

anorganisches Praktikum

Quantitative Analyse

von Bernhard Schnepf

A – Theoretische Grundlagen

1. Arbeitsschritte:

Probenahme, Probevorbehandlung (Auflösung oder Aufschluss, Teilung, Trennung), Bestimmung, Berechnung und Interpretation des Analysenergebnisses.

Als Einheiten wählt man am besten mmol, mmol/ml und ml.

2. Bewertungsgrundlagen:

Jedes Verfahren hat einen bestimmten Arbeitsbereich: in der Tabelle: Standardarbeitsbereiche:

Millimol-Verfahren 3	1000-100 mmol
Millimol-Verfahren 2	100- 10 mmol
Millimol-Verfahren 1	10- 1 mmol
Mikromol-Verfahren 3	1000-100 μ mol
Mikromol-Verfahren 2	100- 10 μ mol
Mikromol-Verfahren 1	10- 1 μ mol

Zuverlässige analytische Aussagen setzen 2-4 Einzelbestimmungen voraus! → Es muss also soviel Probe-substanz vorliegen, dass darin vom zu bestimmenden Stoff mindestens das 5fache der unteren Arbeitsbereichsgrenze enthalten ist. Nach der, für eine Analyse benötigten Probesubstanzmasse (Einwaage m_E) teilt man grob ein in Makroanalyseverfahren ($m_E > 100\text{mg}$), Halbmikroanalyse ($10\text{mg} < m_E < 100\text{mg}$) und Mikroanalyseverfahren ($m_E < 10\text{mg}$).

In einer Probe kann man unterscheiden zwischen Hauptbestandteil ($> 10\%$), Nebenbestandteil ($0,1\% - 10\%$) und Spurenbestandteil ($< 0,1\%$).

Man muss sich stets vor Augen halten, dass jedes einzelne Ergebnis x_i mehr oder weniger vom tatsächlichen Wert abweicht. Fehlerursachen können sein:

- Arbeitsbedingungen (Druck, Temperatur, Volumen, Konzentration der Reagenzien, Fremdstoffe, Wasch- und Trocknungsprozesse ...)
- Arbeitsgeräte (Materialbeständigkeit, Ablesegenauigkeit, Bauteilfehler, mangelnde Konstanz...)
- Arbeitstechnik (persönliche Schlampereien, abh. von Übung, Geschicklichkeit, etc.)

Fehler werden mit durch das ganze Verfahren geschleppt und verstärken sich so immer mehr, also: „Concentration is 90 percent“!!!

Der Einfluss von Fremdionen und Begleitsubstanzen auf das Analysenergebnis wird durch den Begriff Selektivität des Verfahrens beschrieben. Besitzt ein Verfahren unzureichende Selektivität, so müssen die störenden Begleitstoffe vor der eigentlichen Bestimmung entsprechend abgetrennt werden.

3. Bestimmungsverfahren:

Bestimmungsverfahren dienen zur quantitativen Ermittlung einer Stoffmenge n , einer Masse m oder einer Konzentration c über eine Messgröße W , die meist zu den vorherigen in einfachen linearem Zusammenhang steht.

Als **klassische Verfahren** werden diejenigen bezeichnet, bei denen die Messgröße W als Masse (Auswaage = W) oder als Volumen (Maßvolumen = W) erhalten wird. Hierzu gehören **Gravimetrie** (Gewichtsanalyse) mit ihren Teilgebieten der Fällung und der elektrolytischen Abscheidung schwerlöslicher Verbindungen (Elektrogravimetrie) und **Titrimetrie** (Maßanalyse) mit den verschiedenen Indikationsmöglichkeiten durch visuell erkennbare Farbumschläge, durch Leitfähigkeitsänderungen (Konduktometrie) oder Änderungen des elektrischen Potentials einer Lösung (Potentiometrie). Auch die klassische Gasanalyse misst Volumenänderungen. Die Messgröße W wird erhalten, indem stets die gesamte Masse m umgesetzt wird.

Die Errechnung von m aus der Auswaage oder dem Volumen erfolgt über **Umrechnungsfaktoren**, die stöchiometrisch aus den bekannten molaren Massen der Substanzen ableitbar sind.

Bei den **physikalischen Verfahren** dagegen wird eine konzentrationsabhängige physikalische Eigenschaft des gesuchten Stoffes gemessen und aus dem Wert der Messgröße seine Konzentration, Stoffmenge oder Masse berechnet. Hier hängt der jeweilige **Umrechnungsfaktor** von chemischen, physikalischen und apparativen Versuchsbedingungen ab. Er wird nicht theoretisch abgeleitet, sondern durch Messungen an Lösungen bekannter Konzentration oder an Substanzproben mit bekanntem Gehalt experimentell ermittelt.

4. Arbeitsgeräte:

a) analytische Waagen:

Bis auf wenige Ausnahmen beginnen die meisten quantitativen Analysen mit einer Wägung, so dass die Waage eines der wichtigsten Geräte des Chemikers ist.

Bei dem aufstellen einer Präzisionswaage ist auf einiges zu achten ... im Allgemeinen sind die Waagen in den Wägezimmern der Labors aber schon aufgebaut...

Wichtig ist, mit den Waagen sehr sorgfältig umzugehen.

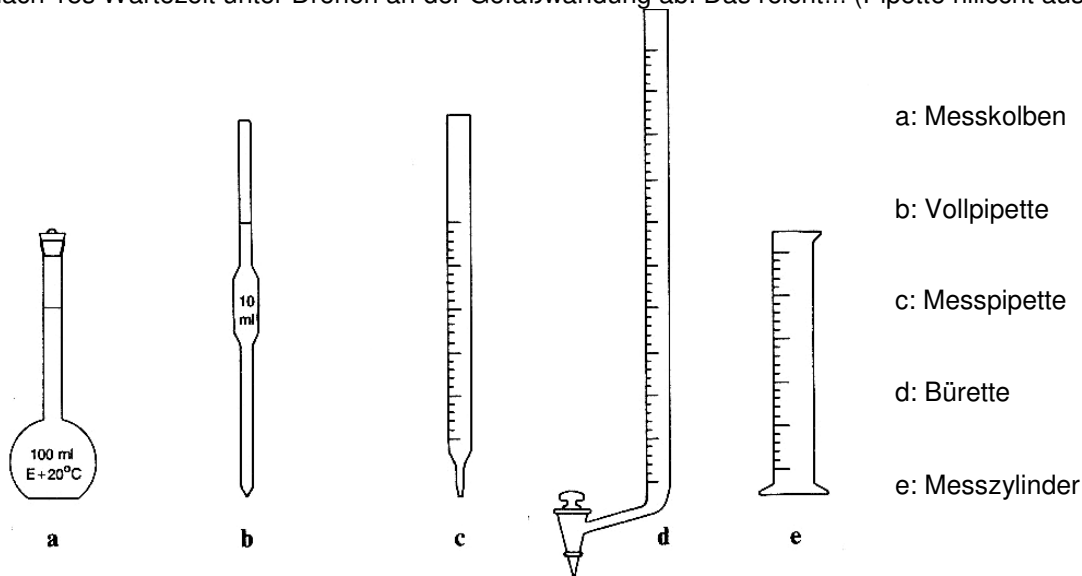
b) Messgefäße:

Der Inhalt der Messgefäße wird durch eingezätzte Marken in ml für eine Temperatur von 20°C angegeben (und gelten 100%ig auch nur bei dieser Temperatur!!). Messkolben, Mess- und Mischzylinder sind im Allgemeinen mit Wasser auf **Einguss** (In bzw. E), Pipetten und Büretten dagegen auf **Auslauf** (Ex bzw. A) geeicht.

Eine einwandfreie Messung setzt eine völlig staub- und fettfreie Oberfläche voraus, so dass der Inhalt ohne Tröpfchen- und Inselbildung ablaufen kann. (Reinigung und Wartung siehe unten)

Zur Vermeidung irreversibler Volumenänderungen dürfen Messkolben **nicht über 100°C erhitzt** werden (→ Erwärmen wenn dann nur im Wasserbad!).

Zur definierten Entleerung der auf Ex geeichten Vollpipetten streicht man die Spitze der ausgelaufenen Pipette nach 15s Wartezeit unter Drehen an der Gefäßwandung ab. Das reicht!!! (Pipette nicht ausblasen!)



c) sonstige Geräte:

Stative und Zubehör

Bunsi, Heizplatten, Rührer, Ofen, etc. Filtrieriegel, etc.

Besondere Geräte für die physikalischen Analysenverfahren...

B – Praxis

1. Reinigung und Trocknung der Behältnisse

Glasgeräte

...sollten sofort nach dem Gebrauch gereinigt werden. Zur Reinigung dienen Wasser, verdünnte und konzentrierte Säuren und Laugen, sowie oberflächenaktive Laborreinigungsmittel (Detergentien). Letztere haben den Vorteil, dass sie für Haut, Kleidung und Abwasser wesentlich schonender sind. Sie lösen meist auch Fette (die Hauptverunreinigung) sehr gut ab...

Auch alkalische Lösungen, wie z.B. alkoholische und wässrige Kali- oder Natronlauge eignen sich als Entfettungsmittel. Da alkalische Lösungen aber Glas angreifen sollten sie nicht zur Reinigung von Messgeräten verwendet werden!! Bewährt hat sich jedoch die Behandlung mit neutraler gesättigter Kaliumpermanganatlösung (64g/l) und anschließende Nachbehandlung mit HCl conc.. Das so entstehende Chlor bewirkt in statu nascendi eine besonders gründliche Oxidation.

Nach der Behandlung mit Reinigungsmitteln werden die Gefäße sorgfältig mit Leitungswasser und danach mit deionisiertem Wasser gespült. (Werden alkalische Reinigungsmittel verwendet, ist nach dem ersten Spülen mit Wasser eine Zwischenspülung mit Säure nötig.)

Pipetten trocknen schneller, wenn man Luft aus dem Hahn am Labortisch über einen Gummischlauch (→ Magazin) hindurchbläst. Vorheriges Ausspülen mit (fettfreiem!!) Ethanol oder besser Aceton beschleunigt den Trockenvorgang. Allerdings scheiden sich die Geister darüber, weil nach Ausspülen mit Alkohol oder Ether die Glasfläche nicht mehr einwandfrei benetzt wird. (Ich hab's immer ohne diese gemacht, hat auch funktioniert...)
 Das zeitraubende Trocknen der Pipetten lässt sich allerdings umgehen, wenn man die Gefäße mehrmals mit einigen Millilitern der Lösung ausspült, die abgemessen wird!

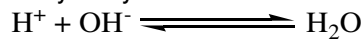
Beim Reinigen von Filtertiegeln ist es vorteilhaft, die Reinigungsflüssigkeit in umgekehrter Richtung hindurchzusaugen, wobei man den Tiegelrand auf einen genügend großen, im Hals einer Saugflasche sitzenden, durchbohrten Gummistopfen presst. Im Übrigen richtet man sich mit dem Reinigungsmittel nach dem im Filtertiegel enthaltenen Niederschlag. Der Boden solcher Tiegel darf niemals und auf keinen Fall ausgekratzt oder –geschabt werden!

Porzellantiegel werden durch Kochen mit Salzsäure oder durch Schmelzen mit Kaliumdisulfat gereinigt.

2. Titrimetrische Verfahren

a) Neutralisationsverfahren

Die allen diesen Umsetzungen zugrunde liegende Reaktion ist der mit großer Geschwindigkeit erfolgende Zusammentritt von hydratisierten Protonen mit Hydroxylionen zu kaum dissoziiertem Wasser (Neutralisation):



Indikatoren: Die Ermittlung des Äquivalenzpunktes in einer Neutralisationsanalyse ist gleichbedeutend mit der möglichst genauen Bestimmung eines pH-Bereichs. Dazu eignen sich Farbindikatoren. (= organische Farbstoffe, die den Charakter schwacher Säuren oder Basen haben, bei denen aber die Säure eine andere Farbe als ihre korrespondierende Base hat!) Am Umschlagspunkt (= Titrierexponent des Indikators = pT) herrscht, da $c(\text{H}^+) = c(\text{HR}) = K_{\text{HR}}$ eine Mischfarbe vor.

Für ein Neutralisationssystem ist also der Indikator so auszuwählen, dass dessen Umschlagspunkt beim gleichen pH liegt, wie der Äquivalenzpunkt liegt. (Für die Praxis genügt es, wenn der Äquivalenzpunkt innerhalb des Umschlagsbereichs liegt.)

Indikator	pH des Umschlagsbereichs	pT-Wert	Farbe...			Konzentration der Indikatorlösung
			im Säuren	im Alkalischen	beim Umschlagspunkt	
Methylorange	3,1-4,4	4,0	rot	orange-gelb	orange	0,1%ig in Wasser
Methylrot	4,2-6,3	5,8	rot	gelb	orange	0,2%ig in 60%ig Ethanol
Bromthymolblau	6,0-7,6	7,1	gelb	blau	grün	0,1%ig in 20%ig Ethanol
Lackmus	5,0-8,0	6,8	rot	blau	blaurot	0,5%ig in 90%ig Ethanol
Phenolphthalein	8,2-10,0	8,4	farblos	rot	schwach rosa	0,1%ig in 70%ig Ethanol
Thymolphthalein	9,3-10,6	10,0	farblos	blau	schwach bläulich	0,1%ig in 90%ig Ethanol

Herstellen und einstellen einer NaOH-Maßlösung:

Wenn nötig, was aber normal nicht der Fall ist, weil man die auch *kaufen* kann, s. Jander-Blasius, S.363

H₃PO₄ acidimetrisch

Die Protolyse mehrbasiger Säuren erfolgt stufenweise. Jede Stufe hat ihre charakteristische Säurekonstante ($K_{\text{S1}}=7,59 \cdot 10^{-3}$; $K_{\text{S2}}=6,17 \cdot 10^{-8}$; $K_{\text{S3}}=2,14 \cdot 10^{-13}$). Eine direkte Titration der dritten Stufe ist wegen der kleinen Säurekonstante nicht möglich. → gemeinsame Titration der ersten beiden Stufen (Mit Methylorange bis zum ersten Äquivalenzpunkt zu titrieren, wie es z.B. im Jander&Jahr vorgeschlagen ist, macht wenig Sinn, da der Umschlagspunkt zu niedrig und selbst bei Vergleichslösung völlig unscharf ist, auch wenn der ein oder andere Assistent von Blindproben überzeugt sein sollte...)

- Messkolben exakt auf 100ml mit H₂O (natürlich deionisiert und destilliert..., nicht schon ewig in der Spritzflasche...) auffüllen. (es dürfen keine Luftblasen an der Gefäßwandung sein!)
- Öfter (mit Stopfen) umschütteln, stehen lassen, umschütteln, stehen lassen, usw.
- Exakt 20 ml der Analysenlösung in einen 300ml Weithalslerlenmeyerkolben pipettieren
- Auf etwa 100ml mit Wasser (s.o.) verdünnen

- 4 Tropfen Thymolphthalein (- mehr Indikator erhöht die Ungenauigkeit! -) zugeben. (mit Phenolphthalein geht's besser!!!)
- Um pH~9,7 zu erreichen mit 0,1normaler NaOH-Maßlösung (Titer an Luft sehr instabil durch Carbonatentstehung...) bis zur schwachen Blaufärbung bzw. bis zum Umschlag von farblos nach „erster blauer Schimmer“.
- Berechnung: 1ml 0,1N NaOH entspricht 4,89975mg H₃PO₄ (in 20ml Probelösung → x5)
- Notizen:

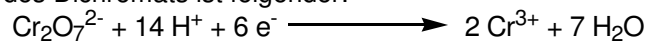
b) Redoxverfahren

Die zu bestimmende Substanz wird mit einer oxidierend oder einer reduzierend wirkenden Titrationslösung bekannten Gehaltes umgesetzt. Falls nicht die Eigenfarbe eines Reaktionspartners – wie z.B. beim Permanganat – zur Indizierung ausreicht, kann der Äquivalenzpunkt mit Hilfe von so genannten „Redoxindikatoren“ sichtbar gemacht werden (Umschlagsintervall muss im Bereich des Potentials liegen!). Allgemein lässt sich schreiben, da die Anzahl der abgegebenen gleich der Anzahl der aufgenommenen e⁻ ist:



Fe²⁺ dichromatometrisch (JB, S.378&384)

Der Reaktionsverlauf seitens des Dichromats ist folgender:



- Kalt gesättigte **HgCl₂**-Lösung herstellen aus 1g (*zur Bemerkung: etwa 0,1g sind tödlich!*) HgCl₂ in 16ml Wasser.
- Jeden Tag frische **SnCl₂**-Lösung herstellen: (Fe³⁺ + e⁻ → Fe²⁺)
 - 1g SnCl₂·2H₂O,
 - 10ml HCl conc (10M HCl)
 - 15ml H₂O
- Säuregemisch herstellen **1:1** aus:
 - 6 molare H₃PO₄ (25ml H₃PO₄ conc (85%ig) und 36,25ml Wasser) *PO₄³⁻ bildet mit Fe³⁺ Komplexe → anderer Potentialverlauf*
 - 3 molare H₂SO₄ (10ml H₂SO₄ conc und 50ml Wasser)
- Messkolben exakt auf 100ml mit Wasser (wie immer deionisiert und destilliert, etc.) auffüllen
- Gut durchmischen, schütteln stehen lassen, das ganze öfters
- 20ml Analysenlösung in einen 300ml Weithalslerlenmeyerkolben pipettieren
- 8,33ml **HCl conc** zufügen, bzw. soviel, dass c(HCl) dann ~ 3mol/l!! – weil Redoxpot. pH-abh.!
- Auf (knappe) Siedehitze bringen (bis es anfängt zu dampfen...)
- In die heiße Lösung (bei knapper Siedehitze) auf dem **Rührer** langsam aus einer Pipette **SnCl₂**-Lösung zutropfen, bis die Lösung farblos ist (*ca. 3 normale Pipetten sind nötig; die Lösung darf keinen grünen Schimmer mehr haben, sondern muss wasserklar bzw. farblos sein; dann evtl. noch 2 Tropfen Lsg. zugeben*) (*zu großer Überschuss an Sn²⁺ beeinträchtigt die Titration, da er nicht kompensiert wird...*)
- Auf dem Eisbad mindestens bis Zimmertemperatur abkühlen lassen!!
- 4ml **HgCl₂**-Lösung auf dem Rührer schnell eingießen (Sn²⁺ + 2 Hg²⁺ + 2 Cl⁻ → Sn⁴⁺ + Hg₂Cl₂↓) → es fällt rein weißes, wie Perlmutter schimmerndes Hg₂Cl₂ aus (es muss!). Dieser NS darf auf keinen Fall grau werden; in diesem Fall ist die Analyse zu verwerfen. (→ kurz warten!!)
- 10ml Säuregemisch zusetzen (wegen Eigenfärbung...)
- 3(-4) Tropfen **Diphenylaminindikator** zusetzen (0,1g Na-Diphenylamin-p-sulfonat blau gelöst in 10ml H₂SO₄ conc)
- Finally mit 0,1N **K₂Cr₂O₇**-Maßlösung titrieren über immer tieferes bis schmutzigeres Grün bis zum plötzlichen Farbumschlag nach Blauviolett! (Umschlag müsste richtig deutlich sein.)
- Berechnung:
 - 1ml 1/60 mol/l K₂Cr₂O₇ entspricht 0,1mmol Fe²⁺, Fe³⁺ bzw. 5,5847mg Fe
- Notizen:



c) Komplexbildungstitrationen

Hier werden Ionen mit Maßlösungen umgesetzt, die komplexbildende Liganden enthalten.

Die wichtigsten Indikatoren sind das **Erichromschwarz T** (Erio T), Murexid, Metallphthalein, Brenzcatechinviolett, PAN, PAR, **Colconcarbonsäure** (CC), Xylenolorange, usw.

Sorgfältige Einstellung und Einhaltung des pH-Wertes ist eine Grundforderung aller komplexometrischen Titratio-
nen!!!... JB, S.398ff

Ca²⁺ komplexometrisch (JB, S. 400)

- Vorher im Magazin 4 Indikatorpuffertabletten (am besten frische!) kaufen und bis zum Gebrauch in einem möglichst dichten Döschen aufbewahren (sie sind ziemlich oxidationsgefährdet)!
- Messkolben exakt auf 100ml mit Wasser (...) auffüllen.
- Gut durchmischen, schütteln stehen lassen, usw.
- 20ml Analysenlösung in einen 300ml Weithalslerlenmeyerkolben pipettieren
- mit Wasser auf ca. 100ml auffüllen
- 1-2ml conc. NH₃ zugeben und als Indikator eine Indikatorpuffertablette
- Mit 0,1N EDTA-Maßlösung von schmutzig-rot nach rein flaschengrün titrieren (Der Umschlagspunkt ist dann erreicht, wenn keine Spur rote Farbe mehr im Grün zu erkennen ist. Es hilft, auf den Rührer ein Blatt Filterpapier zu legen, oder beim ersten Mal Wert notieren und noch mehr EDTA durchlaufen lassen und schau'n, ob sich das Grün noch ändert...)
- Berechnung:
1ml 0,1N EDTA entspricht 0,1mmol Ca²⁺ bzw. 4,008mg Ca
- Notizen:

3. Trennungen

Zur quantitativen Trennung von Ionengemischen stehen mehrere Verfahren zur Verfügung. Die Trennung durch Fällung besitzt wie die Gravimetrie einen hohen Schwierigkeitsgrad und erfordert viel Zeit. Schneller und wirksamer sind eine Reihe neuer Trennmethode – insbesondere Extraktionen, gezielte Maskierungen oder Chromatographie an Ionenaustauschern...

Da die traditionelle Trennung Ca²⁺/Mg²⁺ fast nie funktioniert hat, verteilen seit 2003/04 die Assistenten andere Trennungen. Ich bekam z.B. Fe³⁺/Al³⁺. Gute Möglichkeiten für evtl. unbekannte, bzw. hier nicht erwähnte Trennungen kann man in dem „Merck-Titriplex“-Heftchen (im Magazin erhältlich) oder in anderen Büchern finden.

Ca²⁺/Mg²⁺ komplexometrisch:

- Gesamtstoffmenge: Genau die gleiche Arbeitsvorschrift wie bei Ca²⁺ komplexometrisch, nur dass hier einfach die Magnesiumstoffmenge mittitriert wird.
- Speziell: Calciumstoffmenge:
 - 20 ml Analysenlösung entnehmen.
 - Auf 100ml mit Wasser verdünnen
 - 1,5(-2,0)ml HCl verd. zugeben
 - 95% der vorberechneten EDTA-Menge ohne Indikator zulaufen lassen (→ **partielle Maskierung**, ab 2.x)
 - 10ml (12ml) 2 molare NaOH zugeben [*ausstehendes NaOH ist durch CO₂ der Luft völlig „verseucht“ mit Carbonat – nachzuweisen mit BaCl₂. Stellt man daher eine neue Lösung aus NaOH-Plätzchen und Wasser her, gut verschlossen aufbewahren*]
(das daraufhin ausfallende Mg(OH)₂ reißt häufig Ca²⁺ Ionen mit, wodurch das Titrationsergebnis zu niedrig ausfallen kann. „Partielle Maskierung“ (s.o.) schafft Abhilfe: bei weiteren Versuchen wird vor dem Fällen das Calcium mit EDTA maskiert und so die Mitfällung verhindert.)
 - Auf 200ml mit Wasser verdünnen.
 - pH 13-14 prüfen
 - 0,1g Calconcarbonsäureanreicherung zugeben (1g Calconcarbonsäure auf 100g NaCl verrieben)
 - Mit 0,1N EDTA-Maßlösung von rosarot nach rein blau (fertig (ab 2.x)) titrieren, bis der letzte Rotton verschwunden ist. Es ist ratsam, zwischen den letzten Tropfen eine halbe Minute zu warten – Fazit: Sehr nervig und ungenau...
- Berechnung:
zunächst aus der speziellen Ca-Titration:
1ml 0,1N EDTA entspricht 0,1mmol Ca²⁺ bzw. 4,008mg Ca
dann $V(\text{EDTA}_{\text{Gesamtstoffmenge}}) - V(\text{EDTA}_{\text{speziell-Calcium}})$ mit diesem ΔV dann:
1ml 0,1N EDTA entspricht 0,1mmol Mg²⁺ bzw. 2,4305mg Mg
- Notizen:

Fe³⁺/Al³⁺ :

Elemente, die sich, wie Aluminium, nur schwer von anderen Elementen trennen lassen, werden meist aus der Differenz bestimmt. Man muss dazu aber die Zusammensetzung der Substanz kennen. Wären z.B.: Titan, Kieselsäure oder Phosphorsäure mit drin, würden arge Fehler entstehen.

Wichtig ist auch noch, dass man zum Schluss bei der Berechnung bedenkt, dass das ganze beim Wiegen in Oxidform vorliegt, usw..

Wem die hier aufgeführte Methode nicht so zusagt, kann im „Titriplex-Heftchen“ andere Möglichkeiten der Bestimmung von Fe³⁺ und Al³⁺ nebeneinander finden.

- Man füllt zunächst die salzsaure Lösung auf 100ml auf, schütteln, etc.
- Man entnimmt hieraus die entsprechenden Proben:
- **20ml Analysesubstanz** (evtl. 2x machen, aber nicht öfter!) verwenden, um darin **Eisen dichromatisch** nachzuweisen (s.o.)
- Notizen und Berechnung: (1ml 1/60 mol/l K₂Cr₂O₇ entspr. 0,1mmol Fe²⁺, Fe³⁺ bzw. 5,5847mg Fe) *hochrechnen* auf 100ml nicht vergessen!!!
- Gesamtfällung als Hydroxid:
- **20ml Analysesubstanz** (evtl. 2x, oder 1x **40ml**, etc.) entnehmen, evtl. mit **HCl** verd. bis zur sauren Reaktion versetzen, verdünnen auf 50-100ml
- Zugabe von ca. 3 Tropfen **Phenolrot** (6,4-8,2)
- + 1g **Ammoniumchlorid**, bedecken mit Uhrglas und fast bis zum Sieden erhitzen
- unter Umrühren 0,5M **NH₃** oder halbc. NH₃ (je nach Laune...) (Das NH₃ sollte Carbonatfrei sein → Prüfen mit BaCl₂-Lsg.!) aus geringer Höhe unmittelbar in die Flüssigkeit tropfen, bis die Lösung einen rötlichen Farbton angenommen hat. (= Ammoniak bis zu einem geringen Überschuss zugeben, d.h. bis die Lösung deutlich, aber noch nicht unangenehm stechend danach riecht – Becherglas zuerst ausfächeln und Wandungen mit H₂O-dest. abspritzen)
- Dann kocht man höchstens 2min auf, aber nicht länger und belässt die Lösung so lange auf dem siedenden Wasserbad, bis die überstehende Lösung klar ist.
- Wiegen des gereinigten Porzellanfiltertiegels mit Deckel (aus Exikkator) → **Leerwägung:** _____g
- Filtrieren des NS im A1 Porzellanfiltertiegel
- Waschen des NS mit 1/4M Ammoniumnitratlösung, der tropfenweise Ammoniak bis zu einem pH = 7 (Ammoniak verflüchtigt sich!) zugesetzt worden ist.
- Chloridfreiwaschen des NS mit wenig heißem H₂O dest.
- Es empfiehlt sich, diesen NS umzufällen (...).
- Vortrocknen des Porzellanfiltertiegels bei 100 °C, dann glühen bei 1000-1200 °C bis zur Gewichtskonstanz (erst oberhalb von 1100 °C entsteht ein nicht mehr hygroskopisches Al₂O₃, aber unsere Öfen gehen nicht so hoch → mit Deckel wiegen, etc. und *schnell*; oberhalb von 1100 °C würde auch Fe₂O₃ zu Fe₃O₄ werden...) → **Vollwägung:** _____g
- Notizen zum „Gesamtgewicht“ Δm in mg: _____ → Gesamt, also hochgerechnet auf 100ml dann: Δm = _____mg Fe₂O₃ und Al₂O₃ zusammen
- Berechnung: *in 100m!!!*
m(Fe) = _____mg → m(Fe₂O₃) = _____mg
m(Al₂O₃) = Δm – m(Fe₂O₃) = _____mg → **m(Al)** = _____mg
- Notizen:

4. Elektroanalytische Methoden – Elektrogravimetrie

Neben jeder Gravimetrie kann man leicht eine einfache Titration bearbeiten; evtl. mit am Anfang machen.

Cu²⁺ elektrogravimetrisch

Die recht genaue elektroanalytische Bestimmung gelingt am besten in schwefelsaurer Lösung. Bei Anwesenheit von salpetriger Säure oder Salpetersäure, die kathodisch zu salpetriger Säure reduziert wird, setzt man zu ihrer Zerstörung vor der Elektrolyse Harnstoff zu der Lösung [CO(NH₂)₂ + 2 HNO₂ → CO₂ + 2N₂ + 3H₂O].

Normalerweise bekommt ihr aber schwefelsaure Cu²⁺-Lösung → Assistenten vorher fragen!

Hier hab ich die „normale“ Methode ohne Harnstoff aufgeschrieben, die die Assistenten normalerweise auch raten, schon allein aus dem Grund, weil sie die wesentlich schnellere ist.

- Netzelektrode reinigen durch Tauchen in Bechergläser: nacheinander mit **HNO₃ conc**, **Wasser** und **Aceton**. Dann 5min bei 60 °C trocknen und im Exikkator abkühlen lassen. (Ist natürlich nicht notwendig, wenn man weiß, dass sie gerade vom Vorbesitzer so gereinigt wurde...)
- Netzelektrode wiegen (dabei aber nicht vergessen, an der Waage mit dem Rädchen hinten rechts Tara auf 0 zu stellen und saubere Unterlage mitzunehmen) „**Leergewicht**“ = _____g
- Analysenlösung aus dem Messkolben sauber in das bereitstehende Becherglas waschen, auf 70-80ml verdünnen und mit 3ml **H₂SO₄ conc** versetzen
- Elektroden nach der ausliegenden Beschreibung vorsichtig einspannen (Kathode: Platinnetz; Anode: Platinspirale)
- Becherglas über die Heizplatte halten und Heizplatte kräftig am Hebel nach oben ziehen
- Becherglas mit Wasser bis 1cm unter den oberen Rand der Netzelektrode auffüllen
- Rührer anschalten und langsam drehen lassen, Heizplatte auf 1 schalten (Lösung soll nicht kochen, sondern eigentlich so **40 °C** haben, zu starkes Verdampfen ist zu vermeiden!) (Bei den Geräten, bei denen Stufe 1 kaputt ist, alle 10min auf Stufe 2 schalten und nach weiteren 10min wieder ausschalten, usw.)
- Betriebsspannung auf 2-2,5 V regeln. Das Amperemeter muss einen – zumindest schwachen – Stromfluss (0,2-0,6A) anzeigen und sich bald sichtbar Cu abscheiden. Ansonsten Spannung vorsichtig leicht nach oben (bis 2,7V) korrigieren.
- Die Elektrolyse ist nach **30-60min** beendet. Das abgeschiedene Kupfer soll hellrot aussehen und fest an der Kathode haften!
- Etwas Wasser nachfüllen (aber nicht gleich bis zum Oberrand der Elektrode!) und überprüfen, ob sich an der Netzelektrode weiteres Cu abscheidet.
- Becherglas und Netzelektrode entfernen
- Netzelektrode nacheinander vorsichtig in Wasser und Aceton tauchen
- Elektrode 5min im Trockenschrank bei etwa 60 °C trocknen
- Im Exikkator abkühlen lassen
- Elektrode auswiegen
- Elektrode reinigen (s.o.)
- Berechnung: $m_{\text{Cu}} = m_{\text{Ende}} - m_{\text{Anfang}}$
- Notizen:

5. Gravimetrische Verfahren

nach Dr. Limmer: „riesiger, immenser Aufwand und furchtbar ungenau“, weil man viele Fehler machen kann und eigentlich auch eine gute Portion Glück braucht. – hier braucht man nicht deprimiert sein...

Grundlage der gravimetrischen Bestimmungen ist das *Löslichkeitsprodukt*.

→ Immer bei allen Fällungsreaktionen schauen, dass der gravimetrische Faktor klein ist; so nimmt man zum Fällens z.B. immer riesige, massige Teilchen, dass ein Wägefehler, etc. sich nur zu einem geringen Prozentsatz auf den gesuchten Anteil niederschlägt.

Grundablauf: Vorbehandlung, Abscheidung, Filtration, Nachbehandlung und Wägung...

WICHTIG beim Trocknen der vollen Tiegel ist zwischendrin immer wieder das Zeug im Tiegel mit dem Spatel, etc. auflockern, weil sonst innen drin immer noch Wasser eingeschlossen bleibt!!!

Ba²⁺ gravimetrisch

- Reinigung des A1-Filtertiegels:
 - Tiegel in konzentrierter NaCO₃-Lösung kochen
 - HCl conc durchsaugen, bis keine Rückstände mehr zu erkennen sind.
 - Mit Wasser mehrmals durchsaugen und evtl. mit Ethanol nachspülen.
 - Schräg in eine Porzellanschale stellen und bei etwa 110 °C ca. 30min trocknen
 - So lange wie möglich (sollte schon eine gute halbe Stunde sein) im Muffelofen auf einem Tiegelschuh oder in einen anderen Tiegel gesteckt bei 800 °C glühen → Wasser raus!
 - Den nicht mehr rot glühenden Tiegel im Exikkator abkühlen lassen
 - Tiegel gleich auswiegen! **Leergewicht** = _____g
- Fällung:
 - Sehr sauberes, glattes, fettfreies 500ml-Becherglas bereitstellen
 - Analysenlösung sauber in das Becherglas spülen
 - 5ml HCl verd zugeben
 - auf 300ml verdünnen und auf knappe Siedehitze bringen
 - mit Rührer oder Glasstab während der Fällung laufend umrühren
 - wenige Tropfen **H₂SO₄ verd** aus einer Pipette langsam zutropfen lassen, bis die Fällung gerade beginnt.
 - etwa 5min warten um das Kristallwachstum zu fördern

- mit H_2SO_4 verd BaSO_4 vollständig ausfällen (bei 2molarer Schwefelsäure dürften schon ca. 0,6ml genügen, um 150mg Bariumionen auszufällen [nachrechnen...]. Schwefelsäure aber auf keinem Fall in großem Überschuss zugeben, da sonst die Löslichkeit steigt)
- eventuell noch eine Stunde zur Förderung der quantitativen Fällung heiß halten (aber immer mit Uhrglas, etc. abdecken)
- BaSO_4 so lange wie möglich absetzen lassen und Becherglas stehen lassen – am besten über Nacht, aber nicht nötig
- Wenig Überstand in ein Reagenzglas geben und dort mit wenigen Tropfen H_2SO_4 (mit höherer Konz. genauer) quantitative Fällung überprüfen
- Filtration:
 - 20ml Wasser erhitzen
 - Tiegel auf die Saugflasche stecken, mit Wasser benetzen und ansaugen
 - Überstehende Flüssigkeit in den Tiegel abgießen (evtl. über Glasstab hilfreich), dabei Tiegel bis maximal 1cm unter den Rand füllen und immer benetzt lassen.
 - Etwas Filtrat aus der Saugflasche in ein Becherglas umfüllen
 - Niederschlag aufrühren und in den Tiegel schwemmen.
 - Niederschlagsreste mit dem Filtrat in den Tiegel bringen, bei festhaftenden Resten (sauberen) Gummiwischer verwenden
- Nachbehandlung:
 - Niederschlag mit wenigen Tropfen erwärmtem Wasser etwa acht Mal durch Auftropfen aus einer Pipette waschen.
 - Tiegel von der Saugflasche nehmen und etwa 30 min schräg (so kann das Wasser am Tiegelboden verdampfen) in einer Porzellanschale bei 110°C in den Trockenschrank
 - Tiegel im Muffelofen bis zur Gewichtskonstanz glühen ($\Delta m < 0,1\text{mg}$) – am leichtesten zu erreichen, wenn man den Tiegel einen Tag durchgehend im Ofen lässt, weniger tut's aber auch, und dann vielleicht noch mal 2h glüht und schaut, ob noch Gewicht verloren wurde... wenn über Nacht, dann aber in Exikkator!!!
 - Im Exikkator den nicht mehr rotglühenden Tiegel abkühlen lassen – dauert vielleicht eine halbe Stunde
 - Tiegel gleich auswiegen; **Vollgewicht** = _____g
- Berechnung:

$$m_{\text{Ba}} = 0,5884 \cdot (m_{\text{Ende}} - m_{\text{Anfang}})$$
- Notizen:

Ni²⁺ gravimetrisch

Prinzip: Ni^{2+} in schwach ammoniakalischer Lösung mit Dimethylglyoxim ($\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$) als $[\text{Ni}(\text{Hdmg})_2]$ ausfällen.

Bemerkung: in unserem Jahrgang hat es sich bewährt, Ni^{2+} zusätzlich zweimal (à 20ml) komplexometrisch nach dem Cobalt-„Rezept“ im Jander Blasius (14. Auflage, S.401) durchzuführen, den Wert auch auf 100% der Menge hochzurechnen und den Mittelwert zwischen den beiden Methoden zu nehmen...

- Reinigung des G4-Glasfiltertiegels:
 - Tiegel in ein Becherglas voll conc HCl legen und HCl conc durch den Tiegel saugen bis er sauber ist
 - Mehrmals mit Wasser nachwaschen
 - Etwas Ethanol durchsaugen
 - Bei 110°C mindestens 45min schräg in den Trockenschrank zum trocknen (evtl. bis zur Massekonstanz)
 - Im Exikkator abkühlen lassen
 - Gewicht gleich auswiegen; **Leergewicht** = _____g
- Fällung:
 - sehr sauberes, fettfreies und glattes 500ml-Becherglas bereitstellen
 - Messkolben auf exakt 100ml mit Wasser auffüllen
 - Gut durchmischen, Volumen kontrollieren, etc.
 - **50ml** Analysenlösung in das Becherglas pipettieren (*mit der gesamten Menge auf keinen Fall, da die Fällung und Filtration viel länger dauern würden und der Tiegel auch nach Tagen nicht zur Massenkonstanz gebracht werden kann*)
 - 4ml HCl verd. dazugeben
 - mit Wasser bis auf 300ml auffüllen
 - 0,2molare NH_3 dazugeben, bis der pH zwischen 3 und 4 liegt (ca. 5ml NH_3 verd. auf 45ml Wasser) – ca. 40ml werden nötig sein, manchmal mehr, manchmal weniger...
 - bis zur knappen Siedehitze erwärmen und Heizquelle entfernen
 - unter Rühren 50ml Dimethylglyoximlösung (die ausstehende, in Methanol gelöste...) LANGSAM einfließen lassen
 - Mit NH_3 tropfenweise (bzw. nach eigenem Ermessen etwas schneller, falls man nicht den ganzen Tag Zeit hat...) pH 8 bis pH 9 einstellen

- Ca. 10min lang rühren
- 30min stehen lassen
- Nachdem sich der NS abgesetzt hat, Vollständigkeit der Fällung überprüfen (...wenn man bei dem Schlurz von „absetzen“ sprechen kann...)
- o Niederschlag analog der BaSO₄-Fällung filtrieren (sauberen Gummiwischer parat halten!!!)
- o Nachbehandlung:
 - Niederschlag nacheinander mit 10ml heißem und 20ml kaltem Wasser waschen
 - Tiegel bei 120 °C schräg für 3 Stunden in den Trockenschrank und weiter bis zur Massenkonstanz (im Ofen mindestens auch einmal, besser noch öfter übernachten lassen)
 - Im Exikkator abkühlen lassen
 - Tiegel gleich auswiegen; **Vollgewicht** = _____g
- o Berechnung:
 - $m_{\text{Ni}} = 0,4064 \cdot (m_{\text{Ende}} - m_{\text{Anfang}})$ [Umrechnungsfaktor normalerweise 0,20317, aber auf 100ml → x2!!]
- o Notizen:

Alle Angaben, etc. natürlich wie immer ohne Gewähr, aber nach bestem Wissen und Gewissen!

Quellenangaben:

Jander Blasius – Einführung in das anorganisch-chemische Praktikum; 14. Auflage

Jander Jahr – Maßanalyse; 15. Auflage

Lux Fichtner – Quantitative Anorganische Analyse, Leitfaden zum Praktikum; 9. Auflage

Skript von Christian Lauterbach