

**Skript
zum
Anorganisch-Chemischen Praktikum
für
Physiker**

Modul UKChe „Chemische Grundlagen“

Sommersemester 2024

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

Inhalt

1	ALLGEMEINES UND ANFORDERUNGEN	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	Anionenanalyse	22
4	QUANTITATIVER TEIL.....	24
4.1	Einführung.....	24
4.2	Allgemeine Hinweise zur Durchführung	25
4.3	Säure-Base-Titration am Beispiel der Titration von Essigsäure mit NaOH	26
4.4	Titration von Kupfer (Iodometrie)	27
4.5	Titration von Magnesium (Komplexometrie)	28
4.6	Titration von Bromid nach Fajans.....	29
4.7	Gravimetrische Bestimmung von Nickel	30
4.8	Titration nach Ionenaustausch.....	31
5	PRÄPARATIVER TEIL.....	32
5.1	Herstellung einer Pufferlösung.....	32
5.2	Herstellung von Seife	33
5.3	Silberspiegel mit Tollens-Reagens	34
5.4	Hexaamminnickel-Dichlorid [Ni(NH ₃) ₆]Cl ₂	35
5.5	Kupfertetraamminsulfat [Cu(NH ₃) ₄]SO ₄ • H ₂ O	35

5.6	Nickelacetylacetonat $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$	36
5.7	Dinatrium-Trithionat $\text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_6$	36
5.8	Aluminium-Kaliumsulfat-Dodecahydrat (Kaliumalaun)	37
5.9	Ammoniumeisen(II)Sulfat (Mohrsches Salz)	38

1 ALLGEMEINES UND ANFORDERUNGEN

Voraussetzungen für die Teilnahme am Praktikum sind die erfolgreiche Teilnahme an der Klausur zur Vorlesung „AC I - Allgemeine Chemie“ sowie der Besuch der Vorlesung „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

1.1. Organisatorischer Ablauf des Praktikums

Das Praktikum wird an den Tagen 18. – 22. März 2024 jeweils von 09:00 – 18:00 Uhr absolviert. Der Praktikumsaal (Curtius-Saal, Anorganisch-Chemisches Institut INF 275) ist an diesen Tagen von 9 bis 18 Uhr geöffnet.

Die benötigten Geräte werden am ersten Tag des Praktikums durch die Assistenten bereitgestellt und in den Laborplatz eingeräumt werden. Dafür ist bei 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 Schwerme-

tallabfälle sind unbedingt in die bereitgestellten Behälter zu entsorgen. Achten Sie bitte darauf, dass der Abzug sauber bleibt. Jeder ist für die Sauberkeit seines Abzuges verantwortlich. Ist der Abzug verschmutzt, muss er am Ende **jedes** Praktikumstages von der entsprechenden Gruppe gereinigt werden.

1. Praktikumstag:

Sicherheitsbelehrung, Einweisung in den Praktikumssaal und Erläuterung der Glasgeräte und Ausrüstungsgegenstände durch den Assistenten.

HCl-Kolloquium und HCl-Analyse und die Herstellung zweier Präparate.

2. Praktikumstag:

H₂S-Kolloquium und H₂S-Analyse. Die Reihenfolge der weiteren Aufgaben für diesen und die folgenden Tage können mit dem Assistenten abgesprochen werden.

1.2. Anforderungen im Praktikum

Kolloquien:

Die Kolloquien werden schriftlich durchgeführt und fließen in die Gesamtnote ein. Die Reihenfolge der Kolloquien ist wie folgt: HCl-Analyse, H₂S-Analyse, Quantitative Analyse, Anionen-Analyse und Spektralanalyse.

Das Abschlusskolloquium erfolgt als mündliche Prüfung nach Beendigung der praktischen Laborarbeit, hierfür ist ein Termin mit den Saalassistenten zu vereinbaren.

HCl-Kolloquium:

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-Kolloquium:

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

Trennungsgang der H₂S-Gruppe.

Kolloquium über quantitative Analysen:

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

Allgemeine Grundlagen der Gravimetrie und Titrimetrie; Neutralisations-, Redox-, Fällungs- und Komplexbildungstitrationskurven; Titrationskurven, Indikatoren, wichtige (Chelat-)Liganden, Ionenaustausch, Kolloide, Nanoteilchen, Puffer, Puffergleichung (Henderson-Hasselbalch Gleichung), Wasserhärte.

Anionen-Kolloquium:

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

Spektralanalytisches Kolloquium:

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

Flammenfärbung und Spektralanalyse.

Abschlusskolloquium

Komplexchemie der Übergangsmetalle

Salze mit Komplexionen, Koordinationszahl und räumlicher Bau

Komplexbildungskonstante, mehrzählige Komplexe (Chelat-Liganden)

Orbitalmodell des Atoms, Hybridisierung

Theorien der Komplexbildung (VB-, Kristallfeld/Ligandenfeld-Theorie), Komplexreaktionen.

Redoxgleichungen, Nernstsche Gleichung, Spannungsreihe der Elemente

Nachweise und Stoffkunde der Elemente Nickel, Cobalt, Eisen, Mangan, Aluminium, Chrom, Zink aus der $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Gruppe

Hochofenprozess, großtechnische Herstellung von Aluminium und anderen Metallen

Es können auch Fragen aus anderen Gebieten der allgemeinen und anorganischen Chemie aus dem Praktikum oder der Grundvorlesung gestellt werden.

Praktische Aufgaben des Pflichtteils

Qualitative Analysen

HCl-Analyse:

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

H₂S-Analyse:

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

Anionen-Analyse:

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

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

Quantitative Analysen

Drei Titrationsen aus den Bereichen Neutralisationstitation, Redoxstitation, Fällungstitation, nach Anionenaustausch und komplexometrische Bestimmung des Äquivalenzpunktes.

Eine gravimetrische Bestimmung.

Benotung erfolgt anhand der Toleranzgrenzen.

Präparate

Von den angebotenen Präparaten sind eine Pufferlösung und nach freier Wahl drei weitere herzustellen.

Grundlage der Benotung ist die Ausbeute und Qualität der Präparate.

3 Versuche in der physikalischen Chemie

Nach Abschluss des anorganisch-chemischen Praktikums werden die physikalisch-chemischen Versuche in Zweier-Gruppen nach persönlicher Terminvereinbarung durchgeführt. Die Anmeldung für Physikalisch-Chemische Versuche erfolgt im Physikalisch-Chemischen Institut (INF 504, 1.OG). 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 ist außerdem eine Ausbeuteberechnung durchzuführen. Die Protokolle werden vom Assistenten testiert und zusammen mit der praktischen Ausführung benotet.

1.3. Bildung der Gesamtnote

Die Note für das Praktikum wird aus dem arithmetischen Mittel der Noten aus dem bestandenen praktischen Teil berechnet.

Aus Praktikumsnote und der Note der Klausur zur Vorlesung „Allgemeine Chemie“ wird die Modulnote mit Wichtung 1:1 gebildet.

Weitergabe der Modulnote / Kontrollblatt

Die Information über das bestandene Praktikum bzw. Modul wird nach Abschluss des Praktikums an das Prüfungssekretariat weitergeleitet. Das Kontrollblatt mit den Testaten und Laufzettel verbleibt bei den Assistenten. Das Protokollheft mit den Unterschriften der Assistenten verbleibt als Nachweis und zu Lernzwecken bei dem Studenten.

1.4. Saalordnung

Arbeitszeit: An den jeweiligen Praktikumstagen von 9:00 – 18:00 Uhr. Die Arbeitszeit darf nicht überschritten werden, da vorher und nachher Versicherungsschutz und Hilfe bei Unfällen nicht gewährleistet sind. Der Saal muss um 18.00 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

Laufzettel für das Nebenfachpraktikum für Physiker

Name:

Semester:

Vorname:

Assistent:

	Kolloquium		Inhalt	Durchführung	
	Datum	Note		Datum	Note
HCl-Analyse					
H ₂ S-Analyse					
Anionenanalyse					
Spektralanalyse					
Quantitative Analyse			a) b) c) d) Nickel-Gravimetrie		
Pufferlösung			Qualität: Ausbeute: .		
Präparat 2			Qualität: Ausbeute: .		
Präparat 3			Qualität: Ausbeute: .		
Präparat 4			Qualität: Ausbeute: .		
Abschlusskolloquium					

Versuche in der Physikalischen Chemie (3 Versuche erforderlich)

Versuch	Datum	Testat Kolloquium	Datum	Testat Versuch
QM3: Energieniveaus im Kastenpotential				
QM 4: Rotations-Schwingungs- Spektroskopie				
RK4: Photochemische Kinetik				

Zusätzlich zur Platzausrüstung sind folgende Gegenstände selbst anzuschaffen:

- ⇒ Laborbrille
- ⇒ Laborkittel
- ⇒ Lappen oder Schwamm und etwas Allzweckreiniger
- ⇒ Vorhängeschloss

WICHTIGE ÖFFNUNGSZEITEN:

Praktikumssaal (Anorg. Chem. Inst. INF 275, Curtiussaal)
Mo - Fr 9:00-18:00 Uhr

Saalputz: Termin wird am ersten Praktikumstag vereinbart,
Anwesenheitspflicht (Laborbrille und ein Laborkittel sind mitzubringen)

Verwaltung (Anorg. Chem. Inst., INF 270, 1. OG. Raum 285)
Dienstag und Donnerstag 9:00 - 11:00 Uhr

2 EINLEITUNG

Von allen Versuchen ist ein Protokoll anzufertigen.

Folgende Aufgaben sind durchzuführen:

QUALITATIVER TEIL

1 HCl-Analyse

1 H₂S-Analyse

1 Anionenanalyse

2 Spektralanalysen

QUANTITATIVER TEIL

3 Titrationsen, Fehlergrenze 1.5%

gravimetrische Bestimmung, Fehlergrenze 3%

PRÄPARATIVER TEIL

4 Präparate

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

PHYSIKALISCHE CHEMIE

3 Versuche in der physikalischen Chemie

Die **Analysensubstanzen** gibt der Assistent am Anfang des Praktikumstages aus. Für die qualitativen Analysen ist ihm ein Schnappdeckelglas zu geben, für die quantitativen Bestimmungen ein 250-mL-Meßkolben. Die Gefäße müssen trocken, sauber und beschriftet (Name, Inhalt, Datum und Versuch) sein.

Chemikalien

Die Assistenten stellen alle Chemikalien, die im Praktikum benötigt werden, bereit. Gehen Chemikalien zur Neige, sagen Sie rechtzeitig einem Assistenten Bescheid. Vorplanung für den nächsten Praktikumstag ist anzuraten.

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 nachgewiesen. Hierzu dienen typische Reaktionen wie Fällungsreaktionen (Löslichkeitsgleichgewichte und deren Beeinflussung), Komplexbildungsreaktionen, Säure/Base-Reaktionen und Redoxreaktionen.

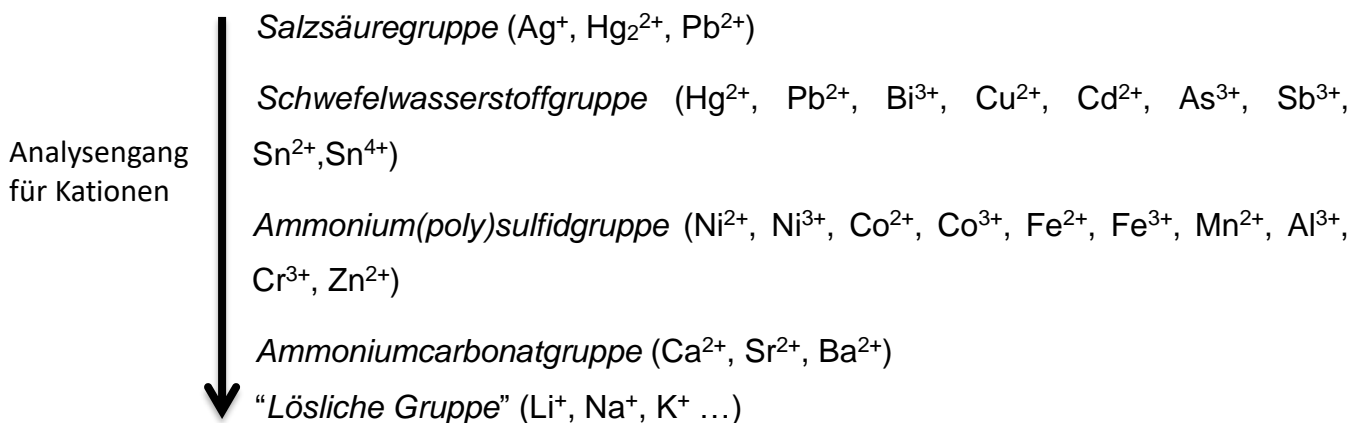
Mit der Durchführung dieser Experimente sollen Sie wichtige Eigenschaften und Reaktionen der Elemente und einfacher Verbindungen kennenlernen. Überlegen Sie doch dabei einmal, was diese Reaktionen im naturwissenschaftlichen Kontext bedeuten könnten!

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 Reibschale 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 die 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 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 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 (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	Pb^{2+}
mit Ammoniak (NH_3) versetzen $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ Dazu wieder HNO_3 : AgCl (weiß)	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 KCrO_4 : PbCrO₄

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. 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.

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 Ammoniakalische 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 verdünnte Natronlauge 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 Molybdätophosphorsäure, die beim Nachweis von Sn²⁺ verwendet werden kann?

3.5 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 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung. Tritt eine weiße Trübung der $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -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 Lunges Reagenz (oder Ringprobe)
- Cl^- als AgCl
- Br^- als AgBr
- I^- als AgI
- PO_4^{3-} als Ammoniummolybdophosphat (Ammoniumheptamolybdat)

Fragen

1. Welchen Zweck hat der Sodauszug?
2. Was ist Ortho- bzw. Metaphosphorsäure? Vergleichen Sie mit den homologen Stickstoffverbindungen?
3. Wie wird Schwefelsäure technisch hergestellt? Großtechnische Verwendungsmöglichkeiten?
4. Erklären Sie die Unterschiede in den Löslichkeiten der Silberhalogenide!

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, 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, Redoxtitration, 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 Maßanalyse. 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 Produkt 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 pK_S -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?

4.4 Titration von Kupfer (Iodometrie)

Indikator: Iod/Stärkelösung

Maßlösung: 0,1 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung

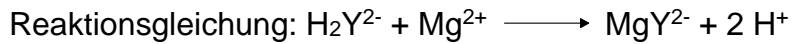
Arbeitsvorschrift: Die Analysenlösung wird im Messkolben mit destilliertem Wasser auf 250 mL aufgefüllt und gut geschüttelt. 50 mL Probelösung werden im Erlenmeyerkolben auf 100 mL verdünnt und dann werden 25 mL verdünnte Schwefelsäure zugegeben. Nach Zugabe von 2 g festem Natriumiodid wird der Erlenmeyerkolben gut geschwenkt und für etwa eine Minute stehen gelassen. Zur Probelösung wird solange 0,1 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -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 H_2O 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 Cu^{2+} in mg. Aus den Reaktionsgleichungen können Sie den Faktor berechnen: 1 mL 0.1M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = x \text{ mg Cu}^{2+}$

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 Cu^{2+} 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. Was bedeutet die Nernst'sche Gleichung?
5. Welche Reaktionen laufen bei der manganometrischen H_2O_2 -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. 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 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. Wie reagiert der Indikator?
5. Was ist eine Komplexstabilitätskonstante?
6. Definieren Sie den Begriff „Deutscher Härtegrad“!
7. Welche Ionen verursachen temporäre und permanente Wasserhärte?
8. Wie kann die Carbonathärte bestimmt werden?
9. Welche Reaktionen laufen beim Kochen von hartem Wasser ab?

4.6 Titration von Bromid nach Fajans

Indikator: Fluorescein Lösung

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.

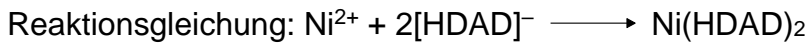
Berechnung: 1 mL 0,1 M AgNO₃ entspricht 7,9904 mg Br⁻

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



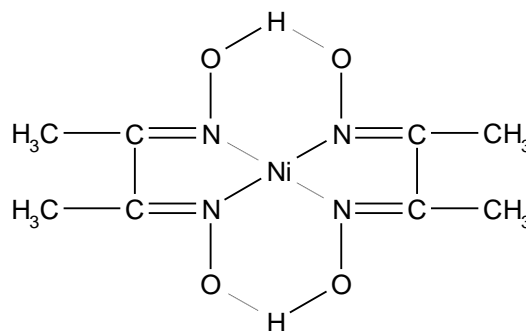
Reagenzlösung: Natriumdiacetyldioxim ($\text{NaHC}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$)

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 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)

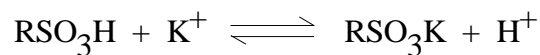
Fragen

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

4.8 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 der Ionenaustauscher mit destilliertem Wasser gespült, bis die erhaltene Lösung neutral ist. Die Analysenlösung wird im Messkolben mit destilliertem Wasser auf 250 mL aufgefüllt. 50 mL der Analysenlösung werden 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 (pH-Wert des Heidelberger Wasser ist etwas geringer – laut pH-Papier $\text{pH}=6$) nachgespült. Die gesamte Lösung wird mit Natronlauge titriert. Als Indikator dient Phenolphthalein. Nach Ende der Arbeiten wird der Ionenaustauscher zur Regeneration wieder mit verdünnter Salzsäure gefüllt und solange mit destilliertem Wasser gespült, bis er wieder neutral ist ($\text{pH}=6$).

Umrechnungsfaktor: 1 mL 0,1 M NaOH entspricht

6,3012 mg HNO_3
10,1006 mg KNO_3
3,9098 mg K^+

Fragen

1. Erklären Sie das Prinzip eines Ionenaustausches! Wo finden Ionenaustauscher praktische Anwendung?

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 (Essigsäure)

CH_3COONa (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

Arbeitsvorschrift: In ein völlig sauberes Reagenzglas gibt man 5 mL Silbernitratlösung (0,1 Molar, d.h. z.B. 0,85g Silbernitratsalz in 50 mL dest. Wasser). Die Silbernitratlösung sollte immer frisch hergestellt werden. Die Lösung wird nun mit so viel Ammoniak-Lösung 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 solange 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 Hexaamminnickel-Dichlorid



Chemikalien:

1,25 g $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,005 mol)

1,25 g NH_4Cl

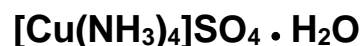
5 mL Ethanol

konz. NH_3

Arbeitsvorschrift (benötigt mehrere Tage): Eine in der Hitze gesättigte Lösung aus 1,25 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 Kupfertetraammin-sulfat



Chemikalien:

1,25 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0,005 mol)

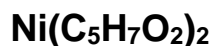
5 mL Ethanol

konz. NH_3

Arbeitsvorschrift (benötigt mehrere Tage): 1,25 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ werden unter Erwärmen in ca. 1,25 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:

2,5 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$

2g KOH

3 mL Acetylaceton

Arbeitsvorschrift(benötigt mehrere Tage): Man bereitet konz. Kalilauge (**Vorsicht!**) aus 2 g KOH in 5 mL Wasser. Diese gießt man unter Rühren in einen Erlenmeyerkolben, der eine Lösung aus 2,5 g Nickelnitrat in 6,25 mL Wasser enthält. Es bildet sich sofort ein voluminöser hellgrüner Niederschlag von Nickelhydroxid.

Nun werden unter Schwenken des Erlenmeyers 3 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:

3,125 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (0,0125 mol)

2,5 mL 30 %ige H_2O_2

5 mL Ethanol

Arbeitsvorschrift: Zu einer Lösung von 3,125 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ in 2,5 mL Wasser lässt man unter dauerndem starken Rühren (Rührmotor) 2,5 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 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 Ethanol 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:

5 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ (0,0075 mol)

1,3 g K_2SO_4 (0,0075 mol)

Arbeitsvorschrift (benötigt mehrere Tage): 4,875 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ werden in 4 mL heißem Wasser gelöst und eine 80°C warme Lösung von 1,25 g K_2SO_4 in 7,5 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)



Chemikalien:

1 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: 1 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 eingeeengt, 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?