

CH 1024

**Anorganisch-chemisches
Grundpraktikum**

**Lehramt
Chemie / Mathematik**

Teil 1

Quantitative Analyse

SS 2014

Versuch 1.

Bestimmung der H_2SO_4 -Konzentration durch Neutralisationstitation

Reaktionsprinzip

Als Beispiel für die Gehaltsbestimmung von Lösungen starker Säuren unbekannter Konzentration mit starken Basen soll die Titration von Schwefelsäure (H_2SO_4) mit Natriumhydroxid (NaOH)-Maßlösung dienen. Schwefelsäure ist auch in der zweiten Stufe stark protolysiert. Die Säurekonstante des Hydrogensulfations beträgt

$K_{s1} = 1,20 \cdot 10^{-2}$ bei 25 °C ($\text{p}K_{s2} = 1,92$). Der Äquivalenzpunkt liegt zwischen pH 6,3 und 7,0.

Die Indikation des Äquivalenzpunktes kann durch Wahl eines Säure-Base Indikators erfolgen, der im genannten pH-Bereich seinen Farbumschlag hat.

Reagenzien

Mischindikator;

0,1 mol / L NaOH-Maßlösung

Arbeitsvorschrift

25 mL der Analysenlösung werden mit einer Vollpipette entnommen und in einem Erlenmayerkolben oder einem Becherglas mit entionisiertem Wasser auf ca. 100 mL verdünnt. Danach 2-3 Tropfen Mischindikator zusetzen. Mit Maßlösung aus der Bürette wird die Analysenlösung unter dauernden Umschwenken des Titrierkolbens von rötlich nach blau (gegen Vergleichslösung) kalt titriert.

Versuch 2.

Bestimmung der H_3PO_3 -Konzentration durch Potentiometrie

Arbeitsvorschrift

Titration von H_3PO_3 mit 0,1n NaOH:

1. Bürette mit = 0,1n NaOH füllen

2. Probe im Messkolben mit dest. H₂O auf 100 mL auffüllen, gut schütteln, einen aliquoten Teil von 25 mL mit der Vollpipette entnehmen und in ein 400 mL Becherglas geben. Zu der Probe ca. 80 mL des. H₂O zufügen
3. Rührfisch in die Probe geben und das Becherglas auf einen Magnetrührer stellen
4. pH-Meter einschalten
5. Kalibrierung des pH-Meters durchführen
6. Die Messung in 0,5 mL – Abständen durchzuführen
7. Erstellen der Titrationskurve durch Auftragen auf DIN A4 Millimeterpapier (Querformat):
X-Achse: 1 cm = 1 mL
Y-Achse: 1 cm = 1 pH-Einheit
8. Ermittlung des Äquivalenzpunktes und des Gehaltes an H₃PO₃.

Versuch 3.

Gravimetrische Bestimmung von Nickel

Reaktionsprinzip

Organische Fällungsreagenzien können zur Gravimetrie eingesetzt werden. Als Beispiel soll die Nickel-Bestimmung durch Fällung mit Dimethylglyoxim durchgeführt werden.

Reagenzien

10%-ige Salzsäure (HCl);

10%-ige Ammoniaklösung;

1%-ige Dimethylglyoxim-Lösung,

konz. Salzsäure;

pH-Papier

Arbeitsgeräte

Glasfiltertiegel G3, Gummimagschette, Saugflasche, Woulfe'sche Flasche, Gummischieber (ausleihen in der Materialverwaltung), Heizrührer.

Verfahrensfehler

Dimethylglyoxim ist in Mineralsäuren, konzentrierten Ammoniaklösungen und alkoholischen Lösungen (> 50%) löslich. Bei zu großem Reagenzienüberschuss, durch zu langes Kochen oder längeres Stehenlassen der Lösung kann Dimethylglyoxim selbst ausfallen und das Ergebnis verfälschen.

Arbeitsvorschrift

Der Glasfiltertiegel wird zur Reinigung mit entionisiertem Wasser gespült, mit Name oder Platznummer mit einem Bleistift an der weißen Stelle beschriftet und anschließend eine Stunde (besser über Nacht) bei 105 °C im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Das genaue Gewicht des Tiegels wird an der Feinwaage (dort ausliegende Einleitung beachten und Eintrag in das Wägebuch) bestimmt. Das Gewicht wird im Protokoll notiert.

50 ml der Analyselösung werden in 300 mL Becherglas pipettiert, mit 2 mL 10%-iger HCl versetzt, mit entionisiertem Wasser auf 200 mL verdünnt und auf 70 °C erhitzt. Bei abgeschalteter Heizquelle werden 30 40 mL Dimethylglyoxim-Lösung unter Rühren langsam zugegeben.

Anschließend wird tropfenweise 10 %-ige Ammoniaklösung unter Rühren zugegeben bis sich pH-Wert von 8 - 9 eingestellt hat. Das gefällte Nickeldioximat wird unter ständigem Rühren 1 Minute weiter erwärmt. Es ist durch Zugabe von weiterer Dimethylglyoxim-Lösung auf Vollständigkeit der Fällung zu kontrollieren (auch pH-Wert überprüfen).

Danach lässt man den Niederschlag (abgedeckt) über ca.1 h absetzen und saugt dann über den vorbereiteten Glasfiltertiegel ab. Der Tiegel sollte nie mehr als zur Hälfte aufgefüllt werden! Der Niederschlag am Becherglas mit einem Gummischieber an einem Glasstab leicht abgeschabt werden.

Der Niederschlag wird mit warmem, schwach ammoniakalischen Wasser gewaschen (chloridionenfrei) und im Trockenschrank bei 105 °C über Nacht bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Reinigen der Tiegel

Nach mechanischer Reinigung lässt sich der Rest des Niederschlags mit konz. Salzsäure lösen (Handschuhe, Abzug!)

Versuch 4.

Iodometrische Bestimmung von Kupfer

Reaktionsprinzip

Die Iodometrie beruht auf der oxidativen Wirkung von Iod und der reduktiven Wirkung von Iodid. Ein Beispiel für eine Iodometrische Titration ist die Reduktion des Kupfers von Cu(II) zu Cu(I).

Eine Cu(II)-Lösung wird mit überschüssiger, angesäuerter Kaliumiodid-Lösung (KI), sowie Kaliumthiocyanat (Kaliumrhodanid, KSCN) versetzt. Die Zugabe des Iodids verursacht die Reduktion des Cu(II), wobei elementares Iod gebildet wird, während das eingetragene Thiocyanat die Fällung von schwerlöslichen Cu(I)-Rhodanid bewirkt. Das Cu(I)-Ion ist an der Luft nicht stabil (Autooxidation).

Um eine Rückoxidation zu vermeiden, wird es als Niederschlag gefällt. Das gebildete Iod titriert man sofort mit Natriumthiosulfat-Lösung, wobei das Anion der Thioschwefelsäure zum Anion der Tetrathionsäure oxidiert wird. Tritt der Überschuss an Iodid im saurem oft ein Fehler durch zusätzlich gebildetes Iod auf, was einem Mehrverbrauch an Thiosulfat zur Folge hat, so wird durch Zugabe von Thiocyanat nur sehr wenig Kaliumiodid benötigt, weil sich dieses in einem ständigen Redoxkreislauf befindet.

Reaktion mit Thiosulfat verläuft nur im neutralen bis schwach saurem Milieu quantitativ. Verwendet man Thiocyanat, so muss sehr stark angesäuert werden, damit kein gravierender Minderverbrauch durch Reaktion von Iod mit Thiocyanat entsteht. Zudem ist es auch aus diesem Grund erforderlich sofort nach Zugabe der Reagenzien mit der Titration zu beginnen. In alkalischer Lösung wird das Thiosulfat teilweise weiter bis zur Schwefelsäure oxidiert.

Die Endpunkterkennung der Titration erfolgt mittels Stärkelösung. Stärke bildet schon mit geringsten Iodspuren eine tiefblaue Verbindung (Iod-Stärke-Reaktion).

Reagenzien

KI;

KSCN;

konz. H_2SO_4 ;

frische Stärkelösung;

0,1 mol / L Natriumthiosulfat-Maßlösung

Arbeitsgeräte

Heizrührer,

Rührfisch

Herstellung der Stärkelösung

1 g lösliche Stärke wird zu 100 mL kaltem entionisiertem Wasser zugegeben und 5 Min. unter Rühren gekocht (verdampftes Wasser wird nachgefüllt). Dann lässt man in einem schmalen Gefäß abkühlen und von ungelösten Anteilen absitzen. Die klare Lösung über dem Bodensatz wird in ein sauberes Gefäß dekantiert.

Arbeitsvorschrift

25 ml der Analysenlösung werden in einem Erlenmeyer-Kolben mit 25 mL entionisiertem Wasser verdünnt, mit 5 mL konz. H_2SO_4 und 0,2 g festem KI, sowie 2,0 g Kaliumcyanat versetzt.

Danach muss sofort mit 0,1 mol/l Thiosulfatlösung titriert werden. Kurz vor Erreichen des Äquivalenzpunktes (Lösung ockerfarbig bis gelblich) werden 1-2 ml Stärkelösung zugegeben. Ab diesem Zeitpunkt wird langsam unter ständigem Rühren bis zum Farbumschlag titriert.

Tipp:

Auflösung der Iod-Stärke-Verbindung verläuft sehr schleppend, deshalb sehr langsam titrieren;

Nicht alle Proben gleichzeitig ansetzen;

Farbumschlag: dunkelblau bis beige (rosa)

Versuch 5.

Komplexometrische Bestimmung von Nickel

Reaktionsprinzip

Die Komplexometrie ist eine volumetrische Bestimmung von Metallionen, die auf der relativ schnellen Bildung von stabilen, löslichen Komplexen mit organischen Verbindungen wie z.B. Nitrilotriessigsäure (NTA) oder Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) beruht. Die Komplexbildung erfolgt mit den meisten mehrwertigen Kationen ohne Rücksicht auf ihre Wertigkeit im Verhältnis 1 : 1. Die Komplexbildner sind mittelstarke bis schwache Säuren und reagieren mit Metallionen unter Abspaltung von Protonen. Mit steigender H^+ -Ionenkonzentration nimmt nach dem Massenwirkungsgesetz die Beständigkeit des Komplexes ab, weshalb in gepufferten Lösungen gearbeitet werden muss. Die pH-Werte, bei denen häufig titriert wird, liegen über pH 7, weshalb Hydroxide ausfallen können. Diese Fällung wird entweder durch zugesetztes Puffer (z.B. NH_4^+ / NH_3) verhindert oder es wird neben dem Puffer noch ein Komplexbildner wie z.B. Tartrat oder Citrat zugegeben.

Zu Erkennung des Äquivalenzpunktes benutzt man metallspezifische Indikatoren. Diese Indikatoren sind organische Verbindungen, die mit Metallionen Komplexe bilden, deren Farbe sich von der des freien Indikatorfarbstoffes unterscheidet. Bei der Titration mit Komplexbildner werden zunächst die freien Metallionen der Lösung als Chelate gebunden. Zum Schluss gehen auch die Metallionen des Indikatorkomplexes in der stabilen Chelatkomplex über und der Indikatorfarbstoff wird frei. Die Farbe der Lösung schlägt um.

Als Beispiel für komplexometrische Titration soll Nickel mit Ethylendiamintetracetat (Handelsname Titriplex) bestimmt werden. Zunächst wird Ni^{2+} in Ammoniakalischer Lösung mit Murexid (Salz der Purpursäure) versetzt, was zur Bildung eines gelben Nickelkomplexes führt. Der Endpunkt der Titration ist erreicht, wenn der Indikator wieder freigesetzt wird, was an einem Farbumschlag von gelb nach violett zu erkennen ist.

Reagenzien

25 %-ige Ammoniaklösung;

Murexid;

0,1 mol / L EDTA - Maßlösung;

pH-Papier

Arbeitsvorschrift

25 mL Analysenlösung werden in einen Erlenmeyer-Kolben oder Becherglas pipettiert und ca. 20 – 25 mL entionisiertes Wasser zugegeben. 2 mL Ammoniaklösung und etwas Murexid (bis zu kräftigen Gelbfärbung) werden zugegeben. Tritt dabei nur eine orangegelbe Farbe auf, so liegt der pH-Wert der Lösung noch unter 10; es ist dann weiter Ammoniakzusatz bis zum Farbumschlag nach Gelb erforderlich. Danach wird mit entionisiertem Wasser stark verdünnt (auf ca. 100 mL) und mit EDTA - Maßlösung titriert. Kurz vor dem Äquivalenzpunkt können noch einige mL Ammoniaklösung zugesetzt werden damit der Farbumschlag von Gelb nach Violett schärfer erfolgt. Es ist darauf zu achten, dass die violette Farbe bestehen bleibt (mindestens 10 Minuten).

Achten Sie bitte darauf, dass unbedingt frisch gezapftes entionisiertes Wasser bei den Analysen verwendet wird.

Versuch 6.

Trennung und Bestimmung von Kupfer und Silber

Reaktionsprinzip

Die Bestimmung des Silbers in Gegenwart des Kupfers erfolgt als Fällungstiteration mit Thiocyanat. Für die Bestimmung des Kupfers muss zunächst Silber als Silberchlorid ausgefällt werden. In der verbleibenden Lösung kann Kupfer komplexometrisch mit EDTA bestimmt werden.

Reagenzien

0,1 mol / L EDTA - Maßlösung;

0,1 mol / L $(\text{NH}_4)\text{SCN}$ - Maßlösung;

10 %-ige Salzsäure;

10 %-ige Salpetersäure;

12 %-ige Ammoniaklösung;

Gesättigte $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ - Lösung.

Arbeitsgeräte

Glasfiliertiegel G4; Gummimanschette; Saugflasche; Woulfe'sche Falsche; (alles zu Leihen in Materialverwaltung); Heizrührer.

Arbeitsvorschrift

Cu-Bestimmung

20 mL der Analysenlösung werden in ein 300 mL Becherglas pipettiert und mit 20 mL 10 %-iger Salpetersäure versetzt. Die Lösung wird unter Rühren zum Sieden erhitzt. Die 10 %-ige Salzsäure wird langsam unter Rühren mit Hilfe einer Pasteurpipette oder aus der Bürette tropfenweise zugegeben. Die Lösung trübt sich sofort aufgrund der Bildung von Silberchlorid. Die Zugabe von Salzsäure wird solange fortgesetzt, bis sich der Niederschlag zusammenballt. Die abgekühlte Suspension wird abfiltriert und mit schwach HNO_3 -saurem Wasser gewaschen. Der Niederschlag wird verworfen. Das Filtrat wird tropfenweise mit 12 %-iger Ammoniaklösung versetzt bis eine blaue Farbe erkennbar ist. Der pH - Wert sollte nicht größer als 8 sein, gegebenenfalls werden wieder 1 - 2 Tropfen verdünnte Salzsäure zugegeben. pH - Wert kann auch durch Ammoniumchlorid - Zugabe unter 8 gesenkt werden. Nach Zugabe von etwas Murexid bis zu deutlich erkennbaren Gelb-Färbung wird mit EDTA bis zum Farbumschlag von Orange (über Rosa) bis kräftig Violett titriert.

Tipp:

Während der Titration ist der pH-Wert laufen zu kontrollieren.

Ag-Bestimmung

20 mL der Analyselösung werden in ein Becherglas pipettiert, mit 20 mL 2 mol / L Salpetersäure und 2 mL gesättigter $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ - Lösung versetzt. Die Titration erfolgt langsam unter Rühren mit $(\text{NH}_4)\text{SCH}$ - Maßlösung bis zur ersten Rotfärbung.

Anmerkung:

Bei diesem Versuch wird das Versuchsprotokoll einfach bewertet, die Richtigkeit der Analyse jedoch getrennt nach Kupfer und Silber.

Musterprotokoll

Name: <i>Muster Mustermann</i>		Assistent:	
<i>Analyseprotokoll zur Bestimmung</i>	Note Protokoll	<i>Wird vom Assistent ausgefüllt</i>	
	Note Ergebnis	<i>Wird vom Assistent ausgefüllt</i>	
Sicherheitsdaten (H- und P- Sätze):			
Reaktionsgleichungen:			
<i>Redox titrationen werden in Teilgleichungen und Gesamtgleichung dargestellt</i>			
Ablesedaten / Beobachtungen:			
<i>c (Maßlösung)</i>			
<i>V(Maßlösung)</i>			
<i>V (Probe)</i>			
<i>Indikator</i>			
<i>Tiegelgewicht</i>			
<i>Farben (zu Beginn am Umschlagspunkt)</i>			
Mittelwert der Messwerte:			
<i>Rechenweg, verwendete Einzelwerte</i>			
Stöchiometrische Berechnung:			
<i>Rechenweg</i>			
<i>Umrechnugn in mg / 50 ml</i>			
Analysenergebnis in mg Analyt / 50 mL Lösung:		<i>85 mg / 50 ml</i>	

Versuch 1.

Name:	Assistent:	
Bestimmung der H_2SO_4-Konzentration durch Neutralisationstitation	Note Protokoll	
	Note Ergebnis	
Sicherheitsdaten (H- und P- Sätze):		
Reaktionsgleichungen:		
Ableседaten / Beobachtungen:		
Mittelwert der Messwerte:		
Stöchiometrische Berechnung:		
Analysenergebnis in mg Analyt / 50 mL Lösung:		

Versuch 2.

Name:	Assistent:	
Bestimmung der H_2SO_4-Konzentration durch Potentiometrie	Note Protokoll	
	Note Ergebnis	
Sicherheitsdaten (H- und P- Sätze):		
Reaktionsgleichungen:		
Ableседaten / Beobachtungen:		
Äquivalenzpunkt:		
(Titrationskurve auf Millimeterpapier oder als Computerausdruck bitte mit abgeben)		
Stöchiometrische Berechnung:		
Analysenergebnis in mg Analyt / 50 mL Lösung:		

Mittelwert der Messwerte:

Stöchiometrische Berechnung:

Analysenergebnis in mg Analyt / 50 mL Lösung:

Ableседaten / Beobachtungen:

Mittelwert des Messwerte:

Stöchiometrische Berechnung:

Analysenergebnis in mg Analyt / 50 mL Lösung:

Versuch 5.

Name:	Assistent:	
<i>Komplexometrische Bestimmung von Nickel</i>	Note Protokoll	
	Note Ergebnis	
Sicherheitsdaten (H- und P- Sätze):		
Reaktionsgleichungen:		
Berechnung zum Ansetzen der Reagenzien:		
Ableседaten / Beobachtungen:		

Versuch 6.

Name:	Assistent:	
Trennung und Bestimmung von Kupfer und Silber	Note Protokoll	
	Note Ergebnis	
Sicherheitsdaten (H- und P- Sätze):		
Reaktionsgleichungen:		
Berechnung zum Ansetzen der Reagenzien:		

Ableседaten / Beobachtungen:

Mittelwert der Messwerte:

Stöchiometrische Berechnung:

Analysenergebnis in mg Analyt / 50 mL Lösung:

Versuch 6.

Name:	Assistent:	
Trennung und Bestimmung von Kupfer und Silber	Note Protokoll	
	Note Ergebnis	
Sicherheitsdaten (H- und P- Sätze):		
Reaktionsgleichungen:		
Berechnung zum Ansetzen der Reagenzien:		
Ablese- und Beobachtungsdaten:		
Mittelwert der Messwerte:		
Stöchiometrische Berechnung:		
Analysenergebnis in mg Analyt / 50 mL Lösung:		