

**Institut für Pharmazie und Molekulare Biotechnologie**  
**Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg**

# **Praktikum „Anorganische Chemie“**

**2. Semester Molekulare Biotechnologie**

**Internes Praktikumsskript**

**6. Auflage**

**Sommersemester 2009**

# Inhalt

<b>1. Allgemeines</b>	<b>3 - 9</b>
1.1. Organisation	3
1.2. Zeitplan	3
1.3. Aufbau und Bewertung	5
1.4. Themeninhalte der Klausur	6
1.5. Literatur	6
1.6. Laborordnung und Saaldienst	7
1.6.1. Saaldienstaufgaben	8
1.6.2. Abfallentsorgung	9
<b>2. Qualitative Anorganische Analyse</b>	<b>10 - 23</b>
2.1. Einleitung	10
2.2. Kationennachweise	14
2.3. Anionennachweise	20
<b>3. Quantitative Anorganische Analyse</b>	<b>24</b>
3.1. Einleitung	24
3.2. Bestimmung von $\text{Fe}^{3+}$ photometrisch	26
3.3. Bestimmung von Chlorid neben Bromid potentiometrisch	27
3.4. Bestimmung von Schwefelsäure acidimetrisch	28
3.5. Bestimmung von $\text{Zn}^{2+}$ komplexometrisch	29
3.6. Bestimmung von $\text{Al}^{3+}$ komplexometrisch	30
3.7. Bestimmung von $\text{Fe}^{3+}$ oxidimetrisch	31

# 1. Allgemeines

## 1.1. Organisation

Mitwirkende:

Prof. Dr. C. Klein (Praktikumsleiter), Carina Heyl, Therese Scholz

Informationen zum Praktikum finden Sie auf der Homepage des IPMB:

<http://www.uni-heidelberg.de/fakultaeten/biowissenschaften/ipmb/chemie/studium/biotech/semester2/>

Beachten Sie bitte auch die Aushänge am „Grünen Brett“ (2.OG, INF 364).

## 1.2. Zeitplan

Die **Vorbereitungsseminare** finden an den genannten Terminen von 13.30 bis 15.30 h, INF 328, SR 17a statt.

Es besteht an allen Seminaren Anwesenheitspflicht.

Das eigentliche **Praktikum** findet im Praktikumssaal 220, INF 364, 2.Stock, von 13.30 bis 18.00 h statt.

Für die Tage der Platzübergabe und –abnahme sowie am Laborputz besteht Anwesenheitspflicht.

Bei krankheitsbedingter Abwesenheit während der Praktikumstage sind die Assistenten umgehend telefonisch zu benachrichtigen unter: **06221/ 54-4820**.

**Hauptklausur:** Di, 28.04.2009, 13.00 – 15.00 Uhr, INF 306, HS 1 (Teilnahmepflicht).

**Wiederholungsklausur:** Di, 12.05.2009, 13.00 – 15.00 Uhr, INF 327, SR 20, 1.OG.

<b>Mo, 30.03.</b>	<b>Di, 31.03.</b>	<b>Mi, 01.04.</b>	<b>Do, 02.04.</b>	<b>Fr, 03.04.</b>
<b>Seminar</b>	<b>Seminar</b>	<b>Seminar / Platzübergabe</b>	<b>Vorbereitung/ Platzübergabe</b>	<b>Analyse</b>

<b>Mo, 06.04.</b>	<b>Di, 07.04.</b>	<b>Mi, 08.04.</b>	<b>Do, 09.04.</b>	<b>Fr, 10.04.</b>
<b>Analyse</b>	<b>Analyse</b>	<b>Analyse</b>	<b>Analyse</b>	<b><i>Kar- freitag</i></b>

<b>Mo, 13.04.</b>	<b>Di, 14.04.</b>	<b>Mi, 15.04.</b>	<b>Do, 16.04.</b>	<b>Fr, 17.04.</b>
<b><i>Ostermontag</i></b>	<b>Analyse</b>	<b>Analyse</b>	<b>Analyse</b>	<b>Analyse</b>

<b>Mo, 20.04.</b>	<b>Di, 21.04.</b>	<b>Mi, 22.04.</b>	<b>Do, 23.04.</b>	<b>Fr, 24.04.</b>
<b>Analyse</b>	<b>Laborputz Platzabgabe <b>ALLE</b></b>	<b>Lernphase</b>	<b>Lernphase</b>	<b>Lernphase</b>

<b>Mo, 27.04.</b>	<b>Di, 28.04.</b>			<b>Di, 12.05.</b>
<b>Lernphase</b>	<b>Klausur</b>			<b>Wdh.- Klausur</b>

Der Ablauf des Praktikums ist wie folgt: Die Hälfte der Praktikumssteilnehmer wird mit der Bearbeitung der qualitativen Analysen beginnen, die andere Hälfte mit den quantitativen Analysen. Nach 5 Labortagen wird getauscht.

### 1.3. Aufbau und Bewertung

#### - Qualitative Analyse

Übungsphase (5 Substanzen)	nicht bewertet
Leistungsphase (5 Substanzen)	bewertet
Korrekte Erstabgabe	100 Punkte
Korrekte Zweitabgabe	90 Punkte

#### - Quantitative Analyse

Leistungsphase (5 Versuche)	4 Versuche bewertet
-----------------------------	---------------------

Je Versuch können maximal 25 Punkte erreicht werden.

Punktzahl gestaffelt nach Abweichung von ausgegebener Substanzmenge (s. 3.1.)

#### - Klausur (Schriftliche Prüfung)

**Das Praktikum zählt nur als bestanden, wenn die Klausur bestanden wurde (mind. 50%)!**

#### - Notenskala für Klausur und Praktischen Teil

Note	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	nicht bestanden
erforderl. Prozentsatz	≥ 95	≥ 87	≥ 80	≥ 72	≥ 65	≥ 57	≥ 50	< 50

(Weitere Abstufungen der Note sind nicht angegeben.)

#### - Gesamtnote

Praktikum (200 Punkte)	2/3
Klausur (100 Punkte)	1/3

## 1.4. Themeninhalte der Klausur

### Praktikum

Versuche des Praktikums (Theorie, Durchführung, Auswertung)

Nachweise mit Reaktionsgleichungen (wenn nötig Strukturformeln)

### Allgemein

Periodensystem der Elemente

Arten der chemischen Bindung

Einfache Redoxreaktionen und Oxidationszahlen

Valenzstrichformeln und VSEPR-Modell

Säuren und Basen, Puffer und pH-Wert-Berechnung

Titrationen und Indikatoren (mit Wirkungsweise und Strukturformeln)

Metallkomplexe und Koordinationsgeometrien

Fällungsreaktionen und Löslichkeitsprodukt

Das Mitbringen von Mobiltelefonen zur Klausur ist verboten und zieht eine Bewertung mit 0 Punkten nach sich.

Zur Klausur ist ein Taschenrechner mitzubringen. Andere Hilfsmittel sind nicht zulässig.

## 1.5. Literatur

### Praktischer Teil

G. Jander, E. Blasius: *Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie*, S. Hirzel Verlag, Stuttgart, 13. Auflage, 1989

E. Gerdes: *Qualitative Anorganische Analyse*, Springer, Berlin, 2. Auflage, 2001

D. Häfner: *Arbeitsbuch Anorganische Analyse*, Govi-Verlag, Eschborn, 1. Auflage, 2000

U. R. Kunze: *Grundlagen der Quantitativen Analyse*, Thieme, Stuttgart, 3. Auflage, 1990

G. Schulze, J. Simon: *Jander – Jahr, Maßanalyse*, de Gruyter Verl., Berlin, 15. Auflage, 1989

### Allgemeiner Teil

P. W. Atkins, J. A. Beran: *Chemie, einfach alles*, VCH, Weinheim, 2. Auflage, 1998

C. E. Mortimer: *Chemie*, Thieme, Stuttgart, 5. Auflage, 1987

M. Otto: *Analytische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, 2. Auflage, 2000

## Nachschlagewerke

A. Hollemann, E. Wiberg: *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, de Gruyter Verlag, Berlin, 91. -100. Auflage, 1985

## 1.6. Laborordnung und Saaldienst

- Schutzbrille
- geschlossener Laborkittel
- Handschuhe benutzen (welche/wann)
- Abzüge benutzen
- Kennzeichnung von Chemikalien
- Rückstellen von Vorratsflaschen
- Transport von Chemikalien (Behälter)
- Saaldienst (Einteilung nach Laborbänken)
- Laborschlusszeiten beachten
- Risikobewusstsein aufbauen
- Bei jeglicher (!) Verletzungen unbedingt Assistenten informieren

### Besondere Gefahren:

- Gasentwicklung
- konzentrierte Säuren und Basen
- Siedeverzug
- leichtentzündliche Stoffe
- gesundheitsschädliche Stoffe
- Handtücher (Papiertücher) sind brennbar, Analysenhefte auch

**Saalkasse:**

Unbeschriftete Substanzen oder Apparaturen	1 €
Anfassen von Türen, Schränken und Assistenten mit Handschuhen	1 €
Missachten der Laboröffnungszeiten	1 €/5 min.
Eingeschaltete Mobiltelefone	1 €
Belagerung und Verstopfen von Fluchtwegen	2 €
Betreten des Labors ohne Kittel oder Schutzbrille	2 €
Freisetzen von übelriechenden/gefährlichen Substanzen	2 €
Saaldienst nicht ordnungsgemäß ausgeführt	2 €
Unsachgemäße Entsorgung von Abfällen (dazu zählt auch die Entsorgung von harmlosen Materialien als Sondermüll; hohe Entsorgungskosten!)	5 €
Bunsenbrenner in der Nähe brennbarer Lösungsmittel	5 €
Offene Gashähne	5 €
Nahrungsmittel im Labor	5 €
Entsorgung von mit konzentrierten Säuren getränkten Papieren in der Feststofftonne/Restmülltonne	5 €*
In Brand setzen der Mülltonnen	5 €*

\* bzw. 2 € für alle, wenn sich der Verursacher nicht meldet

Einnahmen kommen Chemikalien und beschädigten Laborgeräten zugute.

**1.6.1. Saaldienstaufgaben**

Herstellen verbrauchter Lösungen (z. B.:  $\text{AgNO}_3$ )

Nachkaufen verbrauchter Saalchemikalien (im Chemikalienlager)

Entsorgung von Laborabfällen (Öffnungszeiten beachten; leere Kanister mitbringen!)

**Am Ende eines Labortages**

Abzüge prüfen und abschalten, ggf. aufräumen und reinigen

Spülbecken kontrollieren, ggf. reinigen

Saalchemikalien zurückstellen



Kontrollieren, ob sämtliche Apparaturen abgestellt und alle Elektro-, Gas- und Wasserverbindungen gelöst sind

Trockenschränke abstellen

Waagen reinigen

Gas-, Wasserhähne und Fenster schließen

Abfallbehälter auf Brandherde überprüfen

## **Öffnungszeiten**

Abfallentsorgung: Di. 13.30 – 14.30 Uhr und Do. 10.00 – 11.00 Uhr

Chemikalienlager: Mo. - Fr.: 9.30 – 11.30 Uhr und 13.00 – 14.30 Uhr

### **1.6.2. Abfallentsorgung**

Es dürfen sich keine unlöslichen Feststoffe in den Kanistern befinden.

#### **1. Wässrige Lösungen**

Sammeln; ein „Schlunzglas“ pro Laborbank

→ Kanister für wässrige Lösungen

Bei gefülltem Kanister pH messen, in Entsorgungsformular eintragen und Saaldienst mit Entsorgung beauftragen.

#### **2. Organische Lösungsmittel**

Kanister für organische Lösungsmittel (Ether, Hexan, Cyclohexan etc.)

wässrige Phase abtrennen und im Kanister für wässrige Lösungen entsorgen.

#### **3. Feststoffe**

Reste der Ursubstanz, unbrauchbare Feststoffe vorsichtig im Schlunzglas auflösen, unlösliche Feststoffe abfiltrieren und in blauer Feststoff-Abfalltonne entsorgen

Filterpapiere bzw. verschmutzte Papiertücher in Feststofftonne entsorgen

**Ausgüsse sind nicht zur Entsorgung da!**

## 2. Qualitative Anorganische Analyse

### 2.1. Einleitung

#### Nachzuweisende Ionen

**Kationen:**  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$

**Anionen:**  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$

In bestimmten Fällen kann das Anion oder Kation in der zu analysierenden Substanz „fehlen“. Beispiele hierfür sind elementare Metalle, Säuren, Oxide oder Hydroxide.

#### Probengefäße

Saubere Schnappdeckelgläser (6 ml) werden beschriftet und einen Tag vor der durchzuführenden Analyse in einem Becherglas (250 ml) rausgestellt. Die Gläser werden mit Namen und Nummer beschriftet (1 bis 5 in der Übungsphase, 6 - 10 in der Leistungsphase).

#### Abgabeformat

Es ist ein Laborjournal zu führen, in dem alle durchgeführten Nachweisreaktionen festgehalten werden. Hier sind auch die negativ verlaufenden Nachweisreaktionen mit aufzunehmen!

Für die Abgabe ist ein separates Analysenheft zu führen (DIN A5, gebunden, außen mit Namen und Matrikelnummer beschriftet).

Das Analysenheft wird für die Ergebnisse beider Praktikumsteile verwendet.

Abgabeformat Qualitative Analyse:

Qualitative Analyse, 1. Abgabe	
1: $\text{K}^+$ , $\text{SO}_4^{2-}$	Substanz: $\text{K}_2\text{SO}_4$
2: $\text{Li}^+$ , $\text{OH}^-$	Substanz: $\text{LiOH}$
3: $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{CO}_3^{2-}$	Substanz: $\text{PbCO}_3$
4: $\text{K}^+$ , $\text{SCN}^-$	Substanz: $\text{KSCN}$
5: $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Br}^-$	Substanz: $\text{CaBr}_2$
Datum	Unterschrift

Jede Abgabe wird mit Datum und Unterschrift von den Assistenten gegengezeichnet und erlangt dadurch ihre Gültigkeit.

Ionen mit falscher Ladungszahl, falscher Schreibweise, nicht unterschriebene Analysenabgaben und sonstige Abweichungen vom Abgabeformat werden nicht korrigiert.

### **Bewertung**

Die korrekte Erstabgabe wird mit 100 Punkten bewertet. Wenn die 1. Abgabe noch Fehler enthält, muss noch einmal abgegeben werden. Die Anzahl der Fehler wird hierbei angegeben.

In der Regel steht genug Zeit für eine erneute experimentelle Überprüfung der Ergebnisse zur Verfügung.

Durch die Zweitabgabe werden 10 Punkte abgezogen. Eine fehlerfreie Zweitabgabe wird also mit 90 Punkten bewertet. Jeder weitere Fehler in der Zweitabgabe bedeutet 10 Punkte Abzug.

Im ungünstigsten Fall kommen 0 Punkte zustande; „Negative Punkte“ gibt es nicht.

## **Begriffserklärung**

Ursubstanz (US, Analyt); Nachweis (NW); Niederschlag (NS)

**Lösen:** Hierbei muss eine klare Lösung ohne Trübung und Niederschlag entstehen.

**Dekantieren:** Lösung und NS durch vorsichtiges Abgießen voneinander trennen.

**Fällen:** Zusatz eines Fällungsreagenz bis sich kein NS mehr bildet;  
auf vollständige Fällung prüfen

## **Vergleichsprobe**

Um zu erfahren wie ein positiver Nachweis aussieht, unternimmt man die gleichen Schritte wie bei der zu untersuchenden Substanz, nur dass man hier anstelle der US die vermutete Substanz aus dem Chemikalienregal zufügt.

## **Blindprobe**

Um eine Verunreinigung der verwendeten Chemikalien auszuschließen, führt man hier den entsprechenden Nachweis auf die gesuchte Ionenart ohne die US durch.

## **Gegenprobe**

Hier geht es darum, zu erfahren ob der durchgeführte Nachweis nur wegen falscher Versuchbedingungen (pH, Konzentration, etc.) und fehlerhafter Ausführung negativ verlaufen ist, obwohl das vermutete Ion in der US vorhanden war. Man benutzt hierfür einen Teil seines Reagenz und setzt eine Spur der gesuchten Substanz hinzu.

## **Lösen der Ursubstanz (US)**

Um die US in Lösung zu bringen, wendet man folgende Lösungsmittel in der aufgeführten Reihenfolge an.

(Bei erfolgreicher Lösung sind die nachfolgenden Schritte natürlich überflüssig.)

H <sub>2</sub> O	Beim Lösen eines unbekanntes Analysengemisches ist zu
verd. HCl	bedenken, dass durch die Anwendung aggressiver
konz. HCl	Substanzen (konz. Säuren, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> etc.) neben dem
verd. HNO <sub>3</sub>	eigentlichen Lösevorgang auch Nebenreaktionen
konz. HNO <sub>3</sub>	ermöglicht werden, die unter ungünstigen Bedingungen zu
	giftigen Substanzen, Gasen oder Dämpfen führen.

## Wichtige Anmerkungen

Wegen optimaler Nutzung vorhandener Ressourcen wäre es sinnvoll, dass nicht alle mit dem erstangeführten NW beginnen würden.

Die im Skript angegebenen Nachweisreaktionen beschreiben in der Regel die Reaktionsbedingungen nicht vollständig und sind deshalb nur als Hinweise zu werten. Für eine erfolgreiche Durchführung empfiehlt sich dringend ein Blick in die empfohlene Literatur. Bevor man Nachweise durchführt, die in diesem Skript nicht angeführt sind, muss man sich mit den Assistenten beraten. Vor allem wegen sicherheitstechnischer Aspekte, aber auch wegen der Verfügbarkeit der Chemikalien ist dies notwendig.

Eine Kontamination der Chemikalien aus dem Chemikalienregal muss unbedingt vermieden werden. Unsauberes Arbeiten hat hier nicht nur Folgen für den eigenen Nachweis, sondern wirkt sich auf die Nachweise aller Studierenden aus.

<b>Säure / Base</b>	<b>c [mol / l]</b>
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , konz.	18
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , verd.	1
HCl, konz.	12
HCl, verd.	2
HNO <sub>3</sub> , konz.	14
HNO <sub>3</sub> , verd.	2
CH <sub>3</sub> COOH, konz.	17
CH <sub>3</sub> COOH, verd.	2
NH <sub>3</sub> , konz.	13
NH <sub>3</sub> , verd.	2

## 2.2. Kationennachweise

### Zink, $\text{Zn}^{2+}$

#### 1. NW als Rinmanns Grün

- US auf Mg-Rinne mit verd.  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. in oxidierender Flamme glühen



- $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  ist grün
- Störungen: Überschuss an  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  gibt schwarzes  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , das die grüne Farbe überdeckt

#### 2. NW als $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$

- US mit verd. HCl aufkochen, mit  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  versetzen

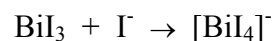


- $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  ist weißlich, löslich in konz. HCl und 5M NaOH
- diese Verbindung eignet sich auch gut für den Nachweis als Rinmanns Grün

### Bismut, $\text{Bi}^{3+}$

#### 1. NW als Bismutjodid

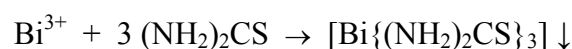
- US in Schwefelsäure lösen, KI dazugeben



- schwarzer NS, der sich mit KI-Überschuss orangefarben löst

#### 2. NW als Thioharnstoff-Komplex

- auf der Tüpfelplatte: salpetersaure US-Lösung + Spatelspitze Thioharnstoff

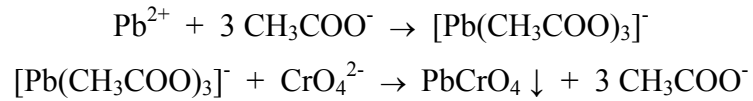


- gelber NS

## **Blei, Pb<sup>2+</sup>**

### **1. NW als Bleichromat**

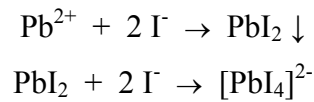
- gelöste US mit HOAc ansäuern und mit Chromat fällen



- gelber NS
- Störung: Ba<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>

### **2. NW als Bleijodid**

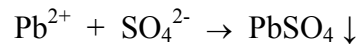
- US mit HNO<sub>3</sub> lösen und mit KI fällen



- gelber NS, löslich im Überschuss des Fällungsmittels

### **3. NW als Bleisulfat**

- gelöste US + verd. Schwefelsäure



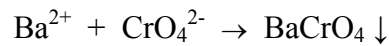
- weißer NS
- Störung: Ba<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>

## **Barium, Ba<sup>2+</sup>**

### **1. Flammenfärbung / Spektroskopie**

### **2. NW als Bariumchromat**

- leicht essigsaurer Lsg. der US mit Kaliumchromat versetzen



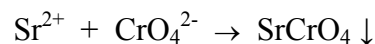
- der gelbe Niederschlag ist unlöslich in NaOH

## **Strontium, Sr<sup>2+</sup>**

### **1. Flammenfärbung / Spektroskopie**

### **2. NW als Strontiumchromat**

- ammoniakalische Lsg. der US mit Kaliumchromat versetzen



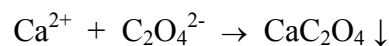
- Störung: Ca<sup>2+</sup>

## **Calcium, Ca<sup>2+</sup>**

### **1. Flammenfärbung / Spektroskopie**

### **2. NW als Calciumoxalat**

- Fällung mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> aus ammoniakalischer oder schwach essigsaurer Lsg.

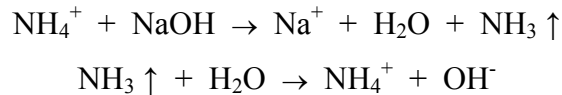


- CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ist ein weißer, kristalliner NS (in HOAc schwer löslich, in starken Säuren jedoch löslich); mit HCl + Zn versetzen und Ca<sup>2+</sup> durch Flammenfärbung nachweisen
- Störung: Sr<sup>2+</sup> und Ba<sup>2+</sup> (ähnliche Niederschläge)



## **Ammonium, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>**

- US + NaOH + H<sub>2</sub>O auf ein Uhrglas
- feuchtes Indikatorpapier auf anderes Uhrglas und damit das erste Uhrglas abdecken



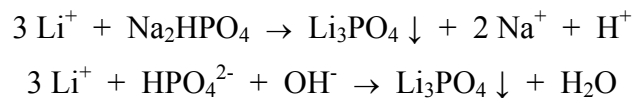
- positiv, Indikatorpapier → basisch, evtl. Geruch von NH<sub>3</sub>

## **Lithium, Li<sup>+</sup>**

### **1. Flammenfärbung / Spektroskopie**

### **2. NW als Lithiumphosphat**

- alkalische US-Lsg mit Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> erwärmen + evtl. NaOH Zusatz bis zur alkalischen Reaktion



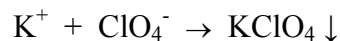
- Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ist ein weißer NS, der in Säuren leicht löslich ist (daher + OH<sup>-</sup>)

## **Kalium, K<sup>+</sup>**

### **1. Flammenfärbung / Spektroskopie**

### **2. NW als Kaliumperchlorat**

- US mit 60-70 %-iger Perchlorsäure versetzen



- KClO<sub>4</sub> ist ein weißer NS, der sich bei höherer Temperatur in Wasser löst
- beim Abkühlen fällt KClO<sub>4</sub> wieder aus
- Störung: NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, aber NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> löst sich bei höherer Temperatur nicht in H<sub>2</sub>O;

Zn<sup>2+</sup> als [Zn(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, ist aber nur in ammoniakalischer Lsg. beständig →  
Nachweis in saurer Lsg. spezifisch.

## Flammenfärbung

- Magnesiastäbchen kurz in konz. HCl tauchen und in der Brennerflamme so lange glühen, bis keine Färbung mehr zu beobachten ist, Vorgang wiederholen bis Magnesiastäbchen beim ersten Eintauchen in die Brennerflamme keinerlei Färbung verursacht
- Stäbchen mit einem Tropfen konz. HCl befeuchten und damit eine kleine Menge Ursubstanz aufnehmen
- zuerst in den Außenkegel halten, dann in die heißeste Stelle des Brenners
- danach im (reduzierenden) Innenkegel glühen, aus EA-Sulfaten entstehen flüchtige Sulfide
- Farbe der Flamme beobachten
- lässt Flammenfärbung nach, kurzes Abkühlen, dann nochmal konz. HCl → Bildung flüchtiger Chloride → Verdampfen und erneutes Auftreten der Flammenfärbung

Metall	Farbe
Li	rot
Na	gelb
K	violett
Ca	ziegelrot
Sr	rot
Ba	gelbgrün
Pb	fahlblau

## Flammenfärbung bei Verwendung eines Co-Glases

- Na-Verbindungen geben eine helle und lang anhaltende Flamme die die Farben anderer Metalle vollständig überdeckt. Insbesondere leicht verdampfbare Metalle können dann oftmals nicht beobachtet werden. → Verwendung von Co-Glas!

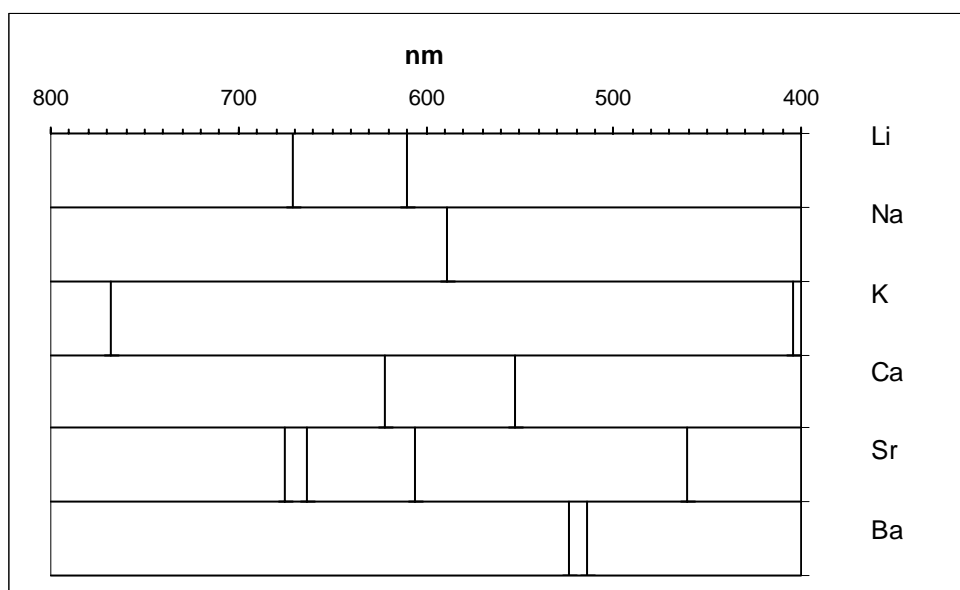
Metall	Flammenfärbung	Durch ein Co-Glas
Na	gelb	-
K	violett	karminrot
Ca	ziegelrot	hellgrün
Sr	rot	violett
Ba	gelbgrün	blaugrün

## Spektroskopie

- zur genaueren Analyse der Alkali- und Erdalkalimetalle benutzt man ein Handspektroskop
- Vorgang wie bei der Flammenfärbung, Flamme durch Handspektroskop beobachten (Linienspektrum)
- Anmerkungen:
  - Bunsenflamme entleuchten!
  - gebrauchte Brenner auf Verunreinigung überprüfen
  - innerer Kegel der Bunsenflamme soll nicht im Spalt beobachtet werden → Verwendung von oberem Drittel (CO- Bandenspektrum!)

### Spektrallinien der Alkali- und Erdalkalimetalle

Metall	$\lambda$ [nm]
Li	671, 610
Na	589 (Doppellinie)
K	768, 404
Ca	622, 553
Sr	675, 663, 606, 461
Ba	524, 514

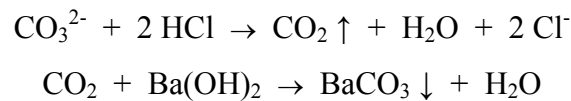


## 2.3. Anionennachweise

### Carbonat, $\text{CO}_3^{2-}$

#### 1. Gärröhrchenprobe

- eine Spatelspitze US in einem Reagenzglas + einige Tropfen verd. HCl
- sofort ein Gärröhrchen mit frisch (!) bereiteter  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ - Lsg. aufsetzen
- einige Minuten auf dem Wasserbad erhitzen



- $\text{BaCO}_3$  ist ein weißer NS, löslich in HOAc

#### 2. Uhrglasprobe

- US auf Uhrglas + verd. HCl
- zweites Uhrglas aufsetzen



- positiv, wenn Gasblasen entstehen, aber Achtung: es gibt mehrere Gase, z.B.  $\text{SO}_2$

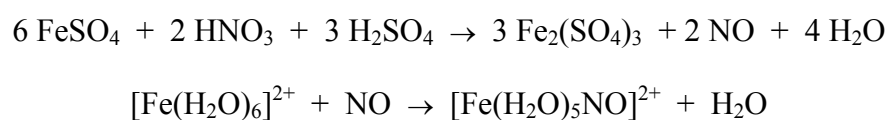
### Nitrat, $\text{NO}_3^-$

#### Sicherheit:

- -Braune Dämpfe: Zersetzung von  $\text{NO}_3^-$ -Anion zu Stickoxiden → Abzug!
- -Gelbe Finger: Nitrierung aromatischer Aminosäuren der Haut mit  $\text{HNO}_3$

#### 1. Ringprobe

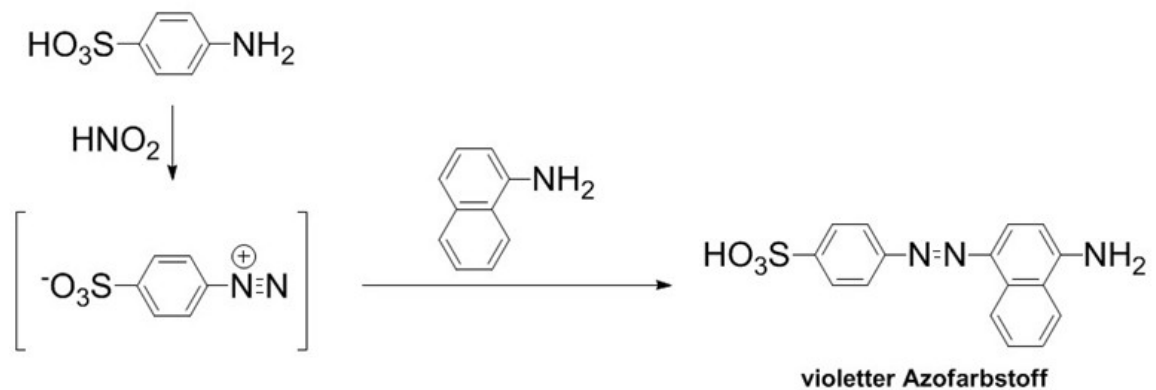
- schwefelsaure US-Lsg +  $\text{FeSO}_4$ -Lsg
- vorsichtig mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unterschichten; zwei Phasen



- brauner Ring an der Phasengrenze

## 2. „Lungeprobe“

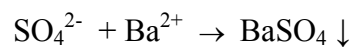
- US + HOAc + Zn-Pulver auf die Tüpfelplatte
- Sulfanilsäure („Lunge 1“) und  $\alpha$ -Naphthylamin („Lunge 2“) dazutropfen.



## Sulfat, $\text{SO}_4^{2-}$

### 1. NW als Bariumsulfat

- salzsaure US-Lsg. (Carbonat verkochen!) +  $\text{BaCl}_2$ -Lsg.

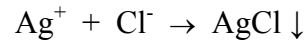


- weißer NS
- Störung: Bei hoher  $\text{Cl}^-$ -Konz. kann NS von  $\text{BaCl}_2$  auftreten  $\rightarrow$  verdünnen

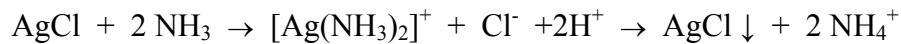
## Chlorid, Cl<sup>-</sup>

### 1. NW als Silberchlorid

- salpetersaure Lösung + AgNO<sub>3</sub>-Lsg



- weißer NS
- AgCl mit wässriger NH<sub>3</sub>-Lsg. lösen und mit verd. HNO<sub>3</sub> wieder ausfällen

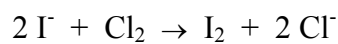
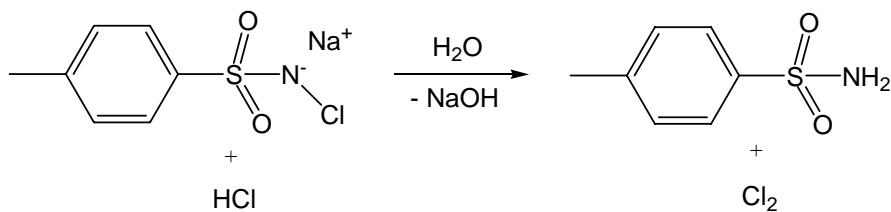


- SCN<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> und I<sup>-</sup> reagieren ähnlich

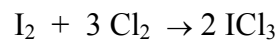
## Bromid, Br<sup>-</sup>, und Iodid, I<sup>-</sup>

### 1. NW von Br<sup>-</sup> und I<sup>-</sup> mit Chloramin T:

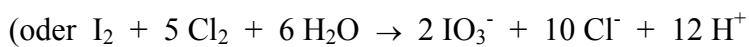
- salzsaure Lsg. der US + Chloramin T + *n*-Hexan
- Chloramin T = *N*-Chlor-*p*-Toluolsulfonamid-Natrium



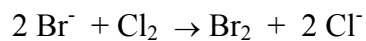
violett



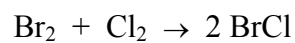
farblos (Chloramin T-Überschuss)



farblos)



braun

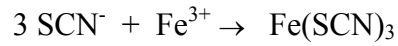


gelb

## Thiocyanat, SCN<sup>-</sup>

### 1. NW als Eisenrhodanid

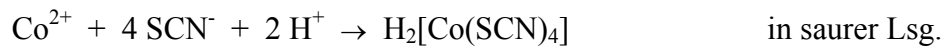
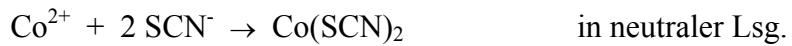
- salz- od. schwefelsaure US-Lösung mit FeCl<sub>3</sub>-Lösung versetzen



- das rote Fe(SCN)<sub>3</sub> mit Ether oder Isoamylalkohol ausschütteln
- Störung: I<sup>-</sup> (reduziert Fe<sup>3+</sup> zu Fe<sup>2+</sup>)

### 2. NW als Cobaltrhodanid

- essigsäure bzw. neutrale Lösung der US + Co(II)-Lösung (CoCl<sub>2</sub> od. Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)



- blaue Farbe kann mit Ether oder Isoamylalkohol ausgeschüttelt werden

## 3. Quantitative Analyse

### 3.1. Einleitung

#### Durchzuführende Analysen:

- 3.2. Bestimmung von  $\text{Fe}^{3+}$ , photometrisch (nicht bewertet)
- 3.3. Bestimmung von Chlorid neben Bromid, potentiometrisch
- 3.4. Bestimmung von Schwefelsäure, acidimetrisch
- 3.5. Bestimmung von  $\text{Zn}^{2+}$ , komplexometrisch
- 3.6. Bestimmung von  $\text{Al}^{3+}$ , komplexometrisch
- 3.7. Bestimmung von  $\text{Fe}^{3+}$ , oxidimetrisch, jodometrisch

#### Probengefäße

Saubere und trockene Messkolben (50 mL) werden beschriftet einen Tag vor der durchzuführenden Analyse rausgestellt.

Die Analysen sind vor Bearbeitung unbedingt auf 50,0 mL aufzufüllen! Mit der Analysensubstanz ist sorgfältig umzugehen; es wird keine Nachsubstanz ausgegeben.

#### Abgabeformat Quantitative Analyse

<b>Quantitative Analyse</b>	
1. Methode	
2. Reaktionsgleichungen	
3. Berechnung	
4. Gehaltsangabe in mg ( $\mu\text{g}$ )/ 50 mL (vgl. Durchführung im Skript)	
Datum	Unterschrift

Jede Abgabe wird mit Datum und Unterschrift von den Assistenten gegengezeichnet und erlangt dadurch ihre Gültigkeit.



## **Bewertung**

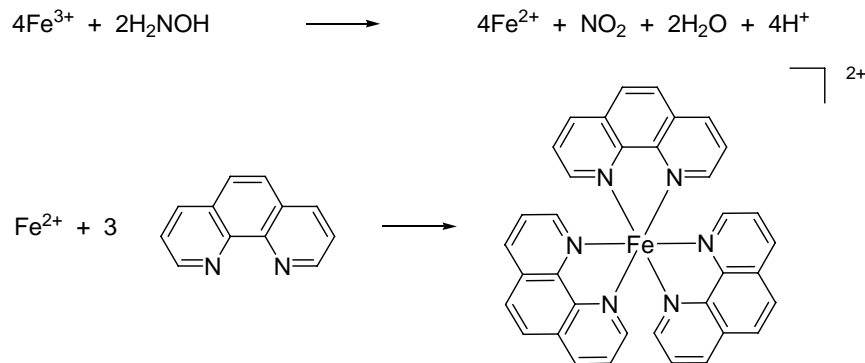
Maximal können 25 Punkte pro Analyse erreicht werden. Die Analysen werden direkt bewertet; eine Zweitangabe ist nicht möglich.

Die Bewertung erfolgt gestaffelt nach Abweichung von ausgegebener Substanzmenge.

<b>Abweichung [%]</b>	<b>Erreichte Punktzahl</b>
$\leq 0,5$	25
$\leq 0,75$	22
$\leq 1$	20
$\leq 1,5$	16
$\leq 2$	12
$\leq 2,5$	8
$\leq 3$	4
$\leq 5$	2

## 3.2. Bestimmung von Fe<sup>3+</sup>, photometrisch (nicht bewertet)

### Reaktionsgleichungen



### Methode

Zur Aufstellung einer Eichgeraden dient eine Eisen-Standard-Lösung, deren Eisengehalt angegeben wird. Von dieser Lösung gibt man in sechs 100 ml Meßkolben je 0 ml, 1 ml, 3 ml, 4 ml, 5 ml und 6 ml. Von der zu bestimmenden Probe werden 20 ml in einen 100 ml Meßkolben pipetiert. Nun füllt man die Kolben bis ca. 50 ml mit Wasser auf und gibt nacheinander 5 ml Hydroxylammoniumchloridlösung, 5 ml Phenanthrolinlösung und 20 ml Acetat-Pufferlösung hinzu. Die Proben sind nach jeder Zugabe kräftig zu schütteln. Man prüft, ob der pH-Wert bei 3 – 4 liegt und versetzt andernfalls mit so viel Pufferlösung, bis der pH-Wert korrekt eingestellt ist. Schließlich füllt man mit Wasser auf 100 ml auf und mischt die Proben gut durch. Nach ca. 20 min werden die Messungen vorgenommen. Die Meßwellenlänge beträgt 510 nm. Die gemessenen Extinktionen werden gegen die entsprechenden Eisengehalte aufgetragen. Durch die Meßpunkte konstruiert man eine Ausgleichsgerade und bestimmt mit dieser den Eisengehalt der Probe.

### Reagenzien

- 1 %ige wässr. Hydroxylammoniumchloridlösung
- 0.25 %-ige 1,10-Phenanthrolinlösung
- Acetat-Puffer, pH = 3.5 (25 g Na-Acetat-3-hydrat p.A. werden in 500 ml Wasser gelöst, mit 100 ml Eisessig p.A. versetzt und im Messkolben auf 1000 ml mit Wasser aufgefüllt)
- Eisenlösung (c = 25 µg/ml)

### Angabe

µg Fe<sup>3+</sup> / 50 ml

### 3.3. Bestimmung von Chlorid neben Bromid, potentiometrisch

#### Methode

$\text{Cl}^-$  und  $\text{Br}^-$  werden mit 0.01 M  $\text{AgNO}_3$  Lösung titriert. Das Potential wird mit einer Silberelektrode gemessen

#### Reaktionsgleichung



#### Reagenzien

Salpetersäure, konz.

Silbernitrat Lösung, 0.01 M

#### Durchführung

10 ml der auf 50 ml aufgefüllten Probenlösung werden mit 1 ml konzentrierter Salpetersäure versetzt und mit 0.01 M Silbernitratlösung titriert. In der Nähe der Äquivalenzpunkte sollte in 0.1 ml Schritten titriert werden, sonst werden 0.5 ml Schritte empfohlen. Da hier zwei Ionen bestimmt werden, erhält man zwei Äquivalenzpunkte, die sich durch Potentialsprünge bemerkbar machen. Trägt man das Potential gegen das zugesetzte Volumen auf, so ergeben sich die Äquivalenzpunkte aus den Wendepunkten der Kurve.

Um die Äquivalenzpunkte schon während der Titration besser zu erkennen empfiehlt es sich, die Werte direkt in ein Diagramm einzutragen.

#### Behandlung der Elektrode

Vor und nach der Messung wird die Elektrode mit destilliertem Wasser gespült. Die Elektrode wird in einer gesättigten  $\text{KNO}_3$  Lösung aufbewahrt.

#### Angabe

mg  $\text{Cl}^-$  / 50 ml

mg  $\text{Br}^-$  / 50 ml

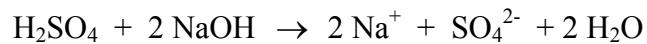
### 3.4. Bestimmung von Schwefelsäure, acidimetrisch

#### Methoden

$\text{SO}_4^{2-}$  wird mit einer 0.1 M NaOH-Lösung direkt gegen Tashiro-Mischindikator titriert.

Farbumschlag: blauviolett  $\Rightarrow$  grün (pH=7)

#### Reaktionsgleichung



#### Reagenzien

0.1 M Natronlauge

Tashiro-Mischindikator: 50.0 mg Methylenblau in 100.0 mL Methylrot-Lösung I lösen.

#### Durchführung

10.00 mL der auf 50 mL aufgefüllten Lösung werden mit Wasser auf 100 ml verdünnt. Nach Zugabe von einigen Tropfen (2-4) Tashiro-Mischindikator-Lösung (Methylorange-Lösung I) wird mit 0.1 M Natronlauge bis zum Farbumschlag titriert.

#### Angabe

mg  $\text{H}_2\text{SO}_4$  / 50 ml

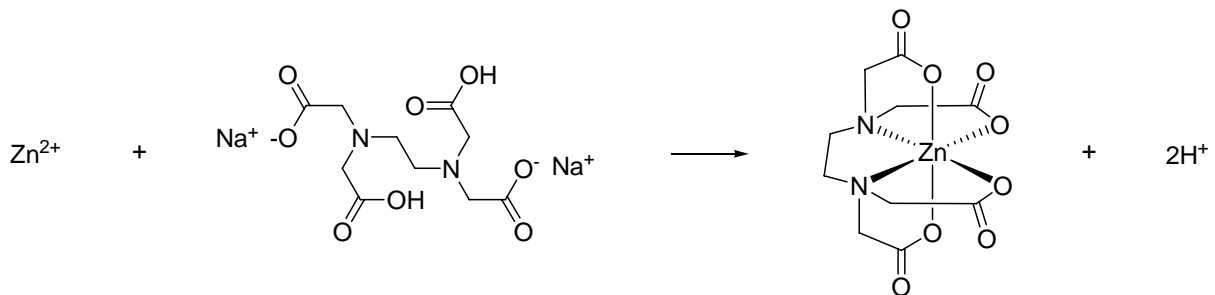
### 3.5. Bestimmung von $Zn^{2+}$ , komplexometrisch

#### Methoden

$Zn^{2+}$  wird mit einer 0,1 M EDTA-Lösung in einer gepufferten Lösung bei pH 10 direkt gegen Eriochromschwarz T als Indikator titriert.

Farbumschlag: rot  $\Rightarrow$  grün (pH 10)

#### Reaktionsgleichung



#### Reagenzien

- 0.1 M EDTA-Lösung (Titrisol Titriplex-III auf 1000 mL im Messkolben aufgefüllt)
- Indikator-Puffertabletten (Eriochromschwarz T)
- Pufferlösung pH 10 (Ammoniak-Ammoniumchlorid-Lösung: 54 g  $NH_4Cl$ , p. A. werden in 200 bis 300 ml Wasser gelöst; die Lösung wird mit 350 ml 25%igem Ammoniak, p. A. versetzt, auf 1000 ml aufgefüllt und in einer Flasche aufbewahrt).

#### Durchführung

10 ml der auf 50 ml aufgefüllten Zinksalz-Lösung werden in einem 300 ml-Erlenmeyerkolben mit entsalztem Wasser auf ca. 100 ml verdünnt. Nach Zugabe einer Indikator-Puffertablette und nach deren Lösen, versetzt man mit 5 ml Pufferlösung (pH 10) und titriert mit 0,1 M EDTA-Lösung bis zum scharf erfolgenden Farbumschlag von Rot nach Grün.

#### Anmerkungen

EDTA (Ethylenediamintetraessigsäure,  $[OOC)_2NCH_2CH_2N(COO)_2]$ ) ist eine vierbasige organische Säure, deren Dinatriumsalz zum Ansetzen der EDTA-Maßlösung verwendet wird. Das in der Maßlösung vorliegende  $[H_2Y]^{2-}$ -Ion reagiert mit Metallionen unabhängig von deren Wertigkeit stets im molaren Verhältnis 1:1 zu Chelatkomplexen.

#### Angabe

mg  $Zn^{2+}$  / 50 ml

### 3.6. Bestimmung von $\text{Al}^{3+}$ , komplexometrisch

#### Methoden

$\text{Al}^{3+}$  wird mit einem Überschuss an EDTA-Masslösung versetzt. Der Überschuss wird bei pH 5.5 mit eingestellter  $\text{ZnSO}_4$ -Lösung gegen Xylenolorange zurücktitriert.

Farbumschlag: gelb  $\Rightarrow$  rot (pH = 5.5)

#### Reagenzien

- 0.1 M Titriplex-III-Lösung (EDTA)
- 0.1 M  $\text{ZnSO}_4$ -Lösung
- Urotropin (Hexamethylentetramin), p. A.
- Spezialindikatorpapier pH 4.0 – 7.0
- Xylenolorange- $\text{KNO}_3$ -Verreibung (1 : 99)

#### Durchführung

10.00 mL der auf 50 mL aufgefüllten Al-Salz-Lösung werden in einem 300 mL-Erlenmeyerkolben mit ca. 50 ml Wasser verdünnt. Nach Zugabe von genau 50 mL 0.1 M EDTA-Lösung wird die Mischung zum Sieden erhitzt und 10 min gekocht (Zudecken mit Uhrglas). Die siedend heiße Lösung stellt man danach unter ständigem, intensivem Rühren durch Zugabe von festem Urotropin (Hexamethylentetramin) - 3.0 g in kleinen Anteilen – auf einen pH von 5.5 ein (mit Spezialindikatorpapier überprüfen). Nach Abkühlen auf Raumtemperatur gibt man eine Spatelspitze Xylenolorange- $\text{KNO}_3$ -Verreibung hinzu und titriert mit 0.1 M Zinksulfat-Lösung bis zum Farbwechsel von Gelb nach Rot.

#### Angabe

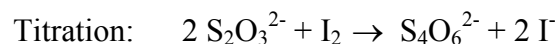
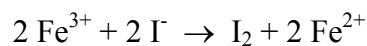
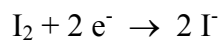
mg  $\text{Al}^{3+}$  / 50 ml

### 3.7. Bestimmung von Fe<sup>3+</sup>, oxidimetrisch, jodometrisch

#### Methoden

Fe<sup>3+</sup> wird mit Jodid versetzt. Das entstehende Jod wird mit Natriumthiosulfatlösung titriert. Der Endpunkte der jodometrischen Titration ist durch das Verschwinden des Jods gekennzeichnet. Zur besseren Erkennung setzt man als Indikator Stärke-Lösung zu. Stärke bildet mit Jod eine Tiefblaue Verbindung, anhand der sich noch Jodkonzentrationen von 10<sup>-5</sup> mol/l erkennen lassen.

#### Reaktionsgleichung



#### Reagenzien

- 6.0 N Salzsäure
- 0.1 N Natriumthiosulfatlösung
- Stärkelösung (0.20 g werden mit wenig Wasser angerieben. Der Brei wird in 100 ml Wasser einige Minuten gekocht.)
- Kaliumjodid und Natriumhydrogencarbonat

#### Durchführung

10 mL der auf 50 mL aufgefüllten FeCl<sub>3</sub>-Lösung werden in einem Jodzahlkolben mit Wasser auf 50 mL verdünnt. Nach Zugabe von 10.0 mL 6 N-Salzsäure wird 1.0 g Natriumhydrogencarbonat in mehreren Anteilen zugesetzt, wobei der Stopfen jeweils nur kurz gelüftet und dann lose aufgesetzt wird. Wenn sich das Natriumhydrogencarbonat gelöst hat, setzt man 3.0 g Kaliumjodid zu, verschließt den Kolben sofort wieder, löst die Substanz durch vorsichtiges, gelegentliches Schwenken unter Lichtausschluss und titriert das ausgeschiedene Jod nach 30 Minuten mit 0.1 N-Natriumthiosulfat-Lösung, gegebenenfalls unter weiterem Wasserzusatz. Sobald die Lösung nur noch schwach gelb gefärbt ist, werden 2.0 mL Stärkelösung hinzugefügt.

#### Angabe

mg Fe<sup>3+</sup> / 50 ml