| Universität Leipzig - Institut für Anorganische Chemie | |
|---|---|
| Praktikum - „Einführung in die Qualitative und Quantitative Analyse“ | Einleitung |
| **Hinweise zum Praktikum** | |

## Allgemeines

Grundsätzliche Voraussetzung für die Teilnahme am Praktikum ist die Einschreibung in das Modul 13-111-0211-X bzw. 13-211-0211 (Staatsexamen Lehramt Chemie) sowie die nachweisliche Teilnahme an den aktuellen Arbeitsschutzbelehrungen.

Das Praktikum **„Einführung in die Qualitative Analyse“** umfasst 30 Wochenstunden und wird an 8 Praktikumstagen durchgeführt. Lehramtsstudenten absolvieren zusätzlich noch 2 Praktikumstage zum Thema: **„Einführung in die Quantitative Analyse“**. Die an diesen Praktikumstagen zu bewältigenden Aufgaben sind nachfolgend beschrieben. Die angegebenen Kapitel- oder Versuchsnummern beziehen sich auf E. Schweda „**Jander / Blasius Anorganische Chemie I“** S. Hirzel Verlag 17. Auflage. Die in Klammern angegebenen kleineren Ziffern beziehen sich auf 10.- 16. Auflage des Jander, Gerhart / Blasius, Ewald „Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie“.
Der **gesamte Inhalt** dieser Kapitel sollte **vor Versuchsbeginn** bekannt sein, da nur ausgewählte Versuche in diesem Praktikum durchgeführt werden.

## Praktikumstage – Übungsaufgaben

Das Arbeiten in chemischen Laboratorien setzt immer ein hohes Maß an Selbststudium voraus. Der gefahrlose, sichere und umweltbewusste Umgang mit Chemikalien ist nur gewährleistet, wenn deren chemische und physikalische Eigenschaften (z. B. Giftigkeit, Brennbarkeit etc.) bekannt sind. Selbstverständlich ist auch, dass Versuche nur dann sinnvoll, sicher und erfolgreich durchgeführt werden können, wenn man sich zuvor darüber informiert hat, was während des Versuchs passiert (oder passieren könnte) und welche Reaktionsprodukte zu erwarten sind, d.h. die Reaktionsgleichungen für diese Reaktionen sollten formuliert werden können. Aus Sicherheitsgründen kann und **darf** das Praktikum nur der-/diejenige durchführen, der/die die Versuchsabläufe und die damit verbundenen Gefahren kennt. Aus diesem Grund gibt es zu jedem Praktikumstag Übungsaufgaben. Um Ihr Wissen nachweislich belegen zu können, **erhält an jedem Praktikumstag nur der-/diejenige Zugang zum Praktikum, der/die zu Praktikumsbeginn die Übungsaufgaben des jeweiligen Praktikumstages gelöst und in schriftlicher Form bei dem jeweiligen Saalassistenten abgegeben hat**. Um eine eindeutige Zuordnung Ihrer Antworten vornehmen zu können, geben Sie bitte jeweils folgendes – zumindest auf dem 1. Blatt - an:

1. Name, Vorname
2. Übungsaufgaben zum Praktikumstag (bitte hier Nummer angeben)
3. Datum

**Bemerkung (Lehramt):** Für die Praktikumstage 9 und 10 wird zur Protokollierung der Analysenergebnisse ein **A5-Protokollbuch benötigt**, welches im Praktikum „Qualitative Analyse“ im 2. Semester weitergeführt wird**.**

Vor Praktikumsbeginn erhält jeder Student/jede Studentin einen Laufschein zum Praktikum, auf dem die Abgabe der Übungsaufgaben und die Anwesenheit an den Praktikumstagen, einschließlich der Übergabe des (sauberen) Praktikumsplatzes bzw. der Praktikumsgeräte bestätigt werden. Für die lückenlose Führung des Laufscheines

einschließlich der erforderlichen Nachweise ist der Student/die Studentin selbst verantwortlich. Eine erfolgreiche Teilnahme am Praktikum „Einführung in die Qualitative Analyse“, ist Bedingung für die Zulassung zum Praktikum „Qualitative Analyse“ (für Lehramt im 2. Semester). Diese kann nur dann bescheinigt werden, wenn nachweislich **alle Übungsaufgaben** (1.– 8. Praktikumstag) gelöst, die **Anwesenheit an mindestens 6 Praktikumstagen** im Praktikum „Einführung in die Qualitative Analyse“ bestätigt und **die Klausur (schriftliches Testat) zum Praktikum bestanden** wurde. **Lehramtsstudenten** müssen zusätzlich die **Praktikumstage 9 und 10** („Einführung in die Quantitative Analyse“) erfolgreich abschließen.

## Seminar zum Praktikum

Begleitend zum Praktikum „Einführung in die Qualitative Analyse“ wird wöchentlich ein Seminar in digitaler Form angeboten. Mittelpunkt des ersten Seminars (nicht digital), das im Rahmen der Einführungsveranstaltung durchgeführt wird (obligatorisch), sind Hinweise zum Umgang mit Chemikalien und Giften, zum Arbeitsschutz (u.a. Belehrung zum Umgang mit Giften sowie mit konzentrierten Säuren und Laugen), zur Arbeitssicherheit und Arbeitstechniken (Gefahren- und Sicherheitshinweise). In den folgenden Seminaren werden die Lösungen der Übungsaufgaben und praktische Fragen zu den jeweiligen Versuchen im Praktikum behandelt.

### Hinweis: Antestate zum Praktikum „Qualitative Analyse“

Die Antestate zu den Analysen im Kompaktpraktikum „Qualitative Analyse“ werden zu einer **Klausur (schriftliches Testat) zum Praktikum**, die im November/Dezember angeboten wird, zusammengefasst. Den genauen Termin für diese Klausur entnehmen sie bitte den ausgegebenen Unterlagen bzw. werden Sie per Email benachrichtigt. Die bestandene Klausur (50% der zu erreichenden Punkte) ist eine Bedingungen für die Anmeldung zum Praktikum „Qualitative Analyse“.

## Arbeitssicherheit

Neben der Teilnahme an den vorgeschriebenen Arbeitsschutzbelehrungen zu den Laborordnungen, den vor Ort vorhandenen Sicherheitseinrichtungen und zum sicheren Umgang mit Chemikalien und Giften, sollte sich jeder Student/jede Studentin selbstständig vor Beginn der praktischen Arbeiten im chemischen Labor über die relevanten Gesetze, Verordnungen, Geräte und Arbeitstechniken informieren. Neben den Kapiteln 2.1.1, 2.1.2, 4.1 und 4.2 bzw. (2) und (3.1.) im oben erwähnten Buch zum Praktikum sind die Informationen der Gesetzlichen Unfallversicherung zum sicheren Arbeiten in chemischen Laboratorien (DGUV 213-026 bzw. GUV-I 8553) ebenso hilfreich, um durch Kenntnis der geltenden Sicherheitsvorschriften Arbeitsunfälle vermeiden zu können.

**Notrufnummern** (Telefon in jedem Labor)

| | |
|---|---|
| Feuerwehr/Rettungsleitstelle | Tel. 112 |
| Polizei/Notruf | Tel. 110 |
| Dispatcher (Havarien, $6^{00}$-$20^{00}$Uhr) | Tel. 34333 |
| Sicherheitsbeauftragter (Dr. A. Kiontke) | Tel. 36033 |

Spezielle Hinweise zum Praktikum

## I. Maßangaben

Die Durchführung der Experimente in der **qualitativen** Analyse erfordert sowohl keine exakten Volumina an Lösungen noch exakte Substanzmengen. Es genügen dabei ungefähre Maße, wobei die allgemeine und umweltbewusste Regel „weniger ist mehr“ beachtet werden sollte. Viele Nachweise sind bei Einsatz kleiner Substanzmengen eindeutiger und kleine Volumina erleichtern und beschleunigen das Experimentieren wesentlich.

**Beachte:** Entscheidend für das Gelingen der Experimente ist jedoch die Konzentration der eingesetzten Standardreagenzienlösungen (= Lösungen im Ackermanngestell) und der für die Reaktionen erforderliche pH-Wert.

ca. Volumenmaße

| Glasgerät | ca. Volumen in ml |
|---|---|
| **Tropfpipette** der Pipettenflasche (**Schraub**) | **1** |
| **1,5 cm** hoch gefülltes (kleines) Halbmikroreagenzglas | **1** |
| **Tropfpipette** der Pipettenflasche (**Schliff**) | **1,5** |
| **1 cm** hoch gefülltes (großes) **Reagenzglas** bzw. **ZG** (rund) | **1,5** |
| Pasteurpipette (**Tropfpipette**) | **2** |
| **2 cm** hoch gefülltes **Zentrifugenglas** (spitz) | **2,5** |
| (kleines) **Halbmikroreagenzglas** (HMRG) | **5** |
| **Zentrifugenglas** (ZG) | **12,5** |
| (großes) **Reagenzglas** (RG) | **25** |
| **Pipettenflasche** | **25** |

## II. Chemikalien im Praktikum

Die gängigen Reagenzlösungen für die Versuche im Praktikum befinden sich am Arbeitsplatz in Pipettenfläschchen in einem Flaschengestell, dem Ackermanngestell. Das Auffüllen von leeren Pipettenflaschen aus diesem Gestell obliegt den Studenten im Praktikum. Vorratsflaschen für die am häufigsten benötigten Reagenzlösungen sind in jedem Saal in einem Abzug zu finden (siehe unten), die übrigen Chemikalien werden in der Chemikalien- (Öffnungszeiten beachten) bzw. Analysenausgabe (KBr-Lösung) nachgefüllt. Metallsalzlösungen bzw. Chemikalien, die nur an bestimmten Praktikumstagen benötigt werden, sind auf der Mitte jeder Arbeitsplatzreihe zu finden. Fehlen diese Chemikalienflaschen bzw. sind diese nicht aufgefüllt, ist dies unverzüglich einem Assistenten / technischen Mitarbeiter zu melden.

| Universität Leipzig - Institut für Anorganische Chemie | |
|---|---|
| Praktikum - „Einführung in die Qualitative Analyse“ | Einleitung |
| **Chemikalien im Praktikum** | |

Die für die Nachweisreaktionen bereitgestellten Metallsalzlösungen sind 0,1 normale wässrige Lösungen (Ausnahme - Konzentration der wässrigen LiCl-Lösung: 1 normal; Ausnahmen - Lösungsmittel verd. HCl bei: $Bi^{3+}$-; $Sb^{3+}$-, $Sn^{2+}$-Lösungen und verd. $H_2SO_4$ bei der $TiO^{2+}$- Lösung).

**<u>Beachte:</u> Chemikalienreste bzw. mit Chemikalien kontaminierte Feststoffabfälle gehören <u>nicht</u> in das Abwasser bzw. den Hausmüll, sondern in die entsprechenden Abfallbehälter im Labor (*<u>weiß</u>*e Kanister – *<u>anorganisch</u>*e Fest- und Flüssigabfälle; *<u>schwarz</u>*e Kanister – *<u>organisch</u>*e Fest- und Flüssigabfälle!)**

## Standardchemikalien im Ackermanngestell (=ständig am Arbeitsplatz)

| *Chemikalie* | *Konzentration der wässrigen Lösung* | |
|---|---|---|
| konz. $H_2SO_4$ | 96 % | 18 M |
| verd. $H_2SO_4$ | 9 % | 1 M |
| konz. HCl | 37 % | 12 M |
| verd. HCl | 7 % | 2 M |
| konz. $HNO_3$ | 65 % | 14,5 M |
| verd. $HNO_3$ | 12 % | 2 M |
| Essigsäure | 96 % | 17 M |
| $(NH_4)_2CO_3$ | 4,7 % | 0,5 M |
| konz. $NH_3$ | 25 % | 13,5 M |
| verd. $NH_3$ | 3,5 % | 2 M |
| verd. NaOH | 7,5 % | 2 M |
| KI | 1 % | 0,06 M |
| KBr | 1 % | 0,08 M |

| *Chemikalie* | *Konzentration der wässrigen Lösung* | |
|---|---|---|
| $BaCl_2$ | 11,2 % | 0,5 M |
| $Ba(OH)_2$ | | 0,3 M |
| $AgNO_3$ | 1,7 % | 0,1 M |
| $H_2O_2$ | 3 % | 1 M |
| $K_2CrO_4$ | | 0,3 M |
| Chlorwasser | 0,4 % - 0,5% | max. 0,1 M |
| Sulfanilsäure | 1 % in 30%iger Essigsäure | |
| $\alpha$-Naphthylamin | 1 % in 30%iger Essigsäure | |
| Dimethylglyoxim | 1 % in Ethanol | |
| $CH_3OH$ (Methanol) | | |
| Petrolether 80-110°C | | |
| $KHSO_4$ (fest) | | |

| **Vorratsflaschen im Abzug** |
|---|
| konz. $H_2SO_4$ |
| verd. $H_2SO_4$ |
| konz. HCl |
| verd. HCl |
| konz. $HNO_3$ |
| verd. $HNO_3$ |
| Essigsäure |
| $(NH_4)_2CO_3$ |

| **Vorratsflaschen im Abzug** |
|---|
| konz. $NH_3$ |
| verd. $NH_3$ |
| konz. NaOH (32 %, 11 M) |
| verd. NaOH |
| Chlorwasser |
| |
| |
| |

| **Vorratsflaschen im Abzug Feststoffe** |
|---|
| Calciumfluorid |
| Kaliumcarbonat |
| Kaliumnitrat |
| Natriumacetat |
| Natriumborat (Borax) |
| Natriumcarbonat |
| Natriumhydroxid |
| Zinkspäne |

# Chemikalien am Arbeitsplatz GHS-Einstufung

| ***Chemikalie*** im Ackermanngestell | ***Gefahren-piktogramm*** | ***H - Gefahrenhinweise*** *(Hazard Statements)*<br>***P- Sicherheitshinweise*** *(Precautionary Statements)* |
|---|---|---|
| konz. $H_2SO_4$ (96 %) | | H: 290; 314<br>P: 280; 301+330+331; 305+351+338 |
| verd. $H_2SO_4$ (9 %) | | H: 290, 315, 319<br>P: 302+352, 305+351+338 |
| konz. HCl (32 %) | | H: 290; 314; 335<br>P: 280, 301+330+331; 305+351+338 |
| verd. HCl (7 %) | | H: 290 |
| konz. $HNO_3$ (65%) | | H: 272; 290; 314<br>P: 260; 280; 301+330+331; 305+351+338 |
| verd. $HNO_3$ (12 %) | | H: 290; 314<br>P: 280; 301+330+331; 305+351+338 |
| $CH_3COOH$ (Essigsäure) (96 %) | | H: 226; 290; 314<br>P: 210; 280; 301+330+331; 305+351+338 |
| konz. $NH_3$ (25 %) | | H: 290; 314; 335; 400<br>P: 273;280;301+330+331;304+340;305+351+338 |
| verd. $NH_3$ (3,5 %) | | H: 314; 335<br>P: 280; 301+330+331;304+340;305+351+338 |
| verd. NaOH (7,5 %) | | H: 290; 314<br>P: 280; 301+330+331; 305+351+338 |
| $AgNO_3$ (0,1 M) | | H: 315; 319; 410<br>P: 273; 302+352; 305+351+338; 501 |
| $K_2CrO_4$ (0,3 M) | | H: 315; 317; 319; 340; 410<br>P: 273; 280; 302+352; 305+351+338; 308+313 |
| Chlorwasser (0,4 –0,5 %) | | H: 302; 319; 335; 410; EUH 031; EUH 206<br>P:102; 271; 273; 280; 301+312; 305+351+338 |
| Sulfanilsäure (1% in 30%iger $CH_3COOH$) | | H: 315; 317; 319<br>P: 280; 302+352; 305+351+338 |
| α-Naphthylamin (1% in 30%iger $CH_3COOH$) | | H: 302; 350; 411<br>P: 201; 273; 308+313 |
| $CH_3OH$ (Methanol) | | H: 225; 301; 311; 331; 370<br>P: 210; 235; 280; 302+352; 403 |
| Petrolether 80-110°C (Kohlenwasserstoffgemisch) | | H: 225, 304; 411<br>P: 210; 273; 301+330+331 |
| $KHSO_4$ (fest) | | H: 314; 335<br>P: 280; P301+P330+P331; P305+P351+P338 |

## III. Spezielle Begriffe

| | | |
|---|---|---|
| Aufschluss | = | Überführen wasser- und säureunlöslicher Verbindungen in lösliche Verbindungen |
| Auszug (Extrakt) | = | Gezieltes Herauslösen von Verbindungen aus einem Stoffgemisch |
| digerieren | = | behandeln |
| dekantieren | = | Abgießen von Flüssigkeiten von einem Bodensatz |
| Halbmikroreagenzglas | = | Glühröhrchen |
| Mikrogaskammer | = | Mikroskopiernapf mit passendem Deckel /Uhrglas |
| Siedestab | = | Wird zum Verhindern eines Siedeverzugs eingesetzt; i. A. Glasstab mit einem Hohlraum am unteren Ende – im Praktikum kann ein passender Glasstab oder eine an einer Seite zugeschmolzene, abgebrochene Pipettenspitze genutzt werden. |
| Siedeverzug | = | Flüssigkeiten können unter bestimmten Bedingungen über ihren Siedepunkt hinaus erhitzt werden, ohne dass diese sieden. Der Siedevorgang setzt dann verzögert, schlagartig ein, wobei die siedende Lösung aus dem Glasgefäß geschleudert werden kann! Vermieden werden kann dies durch ständiges Bewegen der Lösung beim Erhitzen oder durch Siedestäbe. |
| Wasser | = | In der chemischen Analyse ist damit deionisiertes Wasser gemeint.<br>Die Entnahmestelle für dieses Wasser ist mit den Buchstaben VE (voll entsalzt) gekennzeichnet und befindet sich links in etwa der Mitte des Gangs zwischen den Laborsälen. |
| Zentrifugat | = | Ist die klare Lösung, die sich nach dem Zentrifugieren über dem Niederschlag befindet. |

Kapitel 2.1; 2.2 (3.2 1; 4.1.1; 4.2) **Nichtmetalle und ihre Verbindungen**

*Arbeiten mit Gasen:*

*Die Kenntnis der physikalischen und chemischen Eigenschaften von gasförmigen Verbindungen ist beim Umgang mit ihnen der wichtigste Schutz vor Verletzungen durch Vergiftungen oder Explosionen (z.B. physikalische Eigenschaften der Gase bei Druck- und Temperaturänderung beachten bzw. chemische Eigenschaften, z.B. Kenntnis der Reaktivität der Gase, um Vergiftungen oder explosive Folgereaktionen verhindern zu können).*

**Merke:** *Ein Mol eines Gases nimmt unter Normalbedingungen (0°C, 760 Torr) immer ein Volumen von 22,4 Liter ein, nur das Gewicht und folglich die Dichte ist abhängig von der chemischen Zusammensetzung des Gases. Beispiel: 1 Mol gasförmiger Wasserstoff wiegt 2 g (durchschnittliches Gewicht eines Gummibärchens) und nimmt verflüssigt ein Volumen von 28,2 ml (ca. ein Reagenzglas) aber als Gas bei 20°C ein Volumen von 23800 ml (ca. 2 große Eimer) ein!*

## VERSUCH 1/1

Kapitel 2.2.1 (4.2.1)

***Darstellung von Wasserstoff im Reagenzglas***

➔ Man gibt in ein halbhohes, braunes Reagenzglas 3 - 5 Zinkspäne sowie wenige Körnchen $CuSO_4$, versetzt dieses Feststoffgemisch mit einem Tropfen konz. $H_2SO_4$ und bedeckt es anschließend mit verd. $H_2SO_4$ (ca. 2 ml). Das Reagenzglas (**Abzug**, Reagenzglasgestell) wird mit einem durchbohrten Stopfen, durch den eine Pasteurpipette führt, verschlossen und über die Öffnung der Pasteurpipette wird ein Halbmikroreagenzglas gestülpt. Nach ca. 1 bis 1,5 Minuten ist die Luft aus dem Halbmikroreagenzglas durch den leichteren Wasserstoff verdrängt (falls $H_2$-Entwicklung nachlässt, Reaktionsmischung vorsichtig erwärmen), es wird ohne umzudrehen vorsichtig hochgehoben und sofort mit dem Daumen verschlossen. Beim Drehen öffnet man es dicht an einer Bunsenbrennerflamme. Ist das Reagenzglas nur mit Wasserstoff gefüllt, brennt dieser ruhig ab.

**Beachte:** Ist die Luft nur teilweise durch Wasserstoff verdrängt worden, entsteht Knallgas!

## VERSUCH 1/2

Kapitel 2.2.2 Fluor (4.2.2.1)

***Darstellung von Fluorwasserstoff im Reagenzglas – „Kriechprobe“(Abzug!)***

➔ In einem trockenen, nicht angeätzten Halbmikroreagenzglas wird eine Spatelspitze Flussspat mit 8-10 Tropfen konz. $H_2SO_4$ versetzt. Zum Vergleich versetzt man in einem zweiten trockenen Halbmikroreagenzglas eine Spatelspitze $CaSO_4$ mit 8-10 Tropfen konz. $H_2SO_4$. Beide Halbmikroreagenzgläser werden im siedenden Wasserbad für mindestens 3-5 min erhitzt. Im Reagenzglas mit der fluoridhaltigen

Probe kann man beobachten, wie die sich bildenden $SiF_4$-Gasblasen träge aus der Lösung an der Glaswand emporkriechen. Die Glaswand des Reagenzglases wird hierbei geätzt, so dass die Schwefelsäure das Glas nicht mehr benetzt. Beim Schütteln des Reagenzglases (mit der Reagenzglasklammer dazu aus dem Wasserbad nehmen) fließt die heiße konzentrierte Schwefelsäure an diesen Stellen wie Wasser an einer fettigen Fläche ab. Zum Vergleich wiederholt man diesen Vorgang mit $CaSO_4$-haltigen Lösung.
Nach dem **Abkühlen** gießt man diese stark schwefelsauren Lösungen *vorsichtig* in ein zweites Reagenzglas, das ca. das 5fache Volumen Wasser enthält, und entsorgt die verdünnten Lösungen direkt in den weißen Abfallkanister für anorganische Salzlösungen unter dem Abzug. Die Beobachtungen werden protokolliert und die Reagenzgläser gereinigt.

## VERSUCH 1/3

Kapitel 2.2.2 Chlor (4.2.2.2)

***Darstellung von Chlor im Reagenzglas (Gruppenversuch, im* Abzug *arbeiten!)***

➔ Man gibt in ein halbhohes, braunes Reagenzglas Braunstein (ca. ½ Spatelspitze) und versetzt mit konzentrierter Salzsäure (ca. 2 - 3 ml). Das Reagenzglas wird mit einem passenden durchbohrten Stopfen verschlossen, durch den ein abgewinkeltes, ca. 70 - 90° gebogenes Gasableitungsrohr (z.B. gebogene Pasteurpipette) führt. Das Reaktionsgefäß wird in den Wasserbadeinsatz gestellt und im Wasserbad erhitzt, bis eine merkliche Gasentwicklung im Reaktionsgefäß einsetzt. Dann wird ein zu ca. ⅓ mit Wasser gefülltes Reagenzglas so tief über die Öffnung des Gasableitungsrohrs geschoben, dass das Chlorgas leicht durch das Wasser im Reagenzglas „blubbern“ kann. Die Gaseinleitung wird solange fortgesetzt, bis sich die Lösung im Reaktionsgefäß nahezu entfärbt hat. Das Reagenzglas mit dem Chlorwasser wird entfernt und anschließend die Wärmezufuhr eingestellt.

In ein Reagenzglas, das mit einer Mischung aus 2 Tropfen KI-Lösung, 3 Tropfen KBr-Lösung, 3 Tropfen verdünnter Schwefelsäure und ca. 3 ml Wasser gefüllt wurde (Füllhöhe ca. 3 cm), gibt man 2 Tropfpipetten Petrolether und anschließend 2 Tropfen des dargestellten Chlorwassers. Man verschließt das Reagenzglas mit einem passenden Stopfen und schüttelt es mehrmals kräftig, der Stopfen wird entfernt, die violette Farbe der Petroletherschicht zeigt die Bildung von Iod an. Die Zugabe von Chlorwasser (diesmal ca. 1 ml) und das anschließende kräftige Durchschütteln der Mischung werden sooft wiederholt bis sich die (gelbe) Farbe der Petroletherschicht nicht mehr ändert.
Bem.: Falls die maximale Füllhöhe des Reagenzglases erreicht ist, ohne dass die violette Farbe der Petroletherschicht verschwunden ist, überführt man ca. 2 ml der unteren wässrigen Schicht in ein zweites Reagenzglas, überschichtet wiederum mit Petrolether und setzt die Chlorwasserzugabe wie oben beschrieben fort.

Alle Beobachtungen werden notiert, die Lösungen fachgerecht entsorgt und die Reagenzgläser gereinigt.

**Beachte:** Petroletherabfälle (organische Lösungsmittel) werden gesondert in schwarzen Abfallkanistern gesammelt!

Wässrige Lösungen (frei von organischen Lösungsmittel) werden in der Abfallflasche am Arbeitsplatz gesammelt und am Ende des Praktikumstages in die weißen Abfallkanister unter dem Abzug entsorgt! Bitte organische und anorganische Abfälle stets gewissenhaft trennen!

## VERSUCH 1/4

Kapitel 2.2.3 Schwefelwasserstoff und Sulfide (4.2.3.2.-4.)

***Darstellung von Schwefelwasserstoff in einer Mikrogaskammer***

➔ a) Eine Spatelspitze Kupfersulfid wird in einem Mikroskopiernapf mit wenig Zinkpulver (max. ¼ der Menge an CuS) vermischt. Angefeuchtetes Bleiacetatpapier (ca. 1,5 cm) wird auf den Deckel des Mikroskopiernapfs (bzw. Unterseite eines passenden Uhrglases) „geklebt“. Zu der Feststoffmischung gibt man vorsichtig wenige Tropfen einer zuvor in einem Halbmikroreagenzglas hergestellten ca. 6 molaren Salzsäure (konz. und verd. HCl 1:1 mischen). Die Mikrogaskammer wird sofort gasdicht verschlossen, indem das Deckglas (mit dem Bleiacetatpapier nach unten) auf den Mikroskopiernapf gelegt wird.

b) Man wiederhole den Versuch ohne Zugabe von Zink.

## VERSUCH 1/5

Kapitel 2.3.1 Ammoniak (4.3.1.3.5)

***Darstellung von Ammoniak in einer Mikrogaskammer***

➔ a) Eine Spatelspitze Ammoniumchlorid wird in einem Mikroskopiernapf mit einer Spatelspitze Natriumhydroxid und 2 - 3 Tropfen deionisiertem Wasser versetzt. Die Mikrogaskammer wird mit einem Deckglas, an dessen Unterseite ein Streifen feuchtes Universalindikatorpapier haftet, gasdicht verschlossen.

b) Man wiederhole den Versuch unter Verwendung einer NaOH-Lösung (statt festem Natriumhydroxid).

## VERSUCH 1/6

***Nachweis von Ammoniak durch Geruch***

➔ Eine Spatelspitze Ammoniumchlorid wird in einem Mörser mit einer Spatelspitze Natriumhydroxid und 2 Tropfen deionisiertem Wasser mit dem Pistill verrieben. Dabei tritt der typische, stechend-scharfe Ammoniakgeruch auf.

## VERSUCH 1/7

Kapitel 2.2.4 Distickstoffmonoxid (4.2.4.1)

***Spontane Zersetzung von Ammoniumnitrat (Gruppenversuch, im* Abzug *arbeiten!)***

➔ Einige Körnchen Ammoniumnitrat (**Vorsicht!**) werden in ein auf dunkle Rotglut erhitztes Glühröhrchen (=Halbmikroreagenzglas) geworfen. Sie zersetzen sich unter Feuererscheinung in stark exothermer Reaktion!

## VERSUCH 1/8

Kapitel 2.2.4 Salpetersäure und Nitrate (4.2.4.1)

***Darstellung von Stickstoffdioxid im Reagenzglas (Gruppenversuch, im* Abzug *arbeiten!)***

➔ Man gibt in ein halbhohes, braunes Reagenzglas ca. 5 - 7 Zinkspäne, bedeckt diese mit konzentrierter Salpetersäure (max. 2 ml = 1 Tropfpipette). Das Reagenzglas wird mit einem passenden durchbohrten Stopfen verschlossen, durch den ein abgewinkeltes, ca. 70 - 90° gebogenes Gasableitungsrohr (z. B. gebogene Pasteurpipette) führt. Die spitze Öffnung des Rohrs wird in ein zu ⅔ mit Wasser gefülltes Halbmikroreagenzglas geschoben. Das sich entwickelnde braune Gas wird so lange ($NO_2$) eingeleitet, bis die Gasentwicklung merklich nachlässt (eventuell kurz erwärmen). Anschließend wird das Halbmikroreagenzglas entfernt und

a) der pH-Wert der Lösung getestet sowie

b) 2 Tropfen der Lösung werden auf der Tüpfelplatte mit einer Spatelspitze Zinkpulver, einem Tropfen Eisessig und jeweils 2 Tropfen $\alpha$-Naphthylamin und Sulfanilsäure versetzt (Nitrat-Nachweis mit Lunges Reagenz).

c) 2 Tropfen der Lösung werden auf der Tüpfelplatte mit einem Tropfen Eisessig und jeweils 2 Tropfen $\alpha$-Naphthylamin und Sulfanilsäure versetzt.

## VERSUCH 1/9

Kapitel 2.2.5 Kohlensäure und Carbonate (4.2.5.1)

***Darstellung von Kohlendioxid in einer Mikrogaskammer***

➔ Man gibt in den Mikroskopiernapf etwa eine ½ Spatelspitze Kaliumcarbonat. Der Deckel des Mikroskopiernapfs wird beidseitig (aber nicht übereinanderliegend, sondern gekreuzt) mit einem „Streifen“ (=gezogener Tropfen) Bariumhydroxid-Lösung benetzt. Anschließend wird das Kaliumcarbonat mit 2 - 3 Tropfen verd. HCl versetzt und die Mikrogaskammer sofort mit dem Deckel verschlossen.

Alle Beobachtungen werden protokolliert, alle Reagenz- bzw. Zentrifugengläser (Chemikalien dabei fachgerecht entsorgen!) sowie der Arbeitsplatz und die Abzüge gereinigt. Der saubere aufgeräumte Arbeitsplatz wird vor dem Verlassen des Praktikums bei einem Assistenten abgemeldet, der dies durch Unterschrift auf dem Laufschein bestätigt.

## ÜBUNGSAUFGABEN

☞ Aufgabe 1-1
*Was ist Knallgas, wie kann die Knallgasreaktion ausgelöst werden und welche Reaktion läuft dabei ab?*

☞ Aufgabe 1-2
*Ein Zinkspan (VERSUCH 1/1) wiegt durchschnittlich ca. 1 g.*

a) *Wieviel Liter Wasserstoff kann man daraus herstellen und wieviel Halbmikroreagenzgläser könnte man damit befüllen?*

b) *Eine Gasblase Wasserstoff, die bei VERSUCH 1/1 entsteht, hat einen Durchmesser von ca. 2 mm. Wieviel Gasblasen müssen gebildet werden, um etwa die Hälfte der Luft aus einem Halbmikroreagenzglas verdrängen zu können?*

c) *Warum gibt man bei der Darstellung von Wasserstoff im VERSUCH 1/1 „wenige Körnchen $CuSO_4$“ zu?*

☞ Aufgabe 1-3
*Welche chemischen Reaktionen (Reaktionsgleichungen) laufen bei der Kriechprobe ab und welche Beobachtungen sind damit verbunden (VERSUCH 1/2)?*
*Zeigen Sie an selbstgewählten Beispielen, wie die schwereren Halogenide unter diesen Bedingungen reagieren (Reaktionsgleichungen)!*

☞ *Aufgabe 1-4*
*Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen für die Darstellung von Chlor aus Braunstein und für die Reaktionen von Chlorwasser mit einer wässrigen Iodid-Bromid-Mischung, notieren Sie die zu erwartenden Beobachtungen (VERSUCH 1/3)!*

☞ Aufgabe 1-5
*Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen für zwei weitere Methoden zur Darstellung von Chlor aus Salzsäure im Labor!*

☞ *Aufgabe 1-6*
*Als effektives Reinigungsmittel für Laborglas wird zu einer Lösung von Natronlauge Wasserstoffperoxid gegeben. Was wirkt dabei als eigentliches „Reinigungsmittel“ und warum?*

☞ Aufgabe 1-7
*Warum ist für den Sulfidnachweis (VERSUCH 1/4) die Zugabe von Zink empfehlenswert, welche Reaktionen laufen ab?*

☞ Aufgabe 1-8
*Zur Herstellung von Schwefelwasserstoff wird im Labor der Kipp‘sche Apparat genutzt. Skizzieren Sie kurz diesen Apparat und dessen Funktionsprinzip! Welche Edukte werden für die $H_2S$-Herstellung genutzt?*

☞ Aufgabe 1-9
*Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen für:*
*a) Darstellung von Ammoniak im VERSUCH 1/5 und 1/6;*
*b) Zersetzung von Ammoniumnitrat (VERSUCH 1/7);*
*c) Darstellung von Stickstoffdioxid sowie den Nitrat-Nachweis (VERSUCH 1/8);*
*d) Darstellung von Kohlendioxid und den Carbonat-Nachweis (VERSUCH 1/9)!*

☞ Aufgabe 1-10
*Neben Ammoniak sind in der qualitativen Analyse andere gasförmige Wasserstoffverbindungen von Elementen der 5. Hauptgruppe von Bedeutung, welche und wie würden Sie diese darstellen?*

Kapitel 2.1; 2.2 **Nichtmetalle und ihre Verbindungen** (3.2 1; 4.1.1; 4.2)

*Die Nichtmetalle sind Hauptgruppenelemente und bilden neben neutralen i. A. ionische Verbindungen. Die Anionen dieser Nichtmetallverbindungen, die in wässrigen Lösungen dissoziiert vorliegen, sind in der qualitativen Analyse durch typische Reaktionen nachweisbar. Als analytische Nachweisreaktionen dienen dabei, neben der Entwicklung von Gasen, spezifische Fällungs- und Farbreaktionen.*

## VERSUCH 2/1

***Reaktion mit Silberionen***

➔ In jeweils ein Halbmikroreagenzglas (*Empfehlung:* Gläser beschriften) gibt man:

a) 2 Tropfen $(NH_4)_2CO_3$-Lösung und füllt mit deionisiertem Wasser auf ca. 2 ml auf

b) ½ Spatelspitze $Na_2HPO_4$ und löst in ca. 1,5 ml deionisiertem Wasser

c) ½ Spatelspitze Borax und löst in ca. 1,5 ml deionisiertem Wasser

d) 1,5 ml Leitungswasser.

Man bestimmt den pH-Wert der jeweiligen Lösung, indem man einen sauberen Glasstab in die Lösung taucht und danach mit diesem Glasstab ein kleines Stückchen Unitestpapier anfeuchtet.
Zu diesen 4 Lösungen gibt man nun ca. 2 - 3 Tropfen $AgNO_3$, durchmischt diese Lösungen durch leichtes Schütteln der Reagenzgläser und säuert anschließend mit wenigen Tropfen verd. $HNO_3$ an (pH-Wert testen). Durch Zugabe von verd. $NH_3$ wird ein pH-Wert >7 eingestellt (Schütteln bzw. Durchmischen der Lösungen durch Rühren mit dem Glasstab nicht vergessen). Alle Beobachtungen sollten notiert werden bevor die Lösungen entsorgt und die Reagenzgläser gereinigt werden. **(Silberabfälle!)**

➔ In einem Zentrifugenglas gibt man:

e) 3 Tropfen NaCl-Lösung, 3 Tropfen KBr-Lösung und 3 Tropfen KI-Lösung

Das Zentrifugenglas wird mit deionisiertem Wasser auf ca. 4 ml aufgefüllt. Anschließend wird die Lösung mit verd. $HNO_3$ angesäuert und tropfenweise mit $AgNO_3$ bis zur <u>vollständigen Fällung</u> der <u>Silbersalze</u> versetzt. Eine vollständige Fällung ist daran erkennbar, dass nach dem Zentrifugieren durch weitere Zugabe von Silbernitratlösung keine Niederschlagsbildung mehr registrierbar ist. Die ausgefällten Silbersalze werden abzentrifugiert und mit Wasser silberionenfrei gewaschen, d.h., dass keine Fällung bei Zugabe von KI-Lösung zum Waschwasser zu beobachten ist.

Man arbeitet mit den Niederschlägen im Zentrifugenglas wie folgt weiter:

**I.** Die Niederschläge werden mit ca. 3 - 4 ml Ammoniumcarbonatlösung versetzt und kräftig geschüttelt bzw. umgerührt. Nun werden alle nichtgelösten Niederschläge abzentrifugiert. Das Zentrifugat (Lösung)

wird in einem Halbmikroreagenzglas mit wenigen Tropfen einer KBr-Lösung versetzt.

**II.** Die zurückgebliebenen Niederschläge im Zentrifugenglas werden zweimal mit je ca. 3 ml Wasser gewaschen, anschließend mit ca. 4 ml verd. Schwefelsäure (saure Reaktion der Lösung testen) und einer ½ Spatelspitze Zinkpulver versetzt. Man lässt diese Mischung ca. 5 min reagieren, zentrifugiert und gibt die klare Lösung in ein Reagenzglas (Pipette nutzen). Nach Verdünnen mit Wasser auf das Doppelte wird die Lösung mit 2 ml Petrolether und 5 - 6 Tropfen Chlorwasser versetzt und kräftig durchgeschüttelt (Reagenzglas dabei mit passendem Stopfen verschließen). Anschließend wird noch Chlorwasser bis zum Verschwinden der Violettfärbung der Petroletherphase zugegeben.

**III.** Alle Beobachtungen notieren und die Glasgeräte reinigen. Notieren Sie die Reaktionsgleichungen für die ablaufenden Reaktionen.

## VERSUCH 2/2

***Reaktion mit Bariumionen***

➔ In jeweils ein Halbmikroreagenzglas (*Empfehlung:* Gläser beschriften) gibt man:

f) 2 Tropfen $(NH_4)_2CO_3$-Lösung und füllt mit deionisiertem Wasser auf ca. 2 ml auf

g) ½ Spatelspitze $Na_2HPO_4$ und löst in ca. 1,5 ml deionisiertem Wasser

h) ½ Spatelspitze Borax und löst in ca. 1,5 ml deionisiertem Wasser

i) ½ Spatelspitze $Na_2SO_4$ und löst in ca. 1,5 ml deionisiertem Wasser

j) ½ Spatelspitze NaF und löst in ca. 1,5 ml deionisiertem Wasser

k) 0,5 ml konz. HCl

Zu diesen 6 Lösungen gibt man nun je 5 Tropfen $BaCl_2$, durchmischt diese Lösungen durch leichtes Schütteln der Reagenzgläser und säuert die Lösungen f) bis j) anschließend mit verd. Salpetersäure unter Schütteln an (pH-Wert testen), während die Lösung k) vorsichtig auf mindestens das dreifache Volumen mit Wasser verdünnt wird. Alle Beobachtungen notieren und die Glasgeräte reinigen!

## VERSUCH 2/3

***Reaktion mit Molybdatlösung***

➔ In jeweils ein Reagenzglas (*Empfehlung:* Gläser beschriften) gibt man:

l) ¼ Spatelspitze $Na_2HPO_4$ und versetzt mit ca. 2 ml konzentrierter Salpetersäure

m) 1 ml eines Colagetränks (pH-Wert testen) und versetzt mit ca. 2 ml konzentrierter Salpetersäure

Die beiden Lösungen werden über dem Brenner unter Schütteln ca. 2 –3 min vorsichtig erhitzt, bis sich die Farbe der Lösungen nicht mehr ändert (*oder:* erste braune Dämpfe

sich entwickeln). Man lässt etwas abkühlen, gibt je 2 Tropfen konz. $HNO_3$ hinzu (Bem.: bei der Analyse unbekannter Verbindungen eventuell vorhandene unlösliche Bestandteile vor Weiterreaktion durch Zentrifugieren abtrennen) und versetzt die klaren Lösungen mit ca. 1,5 ml einer zuvor hergestellten ammoniakalischen Ammoniummolybdat-lösung. Die Lösungen werden gut durchgeschüttelt und kurz erwärmt, die Beobachtungen notiert und die Reagenzgläser nach dem Abkühlen gereinigt (Lösungen fachgerecht entsorgen!).

**Herstellung der Ammoniumheptamolybdatlösung:**
2 Spatel $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \times 4\ H_2O$ werden in ca. 3 ml verd. Ammoniak gelöst.

## VERSUCH 2/4

### *Nachweis von Essigsäure durch Geruch*

➔ Eine gehäufte Spatelspitze Natriumacetat wird in einem Mörser mit mindestens der doppelten Menge feuchtem Kaliumhydrogensulfat mit dem Pistill verrieben, wobei die aus dem Acetat gebildete Essigsäure deutlich am Geruch erkennbar ist. Dieser Geruch kann durch Zugabe von einem Tropfen verdünnter Schwefelsäure und nochmaligem Verreiben der Mischung intensiviert werden.

## VERSUCH 2/5

### *Nachweis von Borsäuretrimethylester durch Flammenfärbung*

➔ Eine gehäufte Spatelspitze Natriumborat (Borax) wird in einem trockenen Mörser mit ca. 2 ml Methanol und anschließend mit 3 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt (**Beachte:** In einem dunklen **Abzug** arbeiten!). Man wartet ca. 1 min bevor man das Gemisch anzündet (brennendes Streichholz oder Brennerflamme nutzen). Man wiederhole diesen Versuch mit ½ Spatelspitze Kupferchlorid (anstelle des Borats).

Alle Beobachtungen werden protokolliert, alle Geräte (Chemikalien dabei fachgerecht entsorgen!) sowie der Arbeitsplatz und die Abzüge gereinigt. Der saubere aufgeräumte Arbeitsplatz wird vor dem Verlassen des Praktikums bei einem Assistenten abgemeldet, der dies durch Unterschrift auf dem Laufschein bestätigt.

## ÜBUNGSAUFGABEN

☞ Aufgabe 2-1

*Im VERSUCH 2/1- 2. Teil (Versuche I.-II.) werden Reaktionen durchgeführt, die die Unterschiede im Reaktionsverhalten von AgCl, AgBr und AgI aufzeigen.*
*Mittels dieser Reaktionen sind in einem Gemisch dieser Silberhalogenide Chlorid, Bromid und Iodid eindeutig nebeneinander nachweisbar (=Trennungsgang von AgCl, AgBr, AgI).*

*Formulieren Sie alle Reaktionsgleichungen für diese eindeutigen Trenn- und Nachweisreaktionen, d.h. für diesen Trennungsgang. Vermerken Sie daneben kurz die zu erwartenden Beobachtungen, z.B. gelber Niederschlag↓ oder Gasentwicklung↑ oder Niederschlag löst sich auf….!*

☞ *Aufgabe 2-2*

*Was passiert bei der Behandlung des AgCl-Niederschlags mit einer Ammoniumcarbonatlösung und dem Versetzen dieser Lösung mit KBr (Reaktionsgleichungen)? Wie hätte ein AgBr-Niederschlag unter diesen Bedingungen reagiert?*

☞ *Aufgabe 2-3*

*Eine Mischung von AgCl und AgBr wird*

*a) mit verdünntem Ammoniak (2 M) und*
*b) mit einer Ammoniumcarbonatlösung versetzt (0,5 M),*

*Ist die Methode a) oder/und b) zur <u>Trennung</u> der beiden Silberhalogenide geeignet (Reaktionsgleichungen, kurze Begründung)?*

☞ Aufgabe 2-4

*Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen für die Reaktion von Bariumionen mit Ammoniumcarbonat, mit Natriumhydrogenphosphat, mit Natriumsulfat und mit Natriumfluorid in Wasser (VERSUCH 2/2* ***f, g, i, j****)!*
*Vermerken Sie daneben kurz die zu erwartenden Beobachtungen!*

☞ Aufgabe 2-5

*Die Bildung von Niederschlägen ist eine – in der qualitativen Analyse – vielfach genutzte Nachweismöglichkeit. Ein Nachweis kann aber durch einen „Konzentrationsniederschlag“ vorgetäuscht werden, der z.B. bei der Zugabe von* $BaCl_2$ *zu konzentrierter Salzsäure auftreten kann, z.B. VERSUCH 2/2 k).*
*Wann entsteht ein „Konzentrationsniederschlag“, mit welcher Theorie lässt sich das erklären?*

☞ Aufgabe 2-6

*Formulieren Sie die Reaktionsgleichung für den Phosphatnachweis (VERSUCH 2/3), welche Anionen reagieren ähnlich?*

☞ Aufgabe 2-7

*Formulieren sie die Reaktionsgleichung für die Reaktion von festem Natriumacetat mit feuchtem Kaliumhydrogensulfat (=Acetat-Nachweis, VERSUCH 2/4)!*
*Welche allgemeine „Regel“ liegt dieser Reaktion zugrunde?*

☞ Aufgabe 2-8

*Welche Aufgaben hat die Schwefelsäure beim Boratnachweis (VERSUCH 2/5)? Warum muss der Mörser trocken sein?*

Kapitel 1.5.8; 1.5.9, 1.8, 3.2 **Lösen und Aufschließen** (1.5.8; 1.5.9, 1.8, 5.2)

<u>Lösung:</u> *Feste Substanzen werden vor ihrer qualitativen und quantitativen Untersuchung zumeist gelöst. Unter einer Lösung versteht man eine stabile, homogene Verteilung eines Stoffes in einem Lösungsmittel. Nach dem Grad der Verteilung unterscheidet man echte Lösung, kolloide Lösung und Suspension. Für chemische Reaktionen werden größtenteils echte Lösungen (i. A. nur Lösung genannt) verwendet.*

<u>Löslichkeit:</u> *Ein Lösungsmittel kann i. A. nur eine bestimmte Menge eines Stoffes lösen. Ist die Löslichkeitsgrenze erreicht, so nennt man die Lösung gesättigt (Wert des Löslichkeitsprodukts wird erreicht). Wird die Löslichkeitsgrenze überschritten, so bildet sich - bei einer Lösung eines Feststoffes in einem Lösungsmittel - ein Niederschlag, d.h. die Verbindung fällt aus.*

<u>Aufschluss:</u> *Das Überführen wasser- und säureunlöslicher Stoffe in lösliche Verbindungen wird Aufschließen genannt. Zum Aufschließen lässt man die unlösliche Verbindung mit einem Aufschlussmittel reagieren. Ist das Aufschlussmittel ein Feststoff und erfordert der Aufschluss hohe Temperaturen, so führt man diesen in einem Tiegel oder auf der Magnesiarinne durch. Vom unlöslichen Stoff hängt es ab, welches Aufschlussmittel und welcher Tiegel zu verwenden sind. Hinweise auf die Art der unlöslichen Verbindungen geben Vorproben.*

<u>Auszug (Extrakt):</u> *Als Auszug (Extrakt) wird die Lösung bezeichnet, die durch das gezielte Herauslösen (extrahieren) einer oder mehrerer Verbindungen aus einem Stoffgemisch (z.B. Stoffgemisch nach einem Aufschluss) durch ein bestimmtes Lösungsmittel (Extraktionsmittel) erhalten wird.*

## VERSUCH 3/1

Kapitel 3.3 Aufschlussverfahren (5.3)

### *Aufschlüsse von Feststoffen bei hohen Temperaturen*

*Zum Erhitzen, Glühen oder Schmelzen fester Substanzen verwendet man Tiegel. Sie sind in verschiedenen Formen (hoch und breit), Größen, Materialien und mit oder ohne Deckel lieferbar. Die chemischen und physikalischen Eigenschaften und die Menge der Substanzen/Gemische, die erhitzt, geglüht oder geschmolzen werden sollen, bestimmen das Material, die Form und die Größe der Tiegel.*
*Das Erhitzen, Glühen oder Schmelzen kleiner Substanzmengen erfolgt in der qualitativen Analyse auf der Magnesiarinne.*

#### *I. Erhitzen und Schmelzen im Porzellantiegel*

*Porzellantiegel sind i. A. innen und außen glasiert. Die Porzellanglasur (Feldspatglasur) entspricht in ihrer Zusammensetzung dem Glas, schmilzt jedoch erst bei einer Temperatur von 1400 bis 1500 Grad Celsius. Sie ist praktisch nahezu unangreifbar durch Säuren (Ausnahme: Flusssäure) jedoch teilweise durch Alkalien. Die Porzellanglasur ist auch durch ihre Härte schnitt-, ritz- und kratzfest. Sie nimmt*

*kein Wasser auf und lässt kein Wasser durch. In der qualitativen Analyse ist der Porzellantiegel besonders für den Soda-Pottasche-, den Sauren und den Freiberger Aufschluss geeignet. Die Oxidationsschmelze wird auf der Magnesiarinne durchgeführt.*

**Soda-Pottasche-Aufschluss**

➔ Ein halber Spatel Bariumsulfat wird im Porzellantiegel mit der 6fachen Menge eines Gemisches aus Natriumcarbonat (Soda) und Kaliumcarbonat (Pottasche), Mischungsverhältnis 1:1, gut vermengt. Der Porzellantiegel wird in das Tondreieck, das auf dem Dreifuß liegt, eingesetzt (im **Abzug** arbeiten). Um den Tiegelinhalt zum Schmelzen zu bringen, muss die heißeste Stelle der nicht leuchtenden Brennerflamme den Tiegelboden erhitzen - diese Einstellung sollte vor dem Erhitzen vorgenommen werden. Dazu „heißeste“ Brennerflamme einstellen, neben die Apparatur stellen und die richtige Höheneinstellung abschätzen. Der Abstand der Flamme zum Tiegelboden wird über das Verbiegen des Tondreiecks variiert, anschließend den genau eingestellten Brenner unter den Tiegel schieben. Bei richtig eingestellter Temperatur beginnt der Tiegelinhalt nach wenigen Minuten zu schmelzen. Man schmilzt, bis eine homogene Schmelze vorliegt (ca. 5 min). Nach Abschalten der Wärmezufuhr lässt man den Tiegel in der Apparatur abkühlen (ca. 5 min), nimmt ihn anschließend mit der Tiegelzange aus dem Tondreieck und stellt ihn auf den Labortisch. Die erkaltete Schmelze (Hand kurz über den Tiegel halten und Wärmeabgabe testen) wird mit dem Spatel aus dem Tiegel gekratzt und zerkleinert (falls zu fest, etwas Wasser zugeben und versuchen, einen Teil des Feststoffs unter Rühren herauszulösen). Die zerkleinerte Schmelze wird mit Wasser ausgelaugt (d.h. die in der Substanz enthaltenen löslichen Stoffe werden durch ein Lösungsmittel herausgelöst). Dabei lösen sich die Alkalisulfate ($Na_2SO_4$, $K_2SO_4$) vollständig sowie die nicht umgesetzten Alkalicarbonate zum Teil. Zurück bleibt ein Großteil nicht umgesetzter Alkalicarbonate sowie Bariumcarbonat. Feststoff und Lösung werden durch Zentrifugieren getrennt und der Rückstand 1- bis 2-mal mit wenig Wasser nachgewaschen. Die wässrigen Lösungen werden vereinigt (Waschwasser und Zentrifugat) und der gesammelte Feststoffrückstand für einen nachfolgenden Versuch zurückgestellt.
Je 2 ml der wässrigen Lösung werden in 2 Zentrifugengläser gegeben und ca. 2 ml Wasser verdünnt. Man arbeitet wie folgt weiter:

➔ Eines dieser Zentrifugengläser wird im Wasserbad unter gelegentlichem Umrühren mit dem Glasstab ca. 5 min erwärmt, dann vorsichtig mit ca. 2 Tropfen konz. $HNO_3$ versetzt und weiter erwärmt, bis beim Umrühren mit dem Glasstab keine $CO_2$-Entwicklung mehr zu beobachten ist. Nach Zugabe von einem Tropfen konz. $HNO_3$ fällt man mit $BaCl_2$-Lösung die Sulfat-Ionen aus der Aufschlusslösung aus, d.h. der Soda-Pottasche-Aufschluss war erfolgreich. Der Niederschlag wird abzentrifugiert und versucht in Wasser und anschließend in konz. HCl zu lösen.

➔ Die Lösung im zweiten Zentrifugenglas wird, ohne ansäuern, direkt mit ca. 2 - 3 ml Bariumchlorid-Lösung versetzt (auf eine vollständige Ausfällung aller Niederschläge, wird in diesem Versuch aus Zeitgründen verzichtet).

Der abzentrifugierte Niederschlag wird, nach Abtrennung des Zentrifugats und zweimaligem Waschen mit Wasser, unter kräftigem Schütteln mit verd. $HNO_3$ versetzt (ca. 4-5 ml). Man zentrifugiert und gibt das Zentrifugat in die Abfälle.

➔ Die (Bariumcarbonat/Bariumsulfat-) Rückstände im Porzellantiegel werden mit max. einem Milliliter konzentrierter Salpetersäure versetzt. Man lässt ca. 2-3 Minuten reagieren (oder erwärmt den Tiegel kurz im Tondreieck über dem Brenner). Man gibt anschließend diese $HNO_3$-Lösung zu dem im Wasser unlöslichen Rückstand des Aufschlusses im Zentrifugenglas (Pipette nutzen), verdünnt mit Wasser auf das Doppelte und überführt diese Lösung in ein Reagenzglas. Man erhitzt kurz, verdünnt nach dem Abkühlen mit Wasser vorsichtig auf das dreifache Volumen und versetzt anschließend mit verdünnter Schwefelsäure bis zur vollständigen Fällung des weißen $BaSO_4$.

Der Porzellantiegel wird gründlich ausgespült und gereinigt, eventuell Scheuerpulver nutzen (*Hinweis*: farbige Veränderungen in der Glasur beeinträchtigen nicht die Wiederverwendung!).

***Der saure Aufschluss* (Gruppenversuch, 4-5 Studenten)**

Eine Spatelspitze Titandioxid wird mit der 6-fachen Mange Kaliumhydrogensulfat innig vermischt und in einen Porzellantiegel gefüllt und anschließend bei niedriger Temperatur geschmolzen. Nach Beendigung der Reaktion wird auf Rotglut bis zum Erhalt einer klaren Schmelze. erhitzt. Nach dem Abkühlen der Schmelze wird eine Pipette verdünnte Schwefelsäure hinzugefügt und mit einem Glasstab vorsichtig gerührt.

➔ Zum Nachweis von Titan(IV)-Ionen werden 3 - 4 Tropfen 3 %ige $H_2O_2$-Lösung hinzugefügt.

Die Beobachtungen werden notiert, die Lösungen fachgerecht entsorgt (Achtung: Petrolether-Rückstände gesondert in den schwarzen Abfallbehälter - organische Abfälle - entsorgen!), alle Geräte und der Arbeitsplatz gereinigt (Abzüge nicht vergessen!).

***II. Erhitzen und Schmelzen auf der Magnesiarinne***

Kapitel 2.3.3 Mangan; Chrom - ***Oxidationsschmelze*** (4.3.3.3-11.; 4.3.3.8-II.9.)

*Magnesiarinnen (MgO) sind sehr hitzefest, d.h. sie können - ohne zu schmelzen - Temperaturen bis zu 2800°C ausgesetzt werden. Verwendet werden diese Rinnen in der qualitativen Analyse für die Oxidationsschmelze. Mit einer Oxidationsschmelze werden schwerlösliche Verbindungen, die ein oxidierbares Metallion enthalten (z.B. Chrom, Mangan, Eisen), aufgeschlossen. Da die beim Aufschluss stattfindende Redoxreaktion sehr empfindlich ist, werden nur geringe Substanzmengen benötigt.*

➔ In der Reibschale (Mörser) werden wasserfreies Natriumcarbonat (ca. 2 Spatel) und Kaliumnitrat (ca. 2¼ Spatel) mit dem Pistill fein verrieben und dabei gut vermischt. Ein gehäufter Spatel dieser Mischung (den Rest in eine kleine Pulverflasche füllen und

eindeutig etikettieren) wird auf einem Uhrglas mit einigen Milligramm (wenige „Körnchen“) Chromoxid oder/und Manganoxid vermischt und anschließend auf das vordere Drittel der Magnesiarinne verteilt. Mit der Reagenzglasklammer wird diese Mischung im heißesten Teil der Brennerflamme zur Rotglut erhitzt, wobei eine Schmelze entsteht. Man erhitzt weiter bis die Gasentwicklung beendet ist. Bei richtiger Konzentration der Metalloxide und des Aufschlussmittels ist die erkaltete Schmelze farbig (grün bis blaugrüne Schmelze: ***Hinweis*** auf Mangan; signalgelbe Schmelze: ***Hinweis*** auf Chrom). Sie wird auf einem Uhrglas in wenig Wasser gelöst. In dieser Lösung können Chrom (Kapitel 2.3.3 Cr (VI) (4.3.3.8.III.1.)) und/oder Mangan (Kapitel 2.3.3 Mn (4.3.3.3.11)) nachgewiesen werden.

**Hinweis:** Die für Oxidationsschmelze geeignete („richtige“) Konzentration lässt sich jederzeit einstellen. Ist die erkaltete Schmelze zu dunkel, gibt man noch einen Spatel der „reinen“ Schmelzmischung ($Na_2CO_3/KNO_3$) zu und erhitzt erneut zur Rotglut. Bei einer nahezu farblosen erkalteten Schmelze erhöht man nachträglich die Konzentration des Metallsalzes (wenige „Körnchen“ Metallsalz direkt auf die kalte Schmelze geben und anschließend erneut „glühen“).

Der benutzte vordere Teil der Magnesiarinne wird (nach dem Abkühlen!) abgebrochen und direkt in die „Anorganischen Abfälle“ (weiße Abfallbehälter unter den Abzügen, Trichter vorher abnehmen bzw. Abfallbehälter für Feststoffe) entsorgt. Der Rest der Magnesiarinne wird wiederverwendet.

## VERSUCH 3/2

Geben Sie in zwei Zentrifugengläsern jeweils 3 Tropfen KI-Lösung und 3 Tropfen $AgNO_3$-Lösung und zentrifugieren Sie die Niederschläge ab. Anschließend werden die Niederschläge dreimal mit deionisiertem Wasser gewaschen.

### Der Aufschluss von Feststoffen bei „niedrigeren“ Temperaturen (<100°C)

***I.*** Kapitel 3.5.1 (5.5.1) ***Der Sodaauszug***

➔ Geben Sie den Silberiodid-Niederschlag aus einem der Zentrifugengläser in den Erlenmeyerkolben und fügen Sie drei gehäufte Spatelspitzen Soda hinzu sowie ca. 15 ml Wasser. Man erhitzt diese Aufschlämmung ca. 5 min auf dem Drahtnetz über der Bunsenbrennerflamme zum gelinden Sieden (passenden Siedestab nicht vergessen, eventuell verdunstetes Wasser nachfüllen). Nach dem Abkühlen trennt man Rückstand und Lösung (=Auszug) durch Zentrifugieren ab. Das Zentrifugat wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, mit 2ml Petrolether und einigen Tropfen Chlorwasser versetzt.

Der Niederschlag aus dem anderen Zentrifugenglas wird mit einer Spatelspitze Zink und Der Niederschlag aus dem anderen Zentrifugenglas wird mit einer Spatelspitze Zink und 3 ml verdünnter Schwefelsäure behandelt. Nach der Abreaktion des Zink zentrifugiert man und gibt zum Zentrifugat 2 ml Petrolether und einige Tropfen Chlorwasser.

## *II. Erhitzen im Bleitiegel - $SiO_2$ - Aufschluss*

Kapitel 2.2.5 Silicium (4.2.5.2.3; 4.2.5.2.4) ***Wassertropfenprobe (Abzug!)***

*Metalltiegel werden zum Erhitzen, Glühen oder Schmelzen solcher Substanzen benutzt, die Glas, Porzellan oder anderes Material angreifen. Da Blei bei 327°C schmilzt, erfolgen die Aufschlüsse/Reaktionen in einem z.B. im Wasserbad erhitzten Bleitiegel.*

**Merke:** **Bleitiegel niemals über der direkten Brennerflamme erhitzen, oder auf einer heißen Unterlage (z.B. Drahtnetz) abstellen!**

➔ Zwei kleine Spatel Siliciumdioxid (oder 3 Spatel eines in HCl schwerlöslichen Rückstands) werden im Bleitiegel mit einem kleinem Spatel Calciumfluorid vermischt und mit wenig konzentrierter Schwefelsäure knapp bedeckt (ca. ½ - 1 Pipette, bis ein „Brei“ entsteht). Anschließend wird der Bleitiegeldeckel (mit Loch in der Mitte) so fest auf den Bleitiegel gesetzt, dass dieser dicht schließt. Der Bleitiegel wird in den Bleitiegelhalter, der in einem Becherglas mit heißem Wasser hängt, gesetzt. Dabei sollte gut die Hälfte des Bleitiegels im Wasserbad eintauchen. Anschließend wird das Loch des Bleitiegeldeckels mit einem angefeuchteten Stück schwarzen Papier bedeckt. Das Becherglas wird auf dem Drahtnetz stehend mit dem Brenner erhitzt, bis das Wasser siedet. Man kocht ca. 2-3 min weiter und achtet dabei darauf, dass das schwarze Papier feucht bleibt und das Bohrloch im Deckel verschließt. Nach Unterbrechung der Wärmezufuhr lässt man das schwarze Papier zum Trocknen auf dem heißen Deckel und nimmt es dann mit der Tiegelzange ab. Ein weißer Fleck auf der Unterseite des Papiers beweist die Anwesenheit von $SiO_2$. Das Papier kann nach Abkratzen des abgeschiedenen Siliciumdioxids wiederverwendet werden.

➔ Der Bleitiegel wird mit der Tiegelzange aus dem Wasserbad genommen und zum Abkühlen auf den Labortisch gestellt. Anschließend verdünnt man den Rückstand mit Wasser (Vorsicht, konz. $H_2SO_4$) und entsorgt die Abfälle. Der Bleitiegel und der Bleitiegeldeckel werden gründlich gereinigt (eventuell mit Scheuermilch). Anhaftendes $SiO_2$ im Bleitiegelloch wird mit einem Streichholz gründlich entfernt.
Nur saubere Geräte (z. B. Bleitiegel) führen zu eindeutigen Analysenergebnissen!

## ÜBUNGSAUFGABEN

☞ Aufgabe 3-1

*Kann man die Löslichkeit von Feststoffen*

*a) durch Zerkleinern (z.B. Mörsern der Substanzen vor dem Lösen) oder/und*
*b) durch Erwärmen der Lösungen oder/und*
*c) Erhöhen der Lösungsmittelmenge oder/und*
d) *Intensives Rühren/Schütteln der Lösung beeinflussen?*

| | ja | nein | Kurze Begründung |
|---|---|---|---|
| a) | | | |
| b) | | | |
| c) | | | |
| d) | | | |

☞ Aufgabe 3-2

*Welchen Aufschluss bezeichnet man auch als <u>basischen</u> Aufschluss? Der basische Aufschluss wird mit einer <u>Mischung</u> von zwei <u>Alkali</u>carbonaten durchgeführt, warum und in welchem Verhältnis werden diese eingesetzt?*

☞ Aufgabe 3-3

*Welche schwerlöslichen Verbindungen können durch den basischen Aufschluss in wasser- und/oder säurelösliche Verbindungen überführt werden?*
*Zeigen Sie bitte am Beispiel von vier verschiedenen schwerlöslichen Verbindungen welche Reaktionen dabei in der Schmelze stattfinden (Reaktionsgleichungen!)*

☞ Aufgabe 3-4

*In VERSUCH 3/1 I. wird schwerlösliches Bariumsulfat durch basischen Aufschluss in lösliche Verbindungen überführt, wobei Silberhalogenide ebenfalls mit dieser Methode aufgeschlossen werden können. Welche „elegantere“ Methode gibt es, Silberhalogenide, auch Gemische aller Silberhalogenide (AgX), in Lösung zu bringen (Reaktionsgleichungen)?*

☞ Aufgabe 3-5
Nach dem Auslaugen des Soda-Pottasche-Aufschlusses mit Wasser und dem Ansäuern der Lösung werden die Sulfationen mit $BaCl_2$-Lösung nachgewiesen. Der erhaltene Niederschlag wird mit Wasser und anschließend mit konz. HCl behandelt. Geben Sie eine kurze Begründung dafür an!

☞ Aufgabe 3-6
*Welche farbigen Verbindungen des Mangans und/oder des Chroms werden bei der Soda-Salpeter-Schmelze (Oxidationsschmelze - VERSUCH 3/1-II.) gebildet (Reaktionsgleichungen)?*
*Durch welche Reaktionen weisen Sie Mangan in dieser Schmelze eindeutig nach (Reaktionsgleichungen)?*

☞ Aufgabe 3-7
*Bei der Wassertropfenprobe (Erhitzen im Bleitiegel - VERSUCH 3/2-II.) wird Siliciumdioxid aufgeschlossen und nachgewiesen. Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen für diesen Aufschluss und den Nachweis!*

☞ Aufgabe 3-8
*Zeigen Sie anhand der Reaktionsgleichung in welche lösliche Verbindung $TiO_2$ durch den Sauren Aufschluss überführt wird. Bei Verwendung welcher Säure können Fe(III)-Ionen den Nachweis stören?*

☞ Aufgabe 3-9
*Welche schwerlösliche Verbindung wird mit dem Freiberger Aufschluss in Lösung überführt? Formulieren Sie die dazugehörige Reaktionsgleichung!*

☞ Aufgabe 3-10
*Einige Metalle bzw. auch Verbindungen (z.B. Erze, Minerale) werden durch Kochen mit Königswasser aufgeschlossen, d.h. in Lösung gebracht. Was ist Königswasser und wie reagiert es z.B. mit AgI in der Hitze (Reaktionsgleichungen)?*

Kapitel 2.3 (4.3) **Metalle und ihre Verbindungen**

Etwa 80% aller chemischen Elemente sind Metalle. Der metallische Charakter dieser Elemente bewirkt ähnliche chemische Reaktionen. Dennoch gibt es für jedes dieser Kationen nasschemische Identifizierungsreaktionen. Um Störungen bei den typischen analytischen Nachweisreaktionen für die Kationen auszuschließen, werden vor allem die Unterschiede in der Löslichkeit ihrer Verbindungen zur Trennung genutzt. Mit Hilfe von Gruppenreagenzien werden jeweils mehrere Kationen durch chemische Reaktionen in „schwerlösliche“ Verbindungen überführt. In der qualitativen Analyse wird durch systematische Trennungsgänge die (schrittweise) Separation der Kationen erreicht. Die Kenntnis sowohl der für das jeweilige Kation typischen Nachweisreaktion, als auch der Kationen, die bei Anwesenheit eine ähnliche chemische Reaktion zeigen bzw. die Nachweisreaktion verhindern, ist für die erfolgreiche Durchführung von qualitativen Analysen unabdinglich.

**Merke:** *Die spezifischen nasschemischen Reaktionen sind im allgemeinen Säure-Base-, Fällungs-, Komplexbildungs- oder Redoxreaktionen. Nur die sichere Kenntnis der erforderlichen Reaktionsbedingungen für die Nachweisreaktionen, d.h. des pH-Werts der Reaktionslösungen, der Konzentration der Reagenzien, des Redoxzustands des Kations und der benötigten Temperatur, führt zu eindeutigen Ergebnissen.*

## VERSUCH 4/1 – Gruppenversuche (2 Studenten)

Kapitel 2.3.6, 2.3.4 (4.3.6; 4.3.4)

***I. Reaktion mit einer Base***

➔ In 5 Halbmikroreagenzgläser gibt man ca. 1 ml der jeweiligen Metallsalzlösung, bestimmt den pH-Wert der Lösung und versetzt tropfenweise unter Schütteln mit der Basenlösung (evtl. Stopfen nutzen; pH-Wert testen).
Einige Niederschläge lösen sich bei Basenüberschuss wieder auf (Reagenzgläser maximal zu ⅔ füllen).
Nach Umsatz mit Natronlauge wird die Lösung mit Salzsäure auf einen pH-Wert von ca. 5 - 7 gebracht, bevor mit Ammoniak umgesetzt wird (gegebenenfalls in ein größeres Reagenzglas umfüllen). Die ammoniakalischen Lösungen (Reagenzgläser beschriften) werden für die nachfolgenden Versuche genutzt.
Die Beobachtungen können in einer Tabelle zusammengefasst werden.

| | **$Ag^+$** | **$Pb^{2+}$** | **$Bi^{3+}$** | **$Cu^{2+}$** | **$Cd^{2+}$** |
|---|---|---|---|---|---|
| **Formel** des Salzes | | | | | |
| Anfangs-**pH-Wert** | | | | | |
| wenig **NaOH** | | | | | |
| Überschuss **NaOH** | | | | | |

| | $Ag^+$ | $Pb^{2+}$ | $Bi^{3+}$ | $Cu^{2+}$ | $Cd^{2+}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| wenig **$NH_3$** | | | | | |
| Überschuss **$NH_3$** | | | | | |

### *II. Reaktion mit Iodid*

➔ In 5 Halbmikroreagenzgläser gibt man ca. 1 ml der jeweiligen Metallsalzlösung und versetzt tropfenweise unter Schütteln mit einer Kaliumiodid-Lösung. Die Beobachtungen notieren (Tabelle), die $Hg^{2+}$-Salzlösung (Reagenzglas beschriften) anschließend im Reagenzglasgestell für den VERSUCH 4/3 zurückstellen, die übrigen Glasgeräte reinigen.

| | $Hg^{2+}$ | $Pb^{2+}$ | $Bi^{3+}$ | $Cu^{2+}$ | verd. $HNO_3$ |
|---|---|---|---|---|---|
| wenig **KI** | | | | | |
| Überschuss **KI** | | | | | |

### *III. Reaktion mit Sulfid*

➔ In 5 Zentrifugengläser gibt man ca. 1 ml der jeweiligen Metallsalzlösung, versetzt unter Schütteln mit ca. 10 Tropfen konz. HCl. Diese stark salzsaure Lösung wird auf das doppelte Volumen mit Wasser verdünnt und der pH-Wert bestimmt. Anschließend leitet man $H_2S$ in diese Lösungen ein. Nun werden die Lösungen auf das 5-fache Volumen mit Wasser verdünnt und nochmals mit $H_2S$ behandelt.
**Beachte**: Es ist sinnvoll, nach jeder $H_2S$-Einleitung zu zentrifugieren, um die Vollständigkeit der Fällung bei dem jeweiligen pH-Wert erkennen zu können. Eventuell Lösungen teilen!

| | $Hg^{2+}$ | $Pb^{2+}$ | $Bi^{3+}$ | $Cu^{2+}$ | $Cd^{2+}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| + $H_2O$ ca. pH | | | | | |
| **+ $H_2S$ stark sauer** | | | | | |
| **+ $H_2S$** 5-fache Verdünnung | | | | | |

Die Beobachtungen werden protokolliert und die Zentrifugengläser gereinigt. Beim Entsorgen der Abfälle im Abzug arbeiten bzw. direkt in die weißen Abfallkanister entsorgen!

## VERSUCH 4/2

Kapitel 2.3.6 **Silber** (4.6.6.1)

➔ Die ammoniakalische Silbersalzlösung aus VERSUCH 4/1 wird geteilt und zum **Nachweis des Silbers**

a) mit wenigen Tropfen **KI-Lösung** versetzt;
b) vorsichtig mit verd. **$HNO_3$** (Achtung: Die Reaktion einer Base mit einer Säure ist immer exotherm!) unter Schütteln angesäuert.

Die Ag-Niederschläge werden fachgerecht entsorgt (Abfallflasche für Silber), die Glasgeräte gereinigt.

## VERSUCH 4/3

Kapitel 2.3.4 **Quecksilber** (4.3.4.1)

### *Amalgamprobe*

➔ Die Quecksilbersalzlösung aus VERSUCH 4/1-II. wird mit 2 Tropfen konz. HCl und 6 Tropfen konz. $HNO_3$ im **Abzug** vorsichtig über dem Brenner erhitzt, bis sich die Farbe der Lösung nicht mehr ändert. Man lässt abkühlen, versetzt vorsichtig mit ca. 1 - 2 ml Wasser und gibt mit einer Pipette ca. 1 ml dieser klaren Lösung auf ein, auf einem Uhrglas liegendes, zuvor mit $HNO_3$ gereinigtes Kupferblech (das Cu-Blech sollte von der Lösung bedeckt werden). Nach ca. 1 min greift man das Uhrglas zusammen mit dem Cu-Blech mit einer Tiegelzange (dabei Cu-Blech und Uhrglas gleichzeitig fest greifen) und lässt die Lösung direkt in die Abfallflasche abfließen. Man spült auf diese Weise das Cu-Blech zweimal mit Wasser nach und poliert es mit einem weichen Tuch, bis ein silberglänzender Metallspiegel erscheint. Das Kupferblech wird anschließend mit dem Metallspiegel nach oben über der Brennerflamme erhitzt (**Achtung: Abzugsscheibe nach unten ziehen!**). Das Verschwinden des Metallspiegels zeigt Quecksilber an. Diese empfindliche Probe, geeignet als **Vorprobe**, ist ein eindeutiger Hg-Nachweis.

Die Beobachtungen werden protokolliert und die Reagenzgläser gereinigt (Abfälle direkt in die weißen Abfallkanister entsorgen!).

## VERSUCH 4/4

Kapitel 2.3.4 **Blei** (4.3.4.2)

➔ Der sich in VERSUCH 4/1 gebildete Bleihydroxid/Bleichlorid-Niederschlag wird abzentrifugiert (Zentrifugat verwerfen), durch Zugabe einer ammoniakalischen **Tartrat**-Lösung gelöst und die klare Lösung mit wenigen Tropfen **Kaliumchromat**-Lösung versetzt.

## VERSUCH 4/5

Kapitel 2.3.4 **Blei** (4.3.4.2)

➔ In zwei Reagenzgläser gibt man jeweils ca. 1 ml einer Bleisalzlösung und versetzt mit:

a) 1 Tropfen verdünnter **Schwefelsäure**

b) mit verdünnter **Salzsäure**, wobei farbloses Bleichlorid ausfällt, welches durch Zugabe von Wasser in der Wärme (Wasserbad nutzen) gelöst wird. Versetzt man nach dem Abkühlen der Lösung nun mit **Kaliumiodid**-Lösung fällt Bleiiodid aus, welches sich beim Erwärmen im Wasserbad löst und beim Abkühlen die charakteristischen Bleiiodid-Kristalle ergibt.

## VERSUCH 4/6

Kapitel 2.3.4 **Bismut** (4.3.4.3)

➔ Der Hydroxid-Niederschlag des Bismuts aus VERSUCH 4/1 wird abzentrifugiert (Zentrifugat verwerfen).

a) Ein Teil des Niederschlags wird mit dem Spatel entnommen und auf die Tüpfelplatte gegeben. Man gibt eine Spatelspitze **Thioharnstoff** dazu und versetzt mit 3 - 4 Tropfen verdünnter Salpetersäure.
**Beachte:** Nutzt man diese Nachweisreaktion als Vorprobe, ist die Bildung des intensiv gelben Komplexes nur ein Hinweis auf Bismut Ionen.

b) Geben Sie 1ml der Zinn(II)-Salzlösung in ein HM-Reagenzglas und tropfen Sie solange konz. Natronlauge hinzu bis sich der gebildete Niederschlag wieder auflöst. Diese **Hydroxostannat(II)**-Lösung gibt man zum restlichen Teil des Bismuthydroxid-Niederschlages aus VERSUCH 4/1.

## VERSUCH 4/7

Kapitel 2.3.4 **Kupfer** (4.3.4.4)

➔ Die blaue ammoniakalische Kupferlösung (als Vorprobe: Hinweis auf $Cu^{2+}$) aus VERSUCH 4/1 wird auf drei Reagenzgläser verteilt und mit Wasser jeweils auf ca. 4 ml Volumen aufgefüllt. Der pH-Wert der Lösungen wird geprüft, und es wird wie folgt weitergearbeitet:

a) In eine dieser ammoniakalischen Lösungen gibt man tropfenweise bis zur Entfärbung die **KCN**-Lösung (Vorsicht: **stark giftig, Abzug**), nach Zugabe von weiteren 2-3 Tropfen KCN-Lösung leitet man anschließend **$H_2S$** ein.

b) In die blaue Lösung des zweiten Reagenzglases leitet man direkt **$H_2S$** ein.

c) die blaue Lösung des dritten Reagenzglases wird mit der Hälfte der ammoniakalischen Cadmium-Lösung aus VERSUCH 4/1 vermischt und

tropfenweise bis zur Entfärbung mit der **KCN**-Lösung (Vorsicht: **stark giftig, Abzug**) versetzt, nach Zugabe von weiteren 2-3 Tropfen KCN-Lösung leitet man anschließend in dieses Gemisch **$H_2S$** ein.

Beobachtungen notieren und Lösungen fachgerecht entsorgen (KCN-haltige Abfälle in die entsprechend gekennzeichnete Abfallflasche im **Abzug** entsorgen).

## VERSUCH 4/8

Kapitel 2.3.4 **Cadmium** (4.3.4.5)

➔ In die verbliebene Hälfte der ammoniakalischen Cadmium-Lösung aus VERSUCH 4/1 wird **$H_2S$** eingeleitet. Der gelbe Niederschlag wird abzentrifugiert, mit einem Spatel in ein Halbmikroreagenzglas überführt und über der Brennerflamme stark erwärmt.

Die Beobachtungen notieren, alle Lösungen fachgerecht entsorgen, den Arbeitsplatz und die Glasgeräte gründlich reinigen.

## ÜBUNGSAUFGABEN

☞ Aufgabe 4-1

*Tragen Sie in die nachfolgenden Tabellen die Formel des Reaktionsprodukts (falls eine Reaktion stattfindet) sowie dessen Farbe ein (z.B. braune Lösung, gelber Niederschlag).*

VERSUCH 4/1 - I.

| | **$Ag^+$** | **$Pb^{2+}$** | **$Bi^{3+}$** | **$Cu^{2+}$** | **$Cd^{2+}$** |
|---|---|---|---|---|---|
| wenig **NaOH** | | | | | |
| Überschuss **NaOH** | | | | | |
| wenig **$NH_3$** | | | | | |
| Überschuss **$NH_3$** | | | | | |

VERSUCH 4/1 – II.

| | **$Hg^{2+}$** | **$Pb^{2+}$** | **$Bi^{3+}$** | **$Cu^{2+}$** | **verd. $HNO_3$** |
|---|---|---|---|---|---|
| wenig **KI** | | | | | |
| Überschuss **KI** | | | | | |

VERSUCH 4/1 – III.

| | **$Hg^{2+}$** | **$Pb^{2+}$** | **$Bi^{3+}$** | **$Cu^{2+}$** | **$Cd^{2+}$** |
|---|---|---|---|---|---|
| + **$H_2S$** stark sauer pH < 2 | | | | | |
| + **$H_2S$** pH 2-4 | | | | | |

☞ Aufgabe 4-2
*Was ist in der qualitativen Analyse eine „Vorprobe“, geben Sie eine kurze Definition!*

☞ Aufgabe 4-3
*Skizzieren Sie kurz die Trennungs- und Nachweisreaktionen der Kationen der HCl-Gruppe?*

☞ Aufgabe 4-4
*Stellen Sie die Reaktionsgleichungen für die in den VERSUCHEN 4/2 bis 4/5 beschriebenen Nachweisreaktionen für Silber-, Quecksilber- und Blei-Ionen auf!*

☞ Aufgabe 4-5
*Skizzieren Sie kurz den Trennungsgang der „Kupfergruppe“!*

*Geben Sie alle Reaktionsgleichungen und die zu erwartenden Beobachtungen für die Trennung und den Nachweis von $Bi^{3+}$/$Cu^{2+}$/$Cd^{2+}$ im $H_2S$-Trennungsgang an, beziehen Sie dabei die VERSUCHE 4/6 bis 4/8 ein!*

☞ Aufgabe 4-6
*Kaliumcyanidhaltige Abfälle werden im Praktikum in einer gesonderten Abfallflasche, in der sich eine Kaliumpermanganat-Lösung befindet, entsorgt.*
*Formulieren Sie die Reaktionsgleichung für die dabei stattfindende Reaktion und benennen Sie die entstehenden Produkte! Woran ist für Sie erkennbar, dass das Kaliumcyanid vollkommen abreagiert haben muss?*

## VERSUCH 5/1 – Gruppenversuch (4 - 6 Studenten)

Kapitel 2.3.4 **Arsen** (4.3.4.7); **Antimon** (4.3.4.8)

***Marsh'sche Probe***

**Vorsicht:** Arsenwasserstoff ist sehr giftig. Die *Marsh'*sche Probe muss daher unbedingt immer unter dem **Abzug** durchgeführt werden!
Aus Sicherheitsgründen wird in diesem Vorkurs die *Marsh'sche* Probe von einem Assistenten größeren Gruppen vorgeführt oder unter Aufsicht eines Assistenten von einem Studenten durchgeführt.

➔ Man gibt in ein halbhohes Reagenzglas eine gehäufte Spatelspitze einer Arsen- oder/und Antimonverbindung, wenige Körnchen $CuSO_4$ und füllt locker mit Zinkspänen auf eine Höhe von ca. 2 cm auf. Man schüttelt diese Feststoffmischung durch, versetzt mit einem Tropfen konz. $H_2SO_4$ und bedeckt zügig mit verdünnter Schwefelsäure (ca. 2 ml). Das Reagenzglas wird mit einem passenden durchbohrten Stopfen verschlossen, durch den ein abgewinkeltes, ca. 70 – 90° gebogenes Gasableitungsrohr (z.B. gebogene Pasteurpipette) führt. Um eine Knallgasreaktion zu vermeiden, wartet man ca. 5 Sekunden bevor die sich entwickelnden Gase an einer Brennerflamme entzündet werden. Die fahlblaue Flamme, die die Anwesenheit von Arsen oder/und Antimon anzeigt, wird an die Innenseite eines Porzellantiegels (oder Mörser) gehalten, dabei scheidet sich braunschwarzes Arsen und/oder tiefschwarzes Antimon ab. Abgeschiedenes Arsen löst sich, im Gegensatz zu Antimon, in ammoniakalischer $H_2O_2$-Lösung - eine 1:1 Mischung von verd. $NH_3$ und 3%igem $H_2O_2$- schnell auf.
Nach dem Zersetzen des Wasserstoffperoxids durch gelindes Erhitzen dieser Arsenatlösung wird mit HCl angesäuert, bevor mit Schwefelwasserstoff gelbes Arsensulfid ausgefällt wird.

**Merke:** Die *Marsh'sche* Probe ist ein eindeutiger empfindlicher Nachweis für Arsen. Für Antimon ist sie eine Vorprobe, die unter bestimmten Umständen versagen kann.

## VERSUCH 5/2 – Gruppenversuch (2 Studenten)

Kapitel 2.3.4 **Arsen** (4.3.4.7); **Antimon** (4.3.4.8); **Zinn** (4.3.4.9)

***Reaktion mit Sulfid***

➔ In jeweils einem Zentrifugenglas (*Empfehlung:* Gläser beschriften) löst man:

a) eine Spatelspitze Arsenik ($As_2O_3$) in ca. 1 ml konz. HCl, versetzt anschließend mit ca. 1 ml verd. HCl und erwärmt kurz bis eine klare Lösung entsteht

b) eine Spatelspitze Antimonoxid ($Sb_2O_3$) in ca. 1 ml konz. HCl und versetzt mit ca. 1 ml verdünnter Salzsäure

c) eine Spatelspitze Zinnchlorid in ca. 3 ml verdünnter Salzsäure

Mit jeder dieser Lösungen a) bis c) arbeitet man wie folgt weiter:

Etwa die Hälfte der jeweiligen Lösung wird mittels einer Pipette in ein zweites Zentrifugenglas überführt und dort mit Wasser auf das Dreifache verdünnt. In beide der jeweiligen Metallsalzlösungen wird bis zur vollständigen Fällung des jeweiligen Sulfids $H_2S$ eingeleitet. Anschließend verdünnt man die drei stark salzsauren Lösungen auf das Dreifache, zentrifugiert und leitet anschließend wieder Schwefelwasserstoff ein. Die Beobachtungen werden notiert, die Niederschläge vereinigt, abzentrifugiert und ca. 3-mal mit Wasser gewaschen. Das letzte Waschwasser sollte sulfidfrei sein (1 Tropfen Waschwasser auf Bleiacetatpapier geben).

| | **$As^{3+}$** stark HCl-sauer | **$As^{3+}$** “verdünnt” | **$Sb^{3+}$** stark HCl-sauer | **$Sb^{3+}$** “verdünnt” | **$Sn^{2+}$** stark HCl-sauer | **$Sn^{2+}$** “verdünnt” |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **pH**-Wert | | | | | | |
| **+ $H_2S$** | | | | | | |
| **+ $H_2O$** (**pH**-Wert) | | | | | | |
| **+ $H_2S$** | | | | | | |
| **+ $(NH_4)_2S_x$** | | | | | | |
| **+ $HCl_{verd}$** | | | | | | |

Der im Zentrifugenglas zurückbleibende Sulfidniederschlag wird mit einer Lösung von Schwefel in Ammoniumsulfid (=Ammoniumpolysulfid) solange kräftig durchgeschüttelt (Zentrifugenglas dabei mit Stopfen verschließen), bis eine klare Flüssigkeit entsteht. Diese Lösung wird unter Rühren mit verdünnter Salzsäure angesäuert (im **Abzug** arbeiten, pH-Wert testen und eventuell die Lösung auf 2 Zentrifugengläser verteilen), dabei fällt das jeweilige Sulfid wieder aus. Es wird abzentrifugiert und mit Wasser gewaschen.

## VERSUCH 5/3

### Arsen

#### *Reaktion mit Molybdatlösung*

➔ Der Arsensulfidniederschlag aus VERSUCH 5/2 wird mit ca. 2 ml konzentrierter Salpetersäure aufgeschlämmt und in ein Reagenzglas überführt. Anschließend arbeitet man, wie in VERSUCH 2/3 (*Reaktion mit Molybdatlösung*) beschrieben, weiter.

## VERSUCH 5/4

### Antimon

***Reduktion mit Eisen***

➔ Der Antimonsulfidniederschlag aus VERSUCH 5/2 wird mit etwa 2 ml einer selbst hergestellten ca. 7 molaren Salzsäure (Wasser: konz. HCl = 2 : 1) im Zentrifugenglas erwärmt (Wasserbad!), bis sich der orange-farbene Niederschlag gelöst hat. Die klare Lösung wird in ein Reagenzglas überführt und vorsichtig über dem Brenner erhitzt bis der Schwefelwasserstoff vollständig aus der Lösung vertrieben ist (mit angefeuchtetem Bleiacetatpapier testen). Eventuell zurückbleibender Schwefel wird abzentrifugiert, die sulfidfreie salzsaure Lösung wird auf das Dreifache mit Wasser verdünnt und ein Halbmikroreagenzglas zu ¾ mit dieser Lösung gefüllt. Man stellt einen blanken Eisennagel (eventuell vorher Rost mit verd. HCl entfernen und polieren/schleifen) in diese Lösung. Nach 3 - 5 min scheidet sich das schwarze Antimon am Eisennagel ab. Größere Mengen Antimon fallen beim Schütteln des Reagenzglases als schwarze Flocken vom Nagel ab. Hinterlässt das am Nagel abgeschiedene Antimon beim leichten drucklosen Abstreifen an einem Tuch einen schwarzen Streifen ist dies ein weiterer eindeutiger Antimonnachweis.

## VERSUCH 5/5

### Zinn

➔ Der Zinnsulfidniederschlag aus VERSUCH 5/2 wird mit ca. 3 ml 7 molarer Salzsäure im Zentrifugenglas im Wasserbad erwärmt, bis sich der gelbe Niederschlag gelöst hat. Die klare Lösung wird in ein Reagenzglas überführt und über dem Brenner erhitzt bis der Schwefelwasserstoff vollständig aus der Lösung vertrieben ist (mit angefeuchtetem Bleiacetatpapier testen). Eventuell zurückbleibender Schwefel wird abzentrifugiert. Es wird wie folgt weitergearbeitet:

***Leuchtprobe***

Die Hälfte der obigen Lösung wird in einen Kochbecher gegeben und mit 5 ml einer 1:1 Mischung aus Wasser und konz. HCl (**Abzug**) versetzt. In diese Lösung taucht man ein mit Eis gefülltes Reagenzglas und rührt kurz um, sodass das Reagenzglas außen gleichmäßig mit der Zinnsalzlösung benetzt ist. Anschließend hält man dieses Reagenzglas in den heißesten Teil der entleuchteten Brennerflamme. Nach Zugabe von wenig Zinkpulver zu der Lösung wird die Leuchtprobe wiederholt. Jetzt sollte nach wenigen Sekunden aufgrund der Anwesenheit von Zinn(II)-chlorid eine typische blaue Fluoreszenz zu beobachten sein (Licht im Abzug vorher ausschalten!).
Soll die Leuchtprobe mit dem schwerlöslichen Zinnstein durchgeführt werden, werden ca. 1 Spatelspitze $SnO_2$ und 2 Spatelspitzen Zinkpulver in einem Kochbecher mit 2 ml konzentrierter Salzsäure versetzt und ca. 15 min stehengelassen. Nach Ablauf der Zeit sind Spuren von Zinn(II)-chlorid in dieser salzsauren Lösung durch die Leuchtprobe sehr gut nachweisbar.

Alle Beobachtungen werden protokolliert, alle Glasgeräte sowie der Arbeitsplatz und die Abzüge gereinigt und sich beim Assistenten vor Verlassen des Praktikums abgemeldet (Bestätigung auf dem Laufschein).

## ÜBUNGSAUFGABEN

☞ Aufgabe 5-1
*Geben Sie die Reaktionsgleichungen für alle Reaktionen der Marsh'sche Probe (VERSUCH 5/1 – Arsennachweis) an!*

☞ Aufgabe 5-2
*Für die Marsh'sche Probe wird Schwefelsäure als „Protonenlieferant“ genutzt. Warum ist die Verwendung einer anderen Mineralsäure z.B. HCl oder $HNO_3$ für einen eindeutigen Arsen- oder Antimonnachweis weniger geeignet? Zeigen Sie dies an einem Beispiel unter Verwendung von Reaktionsgleichungen!*

☞ Aufgabe 5-3
*Wie wird Ammoniumpolysulfid im Labor hergestellt (Reaktionsgleichung)?*

☞ Aufgabe 5-4
*Die Sulfide der Arsen-Zinn-Gruppe werden im Trennungsgang der $H_2S$-Gruppe von der Kupfer-Gruppe durch Digerieren (=Behandeln) mit Ammonium<u>polysulfid</u> in der Kälte getrennt. Warum gelingt mit Ammonium<u>sulfid</u> die vollständige Trennung beider Gruppen nicht? Begründen Sie dies mittels Reaktionsgleichungen!*

☞ Aufgabe 5-5
*Skizzieren Sie kurz (mit Formeln) den Trennungsgang der Arsen-Zinn-Gruppe!*

☞ Aufgabe 5-6

*Antimon- und Zinnsulfid lösen sich in Salzsäure, geben Sie hierfür die Reaktionsgleichungen an!*
*Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen für einen Antimon- und einen Zinnnachweis Ihrer Wahl!*

☞ Aufgabe 5-7

*Eine empfindliche Vorprobe auf Zinn ist die Leuchtprobe. Wann ist die Verwendung von Zink bei diesem Nachweis angebracht, wann nicht?*

☞ Aufgabe 5-8

*Geben Sie die Formeln, die Farben und die Löslichkeitsprodukte aller Sulfide der $H_2S$-Gruppe an!*

☞ Aufgabe 5-9

*Welche Reaktionen finden beim Einleiten von $H_2S$ in eine Arsenat- bzw. Antimonat-Lösung statt? Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen und geben Sie die zu erwartenden Beobachtungen an!*

## VERSUCH 6/1

Kapitel 2.3.3 **Mangan** (4.3.3.3); **Eisen** (4.3.3.5); **Cobalt** (4.3.3.2); **Nickel** (4.3.3.1);
Kapitel 3.1.3 **Phosphorsalz- und Boraxperle** (5.1.3)

***Vorprobe – Boraxperle***

➔ Zur Durchführung der Perlenreaktion wird ein Magnesiastäbchen zum Glühen erhitzt und noch heiß in Borax (Natriumtetraborat Decahydrat) gedrückt, welches sich auf einem Uhrglas befindet (ca. 2 gehäufte Spatel). Dabei schmilzt ein wenig des Salzes und bleibt am Stäbchen haften. Das Magnesiastäbchen wird nun von oben nach unten schräg in die Schmelzzone der entleuchteten Brennerflamme gehalten, bis sich aus dem Borax eine klare Schmelze gebildet hat. Um genügend Schmelze für die Perlreaktion zu erhalten, wird die heiße Schmelze nochmals in Borax getaucht und der Vorgang wiederholt, bis sich am Stäbchenende eine klare Borax-Perle gebildet hat. Die klare heiße Perle ist in die gut zerkleinerte Untersuchungssubstanz (1 - 2 Körnchen des jeweiligen Salzes oder Lösung auf einer Tüpfelplatte) so einzutauchen, dass nur **sehr wenig** von der Substanz haften bleibt. Danach wird die Probe solange in die untere Oxidationszone der Flamme gehalten, bis die Untersuchungssubstanz restlos gelöst ist. Die Farbe der so gebildeten *„Oxidationsperle“* prüft man im heißen Zustand (in der Flamme) und nach dem Abkühlen. Anschließend wird diese Perle in der oberen sehr heißen Reduktionsflamme wieder geschmolzen, ihre Farbe beobachtet und zum Abkühlen in die untere Reduktionszone oder ein Stück in das Innere des Brennerrohres gehalten (ohne dies zu berühren). Sie ist dann schnell aus der Flamme zu ziehen, und ihre Farbe in kaltem Zustand zu prüfen.
Die kalte gefärbte Perle wird abgebrochen, im weißen Abfallbehälter entsorgt und das Magnesiastäbchen wiederverwendet.

| | | $Mn^{2+}$ | $Fe^{2+}$ | $Fe^{3+}$ | $Co^{2+}$ | $Ni^{2+}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Farbe der Perle in der **Oxidations-flamme:** | heiß | | | | | |
| | kalt | | | | | |
| Farbe der Perle in der **Reduktions-flamme:** | heiß | | | | | |
| | kalt | | | | | |

## VERSUCH 6/2

Kapitel 2.3.3. (4.3.3)

***I. Reaktion mit einer Base***

➔ In 6 Halbmikroreagenzgläser gibt man ca. 1 ml der jeweiligen Metallsalzlösung, bestimmt den pH-Wert der Lösung und versetzt tropfenweise unter Schütteln mit der Basenlösung (evtl. Stopfen nutzen; pH-Wert testen, Reagenzgläser maximal zu ⅔ füllen).

a) Reaktion mit NaOH

| | $Mn^{2+}$ | $MnO_4^-$ | $Fe^{2+}$ | $Fe^{3+}$ | $Co^{2+}$ | $Ni^{2+}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Formel des Salzes | | | | | | |
| Anfangs- pH-Wert | | | | | | |
| wenig **NaOH** | | | | | | |
| Überschuss **NaOH** | | | | | | |

Nach Umsatz mit NaOH werden die beiden manganhaltigen-Reaktionslösungen in je ein Zentrifugenglas überführt, beschriftet und für VERSUCH 6/3 zurückgestellt.
Die restlichen Lösungen werden fachgerecht entsorgt und die Reagenzgläser gereinigt.

b) Reaktion mit $NH_3$

Für die Reaktion mit Ammoniak werden 6 Zentrifugengläser mit je 1 ml der jeweiligen Metallsalzlösung befüllt und schrittweise mit Ammoniak versetzt.
Die Beobachtungen können in einer Tabelle zusammengefasst werden.

| | $Mn^{2+}$ | $MnO_4^-$ | $Fe^{2+}$ | $Fe^{3+}$ | $Co^{2+}$ | $Ni^{2+}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| wenig **$NH_3$** | | | | | | |
| Überschuss **$NH_3$** | | | | | | |

Diese ammoniakalischen Reaktionslösungen (Zentrifugengläser beschriften) werden für die nachfolgenden Versuche genutzt.

***II. Reaktion mit Sulfid***

➔ In die obigen 6 Zentrifugengläser aus VERSUCH 6/2-I.b) mit der jeweiligen ammoniakalischen Metallsalz-Lösung gibt man unter Schütteln tropfenweise eine Ammoniumsulfid-Lösung. Um die Vollständigkeit der Sulfidfällung zu prüfen, wird abzentrifugiert und ein Tropfen der Zentrifugat-Lösung auf Bleiacetatpapier getropft. Die Bildung von Bleisulfid beweist die quantitative Ausfällung.
Die Niederschläge werden abzentrifugiert, mit Wasser gewaschen und die Löslichkeit in verdünnter Salzsäure getestet.
Anschließend werden die Zentrifugengläser gereinigt und die Beobachtungen notiert.

| | $Mn^{2+}$ | $MnO_4^-$ | $Fe^{2+}$ | $Fe^{3+}$ | $Co^{2+}$ | $Ni^{2+}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **+ $(NH_4)_2S$ Farb**änderung | | | | | | |
| **Formel** des Niederschlags | | | | | | |
| **Löslichkeit** des Niederschlags in verd. **HCl** | | | | | | |

***III. Reaktion mit Phosphat***

➔ In 5 Halbmikroreagenzgläser gibt man ca. 1 ml der jeweiligen Metallsalzlösung und versetzt tropfenweise unter Schütteln mit einer Ammoniumhydrogenphosphat-Lösung. Die Löslichkeit des Niederschlags bei Änderung des pH-Werts der Lösung durch Säure-(Salzsäure) und nachfolgender Basen-(Ammoniak)-Zugabe wird untersucht und die Beobachtungen in der Tabelle protokolliert.

| | | $Mn^{2+}$ | $Fe^{2+}$ | $Fe^{3+}$ | $Co^{2+}$ | $Ni^{2+}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **+** $(NH_4)_2H$**$PO_4$** | | | | | | |
| Formel / Farbe des Niederschlags | | | | | | |
| Löslichkeit des Niederschlags bei pH-Wert-Änderung | pH **< 7** | | | | | |
| | pH **> 7** | | | | | |

## VERSUCH 6/3

Kapitel 2.3.3 **Mangan** (4.3.3.3)

**Nachweis durch Oxidation**

***I. Reaktion mit $H_2O_2$***

➔ In das Zentrifugenglas mit der NaOH-haltigen Mangan(II)-Reaktionslösung aus VERSUCH 6/2-I.a) gibt man ca. 1 ml 3 %ige $H_2O_2$-Lösung, schüttelt gut durch und erwärmt diese Lösung ca. 5 min im Wasserbad. Mit einer Spatelspitze des ausgefallenen, abzentrifugierten und gewaschenen Niederschlags wird eine Oxidationsschmelze durchgeführt.

***II. Reaktion mit $PbO_2$ (Im Abzug arbeiten!)***

➔ Der verbliebene Braunstein-Niederschlag aus VERSUCH 6/3-I. (Reaktion: Mn(II) + NaOH + $H_2O_2$) wird neutral gewaschen und in ein Reagenzglas überführt. Man versetzt mit 2 ml konzentrierter Salpetersäure und einem gehäuften Spatel Blei(IV)-oxid und erhitzt diese Reaktionslösung gleichmäßig ca. 3 - 4 min über dem Brenner im

**Abzug**. Nach dem Abkühlen ist die Lösung durch das gebildete Permanganat gefärbt (eventuell nach dem Erkalten vorsichtig mit Wasser verdünnen und zentrifugieren). Man versetzt diese Reaktionsmischung mit 3 ml konz. HCl und erwärmt vorsichtig im Wasserbad.

**Nachweis durch Reduktion**

➔ In das Zentrifugenglas mit der NaOH-haltigen Permanganat-Reaktionslösung aus VERSUCH 6/2-I.a) gibt man ca. 1 ml Mangan(II)-Salzlösung und schüttelt gut durch. Nach ca. 2 min wird der Niederschlag abzentrifugiert, gewaschen und mit ca. 2 ml verd. HCl versetzt, wobei eine Gasentwicklung einsetzt. Zum Nachweis des Chlors wird in das Zentrifugenglas angefeuchtetes Kaliumiodid-Stärkepapier gehalten.

Anschließend werden die Lösungen entsorgt (Vorsicht bei VERSUCH 6/3-II, konzentrierte Säuren!), die Reaktionsgefäße gereinigt und die Beobachtungen protokolliert.

## ➔ VERSUCH 6/4

**Nachweis durch Komplexbildungsreaktionen**

***I. Reaktion mit Thiocyanat***

➔ In einem Halbmikroreagenzglas werden ca. 1 ml der jeweiligen Lösung (s. Tabelle) mit einem Tropfen konzentrierter Salzsäure angesäuert (pH-Wert testen). Zu dieser Lösung gibt man 2 - 3 Tropfen einer selbst hergestellten Kaliumthiocyanat-Lösung und im Fall der Cobaltsalzlösung zusätzlich 1 ml Essigsäure. Man schüttelt kurz durch und versetzt anschließend wird KSCN im Überschuss (ca. 1 - 2 ml) und überschichtet die jeweilige Lösung mit etwa 0,5 - 1 ml Ether (bzw. Ether/Amylalkohol).
Das Halbmikroreagenzglas wird mit einem passenden sauberen Stopfen verschlossen, kräftig durchgeschüttelt, der Stopfen entfernt und die Farbänderung der Etherphase beobachtet.

KSCN-Lösung: 3 gehäufte Spatel KSCN (Kaliumthiocyanat bzw. Kaliumrhodanid) werden in einem Reagenzglas in etwa 8 - 10 ml Wasser gelöst.

| | $Mn^{2+}$ | $Fe^{2+}$ | $Fe^{3+}$ | $Co^{2+}$ | $Ni^{2+}$ | Leitungs-wasser | verd. $HNO_3$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| + KSCN-Lösung | | | | | | | |
| + KSCN-Lösung im Überschuss | | | | | | | |
| Farbe der Etherphase | | | | | | | |

### *II. Reaktion mit Dimethylglyoxim (Diacetyldioxim)*

*a) pH < 7*

➔ In einem Halbmikroreagenzglas werden ca. 1 ml der jeweiligen Lösung (s. Tabelle) mit einem Tropfen Essigsäure angesäuert (pH-Wert testen). Zu dieser Lösung gibt man 4 - 5 Tropfen Dimethylglyoxim und schüttelt kurz durch. Anschließend wird der pH-Wert durch tropfenweise Zugabe von Ammoniak erhöht.

| | | **$Fe^{2+}$** | **$Fe^{3+}$** | **$Co^{2+}$** | **$Ni^{2+}$** | **verd. $HNO_3$** |
|---|---|---|---|---|---|---|
| + Dimetyl-glyoxim | pH < 7 | | | | | |
| | + $NH_3$ | | | | | |

*b) pH > 7*

➔ In je ein Halbmikroreagenzglas werden ca. 1 ml der jeweiligen Lösung (s. Tabelle) gegeben und durch tropfenweise Zugabe von Ammoniak ein pH-Wert von >7 eingestellt (pH-Wert testen). Zu dieser Lösung gibt man 4 - 5 Tropfen Dimethylglyoxim und schüttelt kurz durch.

| | | **$Fe^{2+}$** | **$Fe^{3+}$** | **$Co^{2+}$** | **$Ni^{2+}$** | **verd. $HNO_3$** |
|---|---|---|---|---|---|---|
| + Dimetyl-glyoxim | pH >7 | | | | | |

Alle Beobachtungen werden protokolliert, die Lösungen fachgerecht entsorgt, die Reagenzgläser, der Arbeitsplatz und die Abzüge gründlich gereinigt. Der saubere aufgeräumte Arbeitsplatz wird vor dem Verlassen des Praktikums bei einem Assistenten abgemeldet, der dies durch Unterschrift auf dem Laufschein bestätigt.

## ÜBUNGSAUFGABEN

☞ Aufgabe 6-1

*Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen für die Reaktionen von Mangan-, Eisen-, Cobalt- und Nickel-Ionen mit NaOH-, $NH_3$-, $(NH_4)_2S$- sowie $(NH_4)_2HPO_4$-Lösungen (VERSUCHE 6/2 I.-III.) und charakterisieren Sie kurz die Reaktionsprodukte (z.B. grüne Lösung, brauner Feststoff o.ä.)!*

☞ Aufgabe 6-2

*Die Fällung der Sulfide des $Ni^{2+}$ und des $Co^{2+}$ in VERSUCH 6/2 II. erfolgt im ammoniakalischen Milieu, die ausgefällten Sulfide sind nicht in verd. HCl löslich. Demzufolge sollten diese Sulfide auch im Sauren gefällt werden können, ist diese Schlussfolgerung richtig? Begründen Sie Ihre Antwort kurz!*

*Zeigen Sie am Beispiel einer Reaktionsgleichung, durch welche Reaktion die ausgefällten Nickelsulfide in Lösung gebracht werden können!*

☞ Aufgabe 6-3

*Geben Sie die Redoxgleichungen für die Reaktion von Mangan-Ionen mit $H_2O_2$ in NaOH (VERSUCH 6/3 I.) und die Oxidation von Braunstein mit Bleidioxid in Salpetersäue (VERSUCH 6/3 II.) an!*

*Kennzeichnen Sie die jeweiligen Oxidationsmittel (OM), Reduktionsmittel (RM) und die Oxidationsreaktion bzw. Reduktionsreaktion!*

☞ Aufgabe 6-4

*In VERSUCH 6/4-II.a) wird vor der Umsetzung mit Dimethylglyoxim die Lösung angesäuert und nach der Zugabe des Reagenzes der pH-Wert durch Ammoniak erhöht. Verläuft die Reaktion mit Dimethylglyoxim im ammoniakalischen - VERSUCH 6/4-II.b) - in jedem Fall genauso? Begründen Sie Ihre Antwort kurz!*

☞ Aufgabe 6-5

*Geben Sie die chemischen Formeln und Farben aller Chloride des Mn, Fe, Co und Ni an!*

☞ Aufgabe 6-6

*In welchen Oxidationsstufen kommt Mangan vor, geben Sie jeweils ein Beispiel (Formel und Farbe der Verbindung)!*
*Welche Oxidationsstufe des Mangans ist für den „$(NH_4)_2S$-Trennungsgang“ Voraussetzung?*

☞ Aufgabe 6-7

*Permanganat ist ein starkes Oxidationsmittel, zeigen Sie das an einer Redoxgleichung! Aufgrund dieser stark oxidierenden Wirkung wird es vielfach verwendet, wo zum Beispiel?*

☞ Aufgabe 6-8

*Mangan-, Eisen-, Cobalt- und Nickel-Ionen zählen zu den Kationen der Ammoniumsulfidgruppe. Skizzieren Sie kurz, anhand von chemischen Formeln, die Trennung dieser Kationen („$(NH_4)_2S$-Trennungsgang“ - gemeinsame Fällung mit Ammoniumsulfid und Ammoniak)!*

☞ Aufgabe 6-9

*Welche Reaktion würden Sie für den Nachweis von Mn-, Fe-, Co- bzw. Ni-Verbindungen bevorzugen? Geben Sie für jedes Kation (mindestens) ein Beispiel (Reaktionsgleichung)!*

## VERSUCH 7/1 (Gruppenversuch)

Kapitel 2.3.3 **Aluminium** (4.3.3.6); **Titan** (4.3.3.12); **Chrom** (4.3.3.8); **Zink** (4.3.3.4)

**Reaktion mit Basen**

***I. NaOH***

➔ In 5 Reagenzgläser gibt man ca. 2 ml der jeweiligen Metallsalzlösung, bestimmt den pH-Wert der Lösung und versetzt tropfenweise unter Schütteln mit der Basenlösung (evtl. Stopfen nutzen; pH-Wert testen, Reagenzgläser maximal zu ⅔ füllen).
Nach Umsatz mit NaOH im Überschuss werden, im Fall von

a) Niederschlägen, diese abzentrifugiert, die Zentrifugengläser beschriftet und für spätere Versuche zurückgestellt.
b) Lösungen, diese mit HCl schwach angesäuert (schütteln und pH-Wert testen) und anschließend mit Ammoniak auf einen pH-Wert > 7 gebracht. Diese Reagenzgläser werden zum Vergleich mit nachfolgender direkten Umsetzung mit Ammoniak (und Ammoniumsulfid) im Reagenzglasständer stehengelassen.

Die Beobachtungen werden in der Tabelle notiert (z.B. grüner Niederschlag; gelbe Lösung…)

| | $Al^{3+}$ | $TiO^{2+}$ | $Cr^{3+}$ | $CrO_4^{2-}$ | $Zn^{2+}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Formel des Salzes | | | | | |
| **Farbe** der Lösung und Lösungsmittel | | | | | |
| Anfangs-**pH**-Wert | | | | | |
| wenig **NaOH** | | | | | |
| Überschuss **NaOH** | | | | | |
| **+ HCl**; pH < 7 | | | | | |
| **+ $NH_3$**; pH > 7 | | | | | |

***II. $NH_3$ und $(NH_4)_2S$***

➔ Für die Reaktion mit Ammoniak werden 5 Zentrifugengläser mit 2 ml der jeweiligen Metallsalzlösung befüllt. Nach Zugabe von Ammoniak im Überschuss wird mit den Lösungen von I. verglichen und die ammoniakalischen Lösungen werden anschließend mit Ammoniumsulfid im Überschuss versetzt (ca. 2 ml; Überschuss, d.h. positiver Sulfidnachweis mit einem Tropfen Reaktionslösung).
Alle Niederschläge werden gesammelt, d.h. bei mit I. identischen Niederschlägen diese vereinigen, abzentrifugieren, mit Wasser waschen und die Zentrifugengläser beschriften.

Die Beobachtungen werden in der Tabelle zusammengefasst.

| | $Al^{3+}$ | $TiO^{2+}$ | $Cr^{3+}$ | $CrO_4^{2-}$ | $Zn^{2+}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| wenig verd. $NH_3$ | | | | | |
| Überschuss $NH_3$ | | | | | |
| Vergleich mit I. | | | | | |
| + $(NH_4)_2S$ | | | | | |

## VERSUCH 7/2

Kapitel 2.3.3 **Aluminium** (4.3.3.6)

**Nachweis durch Komplexbildungsreaktionen**

***Alizarin S-Farblack*** (4.3.3.6.11)

➔ Die abzentrifugierten und gewaschenen Aluminiumhydroxid-Niederschläge aus VERSUCH 7/1 werden in wenig (max. je ½ ml) verdünnter Salzsäure gelöst und vereinigt. Man fällt das Aluminiumhydroxid durch Zugabe von Ammoniak aus dieser Lösung wieder aus. Es wird abzentrifugiert, gründlich mit ca. 2 ml Wasser gewaschen und anschließend in maximal 1 - 2 ml verd. NaOH gelöst. **Ein** bis **zwei** Tropfen dieser klaren Aluminat-Lösung (eventuell vorher zentrifugieren) werden auf die Tüpfelplatte gegeben und mit 2 Tropfen Alizarin-S versetzt. Zu dieser rotvioletten Lösung wird langsam Essigsäure bis zum Farbumschlag nach gelborange getropft (ca. 3 - 5 Tropfen). Man rührt (schwenkt) kurz um. Nach ca. 1 - 3 min ist in dieser Lösung die Bildung eines feinen roten Niederschlags zu beobachten (Form und Konsistenz des Niederschlags ähnlich dem des Aluminiumhydroxids).

## VERSUCH 7/3

Kapitel 2.3.3 **Chrom** (4.3.3.8)**; Mangan** (4.3.3.3)

**Nachweis durch Oxidation**

**I. Oxidation in alkalischer Lösung - „Alkalischer Sturz“**

Kapitel 3.4.4 (5.4.5.1)

➔ In einem Kochbecher werden 2 - 3 Spatel festes NaOH in ca. 3 - 4 ml Wasser durch leichtes Erwärmen im warmen Wasserbad (Wasserbadeinsatz für Kochbecher nutzen) gelöst.
In der Zwischenzeit werden ca. 1 ml einer Chrom(III)- und 1 ml einer Mangan(II)-Salzlösung in einem Reagenzglas gemischt, mit 2 Tropfen verdünnter Salzsäure angesäuert und die Lösung mit $Na_2CO_3$ (fest, ca. 2 Spatelspitzen) nahezu neutralisiert.

Zu der klaren, abgekühlten NaOH-Lösung werden 2 - 3 ml 3 %iges $H_2O_2$ unter kurzem Rühren gegeben. In dieses Gemisch gießt man anschließend die neutralisierte Chrom(III)-/Mangan(II)-Lösung. Man erhitzt diese Lösung mehrere Minuten im Wasserbad (Umrühren bzw. Siedestab nicht vergessen), bis sich überschüssiges Wasserstoffperoxid vollständig zersetzt hat (keine Bildung von kleinen Bläschen beim Umrühren bzw. am Siedestab mehr erkennbar). Der braunschwarze Niederschlag zeigt die Bildung von Mangan(IV), die Gelbfärbung der Lösung zeigt die Bildung von Chrom(VI) an, welches durch die folgenden Versuche nachgewiesen wird.

***II. Oxidation im festen Zustand – „Oxidationsschmelze“***

Kapitel 2.3.3 (4.3.3.8.II.9; 4.3.3.3.11)

➔ Mit einer Spatelspitze Chrom(III)-hydroxid aus VERSUCH 7/1 und wenigen Milligramm des beim „Alkalischen Sturz“ gebildeten Braunsteins VERSUCH 7/3 I. wird auf der Magnesiarinne eine Oxidationsschmelze (VERSUCH 3/1 II.) durchgeführt.

## VERSUCH 7/4

### Chrom

#### Nachweis von Chrom(VI)

***I. Fällung mit Barium - Bariumchromat*** (4.3.3.8.III.4)

➔ In ein Zentrifugenglas wird ein Teil (ca. 3 - 4 ml) der nach dem Zentrifugieren erhaltenen klaren gelben Chromatlösung aus VERSUCH 7/3 I. gegeben, mit Essigsäure angesäuert (umschütteln und pH-Wert testen) und mit $BaCl_2$ bis zur vollständigen Entfärbung der Lösung versetzt. Der Niederschlag wird abzentrifugiert, gewaschen und in verdünnter Schwefelsäure gelöst. Das ausgefallene Bariumsulfat wird abzentrifugiert, die gelbe Chromatlösung in ein Reagenzglas überführt, der weiße Niederschlag fachgerecht entsorgt und das Zentrifugenglas gereinigt.

***II. Nachweis als Chromperoxid*** (4.3.3.8.III.4)

➔ Die obige schwefelsaure Chromat-Lösung wird mit 1 ml Ether überschichtet. Dazu gibt man 4 - 5 Tropfen 3 %iges $H_2O_2$ und schüttelt kurz durch. Dabei geht das blaue, instabile Chrom(VI)-peroxid ($CrO(O_2)_2$) in die Etherphase über, die nach wenigen Minuten wieder verblasst. Diese wässrig-etherische Lösung wird direkt in die weißen Abfallkanister entsorgt und das Reagenzglas gereinigt.

***III. Reduktion zu Chrom(III)*** (4.3.3.8.III.2)

➔ In ein Reagenzglas werden 2 - 3 ml der alkalischen Chromat-Lösung (VERSUCH 7/4 I.) gegeben und *vorsichtig* mit 3 - 4 ml konzentrierter Salzsäure versetzt. Das Volumen dieser stark sauren Lösung wird im **Abzug** über dem Brenner durch Erwärmen auf ca. 2 - 3 ml reduziert, wobei die für $Cr^{3+}$ typische grüne Farbe erkennbar wird. Nach dem Erkalten wird die Lösung entsorgt und das Reagenzglas gereinigt.

## VERSUCH 7/5

Kapitel 2.3.3 **Zink** (4.3.3.4)

***Nachweis als Zinksulfid***

➔ Der Zinksulfidniederschlag aus VERSUCH 7/1 II. wird mit ca. 2 ml Wasser gewaschen und anschließend in dem Zentrifugenglas in ca. 1 - 2 ml Essigsäure gelöst und zentrifugiert. Eventuell vorhandener Niederschlag (i. A. Schwefel bei Verwendung einer „älteren“ Ammoniumsulfid-Lösung) wird abgetrennt. Man versetzt mit einem Spatel Natriumacetat (fest) und leitet in diese klare Lösung (eventuell vorher zentrifugieren) $H_2S$ ein, wobei das weiße Zinksulfid wieder ausfällt. Durch Zugabe von Ammoniak kann die Fällung vervollständigt werden. Der ausgefallene Niederschlag wird abzentrifugiert, gewaschen, in verdünnter Salzsäure gelöst und zum vollständigen Entfernen des $H_2S$ in ein Reagenzglas überführt und über dem Brenner erhitzt. Die klare Lösung (evtl. Unlösliches durch Zentrifugieren abtrennen) wird mit Ammoniak bis zur basischen Reaktion versetzt. Durch Zugabe von Ammoniumsulfid lässt sich Zinksulfid wieder ausfällen, ein sicherer Zinknachweis.

Niederschlag und Lösung werden entsorgt, alle Reagenz- und Zentrifugengläser sowie der Arbeitsplatz gereinigt.

## ÜBUNGSAUFGABEN

☞ Aufgabe 7-1

*Welche Reaktionsprodukte erwarten Sie bei den **VERSUCHEN 7/1 I.** und **II**.? Tragen Sie die entsprechenden Formeln in die Tabellen ein, bemerken Sie daneben die Farben der Lösungen bzw. Niederschläge!*

| | $Al^{3+}$ | $TiO^{2+}$ | $Cr^{3+}$ | $CrO_4^{2-}$ | $Zn^{2+}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 1. **NaOH** (Überschuss) | | | | | |
| 2. + **HCl**; pH < 7 | | | | | |

| | $Al^{3+}$ | $TiO^{2+}$ | $Cr^{3+}$ | $CrO_4^{2-}$ | $Zn^{2+}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 1. verd. **$NH_3$** (wenig) | | | | | |
| 2. + **$NH_3$** (Überschuss) | | | | | |
| 3. + **$(NH_4)_2S$** | | | | | |

☞ Aufgabe 7-2

*Die Farbe von Chrom-Verbindungen ist abhängig von der Oxidationsstufe des Chroms in diesen Verbindungen, nennen Sie Beispiele!*
*Welche Oxidationsstufe des Chroms ist für den „$(NH_4)_2S$-Trennungsgang“ Voraussetzung?*

☞ Aufgabe 7-3

*Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen für den Titan(IV)-Nachweis im VERSUCH 3/1-I.!*

☞ Aufgabe 7-4

*Formulieren Sie eine Redoxgleichung für die Oxidation von Chrom(III) (VERSUCH 7/3-I.) und eine für die Reduktion von Chrom(VI) (VERSUCH 7/4-III.), geben Sie die Oxidationsstufen aller Redoxpartner an!*

☞ Aufgabe 7-5

*Weshalb bildet sich weder beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Aluminiumsalzlösung noch bei der Zugabe von Ammoniumsulfid kein Aluminiumsulfid?*

☞ Aufgabe 7-6

*Wie nennt man Hydroxide, die sich sowohl in Säuren als auch in Laugen lösen? Geben Sie hierfür ein konkretes Beispiel an (mit Reaktionsgleichung)!*

☞ Aufgabe 7-7

*Skizzieren Sie kurz, anhand von chemischen Formeln, die Trennung von Chrom-, Zink-, Aluminium- und Titanyl-Ionen durch gemeinsame Fällung mit Ammoniumsulfid und Ammoniak, d.h. den „$(NH_4)_2S$-Trennungsgang“!*

## VERSUCH 8/1

Kapitel 2.3.1 **Magnesium** (4.3.1.6);
Kapitel 2.3.2 **Calcium** (4.3.2.1), **Strontium** (4.3.2.2), **Barium** (4.3.2.3)

**Reaktion mit Basen**

***I. NaOH***

➔ In 4 Zentrifugengläser gibt man ca. 2 ml der jeweiligen Metallsalzlösung, bestimmt den pH-Wert der Lösung und versetzt unter Schütteln mit Natriumhydroxid-Lösung. Nach Umsatz mit NaOH im Überschuss werden die Beobachtungen in der Tabelle zusammengefasst, die Reagenzgläser beschriftet und im Reagenzglasständer für die Reaktion mit $(NH_4)_2CO_3$ (III.) abgestellt.

| | **$Mg^{2+}$** | **$Ca^{2+}$** | **$Sr^{2+}$** | **$Ba^{2+}$** |
|---|---|---|---|---|
| Formel des Salzes | | | | |
| Farbe der Lösung | | | | |
| Anfangs- pH-Wert | | | | |
| wenig verd. **NaOH** (ca. 2 Tropfen) | | | | |
| Überschuss verd. **NaOH** (ca. 4 Tropfen) | | | | |

***II. $NH_3$***

➔ Für die Reaktion mit Ammoniak werden 4 Zentrifugengläser mit 1 ml der jeweiligen Metallsalzlösung befüllt. Nach Zugabe von Ammoniak im Überschuss wird mit den Lösungen von I. verglichen. Anschließend versetzt man mit ca. 3 ml einer zuvor hergestellten konzentrierten Lösung von Ammoniumchlorid (ca. 1 Spatel $NH_4Cl$ in 3 ml Wasser). Die ammoniakalischen Lösungen (Zentrifugengläser beschriften) werden für die nachfolgende Umsetzung mit $PO_4^{3-}$ (VERSUCH 8/2) genutzt.

| | **$Mg^{2+}$** | **$Ca^{2+}$** | **$Sr^{2+}$** | **$Ba^{2+}$** |
|---|---|---|---|---|
| wenig verd. **$NH_3$** (ca. 2 Tropfen) | | | | |
| Überschuss verd. **$NH_3$** (ca. 4 Tropfen) | | | | |
| Vergleich mit I. | | | | |
| + **$NH_4Cl$-Lösung** | | | | |

***III. $(NH_4)_2CO_3$***

➔ In die Reaktionslösungen aus VERSUCH 8/1 I. (Umsatz mit NaOH) gibt man nochmals ca. 1 ml der jeweiligen Metallsalzlösung und säuert diese Mischung mit verd. HCl leicht an (pH-Wert von 5 - 6). Diese Lösung wird mit <u>einem</u> Tropfen (max. 2 Tropfen) konz. $NH_3$ auf einen pH-Wert >7 gebracht. Nach Zugabe von je einer Spatelspitze Ammoniumchlorid (fest) gibt man in diese Lösung 2 ml einer 10 %igen Ammoniumcarbonat-Lösung, rührt um und erwärmt diese Lösung für 3 - 5 min im Wasserbad. Man zentrifugiert und testet die Vollständigkeit der Carbonat-Fällung durch Zugabe weniger Tropfen einer 10 %igen Ammoniumcarbonat-Lösung (eventuell nochmals Erwärmen). Die Beobachtungen vor und nach dem Erwärmen der Lösung werden in der Tabelle protokolliert.

| | | **$Mg^{2+}$** | **$Ca^{2+}$** | **$Sr^{2+}$** | **$Ba^{2+}$** |
|---|---|---|---|---|---|
| + **$(NH_4)_2CO_3$**-Lösung | **Kälte** | | | | |
| | 3 - 5 min **Wärme** | | | | |

## VERSUCH 8/2

Kapitel 2.3.1 **Lithium** (4.3.1.5), **Magnesium** (4.3.1.6);
Kapitel 2.3.2 **Calcium** (4.3.2.1), **Strontium** (4.3.2.2), **Barium** (4.3.2.3)

***Reaktion mit $PO_4^{3-}$***

➔ Zu den klaren ammoniakalischen Lösungen aus VERSUCH 8/1 II. (pH-Wert vorher testen) und zu 2 ml einer Lithiumsalzlösung in einem weiteren Zentrifugenglas gibt man ca. 1 - 2 ml einer $(NH_4)_2HPO_4$-Lösung, schüttelt gut durch und erwärmt im Wasserbad (mind. 1 - 2 min; *Hinweis:* Lithiumphosphat fällt sehr langsam, die $Li_3PO_4$ Fällung kann durch Zugabe von wenigen Tropfen NaOH vervollständigt werden). Die Beobachtungen werden protokolliert, die Phosphate abzentrifugiert, mit Wasser gewaschen und die Löslichkeit in verd. HCl getestet, wobei im Wasserbad erwärmt werden kann. Die $Mg^{2+}$-Lösung wird für VERSUCH 8/5 zurückgestellt. Die anderen Lösungen werden entsorgt und die Zentrifugengläser gereinigt.
**<u>Hinweis:</u>** *Die HCl-Lösungen können auch für VERSUCH 8/6 (Flammenfärbung) als Vergleich genutzt werden!*

| | **$Li^{+}$** | **$Mg^{2+}$** | **$Ca^{2+}$** | **$Sr^{2+}$** | **$Ba^{2+}$** |
|---|---|---|---|---|---|
| Anfangs-**pH-Wert** | | | | | |
| + **$(NH_4)_2HPO_4$** (Formel / Farbe) | | | | | |
| + verd. **HCl** | | | | | |

## VERSUCH 8/3

Kapitel 2.3.2 **Calcium** (4.3.2.1), **Strontium** (4.3.2.2), **Barium** (4.3.2.3)

***Reaktion mit $Cr_2O_7^{2-}$***

➔ In 3 Halbmikroreagenzgläser gibt man ca. 2 ml der jeweiligen Erdalkalimetallsalzlösung und säuert diese Lösungen mit 1 - 2 Tropfen Essigsäure an. Anschließend wird eine wässrige Kaliumdichromat-Lösung zugetropft (5 - 6 Tropfen), mit einer Spatelspitze Natriumacetat versetzt und die Lösung kurz umgeschüttelt. Man erhöht den pH-Wert dieser Lösung durch Zugabe von konz. $NH_3$ (ca. 4 Tropfen) und erwärmt kurz im Wasserbad (ca. 2 - 3 min; Hinweis: Niederschläge bilden sich zum Teil sehr langsam) und kühlt anschließend im Eisbad ab. Die Beobachtungen werden protokolliert bevor und nachdem mit Salzsäure bis zur sauren Reaktion versetzt wird. Die Reagenzgläser werden anschließend gereinigt.

| | **$Ca^{2+}$** | **$Sr^{2+}$** | **$Ba^{2+}$** |
|---|---|---|---|
| + **$K_2Cr_2O_7$** | | | |
| + **Naac** | | | |
| + konz. **$NH_3$** | | | |
| + **HCl** pH < 7 | | | |

## VERSUCH 8/4

Kapitel 2.3.2 **Calcium** (4.3.2.1), **Strontium** (4.3.2.2), **Barium** (4.3.2.3)

***Reaktion mit $SO_4^{2-}$***

➔ Für die Reaktion mit $SO_4^{2-}$ werden ca. 2 ml der jeweiligen Metallsalzlösungen in einem Zentrifugenglas mit ca. 2 ml Ammoniumsulfat-Lösung versetzt. Nach Zugabe von ca. 1 ml konz. $NH_3$ fallen die Sulfate zum Teil sehr langsam aus (*Hinweis:* gegebenenfalls im Wasserbad kurz erwärmen, 2 - 3 min warten und anschließend eventuell ins Eisbad stellen). Die Beobachtungen werden sorgfältig protokolliert (Unterschiede bei der Ausfällungsgeschwindigkeit, Farbe, Konsistenz und Menge der Sulfate). Anschließend werden die Lösungen fachgerecht entsorgt und die Zentrifugengläser gereinigt.

| | **$Ca^{2+}$** | **$Sr^{2+}$** | **$Ba^{2+}$** |
|---|---|---|---|
| + **$(NH_4)_2SO_4$** | | | |
| + konz. **$NH_3$** | | | |
| Beobachtungen | | | |

## VERSUCH 8/5

Kapitel 2.3.1 **Magnesium**

***I. Nachweis als Chinalizarin-Farblack*** *(4.3.1.6.9)*

➔ Die Magnesium-Lösung aus VERSUCH 8/2 (Reaktion mit Phosphat) wird mit 1 ml Wasser verdünnt. 1 - 2 Tropfen dieser klaren HCl-sauren Lösung werden auf eine Tüpfelplatte gegeben und mit 4 Tropfen Chinalizarin-Lösung versetzt. Zu dieser Mischung gibt man verdünnte (carbonatfreie) NaOH bis zur stark alkalischen Reaktion. Die Bildung eines kornblumenblauen Niederschlags zeigt die Anwesenheit von $Mg^{2+}$ an.
Zum Vergleich sollte auf der Tüpfelplatte parallel die Umsetzung aller in diesem Versuch eingesetzten Chemikalien einmal ohne obige $Mg^{2+}$-Lösung durchgeführt werden und einmal mit 1 - 2 Tropfen der bereitstehenden Magnesium(II)-Salzlösung. Anschließend werden die Reaktionsmischungen fachgerecht entsorgt und das Zentrifugenglas und die Tüpfelplatte gereinigt.

***II. Nachweis als Oxinat*** *(4.3.1.7)*

➔ 2 ml einer Magnesiumsalzlösung werden in einem Reagenzglas mit ½ Spatel Ammoniumchlorid (fest) und 2 ml verd. $NH_3$ versetzt. In diese basische Lösung tropft man die essigsaure Oxinat-Lösung bis zur Gelborangefärbung. Der sich im Basischen bildende Magnesium-Oxinat-Niederschlag ballt sich beim Erwärmen im Wasserbad zusammen.

## VERSUCH 8/6 **(Gruppenversuch 4-6 Studenten)**

Kapitel 2.3.1; Kapitel 2.3.2; Kapitel 3.1.1 ***Flammenfärbung*** *(4.3.1; 4.3.2; 5.1.1)*

*Die Temperatur der Brennerflamme im Labor genügt, um flüchtige Alkali- und Erdalkalimetallverbindungen zu „atomisieren“ und Elektronenübergänge im Atom anzuregen. So kann die dadurch bewirkte typische Änderung der Farbe der Brennerflamme Hinweise auf die An- bzw. Abwesenheit eines bestimmten Alkali- bzw. Erdalkalimetalls geben. Eindeutige Aussagen sind jedoch nur bei Untersuchung der Flamme mittels Handspektroskop, welches die für das jeweilige Element charakteristischen Spektrallinien sichtbar macht, möglich bzw. beim Vorliegen von reinen Verbindungen. Bei Substanzmischungen können lediglich Hinweise erhalten werden.*

In einem abgedunkelten **Abzug** (wenn möglich mit einem schwarzen Hintergrund) wird das Handspektroskop an einem Stativ befestigt. Die Einspannhöhe ist dabei so einzustellen, dass das Schutzfenster des Spektroskops in Höhe des oberen Drittels der entleuchteten Brennerflamme liegt. Die Flamme des Brenners sollte dabei einen Abstand von etwa 5 - 8 cm haben.
Für die Untersuchung mit dem Spektroskop wird die zu untersuchende Substanz auf ein Uhrglas gegeben und mit verd. HCl gut bedeckt. Das Uhrglas wird neben dem

Brenner abgestellt. Anschließend gibt man ¼ - ½ Spatelspitze Zinkpulver in diese Mischung.
Das Ende eines Magnesiastäbchens wird in der heißesten Brennerflamme zur Rotglut erhitzt und glühend in die Salzsäure des Uhrglases, das dabei in Höhe der Stellschraube für die Luftzufuhr des Brenners gehalten wird, getaucht (**Bild 8.1**). Im Moment des Eintauchens des heißen Magnesiastäbchens in die Lösung tritt die für das Element typische Verfärbung der Brennerflamme auf, im Spektroskop ist dabei das Linienspektrum zu beobachten. Diese Gleichzeitigkeit des Handelns sowie die Begrenztheit der abgedunkelten Abzüge bedingen, dass für diese Vorprobe immer eine Zusammenarbeit von Studenten und eine organisatorische Abstimmung aller Studenten im Saal erforderlich sind.

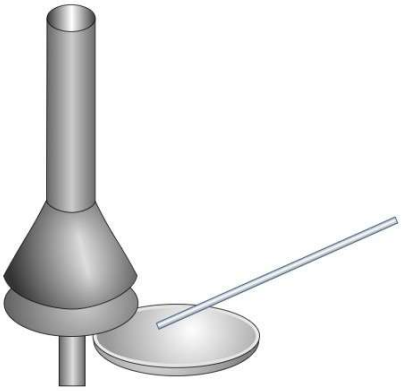

**Bild 8.1** Brenner mit Uhrglas und Magnesiastäbchen

**<u>Hinweis:</u>** Der „Spektroskopiearbeitsplatz“ ist stets sauber zu verlassen! Gegenseitige Hilfe, Rücksichtnahme und Umsicht, die bei allen Arbeiten in chemischen Laboratorien erforderlich sind, verhindern zudem auch Wartezeiten beim Spektroskopieren!

➔ ¼ Spatelspitze des jeweiligen Salzes wird auf ein Uhrglas gegeben und die Flammenfärbung - wie oben beschrieben - untersucht.
Anschließend wird die charakteristische Flammenfärbung nur durch ein Cobaltglas, welches die stark überlagernden gelben Farbbereiche herausfiltert, betrachtet. Die Beobachtungen werden zusammengefasst, die benutzten erkalteten Enden der Magnesiastäbe abgebrochen und in die weißen Abfallbehälter entsorgt. Der Spektroskopiearbeitsplatz und die Glasgeräte werden gereinigt.

| | $Ca^{2+}$ | $Sr^{2+}$ | $Ba^{2+}$ | $Li^{+}$ | $K^{+}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| **Flamme**nfärbung | | | | | |
| Beobachtung im **Spektroskop** | | | | | |
| **Flamme**nfärbung durch Cobaltglas beobachtet | | | | | |

## VERSUCH 8/6

Kapitel 2.3.1 **Natrium**

***Flammenfärbung*** (4.3.1.11.)

➔ 2 Tropfen verdünnte Natronlauge werden auf ein Uhrglas gegeben und mit 1 - 2 ml verdünnter Salzsäure versetzt. Dieses Uhrglas wird in einem Abstand von mindestens 30 cm zu einem Brenner aufgestellt. Taucht man nun in diese Lösung ein glühendes Magnesiastäbchen und zieht der sich dabei entwickelnde Wasser-Salzsäuredampf mit den Natrium-Ionen in Richtung entleuchteter Brennerflamme, so ist selbst auf diese Entfernung die typische gelbe „Na-Flamme“ zu beobachten. Diese Flamme sollte auch durch ein Cobaltglas betrachtet werden.

## VERSUCH 8/7

Kapitel 2.3.1 **Kalium**

***Nachweis als Perchlorat*** (4.3.1.2.3.)

Zwei Spatelspitzen Kaliumbromid werden in einem Zentrifugenglas in 1 ml verdünnter Salzsäure gelöst. In diese klare konzentrierte Lösung (nicht gelöstes KBr evtl. abzentrifugieren) gibt man 3 - 4 Tropfen 30 %iger Perchlorsäure. Um einen Konzentrationsniederschlag auszuschließen verdünnt man mit wenig Wasser (max. 1 ml), schüttelt gut durch und erwärmt die Mischung im Wasserbad bis sich das ausgefallene Perchlorat gelöst hat. 2 - 3 Tropfen dieser warmen Perchlorat-Lösung lässt man auf einem Objektträger abkühlen, den Rest im Zentrifugenglas. Die ausgefallenen rhombischen, stark lichtbrechenden Kaliumperchlorat-Kristalle auf dem Objektträger werden unter dem Mikroskop betrachtet (vergleiche Abbildungen im Jander-Blasius). Das im Zentrifugenglas ausgefallene $KClO_4$ wird abzentrifugiert und der Niederschlag in 1 - 2 ml verdünnter und einem Tropfen konzentrierter Salzsäure gelöst. Diese Lösung wird auf ein Uhrglas gegeben, mit etwas Zinkpulver versetzt und beim Eintauchen eines heißen Magnesiastäbchens die Flammenfärbung durch ein Cobaltglas betrachtet.

Alle Niederschläge werden entsorgt, die Glasgeräte sowie der Arbeitsplatz werden gereinigt.

## ÜBUNGSAUFGABEN

☞ Aufgabe 8-1
*Wie reagieren Alkali- und Erdalkalimetalle mit Wasser, geben Sie jeweils für ein Beispiel die Reaktionsgleichung an!*

☞ Aufgabe 8-2
*Wie ändert sich die Löslichkeit folgender Salze der Erdalkalimetalle innerhalb der Hauptgruppe, geben Sie außerdem die Formel der Verbindung mit der geringsten Löslichkeit in der jeweiligen Substanzgruppe an?*

a) *Hydroxide*
b) *Carbonate*
c) *Phosphate*
d) *Chromate*
e) *Sulfate*
f) *Fluoride*

☞ Aufgabe 8-3
*Warum fällt aus ammoniakalischer, mit $NH_4Cl$ versetzter Lösung kein $Mg(OH)_2$ aus?*

☞ Aufgabe 8-4
*Warum fallen bei Zusatz einer Dichromat-Lösung zu Lösungen von Calcium-, Strontium- bzw. Barium-Ionen (VERSUCH 8/3) nicht die entsprechenden Erdalkalidichromate aus?*

☞ Aufgabe 8-5
*Welche Kationen zählen zur Ammoniumcarbonatgruppe, welche zur löslichen Gruppe? Begründen Sie kurz Ihre Antwort!*

☞ Aufgabe 8-6
*Was passiert beim Erhitzen von Perchloraten zur Trockne, geben Sie neben einer kurzen Erklärung auch eine Reaktionsgleichung an!*

☞ Aufgabe 8-7

*Calcium ist einer der wichtigsten Mineralstoffe für den menschlichen Körper. Wofür wird Calcium gebraucht und warum wird empfohlen Kindern keine Cola-Getränke zu verabreichen?*

☞ Aufgabe 8-8

*Wie können Sie in einer Lösung, die Calcium- und Strontium-Ionen enthält, diese nebeneinander nachweisen?*

☞ Aufgabe 8-9

*Vor der Fällung der Ammoniumcarbonatgruppe bzw. im Trennungsgang der löslichen Gruppe müssen die Ammoniumsalze mit $HNO_3$ „abgeraucht“ werden.*
*Welche Reaktion findet dabei statt (Reaktionsgleichung) und warum ist dieser Schritt notwendig?*

## Quantitative Analyse - Titrationen

Kapitel 1.5.6.; Kapitel 1.7.

| | | |
|---|---|---|
| Geräte: | *Bürette* | = *Messpipette mit teilweisem Ablauf, die unten durch einen Hahn verschlossen ist und von oben gefüllt wird* |
| | *Maßkolben (Messkolben)* | = *auf ein definiertes Volumen justierter (Ringmarke am Hals = Eichring) mit einem Stopfen versehener Standkolben* |
| | *Messpipette* | = *graduierte Pipette, die das Dosieren kleiner Volumina erlaubt (weniger genau als Vollpipetten)* |
| | *Optifix (Dispenser)* | = *Flaschenaufsatz;Dosierhilfe für Flüssigkeiten* |
| | *Peleusball (Pipettierhilfe)* | = *Gummiball der, auf die Mess- bzw. Vollpipette aufgesetzt, ein dosiertes Ansaugen bzw. Ablassen von Flüssigkeiten erlaubt* |
| | *Vollpipette* | = *Pipette zum Abmessen eines definierten Volumens (10 ml Pipette, Toleranz ≈ 0,15%)* |
| Begriffe: | *Äquivalenzpunkt* | = *Zustand, bei dem äquivalente Stoffmengen von Analysesubstanz (Titrand) und zugefügter Maßlösung (Titrator) miteinander reagiert haben.* |
| | *Indikatoren* | = *i.a. Farbstoffe, die entweder mit dem Titrand oder dem Titrator unter Bildung andersfarbiger Produkte reagieren (i.a. reversibel). Sie ermöglichen so das Erkennen des Äquivalenzpunktes bei der Titration.* |
| | *Korrekturfaktor* $F = \frac{c_{exp}}{c}$ | = *Faktor **F** , der den Unterschied zwischen der geforderten Konzentration **c** und der tatsächlichen Konzentration $c_{exp}$ der Maßlösung berücksichtigt.* |
| | *Maßlösung* | = *Lösung mit bekannter Konzentration $c_{exp}$, mit der i.a. die Bürette gefüllt wird (Titrator).* |

*Zur quantitativen Bestimmung des Gehaltes eines in einer Lösung gelösten Stoffes nutzt man die Maßanalyse. Bei diesem quantitativen Analyseverfahren wird zu einer in einem Erlenmeyerkolben vorgelegten Lösung eines Stoffes A (unbekannter Konzentration), aus einer Bürette eine Maßlösung eines Stoffes B (bekannter Konzentration) getropft, bis gemäß der chemischen Reaktion von A mit B eine äquivalente Umsetzung erfolgt ist. An diesem Äquivalenzpunkt (=Endpunkt der Titration), der am Farbumschlag eines Indikators oder durch physikalisch-chemische Methoden sichtbar wird, entspricht das Verhältnis der umgesetzten Objektmengen **n** dem Verhältnis der Stöchiometriezahlen **v** in der Reaktionsgleichung:*

$$\nu_A A + \nu_B B \rightarrow \text{Produkte} \qquad \frac{n_A}{n_B} = \frac{\nu_A}{\nu_B}$$

# Säure-Base-Titration

## VERSUCH 9/1

**pH-Indikatoren** - Farbumschlag

➔ In je zwei 300 ml Erlenmeyerkolben (Weithals) gibt man ca. 5 ml verdünnte Natronlauge bzw. ca. 5 ml verdünnte Salzsäure. Man tropft jeweils in einen mit Base und einen mit Säure gefüllten Erlenmeyerkolben 2 - 3 Tropfen Methylrot und in die anderen beiden Erlenmeyerkolben 2 - 3 Tropfen Phenolphthalein und notiert die Farben der Indikatoren.

| | Farbe in verd. NaOH | Farbe in verd. HCl |
|---|---|---|
| Methylrot | | |
| Phenolphthalein | | |

## VERSUCH 9/2

**Acidimetrie**

***I. Herstellung von 0,1 N Salzsäure (250 ml)***

➔ In einen 250 ml Maßkolben (zu kennzeichnen mit 0,1 N HCl) gibt man ca. 100 ml Wasser und gibt das in **ÜBUNGSAUFGABE 10-4** berechnete Volumen konzentrierter Salzsäure mit Hilfe eines Optifix zu. Nach Verschließen des Maßkolbens wird, um eine gute Durchmischung zu gewährleisten, kräftig umgeschüttelt, bevor mit Wasser bis zum Eichring des 250 ml Maßkolbens aufgefüllt wird. Dabei ist zu beachten, dass der untere Meniskus der Flüssigkeit mit dem Eichring abschließt. Zum Abschluss wird der Kolben nochmals kräftig geschüttelt.

***II. Faktorbestimmung der 0,1 N Salzsäure***

➔ Zum Bestimmen des Korrekturfaktors der unter I. hergestellten Salzsäure wird diese in die Bürette eingefüllt.
**Beachte**: Die Bürette sollte vorher mit ca. 10 ml der hergestellten 0,1 N Salzsäure gespült werden!
Mit einer Vollpipette werden mit Hilfe des Peleusballs 10 ml einer bereitgestellten 0,1 N Natronlauge ($F_{NaOH}$=1,000) vorsichtig in einen Erlenmeyerkolben pipettiert. Legt man dabei die Pipettenspitze an die Innenwand des Vorlagegefäßes an, erreicht man ein vollständiges Ablaufen der Lösung aus der Pipette. Anschließend spült man die Innenwandung des Erlenmeyerkolbens mit Wasser ab, um die an der Wandung haftende Lösung bei der Titration berücksichtigen zu können. Man verdünnt mit Wasser, bis das Gesamtvolumen der Lösung im Erlenmeyerkolben ca. 50 ml beträgt. Nach Zugabe von 2 Tropfen Methylrot (Indikatorlösung) wird vorsichtig umgeschwenkt und mit der in die Bürette gefüllten Salzsäure unter kreisförmigem Umschwenken bis zum Farbumschlag (=Äquivalenzpunkt) titriert. Diese Titration wird (mindestens) dreimal wiederholt, der jeweilige Verbrauch an Salzsäure ($V_{HCl}$ in ml) in der Tabelle notiert und daraus der Faktor $\mathbf{F_{HCl}}$ der hergestellten Salzsäure berechnet.

| | |
|---|---|
| 1. Titration | ml HCl |
| 2. Titration | ml HCl |
| 3. Titration | ml HCl |
| 4. Titration | ml HCl |
| **Mittelwert $V_{HCl}$** | **ml HCl** |

$$\mathbf{F_{HCl}} = \frac{V_{NaOH} \cdot F_{NaOH}}{V_{HCl}} =$$

### *III. Quantitative Analyse - Natronlauge*

➔ Die Masse an NaOH in Milligramm in einer vorgegebenen Analysenlösung soll durch Titration mit der selbst hergestellten 0,1 N Salzsäure bestimmt werden (Korrekturfaktor und Durchführung: siehe VERSUCH 10/2 II.). Das Analysenergebnis einschließlich des Rechenwegs ist dem Assistenten in einem **A5-Protokollbuch**-vorzulegen.

Analysen**ergebnis**: **mg NaOH**

Beträgt die Abweichung des ermittelten vom tatsächlichen Wert mehr als 2%, wird die Analyse als falsch gewertet und die Bestimmung muss wiederholt werden!
Falls die Abweichung zum wiederholten Mal größer als 2% sein sollte, ist es ratsam den Faktor der Salzsäure zu überprüfen!

## VERSUCH 9/3

**Alkalimetrie**

### *I. Herstellung von 0,1 N Natronlauge (250 ml)*

➔ Die in **ÜBUNGSAUFGABE 10-9** berechnete Menge NaOH, die zur Herstellung von 250 ml einer 0,1 N Natronlauge benötigt wird, wird möglichst genau abgewogen (Beachte: festes NaOH ist luft- und feuchtigkeitsempfindlich!) und in einem Becherglas in ca. 100 ml Wasser vollständig gelöst. Achtung es kommt zu einer starken Wärmeentwicklung! Nach dem Abkühlen wird die Lösung in den mit 0,1 N NaOH gekennzeichneten 250 ml Maßkolben überführt und mit Wasser bis zum Eichring aufgefüllt. Zum Konzentrationsausgleich wird der Maßkolben mehrmals kräftig umgeschüttelt.

### *II. Faktorbestimmung der 0,1 N Natronlauge*

➔ Zur Bestimmung des Korrekturfaktors der hergestellten Natronlauge wird diese in die Bürette eingefüllt.
**Beachte**: Die Bürette sollte vorher mit ca. 10 ml der hergestellten 0,1 N Natronlauge gespült werden!

Mit der Vollpipette werden 10 ml einer im Abzug bereitgestellten Salzsäure in einen Erlenmeyerkolben (Peleusball verwenden!) pipettiert. Mit Wasser wird - eventuell verspritzte Salzsäure - von der Innenwandung in den Erlenmeyerkolben gespült und gleichzeitig auf ca. 50 ml Gesamtvolumen verdünnt. Man gibt anschließend 2 Tropfen Phenolphthalein-Lösung zu und titriert bis zu einer bleibenden Rotfärbung. Diese Titration wird (mindestens) dreimal wiederholt, der Verbrauch an NaOH in ml notiert und aus dem Mittelwert der Korrekturfaktor der hergestellten Natronlauge berechnet.

| | |
|---|---|
| 1. Titration | ml NaOH |
| 2. Titration | ml NaOH |
| 3. Titration | ml NaOH |
| 4. Titration | ml NaOH |
| **Mittelwert $V_{NaOH}$** | **ml** NaOH |

$$\mathbf{F_{NaOH}} = \frac{V_{HCl} \cdot F_{HCl}}{V_{NaOH}} =$$

### *III. Quantitative Analyse - Salzsäure*

➔ Die Masse an HCl in Milligramm in einer vorgegebenen Analysenlösung soll durch Titration mit der frisch hergestellten 0,1 N NaOH (Korrekturfaktor und Durchführung: siehe VERSUCH 10/3 II.) bestimmt werden. Das Analysenergebnis ist einschließlich des Rechenweg ist dem Assistenten in einem **A5-Protokollbuch** vorzulegen.

Analysen**ergebnis**: **mg HCl**

Beträgt die Abweichung des ermittelten vom tatsächlichen Wert mehr als 2%, wird die Analyse als falsch gewertet und die Bestimmung muss wiederholt werden!
Falls die Abweichung zum wiederholten Mal größer als 2% sein sollte, ist es ratsam den Faktor der Natronlauge zu überprüfen!

### *VI. Quantitative Analyse - Essigsäure*

➔ Die Masse an Essigsäure in Milligramm in einer vorgegebenen Analysenlösung soll durch Titration mit der frisch hergestellten 0,1 N NaOH (Korrekturfaktor beachten) ermittelt werden. Das Analysenergebnis ist dem Assistenten in einem **A5-Protokollbuch** vorzulegen.

Analysen**ergebnis**: **mg $CH_3COOH$**

Beträgt die Abweichung des ermittelten vom tatsächlichen Wert mehr als 2%, wird die Analyse als falsch gewertet und die Bestimmung muss wiederholt werden!

## ÜBUNGSAUFGABEN

☞ Aufgabe 9-1
*Was versteht man unter Titrationen? Welche Bedingungen müssen erfüllt sein, um eine quantitative Gehaltsbestimmung mittels Titration durchführen zu können?*

☞ Aufgabe 9-2
*Erläutern Sie die Begriffe Molarität und Normalität!*

☞ Aufgabe 9-3
*Wie berechnet man den pH-Wert einer starken und einer schwachen Säure/Base?*
*Wie berechnet man den pH-Wert von Pufferlösungen?*

☞ Aufgabe 9-4
*Berechnen Sie das Volumen an konzentrierter Salzsäure ($\rho$ = 1,19 $g \cdot cm^{-3}$), das Sie mit destilliertem Wasser auf 250 ml auffüllen müssen, um eine 0,1 N Salzsäure zu erhalten*!

☞ Aufgabe 10-5
*Geben Sie die Reaktionsgleichung für die Titration von Schwefelsäure mit Natronlauge an?*

☞ Aufgabe 9-6
*Skizzieren Sie den Verlauf einer Säure-Base-Titration einer schwachen Säure mit einer starken Base! Erläutern Sie anhand der Kurve die ausgezeichneten Punkte!*

☞ Aufgabe 9-7
*Skizzieren Sie den Verlauf der Titration von Phosphorsäure mit Natronlauge!*

☞ Aufgabe 9-8
*Geben Sie die Strukturformeln der Indikatoren Methylrot und Phenolphthalein für unterschiedliche pH-Werte an!*

☞ Aufgabe 9-9
*Berechnen Sie die Menge an Natronlauge (fest), die Sie mit destilliertem Wasser auf 250 ml auffüllen müssen, um eine 0,1 N NaOH zu erhalten*!

☞ Aufgabe 9-10
*Wieviel mg NaOH enthält 1 ml einer 0,1 N Natronlauge und wieviel mg HCl enthält 1 ml einer 0,1 N HCl?*

# Redoxtitration

## VERSUCH 10/1

### *I. Herstellung von 0,1 N Kaliumpermanganat-Lösung (250 ml)*

➔ Das in **ÜBUNGSAUFGABE 11-1** berechnete Volumen an 1 N $KMnO_4$-Lösung, das zur Herstellung von 250 ml einer 0,1 N Lösung benötigt wird, wird mit Hilfe einer Vollpipette vorsichtig in einen 250 ml Maßkolben gegeben. Man füllt mit Wasser bis zum Eichring auf und schüttelt den Maßkolben nach Verschließen kräftig durch.

### *II. Faktorbestimmung der 0,1 N Kaliumpermanganat-Lösung*

➔ Die hergestellte 0,1 N Kaliumpermanganat-Lösung wird in die Bürette eingefüllt.
**Beachte**: Die Bürette sollte vorher mit ca. 10 ml der hergestellten 0,1 N $KMnO_4$-Lösung gespült werden!
10 ml zur Verfügung gestellter 0,1 N Natriumoxalat-Lösung mit einem bekannten Korrekturfaktor werden mit einer Vollpipette (Peleusball verwenden!) in einen Erlenmeyerkolben pipettiert. Die Lösung wird mit Wasser auf das Fünffache Volumen verdünnt, wobei gleichzeitig die Innenwände des Erlenmeyerkolbens abgespült werden sollten. Anschließend wird diese Lösung mit 5 ml konzentrierter Schwefelsäure versetzt und auf dem Drahtnetz mittels Brenner vorsichtig auf ca. 70°C (Thermometer) erwärmt. Zur Beschleunigung der Reaktion werden 2 – 3 Tropfen einer bereitgestellten $MnSO_4$-Lösung hinzugetropft, bevor man diese Lösung mit der hergestellten $KMnO_4$-Lösung (Bürette) langsam titriert. Bei tropfenweiser Zugabe ist der Äquivalenzpunkt erreicht, wenn eine andauernde, mindestens 30 Sekunden bestehende Rosafärbung der Lösung auftritt. Die Titration wird (mindestens) dreimal wiederholt, der Verbrauch an $KMnO_4$ bis zum Äquivalenzpunkt notiert und der Korrekturfaktor der hergestellten 0,1 N $KMnO_4$-Lösung berechnet.

| | |
|---|---|
| 1. Titration | ml $KMnO_4$ |
| 2. Titration | ml $KMnO_4$ |
| 3. Titration | ml $KMnO_4$ |
| 4. Titration | ml $KMnO_4$ |
| **Mittelwert $V_{KMnO_4}$** | **ml** $KMnO_4$ |

$$\mathbf{F_{KMnO_4}} = \frac{V_{Na_2C_2O_4} \cdot F_{Na_2C_2O_4}}{V_{KMnO_4}} =$$

### *III. Quantitative Analyse – Oxalat*

➔ Die Masse an Oxalat in Milligramm in einer vorgegebenen Analysenlösung soll manganometrisch - nach der obigen Vorschrift - durch Titration mit der hergestellten 0,1 N Kaliumpermanganat-Lösung bestimmt werden (Korrekturfaktor der Lösung beachten). Das Analysenergebnis einschließlich des Rechenweges ist dem Assistenten in einem **A5-Protokollbuch** vorzulegen (Abweichung max. 2%).

Analysen**ergebnis**: **mg $C_2O_4^{2-}$**

## Komplexometrie

## VERSUCH 10/2

### *I. Herstellung von 0,01 M EDTA-Lösung* (250 ml)

➔ Unter Verwendung einer Vollpipette gibt man 25 ml einer im Abzug stehenden 0,1 M EDTA-Lösung in einen 250 ml Maßkolben, füllt bis zum Eichring auf und schüttelt den Kolbeninhalt gut durch.

### *II. Faktorbestimmung der 0,01 M EDTA-Lösung*

➔ Die hergestellte 0,01 M EDTA-Lösung wird in die Bürette eingefüllt.
**Beachte**: Die Bürette sollte vorher mit ca. 10 ml der hergestellten 0,01 M EDTA-Lösung gespült werden!
Mit Hilfe einer Vollpipette werden 20 ml einer bereitgestellten 0,01 M $MgSO_4$-Lösung ($F_{MgSO4}$ = 1,000) in einen Erlenmeyerkolben pipettiert (Peleusball benutzen!) und mit Wasser verdünnt, wobei die Innenwände des Erlenmeyerkolbens mit etwas Wasser nachgespült werden sollten. Nach Zugabe von 5 ml der bereitgestellten $NH_3/NH_4Cl$-Pufferlösung* (pH=10) wird mit einer Spatelspitze des Metallindikators Eriochromschwarz T versetzt, wodurch sich die Lösung rot färbt. Man titriert nun diese Magnesiumsulfat-Lösung mit der 0,01 M EDTA-Lösung von Rot nach Blau, wobei in der Nähe des Äquivalenzpunktes langsam und bei ca. 50°C titriert werden sollte. Die Titration wird (mindestens) dreimal wiederholt, der Verbrauch an EDTA bis zum Äquivalenzpunkt notiert und der Korrekturfaktor der hergestellten 0,01 M EDTA-Lösung berechnet.

| | |
|---|---|
| 1. Titration | ml EDTA |
| 2. Titration | ml EDTA |
| 3. Titration | ml EDTA |
| 4. Titration | ml EDTA |
| **Mittelwert $V_{EDTA}$** | **ml** EDTA |

$$\mathbf{F_{EDTA}} = \frac{V_{MgSO_4} \cdot F_{MgSO_4}}{V_{EDTA}} =$$

## Wasserhärte

## VERSUCH 10/3

### *I. Gesamthärtebestimmung (Kalk- und Magnesiahärte)*

➔ Mit einer Vollpipette werden 100 ml des zu untersuchenden Wassers in einen Erlenmeyerkolben pipettiert, mit 5 ml der bereitgestellten $NH_3/NH_4Cl$-Pufferlösung* und mit Eriochromschwarz T bis zur Rotviolett-Färbung der Lösung versetzt. Diese Mischung wird anschließend bei 50°C mit der hergestellten 0,01 M EDTA von Rotviolett nach Blau titriert.
Das Analysenergebnis einschließlich des Rechenweges, d.h. die Härte des Wassers ist dem Assistenten in einem **A5-Protokollbuch** vorzulegen!

Analysen**ergebnis:** **c**($Ca^{2+}$ und $Mg^{2+}$) = **mmol/l** = **°dH**

### *II. Kalkhärtebestimmung ($Ca^{2+}$)*

➔ Zu genau 100 ml des zu untersuchenden Wassers (100 ml Vollpipette nutzen!) werden in einem Erlenmeyerkolben 10 Plätzchen KOH (vorher rasch mit Wasser abspülen) sowie der Indikator Calconcarbonsäure bis zur deutlichen Rotfärbung gegeben. Mit der hergestellten 0,01M EDTA wird bis zum Farbumschlag von Rot nach Blau titriert, wobei in der Nähe des Äquivalenzpunktes langsam zu titrieren ist. Das Analysenergebnis einschließlich des Rechenweges, d.h. die bestimmte Kalkhärte des Wassers ist dem Assistenten in einem **A5-Protokollbuch** vorzulegen!

Analysen**ergebnis:** **c**($Ca^{2+}$) = **mmol/l**

* <u>$NH_3/NH_4Cl$-Pufferlösung:</u> 5,4 g $NH_4Cl$ in 20 ml Wasser gelöst, mit 35 ml konz. $NH_3$ Lösung (25%ig) versetzt und mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt.

## ÜBUNGSAUFGABEN

☞ Aufgabe 10-1

*Wieviel Milliliter einer 1 N $KMnO_4$-Lösung werden zur Herstellung von 250 ml einer 0,1 N $KMnO_4$- Lösung benötigt?*
*Wieviel g $KMnO_4$ sind in 250 ml dieser 0,1 N $KMnO_4$ gelöst?*

☞ Aufgabe 10-2

*Geben Sie die Reaktionsgleichungen für die Redoxreaktion von Kaliumpermanganat mit Oxalsäure im sauren und basischen pH-Bereich an!*

☞Aufgabe 10-3

*Stellen Sie für die Redoxpaare aus Aufgabe 10-2 für die Reaktion im sauren pH-Bereich die Nernst‘schen Gleichungen auf!*

☞Aufgabe 10-4

*Wie erkennt man bei dieser Reaktion den Äquivalenzpunkt? Gibt es andere Möglichkeiten der Äquivalenzpunktbestimmung?*

☞ Aufgabe 10-5

*Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen für alle Reaktionen, die bei der Faktorbestimmung der 0,1 N $KMnO_4$-Lösung (VERSUCH 10/1 II.) ablaufen!*
*Warum werden bei dieser Titration der Oxalsäure-Lösung einige Tropfen $MnSO_4$-Lösung zugesetzt?*

☞ Aufgabe 10-6
*Um welche Verbindung handelt es sich bei Eriochromschwarz T (Valenzstrichformel)?*
*Wie ist die Farbänderung bei der Titration zu erklären?*

☞ Aufgabe 10-7
*Was ist EDTA (Valenzstrichformel und Erklärung der Abkürzung)?*
*Wieviel EDTA werden zur Herstellung von 250 ml einer 0,01 M Lösung benötigt?*

☞ Aufgabe 10-8
*Skizzieren Sie den Calcium-EDTA-Komplex!*

☞Aufgabe 10-9
*Warum wird bei der Bestimmung der Kalkhärte (VERSUCH 10/3-II.) KOH im Überschuss hinzugegeben und auf die $NH_3/NH_4Cl$- Pufferlösung verzichtet?*

☞ Aufgabe 10-10
*Was bedeutet 1°dH?*