

**Skript
zum
Anorganisch-Chemischen Praktikum
für
Geowissenschaftler, Geographen
und
Mathematiker**

Modul „Chemische Grundlagen“

Sommersemester 2024

**Prof. Dr. Gerald Linti
Anorganisch-chemisches Institut
Universität Heidelberg**

Inhalt

1	ALLGEMEINES UND ANORDNERUNGEN.....	3
1.1.	Organisatorischer Ablauf des Praktikums.....	3
1.2.	Anforderungen im Praktikum.....	4
1.3.	Bildung der Gesamtnote.....	8
1.4.	Saalordnung.....	9
2	EINLEITUNG.....	13
3	QUALITATIVE ANALYSEN.....	15
3.1	Ziel und Methodik der nasschemischen qualitativen Analyse.....	15
3.2	Probenvorbereitung und Gang der Analyse.....	15
3.3	HCl-Gruppe.....	18
3.4	H ₂ S-Gruppe.....	19
3.5	Ammoniumsulfidgruppe.....	22
3.6	Spektralanalysen.....	24
3.7	Anionenanalyse.....	26
4	QUANTITATIVER TEIL.....	28
4.1	Einführung.....	28
4.2	Allgemeine Hinweise zur Durchführung.....	29
4.3	Säure-Base-Titration am Beispiel der Titration von Essigsäure mit NaOH.....	30
4.4	Titration von Kupfer (Iodometrie).....	31
4.5	Titration von Magnesium (Komplexometrie).....	32
4.6	Titration von Bromid nach Fajans.....	33
4.7	Gravimetrische Bestimmung von Nickel.....	34
5	PRÄPARATIVER TEIL.....	35
5.1	Herstellung einer Pufferlösung.....	35
5.2	Herstellung von Seife.....	36
5.3	Silberspiegel mit Tollens-Reagens.....	37
5.4	Hexaminnickel-Dichlorid [Ni(NH ₃) ₆]Cl ₂	38
5.5	Kupfertetrammin-sulfat [Cu(NH ₃) ₄]SO ₄ • H ₂ O.....	38

5.6	Nickelacetylacetonat $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$	39
5.7	Dinatrium-Trithionat $\text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_6$	39
5.8	Aluminium-Kaliumsulfat-Dodecahydrat (Kaliumalaun)	40
5.9	Ammoniumeisen(II)Sulfat (Mohrsches Salz) $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	41
6	WAHLTEIL	42
6.1	Komplexometrische Bestimmung der Wasserhärte	42
6.2	Titration nach Ionenaustausch.....	44
6.3	Tüpfelanalysen	45
6.3.1	Bestimmung von Cu^{2+} , Ni^{2+} und Co^{2+} mit Rubeanwasserstoff:.....	45
6.3.2	Bestimmung von Al^{3+} und Mg^{2+} :.....	45
6.3.3	Bestimmung von Br^- mit Fluorescein:	47
6.4	Landolt-Reaktion.....	47

1 ALLGEMEINES UND ANDORDERUNGEN

Voraussetzungen für die Teilnahme am Praktikum sind die erfolgreiche Teilnahme an der Klausur zur Vorlesung bzw. Übung „AC I - Allgemeine Chemie“ sowie der Besuch des Moduls „GS I - Sicherheit und Gefahrstoffkunde“. Hilfreich sind Kenntnisse in Anorganischer Chemie, wie sie z.B. in der Vorlesung „ACII, Grundlagen der Anorganischen Chemie“ vermittelt werden.

Lehrbücher sind z. B.

- Mortimer, Chemie, Basiswissen der Chemie, Thieme- Verlag
- Brown, LeMay: Chemie, Pearson-Verlag
- P. W. Atkins, Chemie – Einfach Alles, Wiley
- Latscha/Klein, Anorganische Chemie, Springer Verlag
- Riedel/Janiak, Anorganische Chemie, W.deGruyter Verlag

Neben einem der oben angeführten Lehrbücher ist begleitend zum Praktikum außerdem eines der folgenden notwendig:

- Latscha/Linti/Klein, Analytische Chemie, Springer Verlag
- Jander/Blasius, Einführung in das anorganisch-chemische Praktikum; S. Hirzel Verlag
- Häfner, Arbeitsbuch qualitative anorganische Analyse, Avoxa - Mediengruppe

1.1. Organisatorischer Ablauf des Praktikums

Das Praktikum wird an den Tagen Dienstag und Donnerstag absolviert. Der Praktikumsaal (Curtiussaal, Anorganisch-Chemisches Institut, INF 275) ist an diesen Tagen von 14 bis 18 Uhr geöffnet.

Die benötigten Geräte werden am ersten Praktikumstag bereitgestellt und müssen in den Laborplatz eingeräumt werden. Dafür ist in der Verwaltung des Anorganisch-Chemischen Instituts (INF 270, 1. OG, Raum 285) eine Kautions von 60 Euro zu entrichten. Für einen geringen Beitrag werden Verbrauchsgegenstände (Starter Kits, bestehend aus pH Papier, Reagenzgläser und Zentrifugengläser) am ersten Praktikumstag angeboten.

Im Praktikum muss **immer** eine **Laborbrille** und einen **Laborkittel** getragen werden. (**Brillenträger müssen eine entsprechende Überbrille tragen.**) Diese persönliche Schutzausrüstung ist selbst zu erstehen, die Fachschaft Chemie (INF 274, 3. OG) bietet einen Kittel für 20€ und eine Laborbrille für 5 € an.

Die bei der Herstellung der Präparate und bei den Analysen anfallenden **Schwermetallabfälle** sind unbedingt in die bereitgestellten Behälter zu entsorgen. Achten Sie bitte darauf, dass der Abzug sauber bleibt. Jeder ist für die Sauberkeit seines Abzuges selbst verantwortlich. Ist der Abzug verschmutzt, muss er am Ende **jedes** Praktikumsstages von der entsprechenden Gruppe gereinigt werden.

1. Praktikumstag:

Sicherheitsbelehrung, Einweisung in den Praktikumsaal und Erläuterung der Glasgeräte und Ausrüstungsgegenstände durch den Assistenten; **schriftliches HCl-Testats**.

2. Praktikumstag:

HCl-Analyse. Die Reihenfolge der weiteren Aufgaben können mit dem Assistenten abgesprochen werden.

1.2. Anforderungen im Praktikum

Testate:

Bemerkung: Die Testate werden schriftlich durchgeführt und fließen in die Gesamtnote ein. Die Reihenfolge der Testate ist wie folgt: HCl-Analyse, H₂S-Analyse, Quantitative-Analyse, (NH₄)₂S-Analyse, Anionen-Analyse und Spektral-Analyse.

HCl-Testat:

Stoffkunde der Elemente Silber, Blei, Quecksilber (Vorkommen, Darstellung, Verwendung, Eigenschaften, wichtigste Verbindungen, Reaktionen, Nachweise), Bleiakkumulator, Silbergewinnung, Photographischer Prozess.

Aufbau der Materie, Periodensystem der Elemente, Chemische Bindung, Massenwirkungsgesetz, Löslichkeitsprodukt, Oxidation und Reduktion.

Trennungsgang der HCl-Gruppe.

H₂S-Testat:

Stoffkunde der Elemente Quecksilber, Blei, Bismut, Kupfer, Cadmium, Arsen, Antimon, Zinn (Vorkommen, Darstellung, Verwendung, Eigenschaften, wichtigste Verbindungen, Reaktionen, Nachweise), Roh- und Reinstkupferherstellung, Bleiakкумуляator. Trennungsgang der H₂S-Gruppe.

Testat über quantitative Analysen:

Allgemeine Grundlagen der Gravimetrie und Titrimetrie. Säuren, Basen: Verschiedene Definitionen (Arrhenius, Brønstedt, Lewis), pH-Wert, pK_s/pK_b-Wert.

Neutralisations-, Redox-, Fällungs- und Komplexbildungstitrationsen.

Titrationenkurven, Indikatoren, Komplexe, Ionenaustausch, Kolloide, Nanoteilchen, Puffer, Puffergleichung (Henderson-Hasselbalch Gleichung), Wasserhärte.

(NH₄)₂S-Testat:

Redoxgleichungen, Nernstsche Gleichung, elektrochemische Spannungsreihe. Stoffkunde der Elemente Nickel, Cobalt, Eisen, Mangan, Aluminium, Chrom, Zink (Vorkommen, Darstellung, Verwendung, Eigenschaften, wichtigste Verbindungen, Reaktionen, Nachweise), Hochofenprozess, großtechnische Herstellung von Aluminium und anderen Metallen.

Trennungsgang der (NH₄)₂S-Gruppe.

Anionen-Testat:

Säuren, Basen: Verschiedene Definitionen (Arrhenius, Brønstedt, Lewis), pH-Wert, pK_s/pK_b-Wert, Katalyse.

Stoffkunde der Elemente Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel, Halogene, (Vorkommen, Darstellung, Verwendung, Eigenschaften, wichtigste Verbindungen, Reaktionen, Nachweise), Ammoniaksynthese.

Reaktionen und Nachweise von NO₃⁻, S²⁻, SO₄²⁻, Cl⁻, CO₃²⁻, Br⁻, I⁻, PO₄³⁻.

Spektralanalytisches Testat:

Stoffkunde der Alkali- und Erdalkalimetalle (Vorkommen, Darstellung, Verwendung, Eigenschaften, wichtigste Verbindungen, Reaktionen, Nachweise), Silicium, Bor.

Flammenfärbung und Spektralanalyse.

Praktische Aufgaben des Pflichtteils

Qualitative Analysen

Eine HCl-Analyse:

Trennung und Nachweis von Hg^{2+} , Pb^{2+} , Ag^+

Eine H_2S -Analyse:

Trennung und Nachweis von Hg^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , $\text{As}^{3+/5+}$, $\text{Sb}^{3+/5+}$, $\text{Sn}^{2+/4+}$

Eine $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Analyse:

Trennung und Nachweis von Ni^{2+} , Co^{2+} , $\text{Fe}^{2+/3+}$, $\text{Mn}^{2+/3+/4+}$, Al^{3+} , $\text{Cr}^{3+/6+}$, Zn^{2+}

Zwei Spektralanalysen:

Nachweis von:

- Li^+ , Na^+ , K^+
- Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}

Eine Anionenanalyse:

Nachweis von NO_3^- , S^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^- , CO_3^{2-} , Br^- , I^- , PO_4^{3-}

Qualitative Analysen gelten nur mit einer fehlerfreien Abgabe als Bestanden, wiederholte Abgabe führt zu einer Verschlechterung der Note.

Quantitative Analysen

Vier Titrationsverfahren aus den Bereichen Neutralisationstiteration, Redoxstiteration, Fällungstiteration, und komplexometrische Bestimmung des Äquivalenzpunktes eine gravimetrische Bestimmung.

Benotung erfolgt anhand der Toleranzgrenzen.

Präparate

Von den angebotenen Präparaten sind nach freier Wahl vier herzustellen.

Grundlage der Benotung ist die Ausbeute und Qualität der Präparate.

Praktische Aufgaben des Wahlteils

Im **Wahlteil** sind folgende Möglichkeiten vorhanden, um die erforderlichen 8 Punkte zu erhalten:

- Wasserhärte-Bestimmung (2 Punkte)
- Titration nach Ionenaustausch (2 Punkte)
- Tüpfelanalysen (1 Punkt)
- Landolt-Reaktion (2 Punkte)
- Gesamtanalyse (4 Punkte)
- vier Präparate (je 1/2 Punkt)
- 1 von 3 Versuchen in der physikalischen Chemie (1 Versuch = 4 Punkte)

Die Anmeldung für eventuelle Physikalisch-Chemische Versuche erfolgt im Physikalisch-Chemischen Institut (INF 504, 1.OG). Die Versuche finden in Zweier-Gruppen nach persönlicher Terminvereinbarung statt. Weitere Informationen zu diesen Versuchen finden Sie im Bereich Lehre auf der Internetseite des Physikalisch-Chemischen Instituts:

<http://www.uni-heidelberg.de/md/chemgeo/pci/motzkus/praktikum/default.html>

Protokolle

Zu den Analysen und Präparaten müssen Protokolle in einem **gebundenen** DIN A4 Heft geführt werden. Sie sollen die jeweilige Reaktionsgleichung/en und eine kurze Beschreibung der Vorgehensweise, der **Beobachtungen** und eine Angabe der Ergebnisse enthalten. Für die Präparate sind außerdem Ausbeuteberechnungen durchzuführen. Die Protokolle werden vom Assistenten testiert und zusammen mit der praktischen Ausführung benotet.

Abschlussklausur

Nach dem Praktikum findet die Abschlussklausur statt. Prüfungsstoff ist der Inhalt des Praktikums, der Kolloquien und der Vorlesung Allgemeine Chemie. Zum Erlernen des Prüfungsstoffes werden die eingangs genannten Lehrbücher, der Inhalt der Vorlesung „Allgemeine Chemie“ und das Praktikumsskript empfohlen.

1.3. Bildung der Gesamtnote

Die Note für das Praktikum wird aus dem arithmetischen Mittel der Noten aus dem bestandenen praktischen Teil und der bestandenen Abschlussklausurnote (doppeltes Gewicht) gebildet (Notenstufen: $x.0$, $x.3$, $x.7$ mit $x = 1, 2, 3$ und 4.0).

Aus Praktikumsnote und der Note der Klausur zur Vorlesung „Allgemeine Chemie“ wird die Modulnote mit Wichtung 8:6 gebildet.

Weitergabe der Modulnote / Kontrollblatt

Die Information über das bestandene Praktikum wird nach Abschluss des Praktikums an das Prüfungssekretariat weitergeleitet. Das Kontrollblatt mit den Testaten und Laufzettel mit den Unterschriften des Assistenten, der Glasausgabe der Verwaltung und der Chemikalienausgabe sind verbleiben bei den Assistenten oder im Sekretariat von Herrn Prof. Linti. Das Protokollheft mit den testierten Leistungen verbleibt als Beleg und Lernhilfe bei den Studenten.

1.4. Saalordnung

Arbeitszeit: An den jeweiligen Praktikumstagen von 14.00 – 18 Uhr. Die Arbeitszeit darf nicht überschritten werden, da vorher und nachher Versicherungsschutz und Hilfe bei Unfällen nicht gewährleistet sind. Der Saal muss im Regelfall um 18 Uhr geräumt sein.

Rauchen, Essen (auch Kaugummis) und Trinken sind im Saal streng verboten.

Im Saal ist immer ein Laborkittel aus 100% Baumwolle und eine Schutzbrille zu tragen.

Sauberkeit und Ordnung am Arbeitsplatz sind selbstverständlich. Dazu gehört auch die Sauberkeit der Abzüge, für die Sie selbst verantwortlich sind.

Gas, Wasser und Strom bitte nicht verschwenden.

Chemikalien dürfen Sie nur in kleinen Mengen für die im Praktikum vorgesehenen Arbeiten beschaffen. **Es ist streng untersagt, irgendwelche Chemikalien aus dem Praktikum oder Institut mitzunehmen bzw. anderweitig zu verwenden.**

Chemikalien dürfen nur in eindeutig, leserlich und dauerhaft beschrifteten und mit entsprechenden Gefahrensymbolen gekennzeichneten Behältern aufbewahrt werden.

Bitte verschmutzen Sie nicht das Abwasser!! Schwermetallabfälle sind in den bereitgestellten Kanistern zu sammeln. Der Abzug, in dem die Abfälle gesammelt werden, muss sauber gehalten werden. Wer ihn verschmutzt, muss ihn auch wieder reinigen und darf diese Arbeit nicht anderen überlassen.

Arbeiten mit giftigen, übelriechenden oder rauchenden Stoffen dürfen nur unter dem Abzug ausgeführt werden.

Die Anweisungen für Erste Hilfe bei Unfällen, die am Anfang des „Jander/Blasius“ abgedruckt sind, müssen Sie sorgfältig lesen. Orientieren Sie sich, wo sich Feuerlöscher, Löschdecken, Feueralarmknopf, Notdusche und Verbandsmaterial befinden.

Bei Unfällen jeder Art sofort einen Assistenten rufen!

Nach Arbeitsschluss sind Gas- und Wasserhähne zuzudrehen und **die Abzüge sorgfältig zu reinigen.**

Die Ein- und Ausräumzeiten müssen unbedingt eingehalten werden, weil der Saal auch für andere Praktika benutzt wird. Nicht ausgeräumte Laborplätze müssen aufgebrochen werden. Dabei entstehen Ihnen zusätzliche Kosten von ca. 150 Euro.

gez. Prof. Dr. G. Linti

Name:
Vorname:

Hauptfach:
Assistent:

Pflichtteil

Pkt.	Analysen	Inhalt	Note	Journal
1	HCl			
	Abgabe:			
2	H ₂ S			
	Abgabe:			
2	(NH ₄) ₂ S			
	Abgabe:			
2	Anionen			
	Abgabe:			
1	Spek.Anal.	I	II	
	Abgabe:			

Pkt.	Titrationen	Inhalt	Note	Journal
0.25				
	Abgabe:			
0.25				
	Abgabe:			
0.25				
	Abgabe:			
0.25				
	Abgabe:			
1	Nickel			
	Abgabe:			

Pkt.	Präparate			Note	Journal
	Nr.	Inhalt	Ausbeute		
0.5	1				
0.5	2				
0.5	3				
0.5	4				

Wahlteil

(8 Punkte erforderlich)

Pkt.	Analysen	Inhalt			Note	Journal
1	Tüpfelanalysen	I	II	III		
	Abgabe:					
4	Gesamtanalyse	Kat.:				
		An.:				
Abgabe:						

Pkt.	Titrationen	Inhalt		Note	Journal	
2	Wasserhärte	Mg	Ca			
	Abgabe:					
2	Ionentauscher	KNO ₃				
	Abgabe:					

Pkt.	Präparate				Note	Journal
	Nr.	Inhalt	Ausbeute	Qualität		
0.5	5					
0.5	6					
0.5	7					
0.5	8					
2	Landolt-Reaktion					
	Bemerkungen:					

Theorie

Thema	Testat		Nachttestat	
	Datum	Note	Datum	Note
HCl				
H ₂ S				
(NH ₄) ₂ S				
Anionen				
Spek. Anal.				
Quant. Anal.				

Ergänzungen:

Zusätzlich zur Platzausrüstung sind folgende Geräte im Zentraleinkauf selbst anzuschaffen:

- ⇒ Lappen oder Schwamm und etwas Allzweckreiniger
- ⇒ Vorhängeschloss

WICHTIGE ÖFFNUNGSZEITEN:

Praktikumssaal (Anorg. Chem. Inst. INF 275, Curtiussaal)
Di + Do, 14.00-18.00 Uhr

Saalputz: 11.07.24, Anwesenheitspflicht (Laborbrille und ein Laborkittel sind mitzubringen)

Verwaltung (Anorg. Chem. Inst., INF 270, 1. OG. Raum 285)
Di + Do 9.00-11.00 Uhr

2 EINLEITUNG

Von **allen** Versuchen ist ein Protokoll anzufertigen.

Folgende Aufgaben sind im **Pflichtteil** durchzuführen:

QUALITATIVER TEIL

1 HCl-Analyse

1 H₂S-Analyse

1 (NH₄)₂S-Analyse

1 Anionenanalyse

2 Spektralanalysen

QUANTITATIVER TEIL

4 Titrationsen, Fehlergrenze 1,5%

gravimetrische Bestimmung, Fehlergrenze 3%

PRÄPARATIVER TEIL

4 Präparate nach Wahl

Die hergestellten Präparate sind dem Assistenten getrocknet und gewogen in einem beschrifteten Schnappdeckelglas abzugeben.

Im **Wahlteil** sind folgende Möglichkeiten vorhanden, um die restlichen 8 Punkte zu erhalten:

- Wasserhärte-Bestimmung (2 Punkte)
- Titration nach Ionenaustausch (2 Punkte)
- Tüpfelanalysen (1 Punkt)
- Landolt-Reaktion (2 Punkte)
- Gesamtanalyse (4 Punkte)
- vier Präparate (je 1/2 Punkt)
- Nach Wahl 1 von 3 Versuchen in der physikalischen Chemie (1 Versuch = 4 Punkte)

Die **Analysensubstanzen** werden durch die Assistenten zu Beginn des Praktikumstages ausgegeben. Für die qualitativen Analysen ist ein Schnappdeckelglas, für die quantitativen Bestimmungen ein 250-mL-Meßkolben am **vorhergehenden** Praktikumstag abzugeben. Die Gefäße müssen trocken, sauber und leserlich beschriftet (vollständiger Name, angeforderte Probe, Abgabenummer) sein.

Chemikalien

Die Assistenten stellen alle Chemikalien, die im Praktikum benötigt werden, bereit. Gehen Chemikalien zur Neige geben Sie frühzeitig den Assistenten Bescheid, damit diese sie rechtzeitig nachfüllen können. Vorausplanung für den nächsten Praktikumstag ist anzuraten.

Abfälle: Sämtliche Schwermetallabfälle müssen in die Abfallkanister gefüllt werden und dürfen **nicht** ins Abwasser gelangen. Die Entsorgung der Abfälle wird unter Anweisung der Assistenten durch den Saaldienst durchgeführt.

3 QUALITATIVE ANALYSEN

3.1 Ziel und Methodik der nasschemischen qualitativen Analyse

Die Analytische Chemie ist eine der Grundlagen der modernen Chemie. In all ihren Teilgebieten ist sie in verschiedensten Bereichen gefordert, sei es in der Herstellung von Computerchips, der Medizin, der Geologie und Mineralogie, Wassergütekontrolle oder der Bestimmung von Schwermetallen und Pflanzenschutzmittelrückständen in Lebensmitteln.

In der analytischen Praxis wird hierbei meist mit automatisierten physikalischen Methoden gearbeitet. Beispiele sind Atomabsorptionsspektroskopie, Elektronenstrahl-Mikroanalyse (Mikrosonde) oder die Röntgenfluoreszenzspektroskopie.

In diesem Teil soll die qualitative Analyse, also die Bestimmung der qualitativen Zusammensetzung eines Stoffes, mit nasschemischen Methoden erfolgen. Hierzu werden chemische Reaktionen genutzt, um Ionen zuerst zu trennen und diese dann mit spezifischen Reagenzien nachzuweisen. Hierzu dienen typische Reaktionen wie Fällungsreaktionen (Löslichkeitsgleichgewichte und deren Beeinflussung), Komplexbildungsreaktionen, Säure/Base-Reaktionen und Redoxreaktionen.

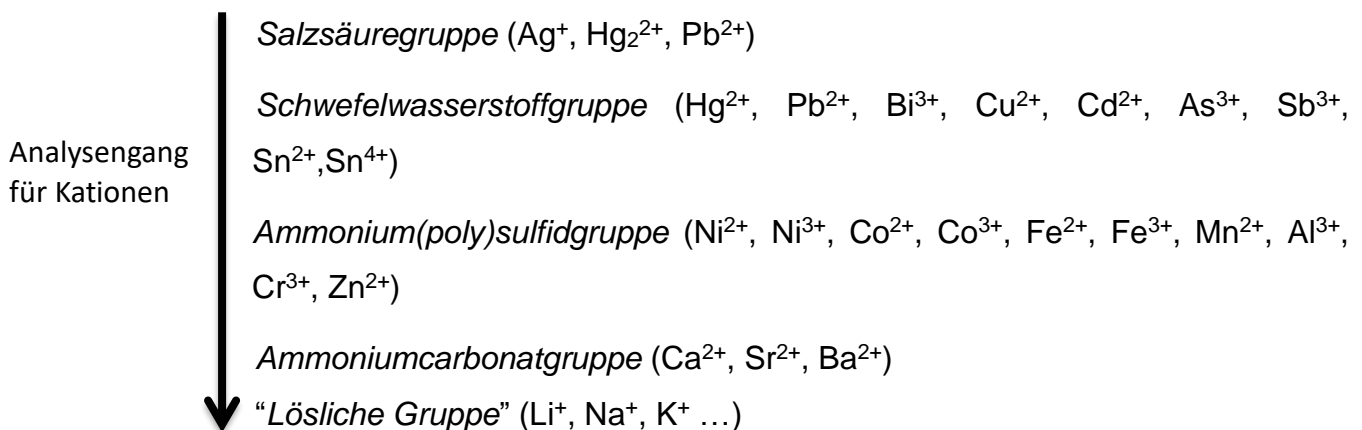
Mit der Durchführung dieser Experimente sollen Sie wichtige Eigenschaften und Reaktionen der Elemente und einfacher Verbindungen kennenlernen. Überlegen Sie doch dabei einmal, was diese Reaktionen im naturwissenschaftlichen Kontext bedeuten könnten!

3.2 Probenvorbereitung und Gang der Analyse

Die Analysesubstanz im Praktikum ist ein „synthetisches“ heterogenes Stoffgemisch. Um eine repräsentative Probe entnehmen zu können, muss die Substanz zuerst mit Mörser und Pistill zerkleinert werden. Aus dieser Ursubstanz werden dann Proben für Vorproben, Lösungsversuche, Anionen-Nachweise und Trennungsgänge entnommen. Die Analyse wird im Halbmikromaßstab durchgeführt, also mit Substanzmengen zu 50 und 100 mg (**1-2 Spatelspitzen**). Das reduziert nicht nur den Verbrauch an Chemikalien, sondern auch die Zeit für Auswaschen und Filtern. Als Vorproben stehen verschiedene Möglichkeiten zur Verfügung, wie Flammenfärbung, Borax- und Phosphorsalzperle. Wenn auch daraus schon viele Hinweise auf vorhandene Ionen erhalten werden können, ersetzen sie nicht die Trennung und spezifische Nachweise.

Liegen mehrere Kationen in einer Probe vor, ist man auf systematische Trennungsvorgänge und Gruppenreaktionen angewiesen.

Ein Trennungsgang ist eine Folge von Fällungen und Filteraktionen (Zentrifugationen), durch den verschiedene Kationen voneinander getrennt werden und dann einzeln durch spezifische Reaktionen nachgewiesen werden. Kationen werden verschiedenen analytischen Gruppen zugeordnet, die nach dem Fällungsreagenz der Gruppe benannt werden. In einem Analysegang würden diese einzelnen Trennungsgänge nacheinander ausgeführt werden:



Einige dieser Trennungsgänge werden Sie nun selbst durchführen.

Im Folgenden ist jeweils nur eine kurze Übersicht zu den Trennungsgängen gegeben. Für weitergehende Informationen zu den einzelnen Nachweisreaktionen nutzen Sie bitte ein Lehrbuch. (Hinweis: Im Rahmen des Praktikums kann es zweckmäßig sein, anstatt des systematischen Trennungsgangs, direkt mit Einzelnachweisen für die spezifischen Elemente zu starten.)

Sie finden zu jedem Trennungsgang Fragen, deren Beantwortung Ihnen zum Verständnis der durchgeführten Reaktionen hilfreich sein kann. Im Wahlteil haben Sie die Möglichkeit, Ihre hier erworbenen Kenntnisse bei der Gesamtanalyse z.B. eines technischen Produkts wie Dünger oder eines Gesteins vorzunehmen.

Als erstes, eventuell nach Vorproben, muss die Probe gelöst werden. Dazu werden folgende Lösungsmittel in der gegebenen Reihenfolge ausprobiert: dest. Wasser (kalt/heiß), verd. Säure (Salpeter, Salz, kalt/heiß), konz. Säure (Salpeter, Salz, kalt/heiß). Bei der Anionenanalyse ist ein Sodauszug durchzuführen.

Zu den Analysen ist je ein Protokoll anzufertigen, das folgende Angaben enthalten muss:

- Aussehen der Analysesubstanz
- Lösungsmittel (Verhalten der Probe bei den versuchten Lösungsverfahren)
- Vorproben
- Nachweisreaktionen (Reaktionsgleichung, Farbveränderungen, Geruch und sonstige Beobachtungen)
- Ergebnis der Analyse

Zur Durchführung der Trennungsgänge ist neben dem Skript unbedingt ein Lehrbuch zu verwenden! (z.B. Jander/Blasius, „Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie“, Latscha/Linti/Klein, Analytische Chemie) Das Skript allein ist i.d.R. nicht ausreichend. Es bietet nur eine grobe Zusammenfassung des Analysenablaufes.

3.3 HCl-Gruppe

Mögliche vorhandene Kationen sind Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} .

Legende: Feststoffe Fett geschrieben (\mathbf{AgCl}), in Lösung normal geschrieben (Pb_2^+)

Durchführung:

Zur salpetersauren Lösung wird HCl gegeben. Bei Anwesenheit der Elemente fallen folgende Verbindungen aus:

AgCl <i>weiß</i>	Hg₂Cl₂ <i>weiß</i>	PbCl₂ <i>weiß</i>
----------------------------	--	--

Mit heißem Wasser digerieren, d.h. auskochen

AgCl	Hg₂Cl₂	Pb²⁺
mit Ammoniak (NH_3) versetzen $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ Dazu wieder HNO_3 : AgCl (<i>weiß</i>)	Hg + Hg(NH₂)Cl <i>schwarz</i>	Eindampfen und abkühlen a) PbCl₂ -Nadeln b) + H_2SO_4 : PbSO₄ lösen in $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ (Weinsäure) + Ammoniak, versetzen mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$: PbCr₂O₇

Fragen zur HCl-Gruppe

1. Beim Lösen der Ursubstanz in konz. HCl kann ein Rückstand bleiben. Begründen Sie!
2. Erläutern Sie das Löslichkeitsverhalten von PbCl_2 in heißem und kaltem Wasser.
3. Bei der Fällung von PbCrO_4 ist auf den pH-Wert zu achten. Weshalb?
4. AgCl löst sich in Ammoniak, aber auch in Ammoniumcarbonat-Lösung. Was passiert dabei? Wie verhält es sich mit dem Löslichkeitsprodukt?
5. AgCl ist ein farbloser Feststoff verfärbt sich jedoch bei intensiver Sonneneinstrahlung. Was geschieht dabei, was wird gebildet?
6. Hg_2Cl_2 reagiert mit Ammoniak zu $\text{Hg}(\text{NH}_2)\text{Cl}$ und Hg . Was ist das für eine Reaktion? Welche Struktur hat $\text{Hg}(\text{NH}_2)\text{Cl}$?

Allgemeine Fragen

1. Welche Elektronenkonfigurationen haben die Elemente der HCl-Gruppe?
2. Was folgt daraus für ihr chemisches Verhalten?
3. Was bedeutet das Löslichkeitsprodukt?
4. Welche Stoffmenge AgCl (in mol) löst sich in 100 ml einer NaCl-Lösung der Konzentration $10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$? ($L_{\text{AgCl}} = 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2}$)
5. Wie groß ist die Konzentration an Ag^+ in einer gesättigten Lösung von
 - a. AgCl ($L_{\text{AgCl}} = 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2}$)
 - b. Ag_2CrO_4 ($L_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = 4 \cdot 10^{-12} \text{ mol}^3 \text{ l}^{-3}$)
 - c. Welches der Salze ist besser löslich?
6. Informieren Sie sich über natürliche Vorkommen, Gewinnung, chemische Eigenschaften und Verwendung der Elemente der HCl-Gruppe.
7. Mit welchem Material sind Schwarzweißfilme beschichtet? Was versteht man in diesem Zusammenhang unter Fixierung?

3.4 H₂S-Gruppe

Hier werden Kationen folgender Elemente getrennt und nachgewiesen. (Ihre Assistenten werden Sie über eventuelle Einschränkungen in der Elementauswahl informieren):

Hg, Pb, Bi, Cu, Cd, As, Sb, Sn

Durchführung: Zur wässrigen oder salzsauren Lösung wird etwas TAA (Thioacetamid) (anstatt H_2S – Wasser) gegeben. Die Lösung darf nicht zu sauer sein! (Warum?) Gegebenenfalls wird leicht erwärmt. Die fallenden Sulfide werden abzentrifugiert und die überstehende Lösung verworfen.

Bei Anwesenheit der entsprechenden Metallionen wurden folgende Sulfide abgetrennt:

HgS schwarz	PbS schwarz	Bi₂S₃ braun	CuS schwarz	CdS gelb	As₂S₃₍₅₎ gelb	Sb₂S₃₍₅₎ orange	SnS₍₂₎ braun/gelb
-----------------------	-----------------------	---	-----------------------	--------------------	---	---	--

Die Fällung wird mit gelbem (NH₄)₂S_x digeriert (in Wasser gekocht).

Es lösen sich As, Sb und Sn.

HgS	PbS	Bi₂S₃	CuS	CdS	AsS₄³⁻	SbS₄³⁻	SnS₃²⁻
Mit HNO ₃ (1 Teil konz. HNO ₃ + 2 Teile H ₂ O) bei mäßiger Wärme behandeln					HCl bis zur sauren Reaktion		
HgS	Pb²⁺	Bi³⁺	Cu²⁺	Cd²⁺	As₂S₅	Sb₂S₅	SnS₂
Lösen in HNO ₃ + HCl, abrauchen, in verd. HCl aufnehmen	Mit H ₂ SO ₄ eindampfen, bis Nebel entstehen Nach Abkühlen mit wenig verdünnter H ₂ SO ₄ verdünnen				konz. HCl		
Hg²⁺	PbSO₄ weiß	Bi³⁺	Cu²⁺	Cd²⁺	As₂S₅	[SbCl₄]⁻	[SnCl₆]²⁻
1. SnCl ₂ : erst Hg₂Cl₂ , weiß, dann Hg , schwarz 2. Co ²⁺ + NH ₄ SCN Co[Hg(SCN)₄]	Lösen in Ammoniakalischer Weinsäurelösung. 1. K ₂ CrO ₄ : PbCrO₄ gelb 2. Cu-Acetat + KNO ₂ : K₂CuPb(NO₂)₆	NH ₃ im Überschuß zugeben			Lösen in Ammoniak + H ₂ O ₂ . 1. Mg ²⁺ Mg(NH₄)AsO₄ · 6 H₂O 2. Durch Reduktion in alkalischer und saurer Lösung As schwarz	halbkonz. HCl oder Fe	
	Bi(OH)₃ weiß	[Cu(NH₃)₄]²⁺ (blau), [Cd(NH₃)₆]²⁺			Sb	Sn²⁺	
	1. Lösen in HCl + NaCl, dann Diacetyldioxim + NH ₃ : gelber Niederschlag: Bi 2. Lösen in HCl, neutral. und in alkal. Stannat(II)-Lösung einfließen lassen: Bi , schwarz	1. Cu ²⁺ wird durch die blaue Farbe des [Cu(NH ₃) ₄] ²⁺ angezeigt 2. Cd ²⁺ : KCN-Zusatz bis zur Entfärbung, TAA zugeben: CdS gelb			Lösen in konz. HCl + wenig HNO ₃ , dann 1. TAA: Sb ₂ S ₃ orange 2. Nachweis mit Molybdatophosphorsäure, Blaufärbung	1. Leuchtprobe 2. Nachweis mit Molybdatophosphorsäure, Blaufärbung	

Mögliche Vorproben (Welche Elemente?)

- Marsh'sche Probe
- Leuchtprobe

Fragen zur H₂S-Gruppe

1. Welche Strukturformel hat Thioacetamid (TAA)? Weshalb kann es zur Fällung von Sulfiden eingesetzt werden (Reaktionsgleichung)? Meist fallen die Sulfide dabei flockig aus. Erklären Sie!
2. Zur Vervollständigung der Fällung der Sulfide wird verdünnt Essigsäure oder Natriumacetat zugesetzt. Was hat das für einen Grund?
3. Bei der Trennung von Kupfer- und Cadmiumionen wird zur ammoniakalischen Lösung KCN zugesetzt. Was passiert dabei? Weshalb darf man hier nicht im sauren Milieu arbeiten? Was muss man bei der Entsorgung beachten?
4. Was passiert beim Lösen von Arsensulfid in ammoniakalischer H₂O₂-Lösung (Reaktionsgleichung)? Wieso muss in basischem Milieu gearbeitet werden?

Allgemeine Fragen

1. Welche Elektronenkonfigurationen haben die Elemente der H₂S-Gruppe und welche chemischen Eigenschaften folgern Sie daraus?
2. Informieren Sie sich über Vorkommen, Gewinnung, chemische Eigenschaften und Verwendung der Elemente der H₂S-Gruppe.
3. Sulfidische Minerale sind eine bedeutende Mineralklasse. Welche Elemente sind hier beteiligt (Beispiele)?
4. Wie verhalten sich Pb, Cu, Cd, Ag gegenüber
 - a. Verdünnter Salzsäure
 - b. Konzentrierter Salzsäure
 - c. Konz. HNO₃
 - d. KönigswasserGeben Sie Reaktionsgleichungen.
5. Beschreiben Sie das Auflösen von As₂O₃ in
 - a. Lauge
 - b. Säure
 - c. (NH₄)₂S_xmit Reaktionsgleichungen.
6. Was ist Cyanidlaugerei und wie funktioniert sie?
7. Welche Struktur hat die Molybdatophosphorsäure, die beim Nachweis von Sn²⁺ verwendet werden kann?
8. Thioacetamid ist ein Derivat der Essigsäure. Was bedeutet das Präfix Thio-, was ist ein Amid?

3.5 Ammoniumsulfidgruppe

Kationen der Elemente Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Al werden nachgewiesen.

Durchführung:

Die salzsaure Probelösung wird mit NH_4Cl versetzt, ammoniakalkalisch gemacht und mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ in der Wärme gefällt. Bei Anwesenheit von Ni^{2+} , Co^{2+} , $\text{Fe}^{2+(3+)}$, Mn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} fallen aus:

$\text{Ni}_2\text{S}_3/\text{NiS}$ schwarz	$\text{Co}_2\text{S}_3/\text{CoS}$ schwarz	$\text{FeS}/\text{Fe}_2\text{S}_3$ schwarz	MnS rosa (grau- grün)	$\text{Al}(\text{OH})_3$ weiß	$\text{Cr}(\text{OH})_3$ grün	ZnS weiß
---	---	---	--	--	--	--

Die Niederschläge werden mit kalter 2 M HCl behandelt

$\text{Ni}_2\text{S}_3/\text{NiS}$	$\text{Co}_2\text{S}_3/\text{CoS}$	Fe^{2+}	Mn^{2+}	Al^{3+}	Cr^{3+}	Zn^{2+}
In $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}_2$ lösen: a) Perle blau: Co, b) KSCN pinke Lösung: Co, c) $\text{NH}_3 + \text{Diacetyldioxim}$: Nd. rot: Ni		Lösung mit HNO_3 oxidieren, mit Na_2CO_3 neutralisieren, in eine Mischung von 30%iger $\text{NaOH} + 3\%$ igem H_2O_2 einfließen lassen				
		$\text{Fe}(\text{OH})_3$ braun	$\text{MnO}(\text{OH})_2$ braunschwarz	$[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ farblos	CrO_4^{2-} gelb	$[\text{Zn}(\text{OH})_2]^-$ farblos
		In HCl lösen und kochen		Mit viel festem NH_4Cl kochen oder mit HCl schwach ansäuern und anschließend wieder ammoniakalkalisch machen		
		Fe^{3+}	Mn^{2+}	$\text{Al}(\text{OH})_3$ weiß	CrO_4^{2-}	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
		Nachweis nebeneinander: a) + KSCN: rot: Fe b) + $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$: Berliner Blau c) + HNO_3 , eindampfen, lösen in $\text{HNO}_3 + \text{PbO}_2$: Violettfärbung: Mn		Mit $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ befeuchten und auf Magnesia- rinne erhitzen: CoAl_2O_4 blau		Mit CH_3COOH ansäuern und BaCl_2 zugeben
				BaCrO_4 gelb	Zn^{2+}	TAA zugeben ZnS

Mögliche Vorproben:

- Phosphorsalz- oder Boraxperle
- Oxidationsschmelze

Fragen zur Ammoniumsulfidgruppe

1. Bei der Fällung mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ wird zuerst Ammoniak und Ammoniumchlorid zugegeben. Weshalb?
2. Welche Ionen liegen in einer $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ -Lösung vor, wie kann man sie herstellen? Gibt es solche Teilchen auch in der Natur?
3. Stellen Sie die Redoxgleichungen für die Bildung von Ni_2S_3 aus NiS an Luft auf!
4. Erklären Sie das unterschiedliche Verhalten von Al^{3+} und Cr^{3+} beim „Alkalischen Sturz“!
5. Cr^{3+} lässt sich zu CrO_5 oxidieren. Welche Struktur hat diese Verbindung?
6. Wie kommt Aluminium in der Natur vor, wie wird es technisch gewonnen?
7. Was ist ein Spinell?
8. Welche Struktur hat Al_2O_3 ?
9. Was ist Amphoterie?
10. Welche Oxidationsstufen von Mangan kennen Sie?
11. Wie kommt Eisen in der Natur vor? Gewinnung, Stahl!
12. Welche Struktur hat Berliner Blau?
13. Wie kann KSCN hergestellt werden?
14. Wie verhält sich eine Eisenrhodanid-Lösung beim Verdünnen mit Wasser?
15. Welche Struktur hat die rote Verbindung, die beim Fällern von Ni^{2+} -Ionen mit Diacetyldioxim entsteht?
16. Welche Strukturen haben Borsäure und Borax?
17. **Fe- und Co-Ionen bilden mit KSCN farbige Komplexe. Wie lässt sich Eisen maskieren? Was versteht man unter Maskierung?**

3.6 Spektralanalysen

Atome (neutral und ionisiert) senden bei thermischer und elektrischer Anregung Licht charakteristischer Farbe aus.

Zur Anregung von Elektronen äußerer Schalen genügt z.B. bei Alkali- und Erdalkalimetallen (außer Magnesium) bereits die Flamme eines Bunsenbrenners. Dessen Flamme wird hierbei mehr oder weniger charakteristisch gefärbt.

Flammenfärbung charakteristische Linien

(in Klammern: beobachtet durch ein Kobaltglas)

Li	Rot	670.8 nm
Na	Gelb (-)	589.3 nm
K	Violett (karminrot)	768.2 nm (rot) 404.4 nm (violett)
Rb	Violett	780 nm (rot) 421 nm (violett)
Cs	Blau	458 nm

Ca	Ziegelrot (hellgrün)	622 nm (rot) 553.3 nm (grün)
Sr	Rot (violett)	Mehrere Linien
Ba	Grün (blaugrün)	524.2 nm 513.7 nm

Das ausgesandte Licht hat ein für ein Element charakteristisches Linienspektrum, das mit Hilfe eines Spektroskops betrachtet werden kann. R. W. Bunsen und G. Kirchhoff haben gezeigt, dass hiermit Elemente auch in Stoffgemischen eindeutig nachgewiesen werden können.

Anhand der Flammenfärbung und der Spektrallinien sind folgende Alkali- und Erdalkalielemente zu bestimmen.

1. Analyse: Nachweis von Li^+ , Na^+ und/oder K^+
2. Analyse: Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} und/oder Ba^{2+}

Durchführung:

Ein Magnesiastäbchen wird mit HCl befeuchtet und im Oxidationsraum der Bunsenbrennerflamme so lange ausgeglüht, bis keine Flammenfärbung mehr anfällt. Das HCl-

befeuchtete Magnesiastäbchen wird in eine kleine Substanzprobe getaucht und erneut in die Flamme gehalten (nichtleuchtende Flamme, äußerer Saum). Die Flammenfärbung wird durch das Spektroskop betrachtet.

Am Beispiel der Flammenfärbung durch eine NaCl-Probe sei das Prinzip stark vereinfacht erläutert: Das fein verteilte Salz wird in der Flamme in Ionen (Na^+ , Cl^-) und Atome (Na, Cl) gespalten. Durch die Wärmeenergie der Flamme wird ein Teil der Natriumatome angeregt, d.h. ein Elektron, das Außenelektron vom 3s-Orbital in ein energetisch höheres Niveau gebracht. Beim Zurückfallen auf das Grundzustandsniveau wird Licht der Wellenlänge ausgesandt, die dem energetischen Unterschied zwischen angeregtem Zustand und Grundzustand entspricht. Das Prinzip haben Sie in der Grundvorlesung am Beispiel des Linienspektrums des Wasserstoffatoms und den Folgerungen für den Bau der Atomhülle kennengelernt.

Diese Linienspektren kann man in der qualitativen Analyse in der sogenannten **Atomemissionsspektroskopie** (AES) nutzen. Auch quantitative Bestimmungen sind möglich, wie in der Flammenphotometrie und **Atomabsorptionsspektroskopie** (AAS).

Fragen zu Spektralanalysen

1. Was versteht man unter Grundzustand und angeregtem Zustand?
2. Zeichnen Sie ein Diagramm mit möglichen Energiezuständen im Wasserstoffatom?

$$(E_n = -\frac{1}{n^2} \cdot \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2})$$

3. Warum liefern lichtaussendende Atome ein Linienspektrum und kein kontinuierliches Spektrum?
4. Weshalb ist das Linienspektrum charakteristisch für ein Atom?
5. Welche Funktion erfüllt das verwendete Kobaltglas?
6. Skizzieren Sie die Abfolge möglicher Energiezustände im Lithiumatom.
7. Welche Quantenzahlen sind zur Beschreibung des Zustands eines Elektrons im Atom notwendig? Welche Werte können sie einnehmen?
8. Beschreiben Sie den Aufbau eines Natriumchloridkristalls.
9. Was ist eine Elementarzelle?
10. Welche anderen Salzstrukturen des Typs AB und AB_2 kennen Sie?
11. Wo befinden sich bei einer Bunsenbrennerflamme der Oxidations- und wo der Reduktionsraum?

3.7 Anionenanalyse

Während für die Kationen systematische Trennungsgänge durchgeführt werden, werden zur Bestimmung der Anionen meist zuerst Gruppenreagenzien zum Nachweis bestimmter Anionengruppen durchgeführt. Entsprechend deren Ergebnissen werden dann Einzelnachweise oder Trennungsgänge durchgeführt.

Nachzuweisen sind folgende Anionen: CO_3^{2-} (Carbonat), S^{2-} (Sulfid), SO_4^{2-} (Sulfat), NO_3^- (Nitrat), Cl^- (Chlorid), Br^- (Bromid), I^- (Iodid), PO_4^{3-} (Phosphat)

Zunächst wird mit der Ursubstanz das Carbonat (CO_3^{2-}) nachgewiesen.

Carbonat-Nachweis als BaCO_3 : Ein Spatel der Analysesubstanz wird in ein Reagenzglas gegeben und mit verd. HCl versetzt. Dann entnimmt man **sofort** das aus der Reaktion entstehende Gas über der Probesubstanz mit einer Pasteurpipette und gibt es in vorbereitetes Reagenzglas mit gesättigter Ba(OH)_2 -Lösung. Tritt eine weiße Trübung der Ba(OH)_2 -Lösung auf, ist Carbonat in der Analyse enthalten. Um die übrigen Anionen nachzuweisen ist es, bei Anwesenheit störender Schwermetalle in der Probe, notwendig einen Sodauszug durchzuführen:

Sodauszug (SA): Zwei Spatel der Analysesubstanz werden mit der 2- bis 3-fachen Menge Soda (Na_2CO_3) in Wasser aufgeschlämmt und etwa 10 Minuten gekocht. Die Mischung wird abzentrifugiert und das Zentrifugat für die Nachweise verwendet.

Der Sodauszug wird zweckmäßigerweise in drei Teile geteilt.

Teil 1 (Hauptteil): Neutralisation mit verdünnter HNO_3

Teil 2: Neutralisation mit verdünnter HCl

Teil 3: Reserve

Die Nachweise der Anionen werden nach den in den entsprechenden Lehrbüchern angegebenen Vorschriften durchgeführt, z.B.:

- CO_3^{2-} als BaCO_3
- S^{2-} als PbS mit Bleiacetatpapier
- SO_4^{2-} als BaSO_4
- NO_3^- mit Ringprobe oder Lunges Reagenz
- Cl^- als AgCl
- Br^- als AgBr
- I^- als AgI
- PO_4^{3-} als Ammoniummolybdophosphat

Fragen

1. Welchen Zweck hat der Sodaauszug?
2. Was ist Ortho- bzw. Metaphosphorsäure? Vergleichen Sie mit den homologen Stickstoffverbindungen?
3. Wie wird Schwefelsäure technisch hergestellt? Großtechnische Verwendungsmöglichkeiten?
4. Was wird durch das VSEPR-Modell beschrieben?
5. Was bedeutet Mesomerie und wie äußert sich diese bei Nitrat-Ionen?
6. Wofür steht das Akronym HSAB und was wird mit dem HSAB-Konzept beschrieben?
7. Erklären Sie die Unterschiede in den Löslichkeiten der Silberhalogenide!
8. Erklären Sie die Struktur von Berliner Blau mit dem HSAB-Konzept!
9. Weshalb wird die Probe aufgeteilt und jeweils unterschiedlich angesäuert?
10. Aus welchem Grund wird der Carbonat-Nachweis zuerst durchgeführt?
11. Wie sieht die Struktur von Borsäure aus? Wie funktioniert sie?

4 QUANTITATIVER TEIL

4.1 Einführung

Gegenstand der quantitativen Analyse ist die quantitative Bestimmung der Bestandteile einer Analysesubstanz. Dabei kann es sich z.B. um die Zusammensetzung einer Legierung oder eines Minerals handeln.

Vorausgesetzt ist immer die Kenntnis der qualitativen Zusammensetzung. Die klassische quantitative Analyse nutzt dabei chemische Reaktionen. Nach Art der Arbeitsmethode bzw. eingesetzten Messmethode kann man unterscheiden:

- Maßanalyse (Titrimetrie, Volumetrie).

Hier ermittelt man die Masse des zu bestimmenden Stoffes (Titrans) durch eine Volumenmessung, also der Lösungsmenge eines geeigneten Reaktionspartners (Titrant), die bis zur vollständigen Gleichgewichtseinstellung einer eindeutig ablaufenden Reaktion verbraucht wird. Der Vorgang wird als Titration bezeichnet. Das Ende der Titration ist am Äquivalenzpunkt erreicht, also wenn äquivalente Mengen Titrant und Titrans umgesetzt werden. Der Endpunkt kann entweder direkt sichtbar sein oder über geeignete Hilfsstoffe, sog. Indikatoren, angezeigt werden. Neben Farbänderungen können auch andere Eigenschaften der Lösung mit physikalischen Methoden verfolgt werden, wie z.B. pH-Wert, elektrochemisches Potential, Leitfähigkeit. Hier bietet sich die Möglichkeit zur Automatisierung. Nach zugrundeliegendem Reaktionstyp werden maßanalytische Verfahren eingeteilt: Säure-Base-Titration, Redox Titration, Fällungstitration, komplexometrische Titration.

Die obengenannten Änderungen als Funktion des Titrationsgrades (Umsetzungsgrades) sind die Titrationskurven. Der Äquivalenzpunkt und andere markante Punkte im Reaktionsverlauf können mathematisch oder graphisch daraus abgelesen werden.

- Gravimetrie

Zur quantitativen Bestimmung dient hier die Massenbestimmung des Produktes einer Fällungsreaktion. Die hier gebildete schwer lösliche Verbindung muss dabei eine streng definierte Zusammensetzung haben (Fällungsform) oder muss in eine geeignete Wägestufe überführt werden. Der Nachteil gravimetrischer Analysen ist der Zeitaufwand und die fehlende Automatisierbarkeit. Dafür sind sie erheblich genauer als Maßanalysen.

Der normale Fehler liegt bei $\pm 0.1\%$, kann aber mit einigem Aufwand deutlich kleiner liegen! Theoretische Grundlage der Gravimetrie ist das Löslichkeitsprodukt und die Möglichkeiten seiner Beeinflussung. Neben dieser thermodynamischen Größe ist aber auch die Kinetik der Fällung von entscheidender Bedeutung.

Ein schwerlöslicher Elektrolyt kann erst ausfallen, wenn das Löslichkeitsprodukt überschritten ist. Oft tritt aber selbst dann noch keine Niederschlagsbildung auf, die Lösung ist übersättigt, also in einem metastabilen Zustand. Voraussetzung für die Fällung ist die Bildung von Keimen, an denen das Kristallwachstum beginnen kann.

- Elektroanalytische Verfahren (Elektrogravimetrie)

Hier werden Salzlösungen elektrolysiert und die entstandenen Produkte gravimetrisch bestimmt.

- Optische Verfahren

Die bekanntesten Methoden sind Kolorimetrie und Spektrophotometrie. Grundlage der Konzentrationsbestimmung ist hier die Lichtabsorption, die nach dem Lambert-Beer-Gesetz ausgewertet wird.

4.2 Allgemeine Hinweise zur Durchführung

Zur Durchführung der Analysen ist es unerlässlich, sich anhand eines der eingangs empfohlenen Lehrbücher die theoretischen Grundlagen zu erarbeiten!!

Messkolben: Das Nennvolumen ist im Kolben enthalten, wenn der tiefste Punkt des Flüssigkeitsmeniskus und der obere Teil der Ringmarkierung in einer Ebene liegen (Betrachtung in Augenhöhe!).

Pipetten: sind auf Auslauf geeicht. Der verbleibende Rest in der Pipettenspitze darf nicht ausgeblasen werden. Unterschieden wird zwischen Vollpipetten und Messpipetten.

Büretten sind Messpipetten mit regelbarem Auslauf. Die Skaleneinteilung ist 0.1 ml. Büretten werden gefüllt, bis der Meniskus die Marke 0 ml erreicht hat (durch kurzes Öffnen des Hahns wird Luft aus dem unteren Zulauf und Hahnbohrung entfernt). Zum Ablesen ist als Hilfe ein „Schellbachstreifen“ angebracht. Befinden sich die Augen in Höhe der Flüssigkeitsoberfläche, entsteht eine Einschnürung des blauen Streifens.

Analysewaage und andere Waagen:

Die Assistenten werden Sie in die Bedienung einweisen. Es ist auf absolute Sauberkeit des Wiegeplatzes und der Waagen zu achten!!

4.3 Säure-Base-Titration am Beispiel der Titration von Essigsäure mit NaOH

Indikator: Phenolphthalein

Maßlösung: 0,1 M NaOH-Lösung

Arbeitsvorschrift: Die Analysenlösung wird im Messkolben mit destilliertem Wasser auf 250 mL aufgefüllt und gut geschüttelt. Mit einer 50 mL-Vollpipette entnimmt man 3 Proben je 50 mL und versetzt jede der Lösungen mit 2 bis 3 Tropfen Phenolphthaleinlösung. Unter dauerndem Umschwenken wird die Lösung mit 0,1 M NaOH titriert, bis ein Farbumschlag eintritt, der mindestens 1 min lang bestehen bleibt. (Es empfiehlt sich, das Becherglas auf ein Papier zu stellen um den Farbumschlag besser erkennen zu können.)

Der Mittelwert des Verbrauchs von NaOH dient der Berechnung.

Auswertung: Berechnen Sie Stoffmenge und Masse der ausgegebenen Essigsäure ($M = 60.053 \text{ g mol}^{-1}$).

Fragen zur Säure-Base-Titration

1. Was ist ein Indikator, wie wirkt er?
2. Wodurch wird die Wahl des geeigneten Indikators bestimmt?
3. Wie unterscheidet sich der Verlauf der Titrationskurve von Essigsäure mit Natronlauge von der von Salzsäure?
4. Welchen Verlauf hat die Titrationskurve von Kohlensäure?
5. Wie bestimmt man einen pKs-Wert? Definition?
6. Welchen pH-Wert hat eine Lösung äquimolarer Mengen von Natriumacetat und Essigsäure (a) jeweils 0.1 mol l^{-1} , (b) jeweils 0.01 mol l^{-1}
7. Zu einer Lösung äquimolarer Mengen (0.1 mol) Natriumacetat und Essigsäure werden 0.01 mol HCl bzw. 0.01 mol NaOH gegeben. Wie ändert sich jeweils der pH-Wert?
Wie ändert sich der pH-Wert von Wasser (1l), wenn diese Mengen HCl bzw. NaOH zugegeben werden?
8. Welche Methoden zur pH-Wert-Messung kennen Sie?
9. Was sind Äquivalenzpunkt und Halbäquivalenzpunkt mathematisch gesehen?

4.4 Titration von Kupfer (Iodometrie)

Indikator: Iod/Stärkelösung

Maßlösung: 0,1 M Na₂S₂O₃-Lösung

Arbeitsvorschrift: Die Analysenlösung wird im Messkolben mit destilliertem Wasser auf 250 mL aufgefüllt und gut geschüttelt. 50 mL Probelösung werden im Erlenmeyerkolben auf 100 mL verdünnt und dann werden 25 mL verdünnte Schwefelsäure (1 M) zugegeben. Nach Zugabe von 2 g festem Natriumiodid wird der Erlenmeyerkolben gut geschwenkt und für etwa eine Minute stehen gelassen. Zur Probelösung wird solange 0,1 M Na₂S₂O₃-Lösung zugegeben, bis die Lösung nur noch eine leicht gelbliche Färbung hat. Daraufhin werden einigen Tropfen einer frisch zubereiteten Stärkelösung (4 Spatel Stärke mit 500 mL H₂O im Becherglas aufkochen) zugegeben (es bildet sich ein violett/grauer Komplex) und bis zu einem Farbumschlag auf weiß titriert. Es wird noch etwas gewartet, ob eine Rückbildung des Iodstärkekomplexes stattfindet und dann werden gegebenenfalls noch einige Tropfen nachtitriert, bis zu einem erneuten Farbumschlag auf weiß.

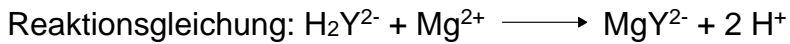
Auswertung: Stellen sie die zugehörigen Reaktionsgleichungen auf! Berechnen Sie aus dem Verbrauch an 0.1 M Natriumthiosulfatlösung die Masse an ausgegebenem Cu²⁺ in mg. Aus den Reaktionsgleichungen können Sie den Faktor berechnen:

$$1 \text{ mL } 0.1 \text{ N Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = x \text{ mg Cu}^{2+}$$

Fragen

1. Nach der Lage der Standard-Reduktionspotentiale ($E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0.337 \text{ V}$, $E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0.536 \text{ V}$) dürfte die Reduktion von Cu²⁺ durch I⁻ nicht ablaufen. Aus welchem Grund kann aber Kupfer dennoch iodometrisch bestimmt werden?
2. Geben Sie die Valenzstrichformeln von Thiosulfat- und Tetrathionationen an!
3. Welche Funktion hat die zugesetzte Stärke?
4. Welche Aussage kann mit der Nernstschen Gleichung getroffen werden?
5. Welche Reaktionen laufen bei der manganometrischen H₂O₂-Bestimmung ab?

4.5 Titration von Magnesium (Komplexometrie)



Indikator: Eriochromschwarz T

Maßlösung: 0,1 M Lösung EDTA ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$)

Arbeitsvorschrift: Die Analysenlösung wird im Messkolben mit destilliertem Wasser auf 250 mL aufgefüllt und gut geschüttelt. 50 mL Probelösung werden entnommen, auf 200 mL verdünnt, mit einem Spatel NH_4Cl versetzt und mit NH_3 auf einen pH von etwa 10,5 eingestellt. Nach Zusatz von einigen Körnchen Eriochromschwarz T als Indikator wird mit 0,1 M EDTA-Lösung von Rot nach Reinblau titriert. Alternativ können Sie auch nach folgender Anleitung titrieren: Zuerst 2 Tropfen 0,1 M NaOH zugeben, dann zwei Indikatorpuffertabletten **vollständig** auflösen und danach mit zwei vollen Pasteurpipetten konzentriertem Ammoniak versetzen (man soll den Ammoniak riechen können). Anschließend wird die jetzt rot gefärbte Lösung sofort mit der ausstehenden EDTA-Maßlösung titriert.

Berechnung: 1 mL 0,1 M EDTA entspricht 2,4305 mg Mg

Auswertung: Berechnen Sie die Menge an Magnesium in mg!

Fragen

1. Was ist EDTA? (Strukturformel, Markieren Sie die Koordinationsstellen!)
2. In welchem Molverhältnis reagieren Mg^{2+} -Ionen und EDTA untereinander?
3. Weshalb wird in $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ -Pufferlösung gearbeitet?
4. Was passiert mit den Stoffen außerhalb des Pufferbereichs?
5. Wie reagiert der Indikator?
6. Was ist eine Komplexstabilitätskonstante?
7. Definieren Sie den Begriff „Deutscher Härtegrad“!
8. Welche Ionen verursachen temporäre und permanente Wasserhärte?
9. Wie kann die Carbonathärte bestimmt werden?
10. Welche Reaktionen laufen beim Kochen von hartem Wasser ab? Wie können entstehende Ablagerungen entfernen?

4.6 Titration von Bromid nach Fajans

Indikator: Fluoresceinlösung

Maßlösung: 0,1 M AgNO₃-Lösung

Arbeitsvorschrift: Die Analysenlösung wird im Messkolben mit destilliertem Wasser auf 250 mL aufgefüllt und gut geschüttelt. Anschließend wird der Kolbeninhalt durch mehrmaliges intensives Schütteln gemischt. 50 mL Probelösung werden im Erlenmeyerkolben mit 100 mL dest. Wasser verdünnt und ein Tropfen Fluoresceinlösung als Indikator zugegeben. Nun titriert man 0,1 M AgNO₃-Maßlösung unter ständigem Umschwenken, bis zum Farbumschlag nach hellrosa. Außerdem fällt am Äquivalenzpunkt deutlich ein Niederschlag aus. Der Mittelwert des Verbrauchs von AgNO₃ dient der Berechnung.

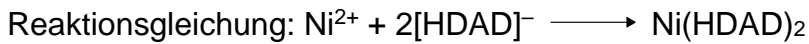
Berechnung: 1 mL 0,1 M AgNO₃ entspricht 7,9904 mg Br⁻

Das Ergebnis ist auf den gesamten Maßkolbeninhalt zu beziehen!

Fragen

1. Worauf beruht die Endpunkterkennung mit Fluorescein?
2. Was ist ein Kolloid?
3. Wie kann eine kolloidale Lösung hergestellt werden? Was passiert bei der „Flockung“?
4. Was bedeutet Nanoteilchen?
5. Was ist der Tyndall-Effekt?

4.7 Gravimetrische Bestimmung von Nickel



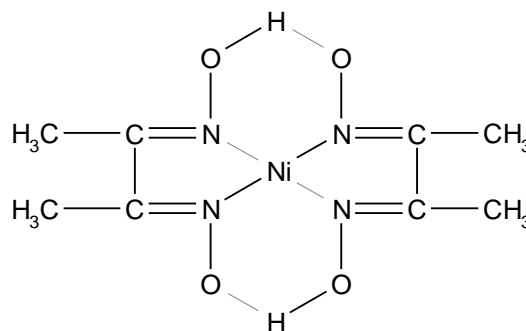
Reagenzlösung: Natriumdiacetyldioxim ($\text{NaHC}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$)

Fällungs- und Wägeform: Nickeldiacetyldioxim, Bis(dimethylglyoximato)nickel(II)

Arbeitsvorschrift: Die Analysenlösung wird im Messkolben mit destilliertem Wasser auf 250 mL aufgefüllt und gut geschüttelt. 50 mL Probelösung werden in ein Becherglas gegeben, mit H_2O auf 200 mL verdünnt und zum Sieden gebracht. Unter Rühren gibt man 0,5 g Natriumdiacetyldioxim, gelöst in Ammoniaklösung mit ein wenig dest. Wasser, zu. Mit 50 ml konzentrierter Ammoniaklösung (vorher direkt aus Vorratsflasche umfüllen) vervollständigt man die Fällung. (Wie?)

Im bedeckten Becherglas (Uhrglas m. Bohrung) rührt man 10 min lang. Der rote Niederschlag wird in einen Glasfiliertiegel (**zuvor im Trockenschrank ausgeheizt, im Exsikkator abgekühlt und kalt gewogen mit der Analysenwaage bis zur Gewichtskonstanz**) gegeben und mit wenig Ammoniak gewaschen. Der Glasfiliertiegel mit dem Niederschlag wird mindestens 1 h bei 100°C getrocknet, besser bis zum nächsten Praktikumstag, und erneut kalt gewogen. Achtung, wenn der Niederschlag nicht am selben Tag filtriert wird, muss am nächsten Praktikumstag erneut konz. Ammoniak zugegeben werden.

Berechnung: 1 mg $\text{Ni}(\text{HDAD})_2$ entspricht 0,20317 mg Ni^{2+}



Nickeldiacetyldioxim
(Grenzstruktur)

Fragen

1. Wie berechnet sich der gravimetrische Faktor bei der Nickelbestimmung?
2. Weshalb wird aus basischer Lösung gefällt? Weshalb Ammoniak und nicht Natronlauge?

5 PRÄPARATIVER TEIL

Die Protokolle zu den Präparaten müssen folgende Angaben enthalten: Name und Formel des Präparats, Reaktionsgleichung, Gewicht der Ausgangsstoffe, Vorgehensweise, Beobachtungen, Ausbeuteberechnung (Theorie = 100%. Praxis = x%)

5.1 Herstellung einer Pufferlösung

Chemikalien:

CH_3COOH (Eisessig)

CH_3COONa (Natriumacetat) **Achtung: benutzen Sie das wasserfreie Natriumacetat!**

Es sollen ungefähr 50-100 mL des Essigsäure/Acetat-Puffers mit einem pH-Wert zwischen 3,8 und 5,8 hergestellt werden. (Der exakte Wert wird vom Assistenten zugewiesen!). Berechnen Sie die notwendige Menge an konzentrierter Essigsäure und wasserfreiem Natriumacetat, setzen Sie die Pufferlösung an und bitten Sie einen Assistenten den pH-Wert der Pufferlösung zu überprüfen. Es empfiehlt sich das Natriumacetat in einem Teil des benötigten Wassers vollständig zu lösen, bevor es zu der Essigsäure zugegeben wird.

5.2 Herstellung von Seife

Chemikalien:

4 g Fett (aus Kokosfett)

25 mL 3M (~ 11 %) Natronlauge

20 mL gesättigte NaCl-Lösung

Arbeitsvorschrift: Als Seifen bezeichnet man die Salze der höheren gesättigten und ungesättigten Fettsäuren. Sie werden aus tierischen und pflanzlichen Ölen und Fetten gewonnen. Durch Einwirkung von Natronlauge wird die Esterbindung gespalten: man erhält Seife und Glycerin.

In diesem Versuch wird eine Kernseife hergestellt (Natrium-Salz einer Fettsäure). Die entsprechenden Kaliumsalze bilden weiche Schmierseifen.

Das Kokosfett wird abgewogen und mit 25 mL Natronlauge übergossen. Das Gemisch wird dann mindestens 10 bis 20 Minuten unter leichtem Rühren gekocht (Achtung: Es empfiehlt sich das Becherglas mit einem Uhrglas mit Bohrung während des Rührens abzudecken, um sich vor Spritzern zu schützen! Sollte der Flüssigkeitsstand zu sehr einkochen, wird etwas Wasser nachgegeben.). Es sollte kein Fett mehr auf der wässrigen Phase schwimmen. Der heiße Seifenleim wird mit 20 mL NaCl-Lösung versetzt (Aussalzen). Man lässt die Lösung abkühlen, wobei sich ein fester Seifenkern bildet. Dieser wird abgeschöpft und vorsichtig mit dest. Wasser abgespült, um Reste der Lauge abzuwaschen. Eine Probe der hergestellten Kernseife wird in einem Reagenzglas mit etwas dest. Wasser versetzt und dann geschüttelt. Die Schaumbildung dient als Nachweis für die Seife.

SEIFENLAUGE UND DER TYNDALL-EFFEKT

Geräte:

Laserpointer

Arbeitsvorschrift: Ein Lichtstrahl, der durch ein Becherglas mit Wasser fällt, ist von der Seite nicht zu erkennen. Beobachtet man jedoch auf die gleiche Weise eine wässrige Seifenlösung, so ist der Lichtstrahl als Kegel sichtbar. Das Licht wird an den gelösten Teilchen gestreut, die Lösung erscheint trüb. Dieser 1868 von Tyndall erstmals untersuchte Effekt tritt dann auf, wenn Teilchen in einer Lösung vorliegen, deren Größe in etwa den

Wellenlängen des einfallenden sichtbaren Lichtes entspricht. Solche Teilchen haben einen Durchmesser von 1 bis 1000 nm. In diesem Fall handelt es sich um Micellen, die sich aus einer kugelförmigen Anordnung von Seifenanionen in der Lösung ergeben. Systeme, die den Tyndall-Effekt zeigen, bezeichnet man als Kolloide oder kolloidale Lösungen.

Ein Becherglas wird bis etwa 1 cm unter den Rand mit Seifenlösung gefüllt. Leuchtet man mit dem Laserpointer in die Lösung, wird der Strahl sichtbar.

Der Versuch wird mit Wasser wiederholt.

5.3 Silberspiegel mit Tollens-Reagens

Chemikalien:

3 mL gesättigte Glucoselösung (Traubenzucker)

NaOH

5 mL 0,1 molare AgNO_3 -Lösung

NH_3 -Lösung

Arbeitsvorschrift: In ein völlig sauberes Reagenzglas gibt man 5 mL Silbernitratlösung (0,1 Molar, d.h. z.B. 0,85g Silbernitratfeststoff in 50 mL dest. Wasser). Die Silbernitratlösung sollte immer frisch hergestellt werden. Die Lösung wird nun mit so viel Ammoniaklösung versetzt bis sich der dabei entstehende milchig weiße Niederschlag (Silberoxid) wieder auflöst.

Anschließend gibt man ein Natriumhydroxid-Plätzchen und etwas gesättigte Glucoselösung (ca. 3 mL; Traubenzucker so lange in dest. Wasser auflösen, bis ein Niederschlag zurück bleibt) hinzu. Nun beginnt man sofort das Reagenzglas kurz kräftig zu schütteln und dann ins bereits erwärmte (nicht mehr kochende) Wasserbad zu geben (Wasserbad-einsatz). Nach und nach scheidet sich an der Innenwand des Glases ein silberner Überzug ab.

5.4 Hexaminnickel-Dichlorid



Chemikalien:

5 g $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,02 mol)

5 g NH_4Cl

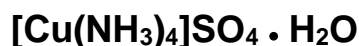
20 mL Ethanol

konz. NH_3

Arbeitsvorschrift: Eine in der Hitze gesättigte Lösung aus 5 g $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wird bei Raumtemperatur mit einem Überschuss von konz. Ammoniak versetzt, dann unter fließendem Wasser gekühlt und die beginnende Ausscheidung des $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ durch Zusatz einer gesättigten Lösung von NH_4Cl in Ammoniak vervollständigt. Der Niederschlag wird abgesaugt, zunächst mit konz. Ammoniak, dann mit Isopropanol gewaschen und im Exsikkator getrocknet.

Eigenschaften: feinkristallines, blauviolettes Pulver, löslich in Wasser und wässrigem Ammoniak, unlöslich in konz. Ammoniak und Isopropanol

5.5 Kupfertetramminsulfat



Chemikalien:

5 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0,02 mol)

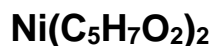
20 mL Isopropanol

konz. NH_3

Arbeitsvorschrift: 5 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ werden unter Erwärmen in ca. 5 mL Wasser gelöst und mit konz. Ammoniak versetzt, bis sich der anfänglich gebildete Niederschlag gerade wieder vollständig gelöst hat. Die Lösung wird nun in einem Messzylinder mit einem Isopropanol/Wasser-Gemisch (1:1) vorsichtig ca. 1 cm hoch überschichtet, indem man das Gemisch langsam aus einer Pipette an der Wand des Messzylinders herunterfließen lässt. Darüber wird in gleicher Weise und Höhe Isopropanol geschichtet. Man lässt das bedeckte Gefäß mehrere Tage ruhig stehen, saugt die entstandenen $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Kristalle ab, wäscht sie mit etwas Isopropanol und trocknet im Exsikkator.

Eigenschaften: tief dunkelblaue Kristalle, an der Luft zersetzbar

5.6 Nickelacetylacetonat



Chemikalien:

5 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (0,030 mol)

3,5 g KOH

5 mL Acetylaceton

Arbeitsvorschrift: Man bereitet konz. Kalilauge (**Vorsicht!**) aus 3,5 g KOH in 20 mL Wasser vor. Diese gießt man unter Rühren in einen Erlenmeyerkolben, der eine Lösung aus 5 g Nickelnitrat in 25 mL Wasser enthält. Es bildet sich sofort ein voluminöser hellgrüner Niederschlag von Nickelhydroxid.

Nun werden unter Schwenken des Erlenmeyers 5 mL Acetylaceton zugegeben. Nach kurzer Zeit wechselt die Farbe nach jadegrün. Das Reaktionsgemisch wird für etwa eine Stunde stehen gelassen. Das Produkt fällt als blassgrüner Niederschlag aus, der abgesaugt und **vorsichtig** mit **wenig** Wasser gewaschen wird, da das Produkt wasserlöslich ist. Dazu wird eine mit einer Pipette tropfenweise vorhandener weißer Niederschlag entfernt. Das trockene Produkt ist intensiv türkis (grün-blau).

5.7 Dinatrium-Trithionat



Chemikalien:

12,5 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (0,05 mol)

10 mL 30 %ige H_2O_2

20 mL Ethanol

Arbeitsvorschrift: Zu einer Lösung von 12,5 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ in 10 mL Wasser lässt man unter dauerndem starken Rühren (Rührmotor) 10 mL 30 %iges H_2O_2 langsam zutropfen, wobei durch gute Kühlung mit Eiswasser die Temperatur zwischen 0 und 10°C zu halten ist. Nach kurzem Stehen reagiert die Flüssigkeit neutral; eine Probe aus dem Präparat bleibt beim Ansäuern klar. Durch starke(!) Abkühlung in einer Eis/Kochsalz-Mischung lässt sich fast das gesamte $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ abscheiden. Man saugt **schnell** ab und lässt das Filtrat in Isopropanol einfließen. Es fällt sofort wasserfreies $\text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_6$ aus, das abgesaugt und an der Luft getrocknet wird.

Eigenschaften: durchsichtige, tafelförmige Kristalle

5.8 Aluminium-Kaliumsulfat-Dodecahydrat (Kaliumalaun)

Chemikalien:

10 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ (0,015 mol)

2,6 g K_2SO_4 (0,015 mol)

Arbeitsvorschrift: 10 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ werden in 8 mL heißem Wasser gelöst und eine 80°C warme Lösung von 2,6 g K_2SO_4 in 15 mL Wasser zugefügt. Die Lösung lässt man möglichst langsam abkühlen, wobei sich der Alaun abscheidet.

Eigenschaften: farblose oktaedrische Kristalle

Züchtung eines Einkristalls:

Zur Züchtung von größeren Einkristallen geht man von kleinen, gut ausgebildeten Kristallen aus. Diese Impfkristalle wachsen in einer kaltgesättigten Lösung weiter, wenn man das Lösungsmittel bei Raumtemperatur langsam verdunsten lässt. Der Impfkristall wird an einem Faden oder Haar in die Lösung gehängt. Um weitere Keimbildung durch einfallenden Staub zu vermeiden, bedeckt man das Zuchtgefäß mit einem Filterpapier.

Arbeitsvorschrift: Von dem erhaltenen $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ wird bis auf 2 bis 3 Impfkristalle bei 60°C eine gesättigte wässrige Lösung hergestellt. Während die Lösung abkühlt, kristallisiert das überschüssige Salz aus. Nach Abdekantieren der erkalteten Lösung bringt man den Impfkristall ein und lässt das Gefäß ruhig stehen.

5.9 Ammoniumeisen(II)Sulfat (Mohrsches Salz) $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

Chemikalien:

5 g Fe-Späne oder Eisenpulver (Molmasse 55,847 g/mol)

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (erforderliche Menge selbst berechnen!)

konz. H_2SO_4 (17 M)

Arbeitsvorschrift: 5 g Eisen werden in der berechneten Menge 1 M H_2SO_4 in der Wärme gelöst. Die Lösung wird von ausgeschiedenem Kohlenstoff abfiltriert und auf dem Wasserbad so weit eingengt, dass sich gerade eine Kristallhaut auszubilden beginnt. Unterdessen löst man die stöchiometrisch erforderliche Menge $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ in möglichst wenig Wasser und engt in der Hitze bis zur Sättigung ein. Noch heiß werden beide Lösungen vereinigt. Nach dem Erkalten (am besten über Nacht) werden die ausgeschiedenen Kristalle abgesaugt, mit sehr wenig Wasser gewaschen und auf Filterpapier trockengepresst.

Eigenschaften: schwach bläulichgrüne Kristalle, leicht löslich in Wasser

Fragen zum präparativen Teil

1. Stellen Sie die Reaktionsgleichungen auf!
2. Was sind Komplexverbindungen?
3. Geben Sie Beispiele für Eigenschaftsänderungen bei Komplexbildung.
4. Was sind typische Koordinationszahlen und Strukturen von Komplexverbindungen?
5. Erklären Sie den Farbunterschied zwischen $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ und $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$.
6. Welche Struktur hat $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$?
Welche anderen Schwefel-Sauerstoff-Ionen kennen Sie?
7. Was ist Chiralität? Ist $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ chiral?
8. Was sind Alaune?
9. Wofür steht das „· H_2O “ und wie geht es in die Ausbeuteberechnung mit ein?

6 WAHLTEIL

6.1 Komplexometrische Bestimmung der Wasserhärte

Prinzip:

Die Gesamtwasserhärte (GH) als Summe der enthaltenen Menge an Ca^{2+} und Mg^{2+} wird in alkalischer $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ -Lösung gegen Eriochromschwarz T bestimmt.

Die Bestimmung der Calciumhärte (CH) erfolgt mittels $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ -Lösung in alkalischem Medium gegen Chalconcarbonsäure als Indikator.

Die Magnesiumhärte (MH) ergibt sich als Differenz zwischen Gesamthärte und Calciumhärte.

Die Fehlertoleranz beträgt für beide Bestimmungen jeweils 3 %.

Arbeitsvorschrift:

1. Bestimmung der Summe Gesamthärte

Die Analysenlösung wird im Messkolben mit destilliertem Wasser auf 250 mL aufgefüllt. 50 mL Probelösung werden entnommen, auf 200 mL verdünnt, mit einem Spatel NH_4Cl versetzt und mit NH_3 auf einen pH von mindestens 10,5 eingestellt. Nach Zusatz des Indikators Eriochromschwarz T (0,1 g) wird die Titration durchgeführt. Alternativ können Sie auch nach folgender Anleitung titrieren: Zuerst 2 Tropfen 0,1 M NaOH zugeben, dann zwei Indikatorpuffertabletten **vollständig** auflösen und danach mit zwei vollen Pasteurpipetten konzentriertem Ammoniak versetzen (man soll den Ammoniak riechen können). Anschließend wird die jetzt rot gefärbte Lösung sofort mit der ausstehenden EDTA-Maßlösung titriert.

Eriochromschwarz T (Rot nach Blau)

Puffertablette (Rot nach Grün)

Geben Sie den Gesamthärte der Probe an (in mmol).

2. Bestimmung der Calciumhärte

Wie bei 1.) werden 50 ml abpipettieren. Zugabe von 2 ml 2M NaOH, dann 0,2 g Chalcon-

carbonsäureverreibung (1% mit NaCl). Nach der Zugabe titriert man mit 0,1 M EDTA-Maßlösung bis zum Umschlag von Rot nach Blau. Die Farbe soll sich bei Zugabe eines weiteren Tropfens der Maßlösung nicht mehr ändern. Deshalb muss in der Nähe des Umschlagpunktes langsam titriert werden.

Geben Sie die Calciumhärte der Probe an (in mmol und mg).

3. Bestimmung der Magnesiumhärte

Sie errechnet sich einfach aus der Differenz

Magnesiumhärte = Gesamthärte – Calciumhärte

Geben Sie die Magnesiumhärte der Probe an (in mmol und mg).

6.2 Titration nach Ionenaustausch

Ionenaustauscher auf Kunstharzbasis, ursprünglich zur Entsalzung des Wassers entwickelt, haben in der letzten Zeit eine erhebliche Bedeutung in der analytischen und präparativen Chemie erlangt.

Das Grundgerüst des Ionenaustauschers ist ein Polymerisationsharz, in das ionenaustauschende Gruppen eingebaut sind. Ein Kationenaustauscher enthält SO_3^- -Gruppen. Die an der SO_3^- -Gruppe gebundenen Kationen können durch andere Kationen reversibel ausgetauscht werden.

AUFGABE: quantitative Bestimmung von K^+ -Ionen in einer wässrigen KNO_3 -Lösung

Vor Beginn der Arbeiten wird das überstehende Wasser bis knapp über der Oberfläche des Harzes abgelassen, anschließend der Ionenaustauscher zur Regeneration mit 30 mL verdünnter Salzsäure (0,1 M) gefüllt und wieder bis knapp über der Harzoberfläche abgelassen. Danach wird der Ionenaustauscher so lange mit destilliertem Wasser gespült, bis er wieder neutral ist. Der Messzylinder wird auf 250 mL aufgefüllt und gut geschüttelt. 50 mL der Analysenlösung wird in den Ionenaustauscher eingefüllt und langsam mit mehreren Portionen destilliertem Wasser (dabei immer das Absinken des Flüssigkeitsspiegels bis zur Harzoberfläche abwarten) durchgespült. Es wird mit destilliertem Wasser bis zur Neutralität (Heidelberger Wasser zeigt auf dem pH-Papier einen Wert von 6 an) nachgespült. Die gesamte Lösung wird mit Natronlauge titriert. Als Indikator dient Phenolphthalein.

Umrechnungsfaktor: 1 mL 0,1 M NaOH entspricht	6,3012 mg HNO_3
	10,1006 mg KNO_3
	3,9098 mg K^+

6.3 Tüpfelanalysen

Es müssen 3 Analysen durchgeführt werden:

- 1.) Bestimmung von Cu^{2+} , Ni^{2+} und Co^{2+}
- 2.) Bestimmung von Al^{3+} und Mg^{2+}
- 3.) Bestimmung von Br^-

6.3.1 Bestimmung von Cu^{2+} , Ni^{2+} und Co^{2+} mit Rubeanwasserstoff:

Cu^{2+} -Salze bilden mit Rubeanwasserstoff (Dithiooxamid) in verdünnter essigsaurer Lösung ein olivgrünes bis schwarzes inneres Komplexsalz.

In neutraler oder ammoniakalkalischer Lösung bilden auch Co^{2+} - und Ni^{2+} -Salze braune bzw. rotviolette Niederschläge.

Führt man die Reaktion auf einem Filterpapier durch, kann man unter geeigneten Bedingungen die drei Elemente nebeneinander nachweisen.

AUFGABE: Analyse einer Probe, die Cu^{2+} , Ni^{2+} und Co^{2+} enthalten kann.

Ein Tropfen der verdünnten, essigsauen Probelösung wird auf ein mit Rubeanwasserstoff imprägniertes Filterpapier aufgetragen. Es bilden sich Zonen mit verschiedenem Essigsäuregehalt aus. In der zentralen Zone ist der Essigsäuregehalt am größten, so dass hier nur Kupfer gefällt wird. Nickel und Cobalt diffundieren weiter und bilden einen rotvioletten bzw. braunen Ring um die Zentralzone. Bei Anwesenheit beider Elemente bildet sich ein Ring mit der entsprechenden Mischfarbe.

6.3.2 Bestimmung von Al^{3+} und Mg^{2+} :

Aluminium und Magnesium ergeben mit zahlreichen organischen Farblacken intensiv gefärbte Verbindungen. Da sich die beiden Elemente gegenseitig stören, muss man sie trennen und einzeln nachweisen.

AUFGABE: Analyse einer Probe, die Al^{3+} und Mg^{2+} enthalten kann.

Trennung von Al^{3+} und Mg^{2+} :

Die neutrale oder schwach essigsäure Lösung wird in 30 %ige KOH-Lösung (nicht NaOH, da dies selbst mit den Farblacken reagiert) getropft. Der Niederschlag wird abzentrifugiert und nochmals mit KOH-Lösung gewaschen. Der Niederschlag enthält Mg^{2+} , die Lösung Al^{3+} .

Nachweisreaktionen von Al^{3+} :

a.) mit Morin:

Einige Tropfen der alkalischen Lösung werden im Reagenzglas mit Essigsäure angesäuert und mit 1-2 Tropfen Morin versetzt. Eine intensive grüne Fluoreszenz (UV-Licht) zeigt Al^{3+} an. Mit NaOH tritt ebenfalls eine Fluoreszenz auf, daher unbedingt Blindversuch mit der verwendeten KOH durchführen!

b.) mit Alizarin S:

Die alkalische Lösung wird mit Essigsäure auf pH 8-10 eingestellt und zentrifugiert. Einige Tropfen der Lösung werden auf der Tüpfelplatte mit 2 Tropfen Alizarin S versetzt und mit Essigsäure bis zum Verschwinden der roten Farbe angesäuert. Dann wird noch ein weiterer Tropfen Essigsäure zugegeben. Die Bildung eines roten Niederschlages bzw. einer Rotfärbung der Lösung zeigen Al^{3+} an.

Störungen: Fe, Cr

Nachweisreaktionen von Mg^{2+} :

a.) mit Titangelb:

Ein Tropfen der essigsäuren Probelösung wird auf der Tüpfelplatte mit einem Tropfen Titangelb und mit verdünnter NaOH bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Eine Rotfärbung bzw. die Bildung eines roten Niederschlages zeigt Mg^{2+} an.

b.) mit Magneson:

Einige Tropfen der stark alkalischen Probe werden auf der Tüpfelplatte mit 2-3 Tropfen der Magnesonlösung versetzt. Ein blauer Niederschlag zeigt Mg^{2+} an.

Störungen: Al^{3+} , Ca^{2+} , Schwermetalle

c.) mit Chinalizarin:

Versetzt man einige Tropfen der sauren Probelösung auf der Tüpfelplatte mit zwei Tropfen Chinalizarin und NaOH bis zur alkalischen Reaktion, so bildet sich bei Anwesenheit von Mg^{2+} ein kornblumenblauer Niederschlag.

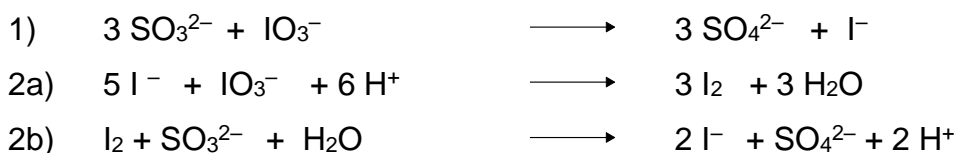
6.3.3 Bestimmung von Br⁻ mit Fluorescein:

AUFGABE: Analyse einer Probe, die Br⁻ enthalten kann.

Eine Spatelspitze der Probe wird in einer Porzellanschale mit H₂O₂ und Essigsäure (1:1) versetzt. Über die Porzellanschale wird ein mit Fluorescein getränktes Filterpapier gelegt und mit einem Uhrglas abgedeckt. Nun erwärmt man vorsichtig. Dabei wird Bromid zu Brom oxidiert, das mit dem Fluorescein einen roten Fleck von Eosin (Farbstoff der roten Tinte) bildet.

6.4 Landolt-Reaktion

Reaktionsgleichungen:



Diese Reaktion verläuft langsamer als gewöhnliche Ionenreaktionen. Daher lassen sich hier die Reaktionszeiten in Abhängigkeit von verschiedenen Bedingungen messen. Es wird immer die Zeit gemessen, in der die gleiche Menge SO₃²⁻ zu SO₄²⁻ oxidiert wird. Sobald das SO₃²⁻ verbraucht ist, tritt, wenn überschüssiges Iodat vorhanden ist, freies Iod auf, das mit der zugesetzten Stärke den blauen Iod-Stärke Komplex bildet und so den Endpunkt markiert.

Chemikalien:

Lösung A: 0,01 M KIO₃-Lösung

Lösung B: 0,01 M Na₂SO₃-Lösung

Lösung C: Stärkelösung: 2 g lösliche Stärke auf 500 mL Wasser
(kurz aufkochen und abfiltrieren)

Lösung D: 0,1 M H₂SO₄-Lösung

Arbeitsvorschrift: Als Reaktionsgefäß dient ein 300 mL Erlenmeyerkolben. Man gibt entsprechende Mengen der Lösungen A, C und D in den Erlenmeyerkolben und versetzt dann in einem Guss mit der Sulfitlösung B. Dabei wird durch kräftiges Umschwenken für eine gute Durchmischung der Lösung gesorgt. Vom Augenblick der Zugabe bis zum Auftreten der blauen Farbe wird die Zeit möglichst genau gemessen.

Verfassen Sie zu diesem Versuch ein ausführliches Protokoll unter Betrachtung der zu erwartenden und tatsächlichen Beobachtungen. Fertigen Sie zu allen Messreihen aussagekräftige Graphen mit durch Verwendung geeigneter Ausgleichsgeraden und -kurven und ihrer Fehler an. Diskutieren Sie erhaltenen Ergebnisse im physikalisch-chemischen Kontext anhand von Ihnen bekannten Modellen.

a) Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit:

Führen Sie die Reaktion bei fünf bis sechs verschiedenen Temperaturen durch. Die gewünschte Temperatur wird vor dem Zusammengeben der Lösungen durch Eintauchen in ein Bad eingestellt und während der Reaktion konstant gehalten.

Tragen Sie die Temperatur gegen die Reaktionszeit auf.

Lsg. A (mL)	Lsg. B (mL)	Lsg. C (mL)	Lsg. D (mL)	H ₂ O (mL)	V ges. (mL)	Temp. (K)	Zeit (s)
10	10	5	30	65	120		
10	10	5	30	65	120		
10	10	5	30	65	120		
10	10	5	30	65	120		
10	10	5	30	65	120		
10	10	5	30	65	120		
10	10	5	30	65	120		

b) Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit:

Führen Sie die Reaktion für verschiedene Konzentrationen durch. Variieren Sie die Konzentrationen durch unterschiedliche Mengen an Wasser. Tragen Sie die Reaktionszeit gegen die Verdünnung auf.

Lsg. A (mL)	Lsg. B (mL)	Lsg. C (mL)	Lsg. D (mL)	H ₂ O (mL)	V ges. (mL)	Temp. (K)	Zeit (s)
10	10	5	15	20	60	298	
10	10	5	30	65	120	298	
10	10	5	45	110	180	298	
10	10	5	60	155	240	298	

c) Katalysatorabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit:

Untersuchen Sie die Abhängigkeit von einer variablen Menge an H₂SO₄. Tragen Sie die Reaktionszeit gegen die Menge der Schwefelsäure auf.

Lsg. A (mL)	Lsg. B (mL)	Lsg. C (mL)	Lsg. D (mL)	H ₂ O (mL)	V ges. (mL)	Temp. (K)	Zeit (s)
10	10	5	15	80	120	298	
10	10	5	30	65	120	298	
10	10	5	45	50	120	298	
10	10	5	60	35	120	298	

Von welchen Faktoren und in welcher Weise hängt die Reaktionsgeschwindigkeit ab?

Fragen zum Wahlteil

1. Erklären Sie das Prinzip eines Ionenaustausches! Wo finden Ionenaustauscher praktische Anwendung?
2. Wie ist Reaktionsgeschwindigkeit definiert?
3. Die Arrhenius-Gleichung beschreibt die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k . Wie lautet sie und was bedeutet sie?
4. Was ist Reaktionsordnung?
5. Geben Sie das Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung an?
6. Was ist die Halbwertszeit?