

EINIGE PROBLEME DER QUANTITATIVEN NIEDERSCHLAGSAUSSCHIEDUNG AUS EINER LÖSUNG II.* EMPFINDLICHKEIT VON FÄLLUNGSREAKTIONEN

J. KLAS

*Institut für anorganische Chemie,
Slowakische technische Hochschule, Bratislava*

Eingegangen am 25. Mai 1972

Es wird die Detektionsgrenze der Fällungsreaktionen als Minimalkonzentration des gefällten Ions ausgedrückt, bei der die ausgeschiedene maximale Niederschlagsmenge als wahrnehmbare Niederschlagsmenge vorausgesetzt wird. Es wird das Empfindlichkeitsdiagramm für verschiedene Typen der Fällungsreaktionen angeführt.

Eine bedeutsame theoretische und praktische Charakteristik der Fällungsreaktionen ist in deren Empfindlichkeit zu erblicken. Es wurde darauf hingewiesen, daß diese Größe von der Niederschlagslöslichkeit und der kleinsten registrierbaren Niederschlagsmenge abhängig ist¹⁻⁴. Bei der quantitativen Untersuchung der bei den Fällungsreaktionen auftretenden Problematik ist es angezeigt, das Gleichgewicht des Systems Niederschlag-Lösung, das sich nach Zugabe der Fällungsmittellösung zu der zu fällenden Lösung bildet, in Betracht zu ziehen. In diesem Fall kann außer den angeführten Faktoren des weiteren die Anfangskonzentration der gefällten Lösung als auch die Konzentration und das Volumen des Fällungsmittels in die Empfindlichkeit einbezogen werden. In einer solchen Relation kann die Empfindlichkeit der Fällungsreaktion mit Hilfe der Anfangskonzentration der zu fällenden Lösung ausgedrückt werden, bei der die Ausscheidung der wahrnehmbaren Niederschlagsmenge erreicht wird. Falls jedoch durch diese Konzentration die Empfindlichkeit entsprechend ausgedrückt werden soll, müssen folgende Bedingungen erfüllt werden: 1. Die angeführte Konzentration muß sich in minimalen Grenzen halten und 2. bei der wahrnehmbaren Niederschlagsmenge, bzw. ihrer Konzentration, muß die maximale Niederschlagsmenge zugegen sein, die unter den gegebenen Fällungsbedingungen überhaupt entstehen kann.

Die Lösung der unter Annahme der oben angeführten Bedingungen in Erscheinung tretenden Problematik hinsichtlich der Empfindlichkeit der Fällungsreaktionen wird in der vorliegenden Arbeit dargelegt.

* I. Mitteilung: diese Zeitschrift 35, 684 (1970).

Die quantitative Ausscheidung des Niederschlags $A_m B_n$, der Einfachheit halber aus 1 Liter Lösung der zu fällenden Probe, kann durch die Gleichung^{1,5}

$$(c_A - mz)^m (c_B v - nz)^n - m^m n^n S_E^{(m+n)} (1 + v)^{m+n} = 0 \quad (1)$$

ausgedrückt werden. Unter der Bedingung der Minimalkonzentration des zu fällenden Ions der Probe $\partial c_A / \partial v = 0$ ($\partial^2 c_A / \partial v^2 > 0$) nach Gleichung (1) erhält man die Beziehung zwischen dem Volumen des Fällungsmittels und der Menge des ausgeschiedenen Niederschlags

$$v_a = n/m + (n + n^2/m) z_a / c_B. \quad (2)$$

Dieses Volumen des Fällungsmittels entspricht der Anfangs- und gleichzeitig auch der Endfällung, falls diese Punkte auf Grund der ausgeschiedenen Niederschlagsmenge, die gleich ist der Menge z_a , registriert werden. Aus der weiteren Bedingung, daß die ausgeschiedene Niederschlagsmenge maximal ($\partial z / \partial v = 0$, $\partial^2 z / \partial v^2 < 0$) ist, erhält man gleichfalls die Beziehung zwischen dem Volumen des Fällungsmittels und der Niederschlagsmenge, durch die allgemein (zusammen mit der Gleichung (2)) die Werte v_a und z_a ermittelt werden können. Im gegebenen Fall zeigen beide angeführten Beziehungen Übereinstimmung¹. Das bedeutet, daß das Reagensvolumen nach Gleichung (2) gleichzeitig sowohl der Minimalkonzentration c_A (min c_A) sowie auch der maximalen Niederschlagsmenge ($z_a = \max z$) entspricht und kann als optimal betrachtet werden, wie es vereinfacht in der Arbeit⁶ und nicht ganz exakt in der Arbeit⁷ gezeigt wurde. Die Minimalkonzentration erhält man nach Einsetzen der Gleichung (2) in (1) und Umformung

$$\min c_A = m z_a + (m S_E + n S_E)^{1+n/m} (1 + n z_a / c_B) / c_B^{n/m}. \quad (3)$$

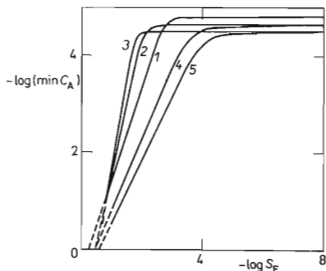


ABB. 1

Empfindlichkeit der Fällungsreaktionen (min c_A , mol/l) $m A + n B = A_m B_n$ in Abhängigkeit vom Niederschlagstyp n/m : 1 1/1, 2 2/1, 3 3/1, 4 1/2, 5 1/3 und von der Niederschlagslöslichkeit, $S_E = [K_s / (f_A^m f_B^n \cdot m^m n^n)]^{1/(m+n)}$ mol/l. $c_B = 1$ mol/l, $Z_a = 8 \cdot 10^{-6}$ mol/l.

Falls die maximal ausgeschiedene Niederschlagsmenge vernachlässigbar klein ist ($z_a \rightarrow 0$), dann ist $\min c_A \rightarrow \lim c_A$. Die Endkonzentration nach Gleichung (3) ist gleich

$$\lim c_A = (mS_E + nS_E)^{1+n/m}/c_B^{n/m}. \quad (4)$$

Die Gleichgewichtskonzentration des gefälltten Ions kann, wenn der zu fällenden Lösung das Reagensvolumen gleich v_a zugegeben wird, nach Gleichungen (1) bis (4) folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$[A]_a = (\min c_A - mz_a)/(1 + v_a) = m \lim c_A/(m + n). \quad (5)$$

Nach der Substitution $z_a = Z_a(1 + v_a)$ und mit Rücksicht auf die Gleichung (5) kann die Minimalkonzentration c_A ausgedrückt werden:

$$\min c_A = mZ_a(1 + v_a) + [A]_a(1 + v_a). \quad (6)$$

Wie aus dieser Gleichung ersichtlich ist, entspricht die in der vorliegenden Arbeit angenommene Konzentration des gefälltten Ions der Empfindlichkeit der Fällungsreaktion als Summe der Menge des gefälltten Ions in Form des Niederschlags und der nicht ausgeschiedenen Menge, die zufolge der Löslichkeit des Niederschlags in Lösung bleibt.

Falls $nZ_a/c_B \ll 1$, d. h. falls die wahrnehmbare Niederschlagsmenge, die auf 1 Liter Lösung entfällt, um vieles kleiner ist als die Konzentration des Fällungsmittels, eine Bedingung, die immer erfüllt ist – dann kann die Empfindlichkeit der Fällungsreaktion in der Form

$$\min c_A = (m + n) Z_a + (mS_E + nS_E)^{1+n/m}/c_B^{n/m} \quad (7)$$

ausgedrückt werden. Das Empfindlichkeitsdiagramm für verschiedene Typen von Fällungsreaktionen ist in Abb. 1 angeführt.

DISKUSSION

Die Empfindlichkeit der Fällungsreaktionen wird in dieser Arbeit mathematisch als Minimalkonzentration des zu fällenden Ions ausgedrückt, bei der nach Zugabe der Optimalmenge an Fällungsmittel die maximale Niederschlagsmenge entsteht. Mittels dieser Niederschlagsmenge, die im Prinzip verschieden klein sein kann, wird der Anfang der Fällung gleichzeitig mit dem Ende des Lösens des entstandenen Niederschlags indiziert. Diese Empfindlichkeitsdefinition ergibt sich aus der Untersuchung des Fällungsprozesses mit Hilfe der Fällungsfläche^{1,5} und entspricht offensichtlich am adäquatesten dem Begriff der Empfindlichkeit der Fällungsreaktionen. Im Sinn der Gleichungen (3) und (7) ist die Empfindlichkeit der Fällungsreaktionen

von der Konstitution und der Niederschlagslöslichkeit als Konstante bei der gegebenen Temperatur und Ionenstärke der Lösung, des weiteren von der Konzentration des Fällungsmittels und auch von der Menge, bzw. der Niederschlagskonzentration, auf Grund derer die Fällung registriert werden kann, abhängig. Die Niederschlagsmenge, die visuell beobachtet werden kann, wird auf $8 \cdot 10^{-6}$ mol/l und bei der nephelometrischen Indikation auf $4 \cdot 10^{-8}$ mol/l geschätzt^{8,9}.

Es muß betont werden, daß als erforderliche und allgemeine Bedingung des Niederschlagsausscheidens aus der Lösung die Bedingung anzusehen ist, daß die Konzentration des gefällten Ions höher ist als seine mit der Beziehung (4) ausgedrückte Grenzkonzentration.

Bei der Durchsetzung der abgeleiteten Beziehungen und auf Grund der abgeleiteten Schlußfolgerung in der Praxis muß berücksichtigt werden, daß diese nur dann Gültigkeit besitzen, wenn außer der gegebenen Fällungsreaktion keine weiteren Reaktionen verlaufen.

VERZEICHNIS DER SYMBOLE

c_A	Anfangs- (analytische) Konzentration des gefällten Ions A (mol/l)
$[A]_a$	Gleichgewichtskonzentration des Ions A in der zu fällenden Lösung (mol/l)
c_B	analytische Konzentration des zu fällenden Ions B (mol/l)
f_A, f_B	Aktivitätskoeffizienten der Ionen A und B
K	Löslichkeitsprodukt des Niederschlags $A_m B_n$ ((mol/l) ^{m+n})
S_E	Niederschlagslöslichkeit (im Äquivalenzpunkt) (mol/l)
n, m	stöchiometrische Koeffizienten, bzw. absolute Ladungswerte der reagierenden Ionen, die der Einfachheit halber weggelassen werden
v, v_a	Volumen und Optimalvolumen des Fällungsmittels (l)
z, z_a	Menge und maximale Niederschlagsmenge, ausgeschieden aus 1 Liter Lösung der gefällten Probe (mol)
Z, Z_a	Konzentration der ausgeschiedenen Substanz und deren Optimalkonzentration in der gefällten Lösung (mol/l)

LITERATUR

1. Klas J.: diese Zeitschrift 35, 684 (1970).
2. Böttger W.: Z. Anal. Chem. 49, 493 (1910).
3. Kolthoff I. M.: Z. Anal. Chem. 86, 34 (1931).
4. Korenman I. M.: *Analitičeskaja Chimija Malych Koncentracij*. Chimija, Moskau 1966.
5. Klas J.: *Dissertation*. Slowakische technische Hochschule, Bratislava 1968.
6. Adamovič L. P.: *Trudy Komissii po Analitičeskoj Chimii*, S. 116. Izd. Akad. Nauk UdSSR, Moskau 1951.
7. Komar N. P.: *Osnovy Kačestvennogo Chimičeskogo Analiza*, S. 347. Izd. Charkovskogo Univ., Charkov 1955.
8. Mustafin I. S.: Dokl. Akad. Nauk UdSSR 126, 579 (1959).
9. Mustafin I. S.: Zavodsk. Lab. 28, 664 (1962).

Übersetzt von K. Grundfest.