

Lernen + Leisten

Heft 3
März 1968



Eine Beilage der Fachzeitschrift
„CHEMIE für Labor und Betrieb“

Verantwortlich für den Inhalt:
Reinhold Ellmer, Brühl Bez. Köln.

Anschrift für Schriftleitung u. Verlag:
Frankfurt/Main, Stuttg. Str. 18-24.

Blätter zur Ausbildung und Weiterbildung für den Nachwuchs der Chemie-Berufe

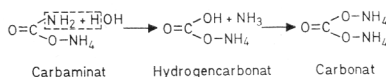
Fehlerquellen während des Trennungsganges (III)

In der letzten Folge ist der Kationentrennungsgang bis zur Ammoniumsulfid-Gruppe behandelt worden. Die Trennung und Identifizierung der Kationen der Ammoniumcarbonat-Gruppe und der löslichen Gruppe gelingt meist ohne große Schwierigkeiten, wenn man bisher sauber gearbeitet hat.

Zunächst wird das Filtrat der $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Gruppe, das die Ionen Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ und K^+ enthalten kann, mit Salzsäure angesäuert und zum Sieden erhitzt. Dabei wird nicht verbrauchtes H_2S verköcht. Die starke Säure HCl vertreibt die schwache Säure H_2S . Die Lösung wird bis zur Trockene eingedampft und weiter erhitzt, um die Ammoniumsalze, die flüchtig sind, abzuräumen. Dies geschieht am besten in einer Porzellanschale. So entfernt man den größten Teil der Ammoniumsalze, die sich während des gesamten Trennungsganges angesammelt haben. Es erscheint zunächst widersinnig, erst die NH_4 -Salze zu entfernen, um dann erneut NH_4 -Salze hinzuzufügen, z. B. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ zur Fällung der Erdalkali-Ionen. Zur Fällung der Carbonate benötigt man CO_3^{2-} -Ionen, z. B. $\text{Ba}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{BaCO}_3$. Das bedeutet, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ muß zunächst in NH_4^+ - und CO_3^{2-} -Ionen dissoziieren, bevor die

Fällung einsetzen kann. Es handelt sich hier um eine Gleichgewichtsreaktion, die durch einen großen Überschuß an NH_4^+ -Ionen aus anderen Salzen zur Seite des undissoziierten $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ verschoben würde, es stünden in diesem Falle nicht genügend CO_3^{2-} -Ionen zur Fällung zur Verfügung (Löslichkeitsprodukt wird nicht überschritten!). Besonders die Fällung von Calcium wird durch eine hohe Konzentration an Ammoniumsalzen stark beeinträchtigt.

Man muß die Carbonat-Fällung in der Siedehitze ausführen. Der Grund dafür ist, daß die $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung immer Ammoniumhydrogencarbonat, NH_4HCO_3 , und Ammoniumcarbaminat, $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$, enthält. Das Ammoniumcarbonat des Handels ist ein Gemisch dieser beiden Salze. In der Hitze erst läuft folgende Reaktion ab:



Die abfiltrierten und mit heißem Wasser gewaschenen Carbonat-Niederschläge werden in 2 n Essigsäure gelöst. Die Trennung der drei Erdalkali-Elemente erfolgt meist über das Chromat-Sulfat-Verfahren. Zunächst puffert man die essigsäure Lösung mit Na-Acetat, und zwar aus folgendem

Grund: Es soll Barium als Bariumchromat, BaCrO_4 , gefällt werden. Als Reagens verwendet man eine Kaliumchromat- oder Kaliumdichromat-Lösung. Beide Verbindungen sind ineinander überführbar:



In einer schwach sauren, gepufferten Lösung ist das Gleichgewicht stark nach links verschoben, also zur Seite des Chromats.

Der Bariumchromat-Niederschlag löst sich in starken Säuren und kann noch spektroskopisch untersucht werden. Auch hier muß man wie bei jeder Fällung auf Vollständigkeit prüfen. Die Lösung über dem BaCrO_4 -Niederschlag sollte gelb-orange aussehen. Bei erneutem Zusatz von Na-Acetat sollte sich kein Niederschlag mehr bilden; ist dies doch der Fall, gibt man nochmals K_2CrO_4 (bzw. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) Lösung hinzu und kocht auf.

Sr^{2+} und Ca^{2+} werden erneut als Carbonate gefällt. Dies geschieht mit Sodalösung oder mit $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ wie vorher in der Hitze. Der mit Wasser gewaschene Niederschlag wird mit wenig 2 n HCl aufgenommen. Mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ läßt sich Sr^{2+} als SrSO_4 ausfällen. Dieser Niederschlag enthält auch geringe Mengen CaSO_4 . Calcium selbst wird als Oxalat gefällt, Reagens ist $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$.

Hier sei grundsätzlich etwas zum Trennungsgang der Kationen gesagt. Dieses Schema ist nicht starr, sondern ein umbaufähiges Gerüst. Das Können eines Analytikers zeigt sich nicht im sturen Einhalten der Trennungsvorgänge, sondern in der Kunst, das gegebene Schema auf eine spezielle Analyse anzuwenden und umzugestalten. Bei der Trennung der Erdalkali-Elemente bedeutet dies:

1. Man prüft in kleinen Proben zuerst auf die Anwesenheit der betreffenden Kationen.

2. Ist diese Prüfung positiv, wird nach dem Schema gearbeitet, bis zu der nächsten Stufe.

3. Ist die Prüfung negativ, wird dieser Schritt übersprungen.

Dies klingt so selbstverständlich, daß es eigentlich nicht gesagt zu werden braucht, und doch sieht man immer wieder bei Anfängern, wie sie sich zunächst die Arbeit verdoppeln. Es ist z. B. völlig unsinnig, K_2CrO_4 -Lösung der Analysenlösung zuzufügen, wenn kein Barium vorhanden ist. Wird allerdings die Vorprüfung nicht ordentlich ausgeführt, so wird man das betreffende Element nicht finden, und das verbliebene Element wird den Nachweis der anderen stören.

Ein erfahrener Analytiker wird die Erdalkali- und Alkali-Elemente spektroskopisch identifizieren, das setzt aber eine große Erfahrung und selbstverständlich ein gutes Spektrometer voraus. Es ist sehr zu empfehlen, bei spektroskopischen Untersuchungen immer Vergleichslösungen der betreffenden Kationen zur Hand zu haben. Hier noch eine Warnung: Niemals bei Neonlicht spektroskopieren. Dieses Licht ruft Banden im Grün- und Blaubereich hervor.

Nun kommen wir zur letzten analytischen Gruppe, die das oft falsch gefundene Ion Magnesium enthält. Folgendes ist für die Fällung von Magnesium wichtig. Zunächst muß der Überschuß von Ammoniumsalzen durch Abrauchen entfernt werden. Man vergleiche hierzu das in Folge II über den Zusatz von NH_4Cl vor der $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Fällung Gesagte. Mg^{2+} wird nun mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung als $\text{Mg}(\text{OH})_2$ in der Siedehitze gefällt. Es muß soviel $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung zugesetzt werden, bis die Analysenlösung stark alkalisch reagiert. Selbstverständlich können auch NaOH oder KOH als Fällungsreagens verwendet werden. In diesen Fällen müßte man aber K^+ und Na^+ schon vorher nachgewiesen haben.

	Reagens	Niederschlag	Farbe
Na ⁺ 1. 2.	Magnesiumuranylacetat K[Sb(OH) ₆]	NaMg(UO ₂) ₃ (CH ₃ COO) ₉ · 9 H ₂ O Na[Sb(OH) ₆]	schwach gelb farblos
K ⁺ 1. 2. 3.	Na ₃ [Co(NO ₂) ₆] Cu-Pb-Acetat + NaNO ₂ HClO ₄	K ₃ [Co(NO ₂) ₆] K ₂ CuPb(NO ₂) ₆ KClO ₄	gelb schwarz-braun farblos

Den Niederschlag nimmt man mit wenig verdünnter HCl auf und gibt nun zuerst (NH₄)₂HPO₄-Lösung hinzu und macht dann mit NH₃ alkalisch. Die Erklärung für diese Reihenfolge ist folgende. Die Identifizierung des Niederschlags erfolgt unter dem Mikroskop, d. h., die Kristallform ist entscheidend. MgNH₄PO₄ bildet stern- oder sargdeckelförmige Kristalle. Man erhält nur große und gut zu identifizierende Kristalle, wenn man die Fällung langsam und in verdünnter Lösung ausführt. Man kann Kristallisationen allgemein beschleunigen durch:

1. Hinzufügen von Impfkristallen.
2. Schaffung von Kristallisationskeimen; indem man die Innenseite des Glases, in dem sich die betreffende Lösung befindet, mit einem Glasstab reibt.

Na⁺ und K⁺ können durch Fällungsreaktionen identifiziert werden, üblicher ist wohl der spektroskopische Nachweis. Natrium gibt sich durch die intensive Gelbfärbung einer Flamme zu erkennen, nur hat man hier den Staub in der Luft, Verunreinigungen der Substanz usw. mit

zu berücksichtigen. Sicher geht man, indem man etwa 10 cm von dem Brenner entfernt ein glühendes Magnesiastäbchen in die Probelösung taucht. Wird die Flamme des Brenners auf diese Entfernung schlagartig intensiv gelb, kann man sicher mit der Anwesenheit von Natrium rechnen. Oben noch einige Fällungsmöglichkeiten für Na⁺ und K⁺.

Die Vorschriften für diese Nachweise findet man in jedem Lehrbuch der analytischen Chemie, z. B. *Jander-Blasius*, Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie.

In der IV. und letzten Folge unserer Reihe werden Nachweisreaktionen der häufigsten Anionen mit Angabe möglicher Störungsquellen tabellarisch zusammengestellt. Außerdem werden eine Reihe organischer Reagentien für Kationen und Anionen aufgeführt. Den Abschluß der Reihe sollten Anregungen aus dem Leserkreis bilden. Bitte teilen Sie uns Ihre Erfahrungen und Vorschläge in kurzgefaßter Form mit.

P. Faerber