

**TECHNISCHE UNIVERSITÄT
CHEMNITZ**

**Fakultät für Naturwissenschaften
Institut für Chemie**

**Lehrstuhl Anorganische Chemie
Prof. Dr. Heinrich Lang**

**Grundpraktikum
Chemie für Physiker**

Versuchsanleitungen

Grundpraktikum: CfP 1- CfP 7

Fakultativ (erweitertes Praktikum): CfP 8 – CfP 12

Inhaltsverzeichnis

PRAKTIKUMSORDNUNG	2
<i>Präambel</i>	2
<i>Allgemeines</i>	2
<i>Ablauf des Praktikums</i>	2
Versuch CfP 1	7
Vorprobenreaktionen	7
Versuch CfP 2	9
Anionenreaktionen und Vorprobenanalyse	9
Versuch CfP 3	11
Kationenreaktionen	11
Versuch CfP 4	15
Gesamtanalyse	15
Versuch CfP 5	16
Maßanalytische Bestimmungsverfahren (Volumetrie)	16
Versuch CfP 6	19
Filtration und Kristallisation	19
Versuch CfP 7	23
Gravimetrische Bestimmung von Eisen als Eisen(III)-oxid	23
Versuch CfP 8	25
Bestimmung der Wasserhärte	25
Versuch CfP 9	28
Herstellung anorganischer Präparate $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	28
Versuch CfP 10	31
Eigenschaften von flüssigen Mischphasen	31
Versuch CfP 11	36
Destillation, Sublimation und Synthese von Benzoesäureethylester	36
Versuch CfP 12 (gemeinsamer Versuch)	40
Thermitverfahren - Aluminothermisches Verfahren	40

PRAKTIKUMSORDNUNG

Praktikum Chemie für Physiker

Präambel

Das Grundpraktikum Chemie für Physiker findet immer in einem Sommersemester statt und ist in folgende **Arbeitsabschnitte** unterteilt:

1. Grundpraktikum CfP 1 – CfP 7 (obligatorisch)
und
2. Erweitertes Praktikum CfP 8 – CfP 12 (fakultativ).

Allgemeines

Am **ersten** Praktikumstag erfolgt die Ausgabe der Praktikumsausrüstung an alle Studierenden, welche von den Studierenden auf Vollständigkeit geprüft und gegengezeichnet werden muß. Die Verantwortung für die ausgegebenen Gegenstände liegt bei den Studierenden. Am **letzten Praktikumstag** erfolgt die Reinigung der ausgeliehenen Grundausrüstung sowie die Säuberung der genutzten Versuchsstände und Laboreinrichtungen. Die Praktikumsausrüstung muß bei den jeweilig betreuenden Assistenten abgegeben werden. Fehlende oder beschädigte Teile sind von den Studierenden zu ersetzen bzw. beim Glasbläser (Glasgeräte) reparieren zu lassen. Ist die Praktikumsausrüstung bei der Rückgabe nicht sauber, werden pauschal € 50,00 für die Reinigung der Gegenstände erhoben.

Ablauf des Praktikums

Das Praktikum umfaßt 15 Arbeitstage.

Bei Beginn des Praktikums wird den Studierenden diese Praktikumsordnung bekanntgegeben, mit deren Inhalt sie sich vertraut zu machen haben. Letzteres gilt auch für die in den Praktikumsräumen ausliegenden „Richtlinien für Laboratorien“ (GUV 16.17), „Sicheres Arbeiten in chemischen Laboratorien“ sowie die „Betriebsanweisung“ (nach § 20 GefStoffV, TRGS 451).

Bevor mit den **Laborarbeiten** begonnen wird, **müssen** die **Studierenden** mit ihrer **Unterschrift** versichern, daß sie von dieser **Praktikumsordnung Kenntnis** genommen haben und sich verpflichten, sie einzuhalten.

Denken Sie bitte daran, daß diese Ordnung zu Ihrem und dem Schutz Ihrer Mitstudierenden ausgearbeitet wurde. Durch unsachgemäßes Arbeiten gefährden Sie sich und Ihre Mitstudierenden. Studierende, die sich dieser Ordnung nicht fügen, müssen damit rechnen, ihren Praktikumsplatz zu verlieren. Der Abschluss einer Haftpflichtversicherung, die Schäden an Material und Personen am Ausbildungsplatz abdeckt, ist dringend anzuraten.

Die Praktikumsräume sind entsprechend des Praktikumsplanes geöffnet. Zu anderen Zeiten darf das Laboratorium nur nach Rücksprache mit den diensthabenden Assistenten betreten werden.

Zutritt zum Labor haben nur diejenigen Studierenden, denen ein Arbeitsplatz in diesem Raum zugewiesen wurde. An den zugewiesenen Labortischen sind Namensschilder anzubringen.

Im Labor muß stets ein **Labormantel** aus Baumwolle sowie eine **Schutzbrille** getragen werden.

Für die Ablage der Kleidung und Labormäntel stehen außerhalb des Labors Schränke zur Verfügung .

Rauchen, Essen und Trinken sind im Labor nicht gestattet.

Glasgeräte, die den Studierenden zur Verfügung gestellt werden, müssen bei Rückgabe trocken und völlig (!) sauber sein. Für mutwillig beschädigte, allgemein genutzte Apparaturen sind „anteilmäßige“ Kosten zu entrichten.

Sauberkeit und **Ordnung** am Arbeitsplatz sind selbstverständlich. Dazu gehört auch die Sauberkeit der Abzüge, der Ausgußbecken, der Waagen, des Trockenschrankes und anderer zentral aufgestellter Geräte, für die Sie verantwortlich sind.

Für die Einhaltung der Sauberkeit und Ordnung trägt der **studentische Labordienst** die Verantwortung. Die jeweils zuständigen Studierenden werden durch **Aushang bekanntgegeben**.

Am Ende eines jeden Praktikumstages sind die Gas- und Wasserhähne abzusperren, der Trockenschrank, die Abzüge und benutzten elektrischen Geräte außer Betrieb zu nehmen sowie die Abfallbehälter für Papier und Glasbruch zu entleeren.

⇒ Gas, Wasser und Strom bitte nicht verschwenden!

⇒ Geräte und Laboreinrichtungen sind schonend zu behandeln!

Chemikalien dürfen nur in Mengen, die dem jeweiligen Synthese-Ansatz entsprechen, beschafft und eingesetzt werden. Dabei sind Stoffe, die giftige, ätzende oder brennbare Gase oder Stäube abgeben können, prinzipiell im Abzug zu handhaben.

Es ist **untersagt**, Chemikalien aus den Laboratorien bzw. aus dem Institut mitzunehmen oder anderweitig zu verwenden. Grundsätzlich sind alle Chemikalien nur mittels Bestellschein mit Unterschrift durch den Praktikumsleiter oder Prof. Lang aus dem **Zentralen Chemiekalienlager** (Öffnungszeiten beachten!) erhältlich.

Der Transport von Chemikalienbehältern aus Glas darf niemals am Flaschenhals erfolgen, sondern muß immer in Eimern, Gestellen oder am besten in fahrbaren Körben oder Wannen stattfinden.

Chemikalien dürfen nur in eindeutig, leserlich und dauerhaft beschrifteten und mit den entsprechenden Gefahrensymbolen und Gefahrenbezeichnungen versehenen Behältern aufbewahrt werden. Das gilt selbstverständlich auch für die im Verlaufe der präparativen Arbeiten hergestellten Substanzen.

Die Durchführung von Arbeiten und chemischen Reaktionen, die nicht im Zusammenhang mit den gestellten praktischen Aufgaben stehen, sind **untersagt**.

Giftige und umweltgefährdende Substanzen dürfen nicht ins Abwasser gelangen.

Zum Sammeln und Entsorgen sind entsprechende Abfallkanister vorhanden.

Es ist darauf zu achten, daß alle benötigten Geräte und Chemikalien vor Beginn eines jeden Versuches verfügbar sind. Die Suche nach fehlendem Material führt insbesondere in schwierigen Arbeitsphasen zu Hektik und damit zu erhöhtem Sicherheitsrisiko.

Apparaturen müssen stets standfest, spannungsfrei und an sicheren Standorten aufgebaut und zusammengesetzt werden. Die verschiedenen Funktionen von Apparaturen (Kühlwassersystem, Rührwerk, elektrische Antriebe, Beheizbarkeit, Vakuumdichtheit etc.) sind vor der Beschickung mit Chemikalien zu überprüfen.

In den Apparaturen - ausgenommen Druckreaktoren - darf sich kein Überdruck aufbauen können; sie müssen daher einen Druckausgleich zur Außenatmosphäre besitzen.

Bei **Arbeiten unter vermindertem Druck** kann es durch einen Belastungsbruch zur Implosion kommen, wobei durch umherfliegende Glassplitter schwere Verletzungen verursacht werden können.

Deshalb ist bei solchen Arbeiten für ausreichenden Schutz (Brille!) zu sorgen; es sind nur Glasgeräte mit unbeschädigter (Sichtkontrolle!), gewölbter Oberfläche zu verwenden.

Gase, die bei chemischen Reaktionen als Reaktanden oder Schutzgas dienen, werden in der Regel in verdichteter Form (verflüssigt oder unter hohem Druck) in **Druckgasflaschen** angeboten. Druckgasflaschen müssen sowohl beim Transport auf Spezialwagen als auch am Standort durch Anketten gegen Umfallen gesichert werden. Die Gasentnahme erfolgt stets über ein geeignetes Entnahmeventil (Feindruckminderer oder Nadelventil), das hinter das Flaschenventil aufgeschraubt wird (Anleitung durch Assistenten).

Viele **Flüssigkeiten**, insbesondere **organische Lösungsmittel**, die im Laboratorium verwendet werden, sind brennbar. Ihre Dämpfe können mit Luft in bestimmten Konzentrationsbereichen explosionsfähige Gemische bilden. Dabei ist zu beachten, daß die Dichte dieser Dämpfe oft größer ist als die der Luft, wodurch diese Dämpfe auf den Arbeitstischen oder am Boden „kriechen“ und sich an ganz unvermuteter Stelle entzünden können.

In einer Reihe organischer Lösungsmittel (z.B. Diethylether, Tetrahydrofuran, Dioxan und auch ungesättigten Kohlenwasserstoffen wie Tetralin, Cumol etc.) und Lösungen dieser Stoffe bilden sich beim Stehen unter Luftzutritt **organische Peroxide**, die infolge ihrer mechanischen und thermischen Instabilität eine latente Gefahr bilden. Sie werden bei Destillationen in den Rückständen angereichert und können unter nicht vorhersehbaren Umständen zu verheerenden Explosionen führen. Lösungsmittel, die zur Peroxidbildung neigen, werden deshalb in dunklen Flaschen, am besten aber unter Inertgas (absolute Lösungsmittel!) aufbewahrt. Vor ihrem Gebrauch sind sie auf die Anwesenheit von Peroxiden zu prüfen (!).

Ursache für Laborbrände oder auch Explosionen sind oft Stoffe, die sich bei Zutritt von Luft und/oder Wasser im Ergebnis stark exothermer Reaktionen spontan entzünden können.

Innerhalb dieses Praktikums sind dies vor allem das zum Trocknen von organischen Lösungsmitteln und zur Darstellung der entsprechenden Cyclopentadienylverbindung verwendete **metallische Natrium**, aber auch die für den Wasserstofftransfer eingesetzten **Metallhydride** sowie eine Reihe **metallorganischer Verbindungen**, deren Handhabung deshalb in der Regel unter Schutzgas zu erfolgen hat.

Metallisches Natrium darf **niemals** zum Trocknen von Halogenkohlenwasserstoffen genutzt werden, da es dabei zu explosionsartigen Reaktionen kommen kann!

Natriumbrände, Magnesiumbrände, Brände von Metallhydriden und Metallalkylen dürfen **nicht** mit Wasser gelöscht werden; auch Kohlendioxid ist ungeeignet. Derartige Brände bekämpft man mit trockenem Sand (oder geeigneten Pulverlöschern).

Vor allen praktischen Arbeiten sind die betreffenden Kapitel in den „**Richtlinien für chemische Laboratorien**“ und „**Sicheres Arbeiten in chemischen Laboratorien**“ sowie die „**Betriebsanweisung**“, die im Labor aushängen, zu lesen und die Vorschriften zu beachten.

Die Anweisung für **Erste Hilfe** bei Unfällen (Begleitheft zu Jander Blasius) müssen Sie sorgfältig lesen. Es versteht sich von selbst, daß Sie sich rechtzeitig orientieren, wo sich Verbandsmaterial, Not- und Augenduschen, Feuerlöscher usw. befinden.

Bei Unfällen sind die aufsichtsführenden Assistenten sofort zu benachrichtigen und einen Eintrag in das „Verbandsbuch“ (befindet sich im Verbandskasten) vorzunehmen. Bei Nichtfortführung der Labortätigkeit ist eine **Unfallmeldung** über das Sekretariat Anorganische Chemie, Raum 1/157 zu veranlassen.

Chemnitz, im Sommersemester 2002

gez. Prof. Dr. H. Lang

gez. Prof. Dr. W. Thiel

Versuch CfP 1

Vorprobenreaktionen

1. Allgemeine Grundlagen

Eine qualitative Analyse beginnt stets mit Vorproben, aus denen man im allgemeinen wichtige Hinweise auf die Zusammensetzung der zu untersuchenden Substanz erhält und häufig bereits eindeutige Schlüsse für weiterführende analytische Arbeiten ziehen kann. Man darf sich aber niemals mit dem Ergebnis der Vorproben allein begnügen, sondern muß, um sicher zugehen, die verschiedenartigen Reaktionen durchführen, ehe man sich auf die An- und Abwesenheit eines stofflichen Bestandteils festlegt.

Informieren Sie sich vor Versuchsbeginn anhand der entsprechenden gesetzlichen Grundlagen über gefährliche Eigenschaften von einzusetzenden und sich bildenden Stoffen, sowie über Sicherheitsratschläge für den Umgang mit derartigen Substanzen!

Literatur: **G. JANDER, E. BLASIUS**

Einführung in das anorganisch-chemische Praktikum

S. Hirzel-Verlag Leipzig, 14. Auflage 1995

Gesetz zum Schutz vor gefährlichen Stoffen (Chemikaliengesetz) vom 16.09.1980

Verordnung über gefährliche Stoffe (Gefahrstoffverordnung) vom 25.09.1991

2. Versuchsdurchführung

2.1. Flammenfärbung

Es sind Flammenfärbungen und Linienspektren der Metallionen folgender Salze zu beobachten: Lithium-, Natrium-, Kalium-, Calcium-, Strontium-, Barium- und Kupfer(II)-chlorid.

Man verfährt dabei wie folgt:

Die Spitze eines Magnesiastäbchens wird geglüht bis es die entleuchtete Bunsenflamme nicht mehr verfärbt. Dann feuchtet man es mit verdünnter Salzsäure an, taucht es in die zu untersuchende Substanz und bringt es erneut in die Flamme. Die auftretende Flammenfärbung wird zunächst mit bloßem Auge (für Kaliumionen zusätzlich durch ein vorgehaltenes Kobaltglas) und anschließend durch ein Handspektroskop betrachtet, welches das Licht der gefärbten Flamme in elementspezifische Spektrallinien auftrennt.

Das Magnesiastäbchen kann mehrmals verwendet werden, wenn man beim Wechsel der Untersuchungssubstanzen jeweils das vordere Stück abbricht.

2.2. Perlenprobe

Zur Erkennung einer Reihe von Schwermetallionen hat sich die Boraxperle als eine ausgezeichnete Vorprobe erwiesen. Man kann sie sowohl in der Oxidations- als auch in der Reduktionszone der Brennerflamme erzeugen; durch verschiedene Oxidationsstufen unterschiedlicher Färbungen.

Es sind die Boraxperlen von folgenden Schwermetallsalzen in der Oxidations- und Reduktionsflamme herzustellen: Kupfer(II)-sulfat, Kobalt(II)-nitrat, Mangan(II)-sulfat, Nickel(II)-chlorid, Eisen(II)-sulfat und Chrom(III)-sulfat.

Zur Erzeugung der Boraxperlen erhitzt man jeweils ein Magnesiastäbchen an einem Ende (bringt es zum Glühen) und taucht es dann rasch in Borax. Das anhaftende Borax wird geschmolzen bis eine klare, etwa streichholzkuppengroße Perle entsteht. Die noch heiße Perle versetzt man mit einem kleinen Kriställchen des zu untersuchenden Salzes und schmilzt dies

in der Oxidationszone der Brennerflamme unter fortwährendem Drehen des Stäbchens bis zu einer homogenen Lösung ein. Anschließend ist die gleiche Perle reduzierend aufzuschmelzen. Die Farbe beider Perlen wird in kaltem Zustand beurteilt.

Die Menge der einzuschmelzenden Untersuchungssubstanz wird erst dann gesteigert, wenn die Farbe nicht deutlich ist, weil sonst durch überschüssiges Salz eine zu intensive Färbung entsteht, die eine Deutung erschweren kann.

2.3. Erhitzen im Glühröhrchen

Die im Glühröhrchen beim Erhitzen der festen Untersuchungssubstanz gebildeten Zersetzungsprodukte tragen oftmals maßgeblich zu deren Identifizierung bei.

Erhitzen Sie jeweils eine Spatelspitze Kupfer(II)-nitrat-Pentahydrat, Natriumsulfat-Dekahydrat (Glaubersalz) und Ammoniumsulfat erst vorsichtig, dann stärker zum Glühen!

An der Abscheidung von Wassertröpfchen an den kälteren Stellen des Reagenzglases können Sie erkennen, ob eine Substanz sehr feucht ist oder Kristallwasser enthält. Prüfen Sie gebildete Wassertröpfchen auf deren pH-Wert!

Manche Salze zersetzen sich beim Erhitzen unter Bildung gasförmiger Reaktionsprodukte. So ist beispielsweise die Entwicklung brauner, nitroser Gase beim Erhitzen von Schwermetallnitraten charakteristisch für diese; bei der thermischen Dissoziation von Ammoniumverbindungen bildet sich Ammoniak. Prüfen Sie die beim Erhitzen von Kupfer(II)-nitrat-Pentahydrat und Ammoniumsulfat entstehenden Gase mit angefeuchtetem Unitestpapier!

2.4. Oxidationsschmelze

Die Oxidationsschmelze ist geeignet, die Elemente Mangan und Chrom zu erkennen, die in den höheren Oxidationsstufen intensiv gefärbte Verbindungen bilden.

Zu diesem Zweck vermischt man eine Spatelspitze einer Manganverbindung [Mangan(II)-sulfat oder Braunstein] bzw. eine Chromverbindung [Chromstein oder Chromalaun] mit der 3-6fachen Menge einer Soda-Salpeter-Mischung (1:1) und erhitzt anschließend das gesamte Substanzgemisch in einer Magnesiumrinne so lange auf Rotglut, bis die Gasentwicklung beendet ist bzw. die Schmelze durchgehend flüssig ist.

Mangan gibt sich durch eine blaugrüne, sich allmählich entfärbende Schmelze zu erkennen; chromhaltige Verbindungen bilden einen gelben Schmelzkuchen.

3. Versuchsauswertung

3.1 Geben Sie die R- und S-Sätze der eingesetzten sowie der im Verlaufe chemischer Umsetzung gebildeten Gefahrstoffe an!

3.2 Fassen Sie die Ergebnisse der Flammenfärbung, der Spektralanalyse und der Perlenprobe tabellarisch zusammen!

3.3 Erläutern Sie das Zustandekommen der Flammenfärbung!

3.4 Welche prinzipiellen Reaktionen liegen der Bildung der Boraxperle zu Grunde?

3.5 Formulieren Sie die thermische Dissoziation der im Glühröhrchen erhitzten Salze und begründen Sie das Verhalten gebildeter gasförmiger Reaktionsprodukte gegenüber feuchtem Unitestpapier!

3.6 Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen (Ionenschreibweise) für die Oxidationsschmelze mangan- und chromhaltiger Verbindungen!

Versuch CfP 2

Anionenreaktionen und Vorprobenanalyse

1. Allgemeine Grundlagen zu Anionenreaktionen

Im systematischen Gang zu einer qualitativen Analyse schließen sich in der Regel nach den Vorprüfungen Versuche zur Lösung der Analysesubstanz und der Anionennachweis an, da sich häufig aus der Kenntnis der Anionen und der Art des verwendeten Lösungsmittels die Abwesenheit mancher Kationen eindeutig ergibt.

Sie lernen mit diesem Versuch chemische Reaktionen kennen, die es ermöglichen, die wichtigen Säurerestionen Chlorid (Cl^-), Sulfat (SO_4^{2-}), Carbonat (CO_3^{2-}) und Nitrat (NO_3^-) eindeutig zu erkennen.

Es sei darauf hingewiesen, daß beim Analysieren komplizierter Substanzgemische sowohl beim Nachweis der Kationen als auch der Anionen mit gegenseitigen Störungen zu rechnen ist. Deshalb geht in der chemischen Analyse dem individuellen Nachweis eines Ions stets eine chemische oder physikalisch-chemische Auftrennung der ursprünglichen Analysesubstanz voraus. Insbesondere kann man bei Gegenwart von Schwermetallionen die Anionen nicht aus der Ursubstanz (Ausnahme: Carbonat) bzw. einer Lösung derselben nachweisen, sondern muß einen sogenannten Sodaauszug durchführen.

Lesen Sie darüber in der angegebenen Literatur nach!

Informieren Sie sich vor Versuchsbeginn anhand der entsprechenden gesetzlichen Grundlagen über gefährliche Eigenschaften von einzusetzenden und sich bildenden Stoffen, sowie über Sicherheitsratschläge für den Umgang mit derartigen Substanzen!

Literatur: **G. JANDER, E. BLASIUS**

Einführung in das anorganisch-chemische Praktikum

S. Hirzel-Verlag Leipzig, 14. Auflage 1995

Gesetz zum Schutz vor gefährlichen Stoffen (Chemikaliengesetz) vom 16.09.1980

Verordnung über gefährliche Stoffe (Gefahrstoffverordnung) vom 25.09.1991

2. Durchführung der Anionenreaktionen

2.1 Chloridionen

Etwa 1 mL Natriumchloridlösung wird mit 2-3 Tropfen verdünnter Salpetersäure angesäuert und mit einigen Tropfen Silbernitratlösung versetzt. Man dekantiert vom Niederschlag und behandelt diesen mit Ammoniakwasser.

2.2 Sulfationen

Etwa 1 mL Natriumsulfatlösung säuert man mit 2-3 Tropfen Salzsäure an und versetzt anschließend mit wenigen Tropfen Bariumchloridlösung.

2.3 Carbonationen

2.3.1 Etwa 1 mL Natriumcarbonatlösung versetzt man mit etwas Salzsäure. In die Reagenzglasöffnung hält man einen mit Barytwasser befeuchteten Glasstab.

2.3.2 Etwa 1 mL Natriumcarbonatlösung versetzt man mit wenigen Tropfen Silbernitratlösung. Dann säuert man mit verdünnter Salpetersäure an.

2.3.3 Zu etwa 1 mL Natriumcarbonatlösung gibt man einige Tropfen Bariumchloridlösung und säuert mit verdünnter Salzsäure an.

2.4 Nitrationen

Man bereitet sich eine kaltgesättigte Lösung von Eisen(II)-sulfat und gießt vom Bodenkörper ab. Zu etwa 2 mL dieser Lösung gibt man 2 Tropfen verdünnte Schwefelsäure und 3-5 Tropfen einer Natriumnitratlösung. In das schräggehaltene Reagenzglas läßt man dann langsam etwa 1 mL konzentrierte Schwefelsäure an der Wandung einlaufen (VORSICHT! Unbedingt Schutzbrille vorher aufsetzen, welches ohnedies verpflichtend ist!). Infolge ihrer höheren Dichte setzt sich die Schwefelsäure unter der Lösung ab und an der Grenzfläche entsteht ein violetter bis brauner Ring („Ringprobe“).

Ein Teil des Eisen(II)-sulfates wird von der Salpetersäure in Gegenwart von Schwefelsäure zu Eisen(III)-sulfat oxidiert. Die Salpetersäure selbst wird dabei zu Stickoxid reduziert. Mit noch vorhandenem Eisen(II)-sulfat bildet das entstandene Stickoxid das braun gefärbte Pentaquonitrosyleisen(II)-Kation, $[\text{Fe}(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$.

3. Vorprobenanalyse

Das ausgegebene Stoffgemisch ist unter Anwendung der im Versuch CfP 1 kennengelernten Vorprobenreaktionen auf seine kationischen Bestandteile zu untersuchen!

Beginnen Sie mit einer visuellen Beurteilung (Farbe, Geruch, Kristallinität, hygroskopisches Verhalten) der Analysensubstanz und berücksichtigen Sie dabei gemachte Feststellungen bei der Deutung der Vorprobenergebnisse!

4. Versuchsauswertung

4.1. Anionenreaktionen

4.1.1 Geben Sie die R- und S-Sätze eingesetzter und gebildeter Gefahrstoffe, ohne die bereits im Versuch CfP 1 berücksichtigten Substanzen an!

4.1.2 Formulieren Sie alle Reaktionsgleichungen in Ionenschreibweise!

4.1.3 Vergleichen Sie die Versuche 2.1 und 2.3.2 sowie 2.2 und 2.3.3 miteinander! Begründen Sie anhand dieses Vergleiches die Bedeutung des Ansäuerns bei den Versuchen 2.1 und 2.2!

4.2. Vorprobenanalyse

Berücksichtigen Sie bei der Protokollführung nur diejenigen Vorprobenreaktionen, die zu einem positiven Analysenergebnis führen! Fassen Sie das Analysenergebnis in Ionenschreibweise am Ende des Protokolls zusammen!

Versuch CfP 3

Kationenreaktionen

1. Allgemeine Grundlagen

Nach der Durchführung von Vorprobenreaktionen und den Nachweis von Anionen schließt sich innerhalb der qualitativen Analyse die Untersuchung eines gegebenen Substanzgemisches auf vorhandene Kationen an.

Wie schon bei den zu bestimmenden Anionen (Versuch CfP 2) kennengelernt, dienen auch zum Nachweis einzelner Kationen zum überwiegenden Teil Fällungsreaktionen. Bevorzugt werden dabei Niederschläge, die an ihrer Farbigkeit oder dem Kristallhabitus leicht erkennbar sind. In einigen Fällen nutzt man auch Farb- und Geruchsreaktionen zur Identifizierung bestimmter Ionenarten aus.

Nachweisreaktionen besitzen im allgemeinen eine hohe Empfindlichkeit, d.h. sie sprechen bereits auf sehr geringe Mengen des gesuchten Stoffes (Ions) an. Als Maß für die Empfindlichkeit dienen die „Grenzkonzentration“ und die „Erfassungsgrenze“ (auch Nachweisgrenze) des nachzuweisenden Stoffes.

Informieren Sie sich darüber in der angegebenen Literatur!

Bei einer qualitativen Analyse geht es oft darum, mehrere Kationen nebeneinander nachzuweisen. Das ist in der Regel nicht ohne weiteres möglich, da sich die verschiedenen Nachweisreaktionen gegenseitig stören. Es macht sich deshalb erforderlich, die verschiedenen Kationen zunächst voneinander zu trennen und sie dann einzeln zu identifizieren. Das wird mit Hilfe sogenannter „Trennungsgänge“ möglich, die im Prinzip darin bestehen, daß nacheinander mit bestimmten Reagenzien „Elementgruppen“ gefällt werden. Diese Gruppenfällungen werden ihrerseits einer weiteren Auftrennung in Einzelelemente unterworfen und letztere getrennt nachgewiesen.

Überlegen Sie, welche der durchzuführenden Kationennachweisreaktionen sich gegenseitig stören und wie zu verfahren ist, um unter Ausnutzung der unterschiedlichen Löslichkeit der Hydroxide entsprechender Elemente diese Störungen auszuschließen und zu einer eindeutigen Aussage zu gelangen!

Informieren Sie sich vor Versuchsbeginn anhand der entsprechenden gesetzlichen Grundlagen über gefährliche Eigenschaften von einzusetzenden und sich bildenden Stoffen, sowie über Sicherheitsratschläge für den Umgang mit derartigen Substanzen!

Literatur: **G. JANDER, E. BLASIUS**

Einführung in das anorganisch-chemische Praktikum

S. Hirzel-Verlag Leipzig, 14. Auflage 1995

Gesetz zum Schutz vor gefährlichen Stoffen (Chemikaliengesetz) vom 16.09.1980

Verordnung über gefährliche Stoffe (Gefahrstoffverordnung) vom 25.09.1991

2. Versuchsdurchführung

2.1 Kupfer(II)-Ionen

Zu je etwa 1 mL einer Kupfer(II)-sulfatlösung gibt man:

1. *Natronlauge*

Es fällt Kupfer(II)-hydroxid aus, das im Überschuß von Natronlauge nahezu unlöslich ist.

2. Ammoniakwasser

Es fällt zunächst Kupfer(II)-hydroxid aus, das im Überschuß von Ammoniak als dunkelblaues Tetramminkupfer(II)-hydroxid in Lösung geht.

3. Kaliumhexacyanoferrat(II)-Lösung (gelbes Blutlaugensalz)

Es fällt braunes Kupfer(II)-hexacyanoferrat(II) aus.

2.2 Eisen(III)-Ionen

Zu je etwa 1 mL einer Eisen(III)-chloridlösung gibt man:

1. Natronlauge

Es fällt Eisen(III)-hydroxid aus, welches unlöslich im Überschuß ist.

2. Ammoniakwasser

Es fällt Eisen(III)-hydroxid aus, unlöslich im Überschuß.

3. Kaliumhexacyanoferrat(II)-Lösung (gelbes Blutlaugensalz)

Es fällt ein tiefblauer Niederschlag von Eisen(III)-hexacyanoferrat(II) („Berliner Blau“) aus.

Wiederholen Sie den Versuch mit einer Eisen(II)-Salzlösung! Anschließend versetzt man eine Eisen(II)-Salzlösung mit Wasserstoffperoxid und wenig verdünnter Schwefelsäure und erhitzt; mit dieser Lösung wiederholt man die Reaktion mit einer Kaliumhexacyanoferrat(II)-Lösung!

4. Ammoniumrhodanid-(thiocyanat-)Lösung

Es bildet sich ein löslicher, blutrot gefärbter Eisen(III)-rhodanidkomplex, der mit Amylalkohol aus der wäßrigen Phase extrahiert wird.

Störung: Co(II)-Ionen durch Bildung eines blauen rhodanidionenhaltigen Komplexes.

2.3 Cobalt(II)-Ionen

Zu je etwa 1 mL einer Cobalt(II)-chloridlösung gibt man:

1. Natronlauge

Es fällt in der Wärme rasch Cobalt(II)-hydroxid aus, unlöslich im Laugenüberschuß.

2. Ammoniakwasser (konzentriert)

Es fällt zunächst eine blaue basische Verbindung aus, die sich im Überschuß von Ammoniak unter Bildung eines gelbbraunen Hexamminkobaltkomplexes auflöst, der sich beim Stehen durch Luftsauerstoff allmählich rötlich färbt, wobei Cobalt in die Oxidationsstufe +3 übergeht!

3. Festes Ammoniumrhodanid-(thiocyanat)

Nach Sättigung mit Ammoniumrhodanid bildet sich ein lösliches, blau gefärbtes Ammonium-tettrarhodanatocobaltat(II), das mit Amylalkohol aus wäßriger Phase extrahiert wird. Auf diese Weise lassen sich sehr wenig Kobalt(II)-Ionen neben sehr viel Nickel(II)-Ionen nachweisen!

Störung: Eisen(III)-Ionen (mit festen Natriumfluorid in farblosen, etherunlöslichen Komplex $[\text{FeF}_6]^{3-}$ überführen).

2.4 Nickel(II)-Ionen

Zu je etwa 1 mL einer Nickel(II)-sulfatlösung gibt man:

1. Natronlauge

Es fällt ein im Überschuß unlöslicher Niederschlag von Nickel(II)-hydroxid aus.

2. Ammoniakwasser

Es bildet sich zunächst ein Hydroxidniederschlag, der sich im Überschuß des Fällungsmittels unter Bildung von Hexamminnickel(II)-hydroxid auflöst.

3. Diacetyldioximlösung

Es bildet sich (in neutraler, essigsaurer und ammoniakalischer Lösung) ein rotes, schwerlösliches „inneres Komplexsalz“ [Bis(diacetyldioximato)nickel]. Aus mineralsaurer Lösung fällt der Niederschlag erst beim Neutralisieren mit Ammoniak oder nach Abstumpfen mit Natriumacetat!

Störungen: starke Oxidationsmittel (u.a. Nitration), wodurch lediglich eine rote bis rotorange Färbung entsteht, Co(II)- und Eisen(III)-Ionen ergeben eine braunrote Färbung (Lösung deshalb vorher mit H₂O₂ kochen).

2.5 Zink(II)-Ionen

Zu je etwa 1 mL einer Zinksulfatlösung gibt man:

1. *Natronlauge*

Es fällt zunächst weißes Zinkhydroxid aus, das sich im Überschuß des Fällungsreagenz unter Bildung eines Trihydroxozincatkomplexes auflöst.

2. *Ammoniakwasser*

Es fällt zunächst Zinkhydroxid aus, das im Überschuß von Ammoniak unter Bildung von Tetramminzinkhydroxid löslich ist.

3. Kaliumhexacyanoferrat(II)-Lösung (gelbes Blutlaugensalz)

Es bildet sich ein schwerlöslicher, schmutzig weißer Niederschlag von Kalium-Zinkhexacyanoferrat(II), der erst allmählich in der Wärme entsteht.

4. Kaliumhexacyanoferrat(III)-Lösung (rotes Blutlaugensalz)

Es bildet sich ein braungelber Niederschlag von Zinkhexacyanoferrat(III).

2.6 Blei(II)-Ionen

Zu je etwa 1 mL einer Blei(II)-nitratlösung gibt man:

1. *Natronlauge*

Es fällt Blei(II)-hydroxid aus, das im Überschuß von Natronlauge als Natriumtetrahydroxoplumbat(II) löslich ist.

2. *Ammoniakwasser*

Es fällt Blei(II)-hydroxid aus, das sich im Überschuß von Ammoniak nicht löst.

3. Salzsäure

Es fällt weniglösliches Blei(II)-chlorid aus, das sich beim Erwärmen auflöst und beim Abkühlen in Form langer, weiß glänzender Nadeln wieder kristallisiert.

4. Kaliumiodidlösung

Es bildet sich schwerlösliches, gelbes Blei(II)-iodid, das sich beim Erwärmen auflöst und beim Abkühlen in gelben, glänzenden Blättchen wieder kristallisiert. Blei(II)-iodid löst sich bei einem Überschuß von Kaliumiodid komplex auf!

5. Schwefelsäure

Es bildet sich weißes, schwerlösliches Blei(II)-sulfat.

6. Kaliumchromatlösung

Es fällt gelbes Blei(II)-chromat (charakteristischer Kristallhabitus – Mikroskop!) aus, das in Natronlauge und Salpetersäure löslich ist.

2.7 Chrom(III)-Ionen

Zu je etwa 1 mL Chrom(III)-sulfatlösung gibt man:

1. *Natronlauge*

Es bildet sich schwerlösliches Chrom(III)-hydroxid, das sich im Laugenüberschuß unter Bildung eines Hexahydroxochromat(III)-komplexes auflöst.

2. Ammoniakwasser

Es fällt Chrom(III)-hydroxid aus, das sich im Überschuß von Ammoniak kaum löst.

3. ein Gemisch von Natronlauge und 3%igem Wasserstoffperoxid

Beim Erwärmen entsteht eine Gelbfärbung durch Bildung von Chromationen. Diese Lösung wird unter der Wasserleitung auf Zimmertemperatur abgekühlt, mit wenig halbkonzentrierter Schwefelsäure langsam (!) angesäuert, mit etwa 3 mL Amylalkohol überschichtet, nochmals mit 1-2 mL Wasserstoffperoxidlösung versetzt und geschüttelt. Die Amylalkoholphase färbt sich blau durch die Bildung von Chromperoxid CrO_5 , das mit dem Alkohol eine Anlagerungsverbindung bildet.

2.8 Silber(I)-Ionen

Zu je etwa 1 mL einer Silbernitratlösung gibt man:

1. Salzsäure

Es bildet sich ein weißer Niederschlag von Silber(I)-chlorid, der sich in Ammoniak unter Bildung eines Diamminsilber(I)-Komplexes auflöst und sich unter Lichteinwirkung violett färbt.

2. Zur Lösung des Diamminsilber(I)-Komplexes

wird tropfenweise Kaliumiodidlösung zugegeben. Es fällt gelbes Silber(I)-iodid aus.

Beachten Sie: Die entsprechenden Reagenzien sind erst tropfenweise und dann in geringem Überschuß zuzugeben!

Reaktionen, die sich zum Ionennachweis eignen, sind unterstrichen.

3. Versuchsauswertung

3.1. Geben Sie die R- und S-Sätze von verwendeten und gebildeten Gefahrstoffen, ohne die bereits in den Versuchen CfP 1 und CfP 2 berücksichtigten Substanzen, an!

3.2 Vergleichen Sie das Verhalten der untersuchten Metallionen gegenüber Natronlauge und Ammoniakwasser! Stellen Sie Ihre Beobachtungsergebnisse (unterschiedliche Löslichkeit, Farbe der Fällungen, und Lösungen) tabellarisch zusammen!

3.3 Formulieren Sie alle Reaktionsgleichungen in Ionenschreibweise und benennen Sie die gebildeten Reaktionsprodukte.

3.4 Erklären Sie den Ablauf der Reaktion 2.8 (2.)!

3.5 Wie läßt sich mit Hilfe der kennengelernten chemischen Reaktionen ein Gemisch aus:

a) Kupfer(II)- und Eisen(III)-Ionen und

b) Zink(II)- und Nickel(II)-Ionen

trennen, um die betreffenden Ionen einzeln eindeutig nachweisen zu können?

Versuch CfP 4

Gesamtanalyse

1. Allgemeine Grundlagen

(siehe Versuchsvorschriften CfP 1, CfP 2 und CfP 3)

2. Versuchsdurchführung

Das ausgegebene Stoffgemisch ist mit Hilfe der kennengelernten Vorproben (CfP 1), Anionen- (CfP 2) und Kationenreaktionen (CfP 3) auf seine anionischen und kationischen Bestandteile zu untersuchen.

Beginnen Sie die Analyse mit einer visuellen Beurteilung von Farbe und kristalliner Beschaffenheit der Substanz. Schließen Sie Untersuchungen zu deren Löslichkeit (Wasser, verdünnte Säure, eventuell Ammoniakwasser) an und prüfen Sie die protolytische Reaktion der wäßrigen Lösung bzw. Suspension. Führen Sie anschließend Vorprobenreaktionen durch!

Halten Sie alle Beobachtungen schriftlich fest und notieren Sie sich, auf welche Ionen die durchgeführten Voruntersuchungen Hinweise ergeben!

Setzen Sie Ihre Untersuchungen mit naßchemischen Reaktionen zum Nachweis vorhandener Anionen und Kationen fort. Beachten Sie dabei, daß Nachweisreaktionen in der Regel nur dann zu eindeutigen Ergebnissen führen, wenn vorher das zu prüfende Ion von anderen stofflichen Bestandteilen getrennt wurde!

Zum Schluß müssen alle beobachteten Erscheinungen mit dem chemischen Verhalten der als Analyseergebnis angegebenen Ionen erklärbar sein!

Das Analyseergebnis wird grundsätzlich nur schriftlich im Versuchsprotokoll entgegengenommen!

Zur Protokollführung: Berücksichtigen Sie nur diejenigen Reaktionen, die zu einem positiven Untersuchungsergebnis führten und formulieren Sie entsprechende Reaktionsgleichungen in Ionenschreibweise!

Fassen Sie das ermittelte (!) Analyseergebnis getrennt nach Kationen und Anionen am Ende des Protokolls zusammen!

Versuch CfP 5

Maßanalytische Bestimmungsverfahren (Volumetrie)

1. Allgemeine Grundlagen

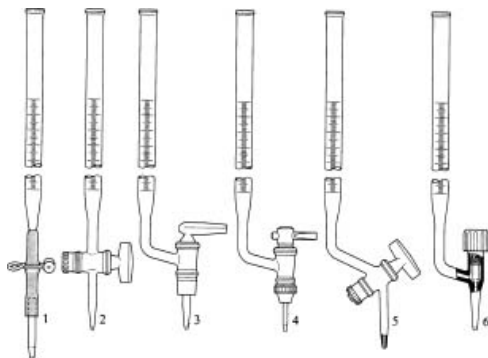
Bei der Maßanalyse (Volumetrie) wird zu einer abgemessenen Lösung der zu bestimmenden Substanz (Titrand) eine solche Menge Reagenzlösung (Maßlösung, Titrator) bekannter Konzentration hinzugefügt, daß gerade ein quantitativer stöchiometrischer Umsatz erfolgt. Diese Verfahrensweise heißt Titrieren oder Titration.

Das Titrieren erfordert neben der Volumenmessung der Reagenzlösung, das Vorliegen des stöchiometrischen Umsatzes, den Äquivalenzpunkt, erkennen zu können.

Die verschiedenen volumetrischen Methoden werden sowohl nach der Art der ablaufenden chemischen Reaktionen [Säure-Base- bzw. Neutralisationstitation (2.1), Redoxstitation (2.2), Komplextometrische Titration (2.3) u. a.], als auch nach der Art der Indikation des Äquivalenzpunktes (z. B. Farbindikatoren) unterschieden.

Für maßanalytische Bestimmungen werden prinzipiell folgende Glasgeräte benutzt:

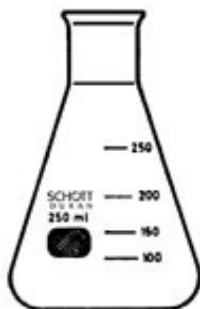
- Büretten



- Vollpipette



- Erlenmeyerkolben



- Maßkolben



Dann titriert man über einer weißen Unterlage mit 0.02 M KMnO_4 unter Schütteln bis zur schwachen Rosafärbung, verursacht durch die Eigenfärbung von KMnO_4 . Der Mittelwert des KMnO_4 -Verbrauches aus drei Parallelbestimmungen dient der Berechnung.

Das Ergebnis ist auf den gesamten Maßkolbeninhalt zu beziehen!

Der Faktor der KMnO_4 ist zu berücksichtigen!

2.3. Komplextometrische Titration

Bestimmung von Kupfer mit Komplexon-III gegen Murexid

Reaktionsgleichungen: $\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{Y}^{2-} \rightleftharpoons [\text{CuY}]^{2-} + 2 \text{H}^+$

[H_2Y^{2-} symbolisiert das Anion des Dinatriumsalzes der EDTE (Ethyldiamintetraessigsäure)]

Der Maßkolben mit der Metallionenlösung wird mit destilliertem Wasser aufgefüllt, bis der untere Meniskus der Flüssigkeitsoberfläche die Eichmarke genau erreicht. Anschließend wird der Kolbeninhalt durch intensives Umschütteln gemischt. Dann entnimmt man dem Maßkolben 3 Proben mit einer 20 mL Pipette und überführt jede Probe in einen Erlenmeyerkolben.

Zur Probe gibt man ca. 10 mL (Meßzylinder) Pufferlösung $\text{pH} = 8.3$ ($\text{NH}_4\text{Cl} : \text{NH}_4\text{OH} = 10 : 1$) und verdünnt mit destilliertem Wasser, bis das Flüssigkeitsvolumen etwa 150 mL erreicht hat. Zur Lösung fügt man eine kleine Spatelspitze Indikator Murexid-Kochsalzgemisch ($\text{NaCl} : \text{Murexid} = 100 : 1$) zu und schwenkt vorsichtig um, bis die Lösung eine grünelbe Färbung angenommen hat. Danach titriert man sofort unter ständigem Umschwenken mit 0.01 M Komplexon-III-Lösung über einer weißen Unterlage bis zur auftretenden Violettfärbung, gegen Titrationsende langsam. Der Mittelwert des Komplexon-Verbrauches aus drei Parallelbestimmungen dient der Berechnung.

Das Ergebnis ist auf den gesamten Maßkolbeninhalt zu beziehen!

Der Faktor des Komplexons ist zu berücksichtigen!

3. Versuchsauswertung

3.1 Geben Sie für die Manganometrie einen Zusammenhang zwischen Volumen des Titrators und Masse des Titranden an, wenn folgende Größen gegeben sind $M(\text{Fe}^{2+})$, $c(\text{KMnO}_4)$, $F(\text{KMnO}_4)$.

3.2 Bestimmen Sie die **Stoffmenge** und die **Masse** von

a) HCl , b) Fe^{2+} und c) Cu^{2+} .

3.3 Was ist ein Faktor?

3.4 Was verstehen Sie unter dem Begriff „Eigenindikation“?

3.5 Schreiben Sie die Strukturformel von EDTE auf, und zeigen Sie, daß Ethyldiamintetraessigsäure (und deren Acetate) ein mehrzähliger Ligand sind!

3.6 Erklären Sie die prinzipielle Wirksamkeit eines Farbindikatoren!

Versuch CfP 6

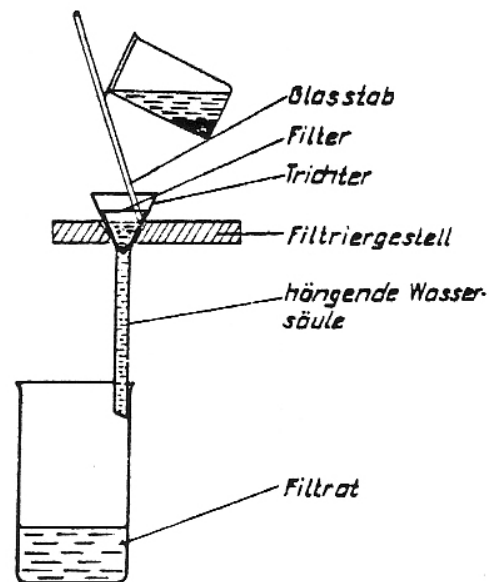
Filtration und Kristallisation

1. Filtration

1.1 Allgemeine Grundlagen

Zu den häufigsten Arbeiten im Laboratorium gehört das Abtrennen einer festen Phase von einer Flüssigkeit, z. B. eines ausgefällten Niederschlages oder eines kristallisierten Stoffes vom Lösungsmittel. Meistens führt man eine solche Trennung mit Hilfe einer Filtration durch.

Zum Filtrieren dienen in erster Linie Papierfilter verschiedener Durchlässigkeit (Porenweite), die man kegelförmig faltet und in Glastrichter (siehe rechtes Bild) einsetzt. Dabei soll der obere Rand des Trichters stets frei bleiben, niemals darf das Filter über den Trichterrand hinausragen. Vor dem Filtrieren befeuchtet man das Filter und drückt es gut an die Trichterwandung an. Dadurch bildet sich im Ablaufrohr eine geschlossene Flüssigkeitssäule, die durch ihr Gewicht unter dem Filter einen leichten Unterdruck herstellt und dadurch die Filtration beschleunigt. Eine Beschleunigung der Filtration erreicht man weiterhin durch Verwendung heißer Lösungen (geringe Viskosität) sowie bei präparativen Arbeiten durch den Einsatz sog. Faltenfilter (Vergrößerung der Filteroberfläche). Für eine quantitative Bestimmung des Niederschlages benutzt man jedoch stets glatte Filter, von denen der Niederschlag besser zu entfernen ist.



Die zu filtrierende Flüssigkeit mit dem festen Anteil wird wie in der oberen Abbildung dargestellt in das Filter gegossen, das niemals ganz gefüllt sein soll. Die durch das Filter ablaufende Flüssigkeit soll „klar“ sein, d. h. keine Trübung aufweisen. Wenn der Niederschlag sehr feinkörnig ist, kann es vorkommen, daß die ersten Anteile des Filtrats trübe sind, also noch feste Teilchen enthalten. Es genügt dann im allgemeinen, die ersten Filtratanteile nach Wechseln des Auffanggefäßes noch einmal zu filtrieren (gleiches Filter), bis das Filtrat klar abläuft.

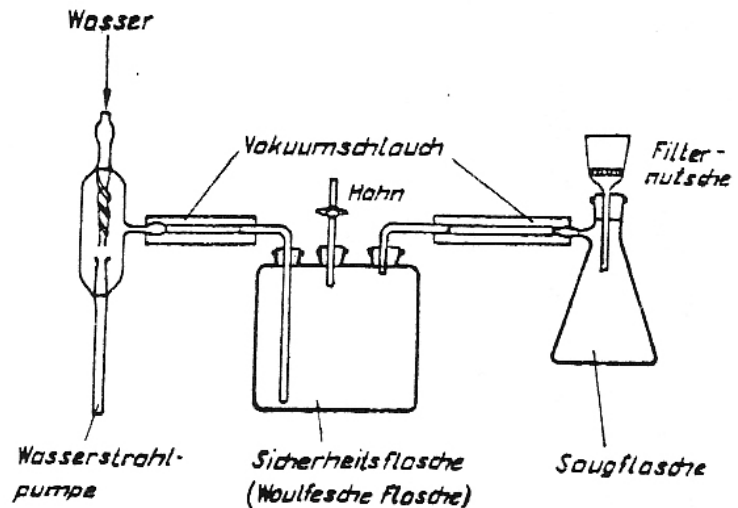
Wenn alle Flüssigkeit aus dem Trichter abgetropft ist, wird der Filterrückstand mit Wasser, das man häufig mit einem gleichionigen Zusatz oder einem Elektrolytzusatz versieht, ausgewaschen. Die Waschflüssigkeit wird in kleinen Anteilen (Spritzenflasche) unter Aufwirbeln des Filterinhaltes zugesetzt. Vor jeder Neuzugabe von Waschflüssigkeit wartet man das Durchlaufen der vorangegangenen Menge ab. Niederschläge oder sonstige feste Stoffe müssen im allgemeinen stets solange ausgewaschen werden, bis sie keine auswaschbaren Stoffe der Lösung mehr enthalten, wovon man sich durch geeignete chemische Nachweisreaktionen überzeugen muß.

Sehr gründlich werden Niederschläge ausgewaschen, wenn man sie nach dem Fällen im Becherglas absitzen läßt, die überstehende Flüssigkeit vorsichtig durch das Filter abgießt (dekantiert), den im Becherglas zurückbleibenden Niederschlag mit Waschflüssigkeit aufwirbelt, wieder absitzen läßt, erneut dekantiert und nun erst die Hauptmenge des Niederschlages mit Waschflüssigkeit auf das Filter spült. Oftmals genügt dann noch ein einmaliges Auswaschen auf dem Filter, um den Niederschlag völlig zu reinigen.

Das Filtrieren läßt sich durch Anwendung von Druck wesentlich beschleunigen. Für Laboratoriumszwecke nützt man den Atmosphärendruck aus, indem man sogenannte Glasfil-

ternutschen mittels eines Gummistopfens auf eine starkwandige Saugflasche setzt, die mit einer Wasserstrahlpumpe über eine Sicherungsflasche (!) evakuiert wird (siehe rechte Abbildung – Filtrieren unter Unterdruck).

Beim Absaugen, wie man diese Art des Filtrierens nennt, ist zu beachten, daß während des Waschens der in der Nutsche befindliche Niederschlag immer von Waschflüssigkeit bedeckt bleibt, weil sonst Risse in ihm gebildet werden, durch die die folgende Waschflüssigkeit hindurchgesaugt wird.



Literatur: **G. JANDER, E. BLASIUS**

Einführung in das anorganisch-chemische Praktikum

S. Hirzel-Verlag Leipzig, 14. Auflage 1995

RÖDICKER, H.

Analytische Chemie, Band II (Gewichtsanalyse)

VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig, 4. Auflage 1967

Gesetz zum Schutz vor gefährlichen Stoffen (Chemikaliengesetz) vom 16.09.1980

Verordnung über gefährliche Stoffe (Gefahrstoffverordnung) vom 25.09.1991

1.2 Versuchsdurchführung

1.2.1 Technik des Filtrierens am Beispiel der gravimetrischen Bestimmung des Eisens als Eisen(III)-oxid (Versuchsvorschrift Cfp 7)

1.2.2 Saugfiltration am Beispiel einer Stoffreinigung

In einem 250 mL Becherglas werden etwa 25 g verunreinigtes Kochsalz auf 0.1 g genau eingewogen. Das Natriumchlorid wird durch Zugabe von etwa 50 mL warmem Wasser gelöst und das Ganze durch ein Faltenfilter filtriert. Das „Löseglas“ und das Faltenfilter werden mit möglichst wenig Wasser ausgespült.

Durch Erhitzen des Filtrats zum Sieden (Glasstab einstellen!) wird die klare Salzlösung soweit eingeeengt, bis die ersten NaCl-Kristalle sichtbar werden („Kristallhaut“). Nach kurzem Abkühlen auf 25 °C wird die Lösung mit konzentrierter Salzsäure (Abzug!) versetzt, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Die Lösung wird unter der Wasserleitung vollständig abgekühlt und das ausgefällte und reine NaCl mit einer Glasfilternutsche abgesaugt. Gewaschen wird kurz mit Aceton (Glas damit gleich ausspülen!). Das gewaschene Salz wird in das erste Becherglas (sauber, trocken) überführt, bei 120 °C im Trockenschrank bis zum Praktikumsende getrocknet und nach dem Abkühlen ausgewogen.

1.3 Versuchsauswertung

1.3.1 Geben Sie den NaCl-Gehalt des verunreinigten Kochsalzes in Masseprozent an!

- 1.3.2 Barium lässt sich gravimetrisch durch Fällung von Bariumsulfat bestimmen. Welche Masse des gebildeten BaSO₄-Niederschlages löst sich auf, wenn
- mit 100 mL destilliertem Wasser
 - mit 100 mL 0.005 M Schwefelsäure
- gewaschen wird und man voraussetzt, daß die Waschflüssigkeit stets mit BaSO₄ gesättigt war? Erklären Sie beide Ergebnisse!
Löslichkeitsprodukt $L_{\text{BaSO}_4} = 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$.

2. Kristallisation

2.1. Allgemeine Grundlagen

Die wichtigste Methode zur Reindarstellung fester Stoffe ist die Kristallisation. Darunter versteht man das Abscheiden eines festen Stoffes aus einer Lösung dieses Stoffes in einem geeigneten Lösungsmittel. Vom „Umkristallisieren“ spricht man, wenn der Stoff bereits vor der Reinigung in Form von Kristallen vorlag, aber durch irgendwelche Beimengungen verunreinigt war und zur Abtrennung dieser Begleitstoffe wieder aufgelöst wurde.

Ein in einem geeigneten Lösungsmittel gelöster Stoff scheidet sich dann aus der Lösung ab, wenn seine Konzentration die jeweilige Sättigungskonzentration überschreitet. Dies ist eine für jedes System (Lösungsmittel – gelöster Stoff) charakteristische Größe, die nur von der Temperatur abhängt und im allgemeinen mit der Temperatur zunimmt. Aus diesen Tatsachen ergeben sich drei grundsätzliche Kristallisationsmethoden:

1. Kristallisation durch Abkühlung

Diese bekannteste und am häufigsten angewandte Methode besteht darin, daß man eine heiß gesättigte Lösung des betreffenden Feststoffes herstellt und langsam abkühlen läßt.

2. Kristallisation durch Verdunsten des Lösungsmittels

Je nach dem Dampfdruck des Lösungsmittels über einer Lösung verdunstet dieses mehr oder weniger rasch, wenn man die Lösung in einem offenen Gefäß stehen läßt.

3. Kristallisation durch Löslichkeitsbeeinflussung

Durch Zusatz eines geeigneten dritten Stoffes kann die Sättigungskonzentration ebenfalls überschritten werden. Dieser Zusatz kann eine Flüssigkeit (z. B. Alkohol) sein, die mit dem ursprünglichen Lösungsmittel mischbar ist, in der sich aber der gelöste Stoff kaum oder weniger löst als im ersten Lösungsmittel. Bei gelösten Elektrolyten kann der Zusatz auch in einem Stoff bestehen, der mit dem gelösten ein gemeinsames Ion besitzt und deshalb als „gleichioniger Zusatz“ bezeichnet wird (Waschwasserzusätze, Ausfällungen mit überschüssigem Fällungsreagenz).

Beim Abkühlen der heiß gesättigten Lösung eines in der Kälte weniger löslichen Stoffes tritt nicht immer eine Kristallisation auf. Zum Einsetzen der Kristallisation ist oftmals auch nach Überschreiten der Sättigungskonzentration ein äußerer Anstoß nötig. Ohne diesen Anstoß kann die Lösung, die eine höhere Konzentration an gelöstem Stoff enthält als der Sättigungskonzentration bei der betreffenden Temperatur entspricht, manchmal sehr lange in diesem metastabilen, sogenannten übersättigten Zustand verbleiben. Das hat folgende Ursache: Grundsätzlich besteht jeder Kristallisationsvorgang aus zwei aufeinanderfolgenden Teilvergängen, der Keimbildung und dem Keimwachstum. Die Bildung der ersten Keimkriställchen durch gleichzeitige Aneinanderlagerung vieler Ionen oder Moleküle (erfolgt unter Aufwand der sogenannten Keimbildungsarbeit) kann unter geeigneten Umständen dadurch verhindert werden, daß die thermische Bewegung die Einzelteilchen immer wieder auseinanderführt. Sie wird allerdings in den meisten Fällen dadurch gefördert, daß immer kleinste Staubkörnchen oder andere winzige Verunreinigungen in den Lösungen vorhanden sind, an denen die Keimbildung viel leichter möglich ist.

Übersättigungen lassen sich vielfach durch sogenanntes „Impfen“ der Lösung mit einem kleinen Kristall des betreffenden Stoffes aufheben; oftmals hilft auch schon das Reiben der inneren Gefäßwand mit einem Glasstab.

Literatur: **Atom-Struktur der Materie**

Kleine Enzyklopädie, 7. Abschnitt

Bibliographisches Institut Leipzig, 1. Auflage 1970 und spätere Auflagen

2.2 Versuchsdurchführung

2.2.1 Kristallisation von Natriumacetat

In drei größeren, sauberen (!) Reagenzgläsern werden je 10 g Natriumacetat (abwägen in kleinem Becherglas) in 4 mL Wasser durch Aufkochen gelöst, wobei durch die aufsteigenden Wasserdämpfe auch alle Kriställchen, die etwa im oberen Teil des Reagenzglases haften, gelöst und herabgespült werden müssen. Die Reagenzgläser verschließt man mit Wattepfropfen und läßt sie im Reagenzglasgestell auf Zimmertemperatur abkühlen.

(Während dieser Zeit wird Versuch 2.2.2 durchgeführt!)

Danach verfährt man wie folgt:

Im ersten Glas wird durch Einwerfen eines Natriumacetat-Kriställchens (Spatel), im zweiten Glas durch leichtes Reiben der inneren Glaswand mit einem Glasstab (nicht den Reagenzglasboden berühren!) die Kristallisation ausgelöst. Im dritten Glas, das zur Kontrolle dient, muß die Kristallisation ausbleiben. Abschließend ist zu versuchen, die Kontrolllösung auf irgend einem anderen Wege zur Kristallisation zu bringen. (Reagenzgläser während der Kristallisation in der Hand behalten – Feststellung?)

2.2.2 Kristallisation von Benzoesäure

Eine Spatelspitze Benzoesäure wird im Reagenzglas mit 6 mL Wasser zum Sieden erhitzt. Anschließend wird ein kleines Filter vorbereitet, mit heißem Wasser angefeuchtet und erwärmt. Die Benzoesäurelösung wird heiß (nochmals Aufsieden lassen!) filtriert. Aus dem klaren Filtrat scheiden sich beim Abkühlen nadel- oder blättchenförmige Benzoesäure-Kristalle ab.

2.3 Versuchsauswertung

2.3.1 Geben Sie die bei der Kristallisation von Natriumacetat bzw. Benzoesäure gemachten Beobachtungen an und erklären Sie diese!

2.3.2 Was ist unter Keimbildungsarbeit zu verstehen?

2.3.3 Erklären Sie die Begriffe „homogene“ und „heterogene“ Keimbildung und geben Sie Beispiele dafür an!

2.3.4 Was versteht man unter „Keimbildungshäufigkeit“ und wie ändert sich diese Größe mit der Temperatur?

Versuch CfP 7

Gravimetrische Bestimmung von Eisen als Eisen(III)-oxid

1. Allgemeine Grundlagen

Die quantitative Analyse von Stoffgemischen auf der Grundlage chemischer Reaktionen kann prinzipiell auf zwei Wegen erfolgen. Beide beruhen letzten Endes auf der Benutzung der Waage.

Bei der maßanalytischen Methode (CfP 5 und CfP 8) bringt man zu der zu analysierenden Lösung unbekanntes Gehaltes (Titrand) soviel einer Lösung bekannter Konzentration (Maßlösung, Titrator) bis ein geeignetes Indikatorsystem den Endpunkt der Reaktion zwischen der zu bestimmenden und der Titratorsubstanz anzeigt. Aus dem Volumen der verbrauchten Maßlösung und ihrer Konzentration läßt sich die Menge des zu bestimmenden Stoffes berechnen.

Das Prinzip der gravimetrischen Methode besteht darin, daß der zu bestimmende Stoff in eine schwerlösliche Verbindung bekannter Zusammensetzung überführt, der Niederschlag von anhaftenden Verunreinigungen befreit und gewogen wird. Aus der Masse des Niederschlages und seiner Zusammensetzung läßt sich der Anteil des zu bestimmenden Stoffes berechnen.

In vielen Fällen ist die Form der gefällten Verbindung, die „Fällungsform“, nicht direkt zur Auswaage geeignet, weil der Niederschlag nicht stabil oder seine Zusammensetzung von den Fällungsbedingungen abhängig und oft nicht genau bekannt ist. Die „Fällungsform“ muß daher vor der Wägung durch geeignete Behandlung in eine stabile, definiert zusammengesetzte Verbindung, die „Wägeform“, überführt werden.

Aus der Masse der Wägeform A_xB_y , $m_{A_xB_y}$, errechnet sich die zu bestimmende Masse an A, m_A , nach der Beziehung

$$m_A = \frac{x \cdot M_A}{M_{A_xB_y}} \cdot m_{A_xB_y} = f \cdot m_{A_xB_y}$$

M_A , $M_{A_xB_y}$ = Molmasse von A bzw. $M_{A_xB_y}$

f = Molmasse-Quotient (Faktor)

Für viele wissenschaftliche Arbeiten ist die Gravimetrie wegen ihrer hohen Genauigkeit nach wie vor eine geschätzte Analysenmethode trotz des verhältnismäßig hohen Zeitaufwandes und der erforderlichen Geschicklichkeit für die verschiedenen Grundoperationen: Fällen, Filtrieren, Auswaschen, Trocknen, Veraschen, Glühen und Wägen.

Literatur: **G. JANDER, E. BLASIUŠ**

Einführung in das anorganisch-chemische Praktikum

S. Hirzel-Verlag Leipzig, 14. Auflage 1995

RÖDICKER, H.

Analytische Chemie, Band II (Gewichtsanalyse)

VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig, 4. Auflage 1967

Gesetz zum Schutz vor gefährlichen Stoffen (Chemikaliengesetz) vom 16.09.1980

Verordnung über gefährliche Stoffe (Gefahrstoffverordnung) vom 25.09.1991

2. Versuchsdurchführung

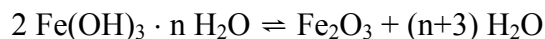
Die ausgegebene salzsaure Fe^{3+} -haltige Analysenprobe wird mit destilliertem Wasser auf etwa 100 mL verdünnt. Unter ständigem Umrühren ist verdünnte Ammoniaklösung (etwa 8-10 mL) zuzufügen, wodurch die Fällung von voluminösem Eisen(III)-hydroxid erfolgt.

Wenn nach weiterem Zusatz kleiner Mengen Ammoniaklösung nichts mehr ausfällt, wird kurz zum Sieden erhitzt (dabei Glasrührstab im Becherglas belassen), um den Niederschlag in eine besser filtrierfähige Form zu überführen.

Nach Absitzen des Niederschlages wird die noch heiße Lösung durch das vorbereitete Filter dekantiert, wobei die Hauptmenge des Niederschlages im Becherglas verbleiben soll. Dieser wird dann mit heißer 0.1 molarer Ammoniumnitratlösung aufgewirbelt, nach erfolgtem Absitzen wird erneut dekantiert und schließlich der gesamte Becherglasinhalt auf das Filter gespült. Nach weiterem Auswaschen auf dem Filter wird das ablaufende Filtrat auf Chloridfreiheit geprüft, wodurch sich das vollständige Auswaschen kontrollieren läßt. Nach Beendigung des Auswaschens wird das Filter mit dem Niederschlag vorsichtig aus dem Trichter genommen, auseinandergefaltet und mit dem Niederschlag nach unten auf ein ausreichend großes Uhrglas gelegt. Mit mehreren Stücken Filterpapier wird die Filterrückseite betupft und somit überschüssige Feuchtigkeit weggenommen und zugleich der Niederschlag gegen das Glas gedrückt. Hebt man nun das Filter an einer Seite an und zieht es rollend vom Niederschlag ab, so bleibt dieser praktisch vollständig auf dem Uhrglas zurück. Diese Arbeitsweise nennt man „Abklatschen“.

Das Uhrglas mit dem abgeklatschten Niederschlag wird zur Trocknung (bis zum folgenden Praktikumstag) in einem Exsikkator über wasserfreiem Calciumchlorid aufbewahrt.

Das getrocknete Eisen(III)-hydroxid wird in einem Porzellantiegel, dessen Leermasse vorher bestimmt wurde, quantitativ überführt und bei 600 °C im Muffelofen geglüht. Beim Glühen wird nach



nicht nur das anhaftende, sondern auch das sogenannte „Konstitutionswasser“ ausgetrieben und damit das Eisen in eine stabile, wägbare, stöchiometrisch genau definierte Verbindung überführt.

Eine höhere Glühtemperatur als 600 °C ist zu vermeiden, da sich sonst teilweise Fe₃O₄ (Farbe) bilden kann. Nach 30 Min Glühzeit wird der Tiegel ausgewogen, nochmals 30 Min geglüht und die Wägung wiederholt. In dieser Weise verfährt man gegebenenfalls bis zur Massekonstanz.

Zur Sicherheit des Analyseergebnisses ist eine Doppelbestimmung durchzuführen!

3. Versuchsauswertung

3.1 Berechnen Sie aus dem Mittelwert des ausgewogenen Eisen(III)-oxid den Eisengehalt der untersuchten Analysenlösung!

3.2 Formulieren Sie die chemische Reaktion, mit der Sie das Waschwasser auf Chloridfreiheit prüfen! Welche Bedeutung hat der Zusatz von Ammoniumnitrat zum Waschwasser? Weshalb setzt man das Fällungsmittel in der Regel in geringem Überschuß zu?

3.3 Welchen Einfluß haben der „Faktor“ und die Auswaage auf den relativen Fehler des Analyseergebnisses?