jedoch die Nachweisreaktionen bei Kationen in Anwesenheit von anderen Kationen nicht eindeutig sind oder gar versagen, müssen die Kationen zunächst voneinander getrennt werden.

Kationentrennungsgang

Bei den Kationen sind die Nachweisreaktionen in Anwesenheit von anderen Kationen oft nicht eindeutig oder gar unmöglich. Deshalb hat man einen sogenannten Kationentrennungsgang entwickelt, dessen Prinzip darin besteht, zunächst gruppenweise die Kationen auszufällen und diese Gruppen durch Lösen des Niederschlages oder erneute Fällungen weiter aufzutrennen. Wichtig dabei ist die Beachtung der Reihenfolge. Würde man zum Beispiel beim allgemeinen Trennungsgang nach der Salzsäure Ammoniumcarbonat zusetzen, so würden fast alle Kationen als schwer löslicher Niederschlag ausfallen. Auch innerhalb der Gruppen muß die Reihenfolge beachtet werden. Im folgenden soll zunächst der allgemeine Kationentrennungsgang und dann die Auftrennung bis in die Elemente anhand der HCl - Gruppe erläutert werden.

Allgemeiner Kationentrennungsgang

Beim allgemeinen Kationentrennungsgang wird der Analysesubstanz HCl zugesetzt. Dadurch fallen AgCl, Hg₂Cl₂ und PbCl₂ (Ionen der HCl - Gruppe) aus. Die in Lösung verbleibenden Ionen werden durch Filtrieren bzw. Zentrifugieren abgetrennt.

Setzt man diesem Filtrat H₂S zu, so fallen Sb₂S_{3/5}, As₂S_{3/5}, SnS_{1/2}, Bi₂S₃, CuS und CdS (H₂S - Gruppe) aus.

Als nächstes setzt man NH₃ zu, wodurch Fe(OH)₃, Ti(OH)₄, Cr(OH)₃ und Al(OH)₃ ausfallen. Diese Gruppe wird auch als Urotropin - Gruppe bezeichnet.

Fügt man diesem Substanzgemisch (NH₄)₂S_x zu, fallen die Ionen der Ammoniumsulfidgruppe als CoS, NiS, ZnS, und MnS aus.

In der Erdalkaligruppe fallen BaCO₃, SrCO₃ und CaCO₃ aus, wenn man (NH₄)₂CO₃ zugeibt.

Letztlich bleiben die löslichen Erdalkalimetallionen, die Alkalimetallionen und Ammonium übrig

Die HCl - Gruppe

In der HCl - Gruppe fallen AgCl, Hg₂Cl₂ und PbCl₂ als weißer Niederschlag aus. Dieser wird mit heißem Wasser ausgewaschen.

Gibt man nun K₂CrO₄ hinzu, fällt gelbes PbCrO₄ aus; gibt man H₂SO₄ hinzu, fällt weißes PbSO₄ aus. Beides sind eindeutige Nachweise für Blei. Um Quecksilber nachzuweisen, oxidiert man den ausgewaschenen Niederschlag mit Königswasser.

Das Hg²⁺ kann sowohl durch Cu - Blech als graues Cu - Amalgam oder auch durch SnCl₂ als grau - schwarzes Hg₂Cl₂ bzw. Hg nachgewiesen werden. Versetzt man den ausgewaschenen Niederschlag mit NH₃, entsteht schwarzes HgNH₂Cl und schwarzes Hg, also ein weiterer spezifischer Nachweis für Hg.

Das Ag(NH₃)₂⁺ wird mit HCl neutralisiert und KJ zugegeben. Es fällt gelbes AgJ aus. Somit ist auch Ag spezifisch nachgewiesen.

DIE ERDALKALI - GRUPPE

Die Untersuchung der Erdalkali - Gruppe ist der letzte durchzuführende Teil des allgemeinen Kationentrennungsganges. Als erstes wird das Filtrat der Ammoniumsulfid - Gruppe eingedampft, anschließend fügt man (NH₄)₂CO₃ hinzu. Während Mg²⁺ in der löslichen Gruppe weiterbehandelt wird, löst man BaCO₃, SrCO₃ und CaCO₃, die durch die oben genannte Behandlung des Filtrates entstanden sind, in Essigsäure.

Dann gibt man K₂CrO₄-Lösung zu. Es entsteht BaCrO₄, Barium kann durch eine Flammenfärbung (grüne Flamme) nachgewiesen werden.

Strontium und Calcium dagegen liegen als Ionen (Sr²⁺ und Ca²⁺) in der Lösung vor. Gibt man nun Na₂CO₃- dazu, somit entstehen SrCO₃ und CaCO₃. Durch Zugabe von HCl werden die Stoffe wieder gelöst.

Calcium läßt sich jetzt durch Zugabe von H₂SO₄ als Calciumsulfat bzw. durch Flammenfärbung nachweisen.

Um Strontium nachzuweisen, fügt man der Lösung erst Gipswasser hinzu und führt anschließend eine Flammenfärbung durch.

In der Schule sinnvoll scheint die Durchführung des Trennungsgangs der Erdalkali-Gruppe - zumal die Theorie des Löslichkeitsproduktes an diesen Verbindungen vertieft werden kann. (siehe AB: B05)

Gute Hinweise, wenn auch mit einer etwas anderen Einteilung des Trennungsgangs, erhält man aus dem Computerprogramm zur qualitativen Analyse (siehe Arbeitsblatt B06)

Literatur: G. Jander, E. Blasius, Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie, Hirzel Verlag, Stuttgart 1967
F. Füller, Chemisches Praktikum, C.C. Buchners Verlag, Bamberg 1982