

Einführungskurs

zum Grundpraktikum

Anorganische und Analytische Chemie



Universität Freiburg/Br.

2001

EINLEITUNG

Aufgaben und Ziele des Praktikums

Der Einführungskurs hat das Ziel, die Studienanfänger/innen im Fach Chemie auf das folgende Grundpraktikum in Anorganischer und Analytischer Chemie vorzubereiten.

Am Beispiel ausgewählter Reaktionen sollen die Grundprinzipien der Allgemeinen Chemie vermittelt und elementare Kenntnisse über die Eigenschaften chemischer Stoffe erarbeitet werden. Dazu soll insbesondere der gefahrlose Umgang mit gefährlichen, giftigen und aggressiven Substanzen erlernt werden. Durch Ausführung von einfachen qualitativen und quantitativen Analysen soll in die Probleme beim Nachweis, der Abtrennung und bei der Bestimmung von Elementen und Verbindungen eingeführt werden.

Parallel zur praktischen Arbeit im Laboratorium werden in Seminaren und Übungen die allgemeinen Gesetzmäßigkeiten der Chemie behandelt. Bei allen Arbeiten werden von den Praktikanten/innen Grundkenntnisse der Chemie erwartet und vorausgesetzt, wie sie üblicherweise in den Grundkursen der Schulen zum Erreichen der Hochschulreife vermittelt werden. Vorausgesetzt werden insbesondere

- *Kenntnis der Elementsymbole und Übung im Gebrauch der chemischen Formeln und der Konzentrationsangaben.*
- *Kenntnis der elementaren Grundlagen der Theorien des Atombaus und der chemischen Bindung (kovalente Bindung und Ionenbindung) und vom Aufbau-
prinzip des Periodensystems der Elemente.*
- *Kenntnis des Massenwirkungsgesetzes und seiner Anwendungen.*

Soweit diese Kenntnisse noch nicht oder nicht mehr vorhanden sein sollten, müssen sie bis zum Abschluß des Einführungskurses weitgehend im Selbststudium erworben werden. Die Kontrollfragen und Übungsaufgaben im Skriptum dienen der Kontrolle des Kenntnisstandes, als Leitfaden für das Selbststudium und zur Vorbereitung auf Leistungskontrollen. Durch die praktikumsbegleitende Leistungsüberwachung soll sichergestellt werden, daß der für ein gefahrloses und selbständiges Arbeiten in den weiterführenden Praktika erforderliche Wissenstand vorhanden ist.

Als Lehrbücher in diesem Stadium des Studiums sind geeignet:

Jander-Blasius: "Einführung in das anorganisch-chemische Praktikum"

S. Hirzel Verlag, Stuttgart, 14. neu bearb. Auflage, Leipzig 1995

Mortimer: "Chemie: Das Basiswissen der Chemie"

Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, 6. neu bearb. Auflage 1996

Im Skriptum werden unter dem Stichwort "Literatur" diese beiden Bücher (Abkürzung JB bzw. MO) zitiert, die Seitenzahlen beziehen sich jeweils auf die oben genannten Auflagen.

Ordnung und Sicherheit

Die Praktikumssäle sind Gefahrenzonen. Es gelten deshalb Sicherheitsvorschriften, die in einer Sicherheitsbelehrung bekannt gemacht werden. Die im Saal aushängende Praktikumsordnung gilt als Betriebsanweisung im Sinne von § 20 GefStoffV. Jede/r Praktikant/in hat vor der Aufnahme der praktischen Arbeiten durch Unterschrift zu bestätigen, daß er davon Kenntnis genommen hat. Darüberhinaus gelten gemäß TRGS 451 die für Hochschulen vorgeschriebenen stoff- und versuchsbezogenen Betriebsanweisungen, die zu den einzelnen Praktikumsaufgaben gehören. Den Belehrungen und Anweisungen der Assistenten über Schutzvorschriften ist unbedingt Folge zu leisten. Die wichtigsten Sicherheitsvorschriften in Kurzform sind:

- *Jedermann muß über die vorhandenen Sicherheitseinrichtungen informiert sein.*
- *Sauberkeit ist die erste Sicherheitsmaßnahme.*
- *Im Praktikum ist stets eine Schutzbrille zu tragen.*
- *Alle chemischen Stoffe sind im Prinzip gefährlich und dementsprechend zu handhaben.*
- *Der Umgang mit Feuer im Labor ist noch gefährlicher als im täglichen Leben.*
- *Alle Chemikaliengefäße müssen ordnungsgemäß gekennzeichnet sein.*
- *Zur Entnahme von Chemikalien dürfen nur saubere Spatel, Löffel etc. benutzt werden.*
- *Das Zurückschütten von Chemikalien in Vorratsgefäße ist grundsätzlich verboten.*
- *Chemikalienabfälle gehören nur in die dafür gekennzeichneten Behälter.*
- *Nicht angeordnete Arbeiten im Laboratorium sind verboten.*

Gesundheits- und Umweltschutzmaßnahmen

Jeder, der mit Chemikalien umgeht, ist zu vorbildlichem Verhalten in bezug auf Umweltschutz und Gesundheit verpflichtet. Im Praktikum bedeutet dies, daß das unkontrollierte Entweichen von Gefahrstoffen in die Atmosphäre oder in das Abwasser zu vermeiden ist und daß die Entsorgungsmaßnahmen vollständig und fehlerfrei vorzunehmen sind.

Während des Praktikums finden in wöchentlichem Abstand Veranstaltungen statt, in denen Entsorgungseinrichtungen (Abfallbeseitigung, Neutralisationsanlage) vorgestellt, Vorschriften (Gefahrstoffverordnung, Laborsicherheit, Unfallschutzmaßnahmen) bekanntgemacht, Rettungsmaßnahmen (Brandschutz, Feuerlöschen, Unfallhilfe) geübt werden, sowie über die Chemikalienentsorgung (Chemikaliengesetze) informiert und diese an praktischen Beispielen (Chromat-, Schwermetall- und Cyanidabfälle) selbst vorgenommen wird.

In diesem Skriptum wird auf Entsorgungsmaßnahmen jeweils in den Überschriften zu den Versuchen hingewiesen. Dazu werden die folgenden Kennzeichnungen benutzt:

- Met:** Abführung der Schwermetall-Abfälle in die gekennzeichneten Behälter.
- HKW:** Abführung der Halogenkohlenwasserstoffe in die gekennzeichneten Behälter.
- Cr:** Entsorgung von Chromatabfällen nach Anweisung des Assistenten.
- CoNi:** Entsorgung von Cobalt und Nickel nach Anweisung des Assistenten.
- CN:** Entsorgung von Cyanid nach Anweisung des Assistenten.

Platzausrüstung

Jede/r Praktikant/in erhält eine komplette Platzausrüstung ausgeliehen, für deren Zustand und Erhaltung sie/er verantwortlich ist. Die Ausstattung ist am Ende des Praktikums komplett und in sauberem Zustand zurückzugeben, verlorene oder beschädigte Teile sind zu ersetzen. Zusätzlich zur Platzausrüstung verlangen einige Versuche besondere Geräte. Diese sind entweder gesondert aufgebaut oder werden von den Assistenten leihweise zur Verfügung gestellt. Die meisten der benötigten Chemikalien sind in jedem Saal vorhanden. Spezialreagenzien sowie Gase in Stahlflaschen werden wiederum vom Assistenten bereitgestellt. In die zur Ausstattung gehörenden 100 ml-Flaschen werden zu Beginn aus den ausstehenden Behältern die folgenden Lösungen abgefüllt:

Glasflaschen mit Schliffstopfen: konz. Schwefelsäure (96%), konz. Salpetersäure (65%).

Tropfflaschen PVC: konz. Salzsäure (12 molar), verd. Salzsäure (2 molar),
verd. Schwefelsäure (1 molar), verd. Salpetersäure (2 molar),
verd. Natronlauge (2 molar), konz. Ammoniak (10 molar),
verd. Ammoniak (2 molar).

Versuchsdurchführung und Protokolle

Die benötigten Geräte und Substanzen sind vor Beginn der Versuche zusammenzutragen. Während des Versuches sind alle Beobachtungen zu notieren. Über jedes Experiment ist in einem DIN A4 - Heft mit fester Bindung (keine Lose-Blatt-Sammlung!) Protokoll zu führen. Bei den Versuchen sind die wichtigsten Eintragungen die Reaktionsgleichungen und die gemachten Beobachtungen. Bei den qualitativen Analysen sind eine kurze Darstellung der Trennverfahren und die Ergebnisse der Nachweisreaktionen anzugeben. Das Protokoll von quantitativen Bestimmungen muß neben einer kurzen Beschreibung des Arbeitsganges und vollständigen Angaben über Ein- und Auswaagen bzw. den Verbrauch auch die notwendigen Berechnungen der Analysenergebnisse enthalten. Bei den Präparaten gehören dazu vollständige Angaben zu den Einwaagen, Auswaagen und Ausbeuten. Drei Musterprotokolle finden sich am Ende dieses Skriptums. Reaktionsgleichungen sind für Reaktionen in wäßrigem Medium grundsätzlich als Ionengleichungen zu formulieren!

Leistungsüberprüfung

Um das Praktikum erfolgreich abzuschließen, müssen alle Versuche, Analysen und Präparate zufriedenstellend erledigt werden. Dazu sind Leistungsnachweise in Form von zwei Teilklausuren und einer Abschlußklausur zu erbringen. Die Fragen der Teilklausuren beziehen sich jeweils auf die Arbeiten der unmittelbar davor liegenden Praktikumswochen. Die Abschlußklausur überprüft die Stoffkenntnis des gesamten Praktikums. Das Skriptum enthält zu jeder Praktikumswoche Kontrollfragen und Übungsaufgaben. Diese sollen den Studierenden zu einer Selbstkontrolle über den erreichten Kenntnisstand verhelfen. Ein Muster für die erste Teilklausur findet sich am Ende dieses Skriptums.

1. Woche: ALLGEMEINE LABORATORIUMSTECHNIK

Themen des Seminars

Homogene und heterogene Stoffsysteme, Trennverfahren, Gebrauch der chemischen Formeln, Grundlagen der Stöchiometrie, Gestaltung von Protokollen.

Literatur: JB 313-315, MO 172-176, 206-213

Arbeiten im Laboratorium

1.1 Trennung eines Alkohol/Wasser-Gemisches durch Destillation

Die vom Assistenten zur Verfügung gestellte Destillationsapparatur wird am Stativ aufgebaut. In den Siedekolben werden ca. 50 ml des ausstehenden Gemisches ("Synthetischer Rotwein") und einige Siedesteinchen gegeben. Nach Kontrolle des ordnungsgemäßen Aufbaus durch die Assistenten kann mit dem Erhitzen im Sandbad begonnen werden, wonach in Abständen von 5 Minuten die Siedetemperatur abgelesen und in ein Temperatur/Zeit-Diagramm eingetragen wird. Das Destillat wird in 5 ml-Fractionen gesammelt (10 ml-Meßzylinder, Umgießen in große Reagenzgläser) und der Anteil an Ethanol in den einzelnen Fractionen bestimmt. Hierzu werden die Brennbarkeit und die Reaktion mit Kaliumpermanganat-Lösung überprüft: Man versetzt jeweils 1 ml der Probe mit 1 ml H₂O und 5 Tropfen konz. Schwefelsäure, erhitzt die Mischung im siedenden Wasserbad und tropft solange Kaliumpermanganat-Lösung zu, bis keine Entfärbung mehr eintritt (Tropfen zählen!).

Literatur: JB 61, MO 172-176, 206-213

1.2 Qualitativer Nachweis von Schwermetallkationen durch Papierchromatographie (Met)

Ein 600 ml-Becherglas wird ca. 5 mm hoch mit Laufmittel (n-Butanol, gesättigt mit Salzsäure, ca. 3 mol/l) beschickt und mit einem Uhrglas bedeckt. Das Becherglas sollte stets geschlossen bleiben, damit sich in der Kammer eine mit Laufmittel gesättigte Atmosphäre befindet.

Auf einem ca. 12 cm langen und ca. 8 cm breiten Chromatographie-Papierstreifen markiert man mit Bleistift eine Startlinie, die parallel zum unteren Rand und etwa 2 cm davon entfernt verläuft. Man versieht die Startlinie mit 5 Bleistiftpunkten, wobei die beiden äußersten Punkte jeweils 1 cm von den Rändern entfernt liegen und der Abstand zwischen zwei Punkten 1.5 cm beträgt.

Mit Hilfe von Mikropipetten (beidseitig offene, dünne Schmelzpunktsröhrchen) trägt man auf einen der äußersten Punkte die Probelösung, auf je einen der anderen Punkte die Vergleichslösungen von Bismut-, Cadmium-, Kupfer- und Quecksilbersalzlösungen auf. Nachdem die Flecken getrocknet sind, gibt man das Papier in das Becherglas. Das Papier darf dabei seitlich das Glas **nicht** berühren; die Auftragslinie muß oberhalb der Flüssigkeitsoberfläche liegen.

Wenn die Laufmittelfront einige cm vor dem oberen Rand des Papiers angelangt ist, nimmt man das Papier vorsichtig aus dem Glas heraus und markiert die Laufmittelfront mit Bleistift. Das Papier wird anschließend im Abzug mit der Startlinie nach unten zum Trocknen aufgehängt.

Da die Flecken nicht durch Eigenfarbe oder durch Fluoreszenz erkennbar sind, müssen sie durch Behandeln mit Reagenzien entwickelt, d.h. sichtbar gemacht werden. Als Entwickler dient eine Lösung von Dithizon in Ethanol, die mit Hilfe eines Zerstäubers auf das trockene Papier aufgesprüht wird, wobei darauf zu achten ist, daß dieses nicht tropfnaß wird, da die Flecken sonst verlaufen. Anschließend wird das Chromatogramm im Abzug getrocknet.

Die sauber gespülten und getrockneten Probengläser werden wieder beim Assistenten abgegeben.

Auf dem fertigen Chromatogramm werden die Mittelpunkte der Flecken mit Bleistift markiert und die jeweiligen Abstände dieser Fleckenmittelpunkte vom zugehörigen Startpunkt ausgemessen. Man bestimmt außerdem den Abstand zwischen Lösungsmittelfront und Startlinie. Damit kann man die R_f -Werte berechnen.

$$R_f = \frac{\text{Laufstrecke der Substanz}}{\text{Laufstrecke der Lösungsmittelfront}}$$

Literatur: JB 253-255, MO 9-10,

1.3 Trennung von Mischkristallen

(Met)

3 große Spatelspitzen Kaliumperchlorat und 2 kleine Spatelspitzen Kaliumpermanganat werden in einem 100 ml-Erlenmeyerkolben in ca. 15 ml heißem Wasser gelöst. Die nach langsamem Abkühlen ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt und mit wenig Eiswasser gewaschen. Ein kleiner Teil der Kristalle wird zur Kontrolle zurückbehalten, der Rest wird aus ca. 12-13 ml Wasser erneut umkristallisiert. Dies wird so oft wiederholt, bis die gebildeten Kristalle kaum noch gefärbt sind. Die Menge des zur Umkristallisation benötigten Wassers wird jeweils um ca. 2 ml verringert.

Literatur: JB 45-48, MO 195-206

1.4 Trennung eines Natriumchlorid/Iod-Festkörpergemisches

(HKW)

a) durch Sublimation

Eine große Spatelspitze des ausstehenden Festkörpergemisches wird im Abzug in einem Reagenzglas über einem Gasbrenner erhitzt. Man beobachtet die Färbung und das Verhalten der entstehenden Dämpfe sowie die Beschaffenheit des festen Glührückstandes.

b) durch partielles Lösen in Wasser oder Tetrachlorethylen ("Per")

In zwei Reagenzgläser wird jeweils eine Spatelspitze der Mischung gegeben, mit 1 ml Tetrachlorethylen bzw. 2-3 ml Wasser versetzt und gut durchgeschüttelt. Man vergleiche die Lösungsrückstände mit dem Sublimat bzw. dem Glührückstand in Versuchsteil a).

Literatur: MO 9-10, 195-206

1.5 Aufbau einer Apparatur zum Nachweis von Arsen/Antimon nach Marsh

(Met)

Zunächst wird ein zu einem 50 ml-Erlenmeyerkolben passender Gummistopfen durchbohrt. Ein zu der Bohrung passendes Glasrohr wird an einem Ende zu einer Kapillare ausgezogen. Das Glasrohr wird in die Bohrung des Stopfens geführt (**Vorsicht! Hände vor Glasbruch schützen**). In den Kolben werden 2-3 ml der Probelösung, und 2-3 Zink-Granalien, 10 ml halbkonz. Salzsäure und 1-2 Tropfen verd. Kupfersulfat-Lösung gegeben.

Nach vollständiger Verdrängung der Luft (Knallgasprobe!) wird der entstehende Wasserstoff entzündet und die Flamme gegen die innere Seite einer kalten Porzellanschale gehalten. Bei Anwesenheit von Arsen oder Antimon bildet sich ein schwarzer Belag, der zur Unterscheidung mit einer Mischung von verd. Ammoniak und Wasserstoffperoxid behandelt wird. Arsen geht als Arsenat(V) in Lösung, Antimon bleibt ungelöst.

Literatur: JB 259, 261-263

1.6 Darstellung eines Doppelsalzes

2 g Eisenspäne werden unter Erwärmen in einem 100 ml-Becherglas in dem berechneten Volumen von ca. 1M Schwefelsäure gelöst (Abzug!). Die Lösung wird durch Filtration vom Ungelösten getrennt und auf dem Wasserbad soweit eingengt (ca. 10 ml), bis sich gerade eine Kristallhaut auszubilden beginnt. Das entstandene $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ wird nicht isoliert, sondern wie unten beschrieben direkt zu einem der Doppelsalze $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ umgesetzt. Bei den folgenden Berechnungen wird für die Ausbeute an $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ein realistischer Wert von 90% angenommen.

a) Diammonium-eisen(II)-disulfat-hexahydrat $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Mohrsches Salz)

Die stöchiometrische Menge an Ammoniumsulfat wird in einem 100 ml-Becherglas in 4 ml Wasser unter Erwärmen gelöst und die Lösung auf dem Wasserbad eingengt, bis der Kristallisationsprozeß einsetzt, erkennbar an der Bildung einer Kristallhaut an der Oberfläche. Die noch heißen Lösungen von Eisen(II)-sulfat (s.o.) und Ammoniumsulfat werden vereinigt und in einer Porzellanschale über Nacht an einem möglichst kalten, geschützten Ort zur Kristallisation gebracht. Die ausgeschiedenen Kristalle werden abgesaugt, mit ca. 1 ml eiskaltem Wasser gewaschen und zum Trocknen in einen Exsikkator gegeben. Aus der Mutterlauge kann durch vorsichtiges Einengen eine zweite Kristallfraktion abgetrennt werden.

Literatur: JB 196

b) Ammonium-eisen(III)-disulfat-dodekahydrat $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (Eisenalaun)

Im Abzug werden zu der hochkonzentrierten Eisen(II)-sulfat-Lösung (s.o.) ca. 10 ml verd. Schwefelsäure und ca. 3 ml konz Salpetersäure gegeben und die Mischung im Abzug zum Sieden erhitzt. Wenn die Entwicklung von Stickstoffoxiden zum Abschluß gekommen ist, wird geprüft, ob alles Eisen(II) zu Eisen(III) oxidiert worden ist. Hierzu werden 1-2 Tropfen der Lösung mit 1 ml verd. Kaliumhexacyanoferrat(III)-Lösung vermischt. Beim Auftreten einer Blaufärbung muß der Oxidationsprozeß mit etwas konz. Salpetersäure wiederholt werden.

Die Lösung von Eisen(III)-sulfat wird auf dem Wasserbad bis auf ca. 10 ml eingengt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur werden 6 ml einer gesättigten Lösung von Ammoniumsulfat zugefügt und die Mischung in einer kleinen, mit einem Uhrglas bedeckten Porzellanschale über das Wochenende zur Kristallisation gebracht.

Das Präparat wird in einem beschrifteten Rollrandglas beim Assistenten abgegeben.

Literatur: JB 205-206

Kontrollfragen

1.1 a) Erklären Sie die Begriffe Gemenge, Suspension, Emulsion, Aerosol, Lösung und Legierung.

Nennen Sie Beispiele aus der Natur bzw. der täglichen Umgebung.

b) Geben Sie Verfahren zur Trennung dieser Stoffsysteme an.

Literatur: JB 59 ff, 313f, MO 6-13,

1.2 Formulieren Sie den Nernstschen Verteilungssatz und schildern Sie Anwendungen bei der Durchführung von Trennoperationen, z.B. Ausschütteln, Extrahieren, Umkristallisieren, Chromatographieren.

Literatur: JB 200f, 410f, MO 6-13

1.3 Welche Vorgänge laufen ab, wenn

a) Gase (z.B. Sauerstoff, Kohlendioxid, Ammoniak)

b) Ionenverbindungen (z.B. Kalium- oder Calciumchlorid)

c) Molekülverbindungen (z.B. Zucker, Quecksilberdicyanid) in Wasser gelöst werden?

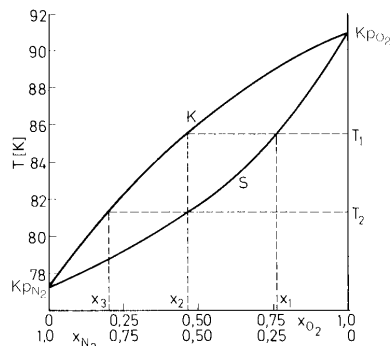
Literatur: MO 195-215

1.4 Diskutieren Sie unter Verwendung der abgebildeten Siedediagramme den Verlauf der fraktionierten Destillation der Gemische

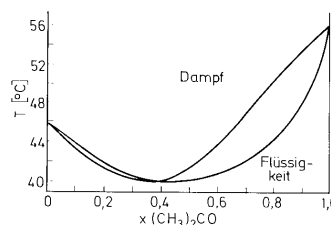
a) Stickstoff/Sauerstoff,

b) Wasser/Ethanol bzw.

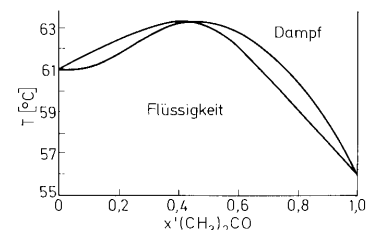
c) Wasser/ Salzsäure.



Siedediagramm des Systems Stickstoff-Sauerstoff als Beispiel für vollständige Mischbarkeit



Siedediagramm des Systems Aceton-Kohlenstoffdisulfid als Beispiel für ein System mit einem Minimum an Mischbarkeit



Siedediagramm des Systems Aceton-Kohlenstoffdisulfid als Beispiel für ein System mit einem Maximum an Mischbarkeit

Literatur: MO 206-213

- 1.5 a) Nennen Sie jeweils fünf polare und unpolare Lösungsmittel.
 b) Suchen Sie in einem der gängigen Tabellenwerke die Siede- und Schmelzpunkte dieser Lösungsmittel auf.
 c) Welche Siede- bzw. Schmelzpunkte besitzen Wasser- bzw. Benzol-Lösungen, wenn in 100 g des Lösungsmittels 1 g Natriumchlorid bzw. 1 g Schwefel aufgelöst werden.

K(H ₂ O)	=	0.514°C kg/mol	Siedepunktserhöhung
	=	- 1.86°C kg/mol	Gefrierpunktserniedrigung
K(Benzol)	=	2.53°C kg/mol	Siedepunktserhöhung
	=	- 5.12°C kg/mol	Gefrierpunktserniedrigung

Literatur: MO 195-215

Übungsaufgaben

1.1 Bestimmen Sie die prozentualen Zusammensetzungen von

- a) Hydroxidapatit $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$,
- b) Kupfer(II)-acetathydrat $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$,
- c) Sulfurylchlorid SO_2Cl_2 .

1.2 Bestimmen Sie die empirischen Formeln von Stoffen mit den folgenden prozentualen Zusammensetzungen:

- a) 21.6% Natrium, 33.3% Chlor und 45.1% Sauerstoff.
- b) 19.3% Natrium, 26.9% Schwefel und 53.8% Sauerstoff.
- c) 63.1% Kohlenstoff, 11.9% Wasserstoff und 25.0% Fluor.

1.3 1.5 g einer Verbindung, die nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff besteht, wurden vollständig verbrannt. Welche empirische Formel ergibt sich für diese Substanz, wenn als Verbrennungsprodukte 1.738 g Kohlendioxid und 0.711 g Wasser gebildet wurden?

1.4 Ein zur Transistorherstellung geeigneter Silicium-Einkristall mit einem Gewicht von 5 g enthält 0.9 ppb Bor. Geben Sie die Anzahl der Silicium- und der Boratome an.

1.5 Zur Bestimmung des Calciumgehaltes einer Calcium(II)-chlorid-Lösung wurden 20 ml dieser Lösung mit Oxalsäure umgesetzt und dabei 1.2 g Calciumoxalat-hydrat $\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ erhalten. Bestimmen Sie den Gehalt der Lösung an Calciumchlorid in mg/100 ml bzw. mol/l.

Literatur: JB 36-38, MO 27-46,

Fragen zur Sicherheit und Umweltproblematik

1.1 Skizzieren Sie eine Apparatur zur Destillation von Gemischen mit brennbaren Flüssigkeiten.

Welche Punkte sind beim Aufbau im Zusammenhang mit der Heizung, Kühlung und zur Vermeidung von Überdruck in der Apparatur besonders zu beachten?

1.2 Informieren Sie sich über die Toxizität und die physikalischen Eigenschaften der Chlorderivate von Methan und Ethan. Weshalb sollte zum Lösen von Iod keinesfalls an Stelle von "Per" Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff verwendet werden?

2. Woche: CHEMISCHES GLEICHGEWICHT

Themen des Seminars

Chemisches Gleichgewicht, Löslichkeitsprodukt, Energieäquivalente, Thermodynamik und Kinetik chemischer Reaktionen, Gasgesetze, Grundlagen der quantitativen Analyse, Gravimetrie, Maßanalyse.

Literatur: JB 20-26, 322-326, 342-344; MO 48-57, 144-159, 242-259, 269-275.

Arbeiten im Laboratorium

2.1 Gravimetrische Bestimmung von Eisen

Die im Rollrandglas ausgegebene Probe von Mohrschem Salz wird mit etwa 15 ml Wasser vollständig in ein 100 ml-Becherglas gespült und aufgelöst. Zur Oxidation von Eisen(II) zu Eisen(III) werden im Abzug zur Lösung 10 ml Schwefelsäure (1 mol/l) und 4 ml konz. Salpetersäure gegeben und zum Sieden erhitzt. Wenn die Entwicklung von Stickstoffoxiden beendet ist, wird mit Kaliumhexacyanoferrat(III)-Lösung geprüft, ob alles Eisen(II) zu Eisen(III) oxidiert worden ist. Hierzu werden 1-2 Tropfen der Lösung mit 1 ml verd. Kaliumhexacyanoferrat(III)-Lösung auf der Tüpfelplatte vermischt. Bei Auftreten einer Blaufärbung muß der Oxidationsprozeß mit etwas konz. Salpetersäure wiederholt werden.

Zu der Eisen(III)-Lösung gibt man ca. 40 ml Ammoniak (ca. 2 mol/l), erwärmt im siedenden Wasserbad und filtriert das ausgefallene Eisenhydroxid mit einem weichen Rundfilter ab. Zum Trocknen wird das Filterpapier in einen vorher über dem Bunsenbrenner geglühten und ausgewogenen Porzellantiegel (vor dem Glühen auf der Unterseite mit FeCl_3 -Lösung kennzeichnen!) gelegt und für ca. eine Stunde bei etwa 120°C in den Trockenschrank gebracht.

Danach wird das trockene Filter mit Inhalt vorsichtig im Abzug über der Flamme verascht und der Porzellantiegel bei 700°C (Rotglut) über dem Brenner geglüht. Anschließend läßt man den Tiegel im Exsikkator langsam abkühlen und wiegt aus. Zur Prüfung auf Gewichtskonstanz wird das Erhitzen wiederholt, bis das Tiegelgewicht annähernd konstant ist. Aus der Auswaage an Fe_2O_3 wird der Eisengehalt der ausgegebenen Probe berechnet. Angabe in mg Fe in der Gesamtprobe.

Achtung: Glühendheiße Tiegel niemals auf die kalte Tischplatte oder direkt in den Exsikkator stellen!

Die sauber gespülten und getrockneten Probengläser werden wieder beim Assistenten abgegeben.

Literatur: JB 322-327, 342-344

2.2 Quantitative Bestimmung der Löslichkeit von Gips

a) Berechnung der Löslichkeit aus dem Löserückstand.

Etwa 3g Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) werden genau eingewogen, in ein sauberes und trockenes 400 ml-Becherglas überführt und mit genau 250 ml Wasser übergossen (Meßzylinder). Die Suspension wird etwa 10 Minuten gerührt und nach Notieren der Temperatur quantitativ mit Hilfe eines vorher gewogenen G3-Glasfiltertiegels in eine gut getrocknete Saugflasche filtriert. Nach Umfüllen des Filtrats in ein trockenes Becherglas wird der Niederschlag in Portionen von ca. 5 ml mit insgesamt 20ml Aceton gewaschen (**Achtung! Brennbar!**), 5 Minuten an der Luft und anschließend noch 15 Minuten bei ca. 100°C getrocknet. Anschließend wird ausgewogen und die Löslichkeit von Gips berechnet (Angabe in g/l und mol/l).

Literatur: JB 26 ff, 169-172, MO 317-323

b) Maßanalytische Bestimmung der Löslichkeit

Zum Vergleich und zur Kontrolle des erhaltenen Wertes für das Löslichkeitsprodukt wird anschließend der Calciumgehalt des Filtrats maßanalytisch bestimmt. Hierzu werden jeweils exakt 20 ml des Filtrats mit einer Vollpipette in zwei 300 ml-Weithals-Erlenmeyerkolben gegeben. Anschließend werden diese Lösungen mit Wasser auf ein Volumen von ca. 100 ml verdünnt. Zu den Proben werden jeweils 10 ml 25%ige Kaliumhydroxid-Lösung und eine Spatelspitze Indikator (Verreibung von Calconcarbonsäure und Natriumchlorid) zugefügt. Anschließend werden die Proben mit Titriplex-III-Lösung (0.1 mol/l) titriert (Chelatbildner EDTA = Ethylendiamintetraacetat). Am Äquivalenzpunkt schlägt die Farbe der Lösung von weinrot (Farbe des Calcium-Komplexes von „Calconcarbonsäure“ bzw. ihres Anions) nach blau (Farbe der freien Calconcarbonsäure) um. Aus dem Verbrauch an Titriplex-III-Lösung wird die Löslichkeit von Calciumsulfat in mol/l errechnet.

Literatur: JB 347-353, 393-401

c) Löslichkeit von Gips in einer 0.04 M Natriumsulfat-Lösung

Etwa 3 g Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) werden genau eingewogen, in ein sauberes und trockenes 400 ml-Becherglas überführt und mit genau 100 ml Natriumsulfat-Lösung (0.04 mol/l) übergossen (Meßzylinder). Die Suspension wird etwa 10 Minuten gerührt und nach Notieren der Temperatur durch ein trockenes Faltenfilter in ein trockenes 400 ml-Becherglas filtriert. Von dem Filtrat werden jeweils exakt 20 ml mit einer Vollpipette in zwei 300 ml-Weithals-Erlenmeyerkolben gegeben und anschließend wird der Calciumgehalt wie im Versuch b) beschrieben maßanalytisch ermittelt. Der Titrationsendpunkt ist dann erreicht, wenn die tiefblaue Farbe etwa 5 min. erhalten bleibt.

Literatur: JB 26, MO 317-323

Berechnen Sie aus den erhaltenen Werten das Löslichkeitsprodukt für Calciumsulfat. Diskutieren Sie die Abweichungen der Werte und die Genauigkeit der Bestimmungsverfahren.

2.3 Darstellung von Sauerstoff durch Zersetzung von Wasserstoffperoxid

(Met, CN)

Hinweis: Die Wasserstoffperoxid-Lösung wirkt stark ätzend auf die Haut!
Wegen der Giftigkeit von Cyaniden muß beim Versuchsteil d)
unbedingt im Abzug gearbeitet werden.

Als Vorbereitung zu den folgenden Versuchen werden aus dem Vorratsgefäß des Labors 3-5 ml einer 30%igen Wasserstoffperoxid-Lösung in ein Reagenzglas abgefüllt.

- a) Man gibt mit Hilfe einer Pipette einige Tropfen der Wasserstoffperoxid-Lösung in ein Reagenzglas, in dem sich 2 ml Kupfersulfat-Lösung und 2-3 ml verd. Ammoniak-Lösung befinden. Die Lösung schäumt stark.
- b) Man schlämmt eine kleine Spatelspitze Braunstein in ungefähr 2 ml verd. Ammoniak-Lösung auf und gibt tropfenweise Wasserstoffperoxid-Lösung zu. Die Lösung schäumt stark.
- c) Man gibt ca. 1 ml des ausstehenden Silbersols in ein Reagenzglas und fügt einige Tropfen einer verd. Wasserstoffperoxid-Lösung (2-3 Tropfen in 5 ml Wasser) hinzu. Die Lösung schäumt stark.
- d) Für den folgenden Versuch mit dem Enzym Katalase wird die Wasserstoffperoxid-Lösung etwa auf das zehnfache verdünnt, da sonst das Enzym zerstört wird. In zwei Reagenzgläsern werden jeweils einige Tropfen der Enzymsuspension mit ca. 2 ml der ausstehenden Phosphatpufferlösung vom pH = 6.9 verdünnt. Im Abzug werden anschließend zu einer der Proben noch einige Tropfen Natriumcyanid-Lösung gegeben. Anschließend wird zu beiden Lösungen tropfenweise verdünnte Wasserstoffperoxid-Lösung zugefügt. Bei der Lösung mit Katalase wird eine Sauerstoffentwicklung beobachtet, während bei der Lösung mit Katalase und Natriumcyanid keine Reaktion eintritt.

Literatur: JB 80-83, MO 252-262, 410

2.4 Reaktion von Eisen(III) mit Thiosulfat

- a) Jeweils 5 ml der ausstehenden Lösungen von Eisen(III)-chlorid und Natriumthiosulfat (ca 0.1 mol/l) werden in einem Reagenzglas vermischt. Man notiere die Zeit, bis die rotviolette Farbe des zunächst gebildeten Thiosulfato-Komplexes des Eisen(III) verblaßt. Als Reaktionsprodukte entstehen Eisen(II)-Verbindungen und Tetrathionat.
- b) Für den folgenden Versuch werden zunächst in zwei Reagenzgläsern jeweils 5 ml der FeCl_3 -Lösung und der $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung mit Wasser auf das doppelte Volumen verdünnt. Anschließend werden zu 10 ml der verdünnten Eisen(III)-chlorid-Lösung 5 ml unverdünnte Natriumthiosulfat-Lösung bzw. zu 10 ml der verdünnten Natriumthiosulfat-Lösung 5 ml unverdünnte Eisen(III)-chlorid-Lösung gegeben. In beiden Fällen wird die Zeit bis zum Verschwinden der Färbung notiert.
- c) Jeweils 5 ml der ausstehenden Lösungen von FeCl_3 und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (ca 0.1 mol/l) werden getrennt im Wasserbad auf 50°C erwärmt. Nach dem raschen Vermischen wird wiederum die Reaktionszeit registriert.
- d) Man bringt die Lösungen bei Raumtemperatur wie im Versuch a) zur Reaktion, jedoch diesmal unter Zusatz von 1-2 Tropfen einer verdünnten Kupfersulfat-Lösung.

Literatur JB 125, MO 241-252, 420

2.5 Chemisches Gleichgewicht bei der Bildung von Eisen(III)-thiocyanat

Hinweis: Für diesen Versuch sind nur die ausstehenden Lösungen zu verwenden!
(Eisen(III)-sulfat- und Ammoniumthiocyanat-Lösung, ca. 0,1 mol/l).

In einem 300 ml-Erlenmeyerkolben werden zu 10 ml Wasser 1 ml der Eisen(III)-Lösung und 1 ml der Ammoniumthiocyanat-Lösung zugegeben. Die Mischung wird mit 100 - 150 ml Wasser bis zur Aufhellung nach gelborange verdünnt. Jeweils 20 ml der Lösung werden in zwei 100 ml-Erlenmeyerkolben umgefüllt. Zu einer der Lösungen wird mit der Meßpipette tropfenweise Eisen(III)-Lösung (0.1 mol/l) bis zur deutlichen Rotfärbung zugegeben, zur zweiten Probe solange Ammoniumthiocyanat-Lösung (0.1 mol/l), bis die Lösung in etwa die gleiche Rotfärbung zeigt.

Literatur: JB 94, 202

Kontrollfragen

2.1 Definieren Sie die folgenden Begriffe der chemischen Thermodynamik:

Enthalpie, Freie Enthalpie, Standardzustand, Normalbedingungen, Standardbildungsenthalpie, homogenes und heterogenes Gleichgewicht, Gleichgewichtskonstante, Prinzip von Le Chatelier, Heßscher Satz, thermodynamische Stabilität.

Literatur: MO 47-58, 331-346

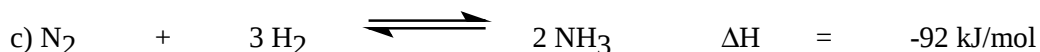
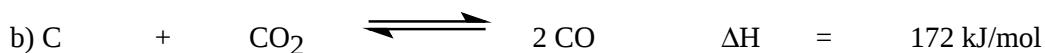
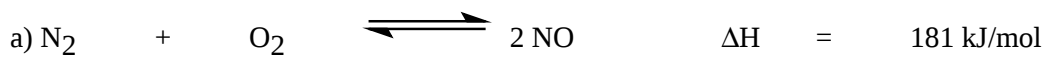
2.2 Definieren Sie die folgenden Begriffe der chemischen Kinetik:

Homogene und heterogene Reaktion, Reaktionsgeschwindigkeit, Reaktionsmechanismus, Reaktionsordnung, geschwindigkeitsbestimmender Schritt, Aktivierungsenergie, Katalyse, Katalysator, Inhibitor, Aktivator, Labilität und Inertheit.

Literatur: MO 241-262

2.3 Nennen Sie die Möglichkeiten für die Aktivierung einer Reaktion. Geben Sie ein Beispiel für kinetisch gehemmte Reaktionen aus dem Bereich des täglichen Lebens an.

2.4 Gegeben sind die folgenden Reaktionen:



Wie würden sich die Gleichgewichtskonzentration der Produkte bei Temperaturzunahme, Druckerhöhung, Zugabe eines Edukts oder Zugabe eines Katalysators ändern?

Literatur: MO 269-277

2.5 Welche Möglichkeiten kennen Sie für die Energiezufuhr zur Durchführung einer endothermen Reaktion. Geben Sie die entsprechenden Energieäquivalente an!

Literatur: MO 47-58

Übungsaufgaben

2.1 a) Geben Sie die molaren Massen der Äquivalente der folgenden Säuren und Basen an:

Salpetersäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure,
Natronlauge, Calciumhydroxid, Aluminiumhydroxid.

2.1 b) Welche Äquivalenzkonzentrationen (früher: Normalitäten) besitzen die im Laborgebrauch üblichen Lösungen von konzentrierter Salzsäure (18 Gew.%, $d = 1.09 \text{ g/cm}^3$), verdünnter Schwefelsäure (10 Gew.%, $d = 1.07 \text{ g/cm}^3$), konzentrierter Salpetersäure (65 Gew.%, $d = 1.4 \text{ g/cm}^3$)?

2.1 c) Wieviel ml konzentrierte Salzsäure sind zur Herstellung von 5 L 0.1 N Salzsäure abzumessen?

Literatur: MO 37-44

2.2 Die Oxidation von As_4O_6 durch Kaliumpermanganat-Lösung verläuft in Abhängigkeit vom pH-Wert nach den folgenden Bruttogleichungen:



a) Wieviel Gramm Kaliumpermanganat werden in saurer bzw. in alkalischer Lösung zur Oxidation von 3 g As_4O_6 benötigt?

b) Wieviel Gramm Kaliumpermanganat wären in beiden Fällen zur Herstellung von jeweils 1 l Kaliumpermanganat-Lösung der Äquivalentkonzentration aufzulösen?

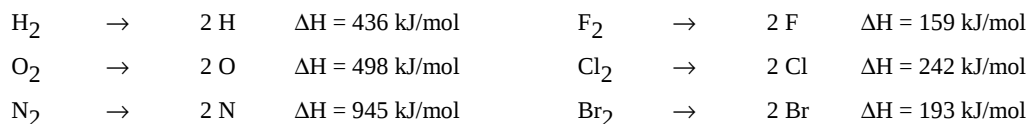
c) Wieviel Gramm As_4O_6 entspricht der Verbrauch von 1 ml dieser Maßlösung bei der Titration?

2.3 Berechnen Sie unter Verwendung der Zustandsgleichung für ideale Gase die Dichte von Ammoniak, Kohlendioxid, Methan, Stickstoff und Sauerstoff unter Standardbedingungen.

2.4 Welches Volumen an Salzsäure (36 Gew.% Salzsäure; $d = 1.18 \text{ g/cm}^3$) und wieviel Gramm Zink sind zur Füllung eines 10 l-Ballons mit Wasserstoffgas erforderlich? Im Ballon soll bei 25°C ein Druck von 1.5 bar herrschen.

Literatur: MO 27-44, 143-160

2.5 Den Primärschritt bei der Synthese von Wasserstoffverbindungen aus den Elementen im Gaszustand bildet meist die Dissoziation der zweiatomigen Moleküle in Atome. Die dazu benötigten Dissoziationsenergien können Tabellen entnommen werden.



Berechnen Sie die für eine photochemische Aktivierung notwendige Photonenenergie in der Einheit von Wellenzahlen. In welchem Bereich des elektromagnetischen Spektrums ist diese Strahlung zu finden?

Literatur: MO 47-66

Fragen zur Sicherheit und Umweltproblematik

- 2.1 Schätzen Sie ab, welcher Druckbelastung ein zylindrisches Glasgefäß ($\varnothing$ 15 cm, Inhalt 1L) beim Evakuieren mit der Wasserstrahlpumpe (Restdruck ca 25 Torr) ausgesetzt ist.
- 2.2 Weshalb dürfen Lösungen mit Cyaniden nicht mit Säuren in Kontakt kommen und keinesfalls in den Ausguß gegeben werden? Wie können Cyanidreste entsorgt werden?

3. Woche: REAKTIONSTYPEN UND SÄURE/BASE-REAKTIONEN

Themen des Seminars

Reaktionstypen, Gleichgewicht bei Säure/Base-Reaktionen, pH-Berechnungen, Puffersysteme.

Literatur: JB 17-25, 253-286 MO 283-311

Arbeiten im Laboratorium

3.1 Wechselwirkungen Luft/Wasser

(Met)

In zwei 100 ml-Erlenmeyerkolben gibt man jeweils 50 ml Wasser. Das Wasser in einem der Gefäße wird ca. 5-10 Minuten zum Sieden erhitzt und anschließend unter fließendem Wasser abgekühlt. Danach prüft man den pH-Wert beider Wasserproben mit Universal-Indikatorpapier und fügt anschließend jeweils 1-2 kleine Spatelspitzen festes Mangan(II)-sulfat und eine Spatelspitze festes Natriumhydroxid zu.

Literatur: JB 86-87, 187, MO 201-202

3.2 Auflösung und Fällung von Calciumcarbonat

In einem 100 ml-Erlenmeyerkolben wird zu 30 ml Calciumhydroxid-Lösung ein Stück Trockeneis gegeben und solange geschüttelt, bis sich eine klare Lösung gebildet hat, die anschließend auf drei 50 ml-Bechergläser verteilt wird. Eine Probe wird mit einigen Plättchen von Kaliumhydroxid versehen, eine weitere mit 3-4 ml einer wässrigen Lösung von EDTA (Ethylendiamintetraacetat). Anschließend werden alle 3 Lösungen zum Sieden erhitzt.

Literatur: JB 169-172, MO 492

3.3 Reaktionen mit Ammoniumsalzen

a) Thermische Dissoziation beim Erhitzen

In einem Reagenzglas wird eine Spatelspitze Ammoniumchlorid vorsichtig erhitzt. Man beobachtet das Verhalten des Salzes und die an den kälteren Stellen des Reagenzglases gebildeten Reaktionsprodukte. Wodurch unterscheidet sich diese Reaktion von der Sublimation des Iods im Versuch 1.5?

b) Verdrängungsreaktion mit Natronlauge

In einem 25 ml-Becherglas übergießt man eine Spatelspitze Ammoniumchlorid mit Natronlauge (2 mol/l) und deckt das Glas mit einem Uhrglas ab, an dem unten ein feuchter Streifen Indikatorpapier klebt.

c) Komproportionierungsreaktion mit Kaliumnitrit

Man löst in zwei Reagenzgläsern jeweils eine Spatelspitze Ammoniumchlorid bzw. Kaliumnitrit in 2-3 ml Wasser. Die Lösungen werden zusammengegeben und vorsichtig erwärmt.

d) Fällungsreaktion mit Neßlers Reagenz

(Met)

Ein 600 ml-Becherglas wird mit Leitungswasser gefüllt. 3-5 ml des Wassers werden in einem Reagenzglas mit 1 ml Neßlers Reagenz, einer stark alkalischen Lösung von Quecksilber(II)-iodid/Kaliumiodid, vermischt. Anschließend wird zu dem Leitungswasser im Becherglas eine kleine Spatelspitze Ammoniumchlorid gegeben und erneut eine Probe der entstandenen Lösung mit Neßlers Reagenz versetzt.

Literatur: JB 161-164

3.4 Eigenschaften konzentrierter Säuren

Hinweis: Die folgenden Versuche sind im Abzug durchzuführen. Hierbei sind die Abzugsfenster nach Möglichkeit zu schließen, soweit es die Versuchsdurchführung erlaubt.

a) Verdünnen von konz. Schwefelsäure

Auf ein mit 2-3 ml konz. Schwefelsäure beschicktes Reagenzglas wird ein kleiner Trichter gesteckt. Das Reagenzglas wird in einen Enghals-Erlenmeyerkolben gestellt und die Schwefelsäure mit Hilfe einer Spritzflasche aus sicherer Entfernung mit Wasser verdünnt.

Gefahrlos läßt sich konz. Schwefelsäure verdünnen, indem man die Säure an einem Glasstab entlang in Wasser einfließen läßt.

b) Reaktion von Zucker mit Säuren

Man übergießt in zwei Reagenzgläsern jeweils eine Spatelspitze Zucker mit konz. Schwefelsäure bzw. konz. Salpetersäure.

c) Reaktion von Kupfer und Eisen mit Säure

(Met)

In den folgenden Versuchen sollen die Reaktionen von Kupfer- bzw. Eisenspänen mit verdünnter, halbkonzentrierter (konz. Säure : Wasser = 1:1) und konzentrierter Schwefel- bzw. Salpetersäure geprüft werden. Hierzu werden jeweils einige Metallspäne mit Säure übergossen. Sollte die Reaktion nicht spontan eintreten, so wird die Reaktionsmischung erwärmt.

Literatur: JB 123-124

3.5 Verdrängungsreaktionen mit konz. Schwefelsäure bzw. Phosphorsäure

In Reagenzgläsern werden jeweils zwei kleine Spatelspitzen Natriumchlorid, Natriumbromid, Natriumiodid, Natriumsulfit bzw. Kaliumnitrat mit 1-2 ml konz. Säure übergossen und die Mischung vorsichtig erwärmt.

Literatur: JB 109, 121, 136, 142, 144, MO 283, 284

3.6 Herstellung einer Verdünnungsreihe von Salzsäure

Aus einer Bürette wird möglichst genau 1 ml Salzsäure der Konzentration 0.1 mol/l in einen 100 ml-Meßkolben gegeben und dieser dann bis zum Meßstrich aufgefüllt und durchmischt. Mit einer graduierten Pipette wird möglichst genau 1 ml dieser Lösung abgemessen und in einem zweiten 100 ml-Meßkolben wiederum zu 100 ml Säure verdünnt. Anschließend wird mit Universal-Indikatorpapier der pH-Wert der ursprünglichen Salzsäure und der verdünnten Säuren ermittelt.

Überlegen Sie anhand der Meßwerte und der Konzentrationsangaben den Zusammenhang zwischen dem pH-Wert und den Säurekonzentrationen.

Literatur: JB 20-26, 353-361, MO 294-301

3.7 pH-Werte von Salzen

Mit Universal-Indikatorpapier ermittelt man die pH-Werte der wässrigen Lösungen von folgenden Verbindungen (ca. 0.1 M):

- | | |
|----------------------------|--|
| a) Kaliumbromid | h) Ammoniumacetat |
| b) Natriumnitrat | i) Kalium-aluminiumsulfat-dodekahydrat |
| c) Natriumnitrit | j) Kaliumhexacyanoferrat(II) |
| d) Ammoniumchlorid | k) Ammoniumsulfid |
| e) Natriumcarbonat | l) Kaliumdihydrogenphosphat |
| f) Natriumhydrogencarbonat | m) Dikaliumhydrogenphosphat |
| g) Natriumacetat | n) Trikaliumphosphat |

Geben Sie die in den Lösungen vorliegenden Säure/Base-Paare an und erklären Sie die gefundenen Eigenschaften.

Literatur: JB 22-25, MO 309-311

3.8 Pufferwirkung

- a) Vier große Reagenzgläser füllt man jeweils zur Hälfte mit
1. Wasser und 4 Tropfen Methylorange
 2. Wasser und 4 Tropfen Phenolphthalein
 3. einem 2:1 Gemisch aus Essigsäure und Natronlauge (jew. 1 mol/l) und 4 Tropfen Methylorange
 4. einem 2:1 Gemisch aus Essigsäure und Natronlauge (jew. 1 mol/l) und 4 Tropfen Phenolphthalein

Man versetzt die Lösungen 1 und 3 tropfenweise unter ständigem Schütteln mit verd. Schwefelsäure, die Lösungen 2 und 4 mit verd. Natronlauge.

- b) In einem großen Reagenzglas werden ca. 5 ml Wasser mit 2 Tropfen Phenolphthalein und anschließend mit 2-3 Tropfen verd. Ammoniak-Lösung versetzt. Nun werden tropfenweise 3-5 ml konz. Ammoniumchlorid-Lösung zugegeben und diese Mischung auf zwei Reagenzgläser verteilt. Ein Teil wird tropfenweise mit verd. Natronlauge versetzt. Zu dem zweiten Teil wird zunächst verd. Ammoniak-Lösung gegeben, bis eine Rotfärbung des Indikators zu bemerken ist, und anschließend mit verd. Salzsäure versetzt.

Literatur: JB 22-25, MO 302-306

3.9 Analyse: Titration von Salzsäure mit Natronlauge

Die vom Assistenten ausgegebene HCl-Probelösung unbekannten Gehaltes wird im 100 ml-Meßkolben bis zur Marke aufgefüllt und gut durchgeschüttelt. Mit einer 20 ml Vollpipette legt man davon 20 ml in einem 300 ml-Erlenmeyerkolben vor. Zu dieser Lösung gibt man 2-3 Tropfen Methylrot als Indikator und etwa 50 ml H₂O. Dann titriert man mit Natronlauge (0.1 mol/l) bis zum Umschlagspunkt nach gelb. Die Titration wird zwei- oder dreimal wiederholt, um den Umschlagspunkt genau zu bestimmen. 1 ml NaOH 0.1 mol/l entspricht 3.646 mg HCl. Als Analysenergebnis wird der Gesamtgehalt der erhaltenen Probe an HCl angegeben.

Literatur: JB 353-361, 364, MO 311,312

Kontrollfragen

3.1 Formulieren Sie jeweils zwei Beispiele für

Verdrängungsreaktionen	Festkörperreaktionen
Komplexierungsreaktionen	Redoxreaktionen
Doppelte Umsetzungen	Substitutionsreaktionen
Fällungsreaktionen	Neutralisierungsreaktionen
Hydrolysereaktionen	Schmelzreaktionen
Disproportionierungsreaktionen	Komproportionierungsreaktionen

3.2 a) Definieren Sie die Säure/Base-Begriffe nach Brönsted und Lewis.

Kennen Sie Beispiele für Lewis-Säuren und Lewis-Basen, die keine Brönsted-Säuren bzw. Brönsted-Basen sind?

b) Geben Sie jeweils drei Beispiele für Brönsted-Säuren mit $pK_s < 0$ und $pK_s > 14$ an.

Welche Aussagen sind in diesen Fällen über die Lage des Gleichgewichtes der Protonenübertragung in wässrigen Lösungen möglich?

3.3 a) Nennen Sie Beispiele für in der Acidimetrie gebräuchliche Farbindikatoren und geben Sie deren Umschlagsbereich an. Beschreiben Sie die chemischen Vorgänge beim Farbumschlag.

b) Weshalb sind für die Titration Salzsäure/Natronlauge alle Indikatoren mit Umschlagspunkten zwischen $pH = 4$ und $pH = 10$ geeignet?

3.4 a) Nennen Sie drei Puffersysteme und geben Sie den pH-Bereich an, in dem diese Puffersysteme wirksam sind.

b) Bei welchem Konzentrationsverhältnis Puffersäure/Pufferbase ist die Pufferwirkung optimal?

c) Ist der pH-Wert nur durch die relative Konzentration der Komponenten bestimmt oder haben auch die Absolutkonzentrationen einen Einfluß?

3.5 Diskutieren Sie die Existenzbedingungen für die Verbindungen Ammoniumsulfid,

Ammoniumphosphat, Ammoniumcarbonat und Ammoniumacetat in wässriger Lösung.

Die pK_s -Werte der beteiligten Säuren sind:

NH_4^+/NH_3	: 9.2	CH_3COOH/CH_3COO^-	: 4.8
H_2S/HS^-	: 7.0	$"H_2CO_3"/HCO_3^-$	: 6.5
HS^-/S^{2-}	: 12.9	HCO_3^-/CO_3^{2-}	: 10.4
HPO_4^{2-}/PO_4^{3-}	: 12.3		

Übungsaufgaben

3.1 Berechnen Sie die pH-Werte der folgenden Lösungen von starken Säuren bzw. Basen:

- a) Salzsäure, $c = 4.9 \cdot 10^{-4}$ mol/l.
- b) Natronlauge, $c = 1.6 \cdot 10^{-3}$ mol/l.
- c) Salzsäure, $c = 5.0 \cdot 10^{-10}$ mol/l
- d) 50 mg Na_2O in 200 ml Wasser.
- e) 50 mg N_2O_5 in 200 ml Wasser.

3.2 Berechnen Sie die pH-Werte der folgenden Lösungen von schwachen Säuren bzw Basen:

- a) 2.0 M Essigsäure, $\text{pK}_\text{S} = 4.8$.
- b) 0.5 M Ammoniumchlorid, $\text{pK}_\text{S} = 9.2$.
- c) 1 g Hydraziniumchlorid, $\text{pK}_\text{S} = 7.94$, in 100 ml Wasser.
- d) 5 g $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ in 1 l Wasser, $\text{pK}_\text{S} = 4.85$.

3.3 Berechnen Sie die pH-Werte der folgenden Lösungen von Salzen

- a) 0.01 M Natriumsulfid, pK_S -Werte = 7.0 und 12.9.
- b) 0.01 M Natriumhydrogencarbonat, pK_S -Werte = 6.5 und 10.4.
- c) 1 g Natriumacetat in 100 ml Wasser, $\text{pK}_\text{S} = 4.76$.
- d) 2 g Na_2SO_3 in 100 ml Wasser, pK_S -Werte = 1.76 und 7.20.
- e) 2 g KHSO_4 in 100 ml Wasser, pK_S -Werte: < 0 und 1.99.

3.4 Berechnen Sie die Konzentrationen an H^+ , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} und PO_4^{3-} in einer Phosphorsäure mit 0.01 mol/l. Die Dissoziationskonstanten der Phosphorsäure sind $\text{K}_1 = 7.1 \cdot 10^{-3}$; $\text{K}_2 = 6.2 \cdot 10^{-8}$; $\text{K}_3 = 4.4 \cdot 10^{-13}$.

3.5 Zu 100 ml einer Essigsäure, $c = 0.1$ mol/l ($\text{pK}_\text{S} = 4.8$) wird in Portionen von jeweils 10 ml Natronlauge, $c = 0.1$ mol/l zugegeben. Berechnen Sie jeweils den pH-Wert der entstehenden Lösung und konstruieren Sie unter Verwendung dieser Daten eine Titrationskurve.

Literatur: MO 293-314

Fragen zur Sicherheit und Umweltproblematik

3.1 Wie ändert sich die Funktionsfähigkeit eines Abzugs beim Öffnen der Frontscheiben?

3.2 Welche Maßnahmen treffen Sie bei Unfällen mit Verätzungen der Haut oder der Augen, z.B. mit Mineralsäuren, Laugen, Ammoniaklösung, Peroxiden u.ä.?

4. Woche: CHEMIE IONISCHER VERBINDUNGEN

Themen des Seminars

Ionenradien, Ionenbindung, Ionengitter, Gitterenthalpie (Gitterenergie), Löslichkeit von Ionenkristallen, Hydratation, Flammenfärbung, Spektroskopie, Atomspektren, Bau des Atoms, Periodensystem, Ionisierungsenthalpie, Elektronenanlagerungsenthalpie (Elektronenaffinität), Elektronegativität.

Literatur: MO 61-89, 93-109, 179-192, 485-492

Arbeiten im Laboratorium

4.1 Reaktionen von Alkalimetallen mit Wasser und verschiedenen Alkoholen

Hinweis: Beim Umgang mit Alkalimetallen ist wegen deren Gefährlichkeit besondere Vorsicht anzuwenden.

a) Reaktion mit Wasser

Man schneidet ein höchstens erbsengroßes Stückchen Lithium bzw. Natrium von den ausstehenden Stangen ab und trocknet es mit einem Filterpapier schnell, aber gründlich ab. Dieses Metallstückchen wird nun in ein Becherglas von 600 ml, das 20 ml Wasser enthält und hinter der fest geschlossenen Scheibe des Abzugs steht, geworfen. **Vorsicht!** Der Abzug wird erst 5 Minuten nach Versuchsende geöffnet. Der Versuch wird dann in der Weise abgeändert, daß man das Metallstück mit der Pinzette vorsichtig auf ein auf dem Wasser schwimmendes Filterpapier legt.

b) Reaktion mit Alkoholen

In eine Porzellanschale werden ca. 10 ml Methanol gegeben. Vom Assistenten wird ein kleines Stückchen Kalium an den Rand der Schale gebracht. Durch ein kurzes Neigen der im Abzug stehenden Schale bringt man das Methanol mit dem Kalium in Kontakt. Man führt den Versuch in gleicher Weise mit je einem kleinen Stück Lithium oder Natrium durch. Dann wiederholt man den Versuch mit Kalium, wobei man iso-Butanol an Stelle von Methanol verwendet. Alle Lösungen aus den Versuchen werden mit pH-Papier geprüft. Die Versuchsergebnisse und Beobachtungen werden tabellarisch zusammengestellt. Daraus wird auf die Reaktivität der Elemente geschlossen.

Literatur: JB 155-166, MO 485-488

4.2 Erhitzen von Carbonaten und Nitraten einiger Alkali- und Erdalkalimetalle

Es wird das thermische Verhalten der Carbonate und Nitrats von Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium und Barium untersucht.

Hierzu wird eine Spatelspitze des jeweils zu untersuchenden Salzes in einer Magnesiumrinne über der entleuchteten Bunsenbrennerflamme zur Weißglut erhitzt (*Nitrate im Abzug!*). Beobachten Sie genau die ablaufenden Vorgänge.

Geben Sie die erkaltete Magnesiumrinne in ein Reagenzglas und versuchen Sie, den Rückstand mit etwas Wasser aufzunehmen. Bestimmen Sie den pH-Wert der Lösung mit Universal-Indikatorpapier. Falls sich der Rückstand in Wasser nicht gelöst hat, dann versuchen Sie ihn mit verd. Salzsäure in Lösung zu bringen, nachdem Sie den pH-Wert bestimmt haben.

Literatur: MO 491

4.3 Wärmetönung beim Auflösen von Calciumchlorid in Wasser

Zwei 100 ml-Bechergläser werden jeweils mit ca. 40 ml Wasser gefüllt. Es wird gewartet, bis ein Temperatúrausgleich mit der Umgebung stattgefunden hat und beide Gefäße dieselbe Temperatur aufweisen (Thermometer). In dem einen Glas werden 0.04 mol wasserfreies Calciumchlorid, in dem anderen 0.04 mol Calciumchlorid-hexahydrat gelöst. Die Temperatur nach Beendigung des Lösungsvorgangs wird bestimmt.

Literatur: JB 169-172; MO 488-492

4.4 Anfärbung von Magnesiumhydroxid-Niederschlägen

Drei kleine Reagenzgläser werden mit Magnesiumnitrat-Lösung je 2 cm hoch gefüllt. Man fügt zum ersten wenige Tropfen der ausstehenden Iod-Lösung, zum zweiten analog Chinalizarin, zum dritten Titangelb-Lösung. Dann wird durch Zugabe von Natronlauge (2 mol/l) Magnesiumhydroxid gefällt. Nach dem Zentrifugieren beobachtet man klare Lösungen und charakteristisch gefärbte Niederschläge, deren Farben man notiert.

Erklärung: Magnesiumhydroxid bildet ein Schichtengitter, zwischen dessen Schichten leicht Moleküle und Ionen eingelagert werden können. Zum Beispiel lassen sich Magnesiumhydroxid-Fällungen dadurch charakterisieren, daß sie mit organischen Farbstoffen oder Iod angefärbt werden können.

Literatur: JB 45-48, 164

4.5 Fällung und Komplexierung

(Met)

Wäßrige Lösungen von Magnesium-, Calcium-, Strontium-, Barium- und Bleikationen werden mit wäßrigen Lösungen von Hydroxid, Ammoniak, Carbonat, Oxalat und Sulfat umgesetzt.

Zunächst werden in fünf Reagenzgläser jeweils 1 Spatelspitze Magnesiumnitrat und 5 ml Wasser gegeben. Zu diesen Lösungen werden jeweils zunächst tropfenweise, anschließend im Überschuß Lösungen (ca. 2 mol/l) von Natronlauge, Ammoniak, Natriumcarbonat, Ammoniumoxalat und Schwefelsäure (ca. 1 mol/l) zugefügt.

Diese Versuche werden in gleicher Weise mit Lösungen von Calciumnitrat, Strontiumnitrat, Bariumnitrat und Bleinitrat wiederholt.

Die Beobachtungen werden in eine Tabelle eingetragen. In der ersten Spalte führt man unter der Überschrift "Kation in Lösung" die fünf verwendeten Metallkationen (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+}) auf. Die erste Zeile enthält die fünf verschiedenen Fällungsmittel (OH^- , NH_3 , CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, SO_4^{2-}).

Bei der Zugabe von Natriumcarbonat entstandene Niederschläge werden abzentrifugiert und wieder in Wasser aufgeschlämmt. Anschließend wird Kohlendioxid aus der Stahlflasche eingeleitet. Dann wird aufgenommenes Kohlendioxid durch Aufkochen wieder vertrieben. Die Beobachtungen werden in die Tabelle eingetragen.

Literatur: JB 164-177

4.6 Flammenfärbung von Lithium, Natrium, Kalium, Calcium, Strontium, Barium (Met)

Die Versuche zur Flammenfärbung und Spektroskopie werden zunächst für jedes der sechs genannten Elemente getrennt durchgeführt.

Die Probe wird in der entleuchteten Flamme eines Bunsenbrenners an einem Magnesiastäbchen erhitzt. Dazu wird dieses zuerst im Brenner ausgeglüht und noch glühend in das zu untersuchende Salz (Feststoffe) getaucht. Bringt man das so präparierte Stäbchen in das obere Drittel der nicht leuchtenden Flamme des Brenners, färbt sich diese charakteristisch.

Mit dem am Stativ befestigten Handspektroskop betrachtet man ebenfalls charakteristische Spektrallinien der jeweiligen Elemente. Bei dem Umgang mit dem Handspektroskop ist es wichtig, das Magnesiastäbchen nur in das obere Drittel des Flammenkegels zu halten - im Inneren der Flamme erhält man auch das Bandenspektrum des Kohlenmonoxids.

Als nächstes wird ein (1:1) Gemisch aus Natrium- und Kaliumsalzen betrachtet. Das vorhandene Kalium wird bei gleichzeitiger Anwesenheit von Natrium durch dessen ausgeprägte Flammenfärbung überdeckt. Man betrachtet die Flamme deshalb durch ein blaues Kobalt-Glas, in dem das gelbe Natriumlicht absorbiert wird und rötliches Kaliumlicht durchscheint.

Literatur: JB 156-159, 167, 171, 173, 174, Spektraltafel am Ende des Buches; MO 61-67

4.7 Mikroskopische Identifizierung von Kristallen

Nachweis für Natrium-, Kalium-, Magnesium- und Calciumionen

a) Natrium

Auf dem Objektträger wird ein Tropfen der neutralen oder schwach essigsäuren Probelösung mit einem Tropfen Magnesiumuranylacetat-Lösung versetzt. Die entstandenen Kristalle werden unter dem Mikroskop betrachtet und mit dem Kristallbild von $\text{MgNa}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ verglichen.

oder: Auf dem Objektträger wird ein Tropfen der schwach alkalischen Probelösung mit einem Tropfen Kaliumhexahydroxoantimonat(V)-Lösung versetzt. Die entstandenen Kristalle werden unter dem Mikroskop betrachtet und mit dem Kristallbild von $\text{NaSb}(\text{OH})_6$ verglichen.

Literatur: JB 158, 561

b) Kalium

Auf dem Objektträger wird ein Tropfen der Probelösung mit einem Tropfen konz. Perchlorsäure (**Vorsicht!**) versetzt. Die entstandenen Kristalle werden unter dem Mikroskop betrachtet und mit dem Kristallbild von KClO_4 (z.B. JB 561) verglichen. Vorsichtiges Erwärmen und anschließendes Abkühlen führt zu größeren Kristallen.

Literatur: JB 159-160, 561

c) Magnesium

Zu einer Lösung, die Magnesiumionen enthält, fügt man zunächst wenige Tropfen 2N Natronlauge (Beobachtung?). Anschließend gibt man einige Tropfen einer konzentrierten Ammoniumchlorid-Lösung hinzu und erwärmt (Beobachtung?). Zu der warmen, klaren Lösung werden einige Tropfen Dinatriumhydrogenphosphat-Lösung gegeben und nochmals erwärmt. Der nach dem Abkühlen entstehende Niederschlag wird unter dem Mikroskop betrachtet und mit dem Kristallbild von $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (z.B. JB 559) verglichen.

Literatur: JB 164-166, 559

d) Calcium

Ein Tropfen der salzsauren Probelösung wird auf einem Objektträger mit einem Tropfen 2N Schwefelsäure vermischt und erwärmt. Beim Abkühlen beobachtet man unter dem Mikroskop charakteristische Gipsnadeln. ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

Literatur: JB 172, 561

4.8 Nachweis von Barium und Strontium durch Tüpfeln mit Rhodizonat**(Met)**

Die Lösung wird mit Ammoniak neutralisiert. Auf ein Filterpapier mit 5.5 cm $\varnothing$ trägt man einen großen Tropfen einer frisch bereiteten gesättigten Na-Rhodizonat-Lösung auf, läßt den Reagenzfleck etwas antrocknen und tüpfelt ihn im Zentrum mit einem kleinen Tropfen Probelösung.

Bei Gegenwart von Ba^{2+} oder Sr^{2+} findet ein Farbumschlag nach rotbraun statt. Zur Unterscheidung von Ba^{2+} und Sr^{2+} wird der Fleck anschließend mit einem Tropfen einer gesättigten Dimethylammoniumchlorid-Lösung angetüpfelt und getrocknet.

Danach legt man das Papier auf ein Dreibein (aufgebogene Büroklammer) in eine mit Wasser gefüllte untere Hälfte einer Petrischale, ohne daß es jedoch mit dem Wasser in Berührung kommt und deckt mit der zweiten Hälfte der Petrischale zu. Da Dimethylammoniumchlorid hygroskopisch ist, zieht es Feuchtigkeit an, und es findet die Trennung von Ba- und Sr-Rhodizonat statt.

Die rotbraunen Rhodizonate von Ba und Sr ändern ihre Farbe beim Behandeln mit Dimethylammoniumchlorid-Lösung: Ba-Rhodizonat wird hellrot, Sr-Rhodizonat violettblau. Bei Anwesenheit von Ba und Sr erhält man einen hellroten Fleck, der von einem violettroten Ring umgeben ist.

Literatur: JB 173-174

4.9 Kationenanalyse

(Met)

Trennungsgang und Einzelnachweise für Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} und NH_4^+ .

Es wird vom Assistenten eine Analyse ausgegeben, die maximal vier der folgenden Kationen enthalten kann: Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} und NH_4^+ ; an Anionen nur Chlorid und Nitrat. Die in der Analyse vorhandenen Kationen sind zu bestimmen. Die Aufgabe wird bewertet.

Trennungsgang

In der Probe lässt sich das Ammonium direkt nachweisen. Die Substanz wird mit verd. Natronlauge versetzt. Bei Anwesenheit von Ammonium tritt ein starker Geruch nach Ammoniak auf (vgl. 3.3b und d).

Die zu untersuchende Substanz wird in Wasser aufgenommen. Nach Zugabe einer Spatelspitze Ammoniumchlorid und von Ammoniak bis zum pH-Wert ca. 9 wird festes Ammoniumcarbonat zugesetzt und dann kurz aufgekocht. Nach dem Erkalten wird zentrifugiert, im Niederschlag finden sich Calcium-, Strontium- und Bariumcarbonat. Der Überstand, der möglicherweise Natrium-, Kalium- und Magnesiumionen enthalten kann, wird vorsichtig abdekantiert und in einer Porzellanschale vorsichtig erhitzt, bis alle Ammoniumsalze abgeraucht sind (Abzug!). Er wird anschließend in wenig 0.5 M Salzsäure gelöst. Die Kationen Na^+ , K^+ und Mg^{2+} lassen sich ohne weitere Trennung nebeneinander nachweisen.

Der Niederschlag der Carbonatfällung wird in verd. Essigsäure aufgenommen. Die drei Kationen Ca^{2+} , Sr^{2+} und Ba^{2+} lassen sich bequem nebeneinander nachweisen.

Einzelnachweise

Die Nachweisreaktionen sind in kleinen Reagenzgläsern durchzuführen!

Die sauber gespülten und getrockneten Probengläser werden wieder beim Assistenten abgegeben.

NH_4^+ Zugabe von verd. Natronlauge zur Ursubstanz, Ammoniak ist am Geruch erkennbar (Nachweisgrenze bei 10 $\mu\text{g/l}$ Luft).

Mg^{2+} als Chinalizarin-Farblack (siehe 4.4), als Titangelb-Farblack (siehe 4.4), mikrokristallin als $\text{MgNH}_4(\text{PO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (siehe 4.7).

Na^+ Flammenfärbung bzw. spektroskopisch (siehe 4.6).

K^+ Flammenfärbung bzw. spektroskopisch (siehe 4.6), mikrokristallin als KClO_4 (siehe 4.7).

Ca^{2+} Flammenfärbung bzw. spektroskopisch (siehe 4.6) mikrokristallin als Gips, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (siehe 4.7).

Sr^{2+} als Rhodizonat (siehe 4.8), Flammenfärbung bzw. spektroskopisch (siehe 4.6).

Ba^{2+} als Rhodizonat (siehe 4.8), Flammenfärbung bzw. spektroskopisch (siehe 4.6).

Kontrollfragen

- 4.1 Begründen Sie die Abstufung der wichtigsten physikalischen und chemischen Eigenschaften der Alkalimetalle mit steigender Atommasse.
- 4.2 Was ist Mörtel - Kalk - gebrannter Kalk - gelöschter Kalk? Was wissen Sie über den Aufbau der Erdalkalicarbonate und -nitrate? In welcher Beziehung steht der äußere Kohlendioxid-Druck zur thermischen Zersetzung der Carbonate? Was wissen Sie über heterogene Umsetzungen?
- 4.3 Erläutern Sie den Begriff "Kristallwasser".
Beschreiben Sie die einzelnen Vorgänge beim Lösen eines Stoffes an Hand der Begriffe Gitterenergie, Hydratationsenthalpie, Lösungsenthalpie.
- 4.4 Erklären Sie den Begriff "Wasserhärte". Erläutern Sie kurz die wichtigsten Methoden zur Wasserenthärtung.

Literatur: JB 86-87; MO 198-202, 485-492

- 4.5 Warum liefern, abgesehen von wenigen Übergangsmetallen, nur Alkali- und Erdalkalimetalle eine charakteristische Flammenfärbung? Erklären Sie die Flammenfärbung bzw. die Spektrallinien an Hand des Bohrschen Atommodells.

Literatur: MO 61-67

Übungsaufgaben

- 4.1 Berechnen Sie die theoretische Dichte von Cäsiumchlorid unter Zuhilfenahme folgender Daten: Gittertyp (vgl. Seminar); Abstand $\text{Cs}^+ - \text{Cl}^- = 356 \text{ pm}$; $M_{\text{Cs}} = 132.9 \text{ g/mol}$; $M_{\text{Cl}} = 35.5 \text{ g/mol}$; $N_{\text{L}} = 6.02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.
- 4.2 Berechnen Sie die Löslichkeit von Silberiodid, Bariumfluorid und Bariumsulfat (in mg/l und mmol/l) aus den Zahlenwerten der Löslichkeitsprodukte: $K_{\text{L}}(\text{AgI}) = 10^{-16} \text{ mol}^2/\text{l}^2$; $K_{\text{L}}(\text{BaF}_2) = 10^{-5.77} \text{ mol}^3/\text{l}^3$; $K_{\text{L}}(\text{BaSO}_4) = 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{l}^2$.
- 4.3 Um 1 mol Natriumatome zu ionisieren, werden 495.8 kJ Energie benötigt. Berechnen Sie die geringstmögliche Frequenz des Lichtes, welches ein Natriumatom gerade ionisieren kann und geben Sie auch seine Wellenlänge an. ($h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$; $c = 299725.5 \text{ km/s}$).
- 4.4 Wie hoch ist die Konzentration an freien Pb^{2+} -Ionen in einer Lösung, die insgesamt 10 mmol Pb^{2+} und 1 mol Hydroxidionen enthält. ($[\text{Pb}^{2+}] [\text{OH}^-]^4 / [\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}] = 10^{-14.55} \text{ mol}^4/\text{l}^4$).

Fragen zur Sicherheit und Umweltproblematik

- 4.1 Was muß beim Glühen von Proben beachtet werden, die Verbindungen der Schwermetalle Hg, Pb, Bi, Cd u.a. enthalten können?
- 4.2 Wie müssen Alkalimetalle aufbewahrt werden? Weshalb ist der Kontakt mit halogenhaltigen Lösungsmitteln unbedingt zu vermeiden? Was muß bei der Vernichtung von Alkalimetallresten beachtet werden?

5. Woche: CHEMIE KOVALENTER VERBINDUNGEN

Themen des Seminars

Kovalente Bindung, Einfach- und Mehrfachbindungen, Valenzstrichformeln, Erscheinungsformen der Elemente, Abgrenzung zwischen Metallen und Nichtmetallen, Polarität und Struktur charakteristischer Nichtmetallverbindungen, Säuren und ihre Anionen, typische Anionenreaktionen.

Literatur: MO 111-122

Arbeiten im Laboratorium

5.1 Umwandlungen von Elementen

a) Auflösen von Schwefel in Sulfidlösung, Freisetzung von Polysulfanen.

(H₂S)

Hinweis: H₂S ist sehr giftig. Die Arbeiten müssen daher unbedingt im Abzug durchgeführt werden.

Im Reagenzglas stellt man sich durch Auflösen von Na₂S•9H₂O 1 ml einer etwa 10%igen wässrigen Lösung von Natriumsulfid her. Man gibt eine Spatelspitze Schwefelpulver zu, welches man vorher mit etwas Alkohol angefeuchtet hat. Man schüttelt einige Minuten und filtriert dann ab. Das Filtrat (Farbe?) säuert man unter dem Abzug mit 2N Salzsäure an.

Literatur: MO 412-413

b) Modifikationen des Schwefels

(HKW)

Einige Gramm Schwefel werden im Reagenzglas über freier Flamme erhitzt. Man beobachtet die Veränderung der Schmelze und ihre Viskosität. Wenn die Schmelze wieder dünnflüssig geworden ist (ca. 420 °C), gießt man sie in feinem Strahl in eine Schale mit kaltem Wasser. Einige Stücke des entstandenen plastischen Schwefels versucht man in Toluol zu lösen. Zum Vergleich löst man etwas normalen Schwefel. Am nächsten Tag prüft man das plastische Verhalten des Schwefels erneut und wiederholt den Löseversuch.

Literatur: JB 117-127, MO 412-413

c) Auflösen von Iod

(HKW)

In einem Reagenzglas versucht man, ein Körnchen Iod aus der Vorratsflasche in 3 ml Wasser zu lösen. In einem zweiten Lösungsversuch setzt man dem Wasser vorher eine Spatelspitze Kaliumiodid zu. Gleichermäßen stellt man sich Lösungen von Iod in Tetrachlorethylen und Alkohol her und notiert die Farben der vier Lösungen.

Literatur: JB 141-146

d) Verbrennungsverhalten der Elemente

Im Abzug werden je eine Spatelspitze Kohle-, Silicium-, Phosphor- (rot) und Schwefelpulver auf der Magnesiarinne über der offenen Flamme erhitzt. Man beobachtet das Verbrennungsverhalten und notiert die Art und den Geruch der entstehenden Verbrennungsprodukte.

e) Umwandlung von Phosphor zu Phosphorsäure

Unter dem Abzug wird in einer kleinen Porzellanschale eine Spatelspitze roten Phosphors entzündet. Der gebildete weiße Rauch (chemische Zusammensetzung?) wird in einem über die Porzellanschale gestülpten Becherglas aufgefangen und anschließend mit wenig Wasser aufgelöst. Man überprüfe mit Universal-pH-Papier den pH-Wert der Lösung!

Die gebildete Phosphorsäure wird auf zwei Reagenzgläser verteilt. Zu einer der Proben gibt man 2-3 Tropfen konz. Salpetersäure, kocht kurz auf und fügt 1 ml Silbernitrat-Lösung hinzu. Anschließend versetzt man unter ständigem Schütteln tropfenweise mit verd. Ammoniak-Lösung, bis eine Fällung des im sauren Medium löslichen gelben Silberorthophosphats auftritt. Dieser Niederschlag ist in einem Überschuß an Ammoniak löslich.

Mit der anderen Probe kann man den unter 5.6 beschriebenen Phosphatnachweis durchführen.

Literatur: JB 109-114; MO 440-443

5.2 Vergleich der Sauerstoffverbindungen von Kohlenstoff und Silicium

a) Freisetzen von Kohlendioxid

Man füllt ein Gärröhrchen mit Barytwasser und befestigt es mit Hilfe eines durchbohrten Gummistopfens auf einem Reagenzglas. In das wieder geöffnete Reagenzglas gibt man einen Spatel Natriumcarbonat und säuert tropfenweise mit 2N Salzsäure an. Man setzt das Gärröhrchen auf das Reagenzglas und läßt das entstehende Gas durchströmen.

b) Freisetzen von Siliciumdioxid

In ein 50 ml-Becherglas gibt man 5 ml einer wäßrigen Lösung von Natronwasserglas und versetzt unter Rühren tropfenweise mit 2N Salzsäure bis zur neutralen Reaktion (Indikatorpapier). Die ausgefallene Gallertmasse trennt man durch Dekantieren oder Filtrieren von eventuell noch vorhandenem Wasser ab. Einen Teil davon gibt man in ein Reagenzglas und läßt es zunächst stehen. Die restliche Gallertmasse wird in einem Becherglas unter dem Abzug auf dem Dreifuß bis zur Trockene eingedampft. Dann versetzt man mit 10 ml konz. Salzsäure und dampft erneut bis zur Trockene ein. Die trockene Substanz wird in 5 ml 2N Salzsäure angeteigt und filtriert. Man nimmt mit dem Spatel ein Stückchen des Feststoffs von dem Filterpapier und gibt es in ein zweites Reagenzglas.

In das Reagenzglas, in das man die unbehandelte Substanz gegeben hat, sowie in das Reagenzglas, in dem sich die mit Salzsäure behandelte Substanz befindet, gibt man jeweils 5 ml 2N Natronlauge und erwärmt beide etwa eine Minute. Gegebenenfalls filtriert man beidesmal ab und gibt zu beiden Filtraten 1-2 Tropfen konz. Schwefelsäure.

Literatur: JB 85-98; MO 455-459

5.3 Oxide des Stickstoffs

Hinweis: Wegen der Giftigkeit der Stickstoffoxide sind diese Versuche unter dem Abzug durchzuführen.

a) Distickstoffoxid

Man erhitzt 2 Spatelspitzen Ammoniumnitrat in einem trockenen Reagenzglas langsam bis zur Gasentwicklung. Das entstehende Gas leitet man durch ein mit einem Gummistopfen dicht aufgesetztes gewinkeltes Glasrohr in ein mit Wasser gefülltes 400 ml-Becherglas, in welchem sich mit der Öffnung nach unten ein vollständig mit Wasser gefülltes Reagenzglas befindet ("pneumatische Wanne"). In diesem Reagenzglas fängt man das Gas auf, nachdem man nach dem Einsetzen der Gasentwicklung noch einige Sekunden gewartet hat, bis die Luft aus der Apparatur verdrängt war. Wenn das Reagenzglas in der pneumatischen Wanne vollständig mit Gas gefüllt ist, belüftet man das Reagenzglas mit dem Ammoniumnitrat, damit beim Abkühlen kein Wasser hineingezogen wird. Dann verschließt man die Öffnung des gasgefüllten Reagenzglases, nimmt es aus dem Becherglas und führt einen glimmenden Holzspan ein.

b) Stickstoffmonoxid

(Met)

Zunächst stellt man halbkonzentrierte Salpetersäure her, indem man zu 7 ml Wasser in einem 50 ml-Becherglas langsam und vorsichtig 7 ml konz. Salpetersäure gibt. Dann löst man in einem Reagenzglas eine Spatelspitze Eisen(II)-sulfat in 5 ml Wasser. In einem anderen Reagenzglas wird ein Spatel Kupferspäne mit soviel halbkonz. Salpetersäure übergossen, daß das Reagenzglas über die Hälfte gefüllt ist. Dadurch wird das Luftvolumen verringert. Man leitet das bei der Auflösung des Kupfers entstehende Gas sofort in eine pneumatische Wanne (s.o.), wartet aber mit dem Auffangen, bis die im Wasser aufsteigenden Blasen des anfänglich braun gefärbten Gases weitgehend farblos sind. Wenn das in der pneumatischen Wanne befindliche Reagenzglas gefüllt ist, leitet man weiteres Gas in die Eisen(II)-sulfat-Lösung. Beobachtung? Was tritt ein, wenn man das aufgefangene, farblose Gas offen an die Luft bringt?

c) Stickstoffdioxid

In einem Reagenzglas erhitzt man eine Spatelspitze Bleinitrat. Das entstehende braune Gas, welches schwerer ist als Luft und daher nach unten sinkt, leitet man durch ein Glasrohr in ein Reagenzglas und verschließt dieses mit einem Gummistopfen. Anschließend kühlt man es zunächst in einem Gefäß mit Eiswasser, dann erwärmt man wieder in einem Gefäß mit heißem Wasser.

Literatur: JB 98-109; MO 434-437

5.4 Säuren und Anhydride

a) Hydrolyse von Phosphor(V)-oxid

Hinweis: Das Gefäß mit dem Phosphor(V)-oxid muß stets gut verschlossen sein und wird nur zur Entnahme kurzzeitig geöffnet.

Man gibt eine Spatelspitze Phosphor(V)-oxid in ein trockenes Reagenzglas. Nun gibt man tropfenweise Wasser dazu, bis man etwa 3 ml Lösung vorliegen hat. Man gibt einen Tropfen Bromthymolblau-Lösung in das Reagenzglas (vgl. Versuch 5.1 e).

Eine Spatelspitze Phosphor(V)-oxid wird auf einem Uhrglas 5 Minuten an der Luft liegengelassen.

Literatur: MO 440-443

b) Freisetzen von Schwefeldioxid

Man löst in einem Reagenzglas 2 Spatelspitzen Natriumsulfit in 3 ml Wasser und gibt tropfenweise konz. Schwefelsäure zu. Das entstehende, einen charakteristischen Geruch aufweisende Gas leitet man mit einem Glasröhrchen in ein Reagenzglas, in welchem sich 2 ml Wasser mit einem Tropfen Bromthymolblau befinden. Es sollten einige ml Gas durch die Flüssigkeit strömen. Eventuell muß beim Aufhören der Gasentwicklung erneut Schwefelsäure in das erste Reagenzglas gegeben werden.

Literatur: JB 120-122

c) Explodieren von Chlordioxid

Hinweis: Dieser Versuch darf nur unter Aufsicht von Assistenten in einem Abzug durchgeführt werden, in dem keine weiteren Arbeiten im Gange sind.

Man bringt eine Spatelspitze Kaliumchlorat in ein Reagenzglas und befestigt dieses in schräger Stellung an einem Stativ. Dann läßt an der Wand des Reagenzglases wenige Tropfen konz. Schwefelsäure zum Salz gelangen, stellt rasch einen brennenden Bunsenbrenner direkt vor die Mündung des Reagenzglases und schließt sofort den Abzug. Sobald das gelbe Chlordioxidgas mit der Flamme in Berührung kommt, tritt Explosion ein.

Literatur: MO 394-399

5.5 Hydrolyse von kovalenten Halogeniden

Hinweis: Die Flasche mit dem Siliciumtetrachlorid muß stets gut verschlossen sein und darf nur unter dem Abzug kurzzeitig geöffnet werden.

In ein trockenes Reagenzglas gibt man unter dem Abzug 1 ml Siliciumtetrachlorid. Man versetzt mittels einer Pipette tropfenweise mit Wasser. Die Reaktion verläuft sehr heftig. In den Gasraum hält man mit der Pinzette ein angefeuchtetes Indikatorpapier.

Literatur: JB 95-98

5.6 Anionen – Nachweise

Hinweis: Die Nachweisreaktionen sind in kleinen Reagenzgläsern durchzuführen!!

Zu jedem Nachweis ist eine Blindprobe zu machen, damit man sich nicht durch etwaige Verunreinigungen täuschen lässt. Als Probelösung benutzt man entweder eine ausstehende Lösung, die das entsprechende Anion enthält, oder man stellt eine geeignete Lösung her. Dabei sind Natrium- und Kaliumsalze am besten geeignet. Bei der Blindprobe benutzt man Wasser anstelle der Probelösung.

Chlorid:

Zu der Probelösung gibt man 2 ml verd. Salpetersäure und tropft Silbernitrat-Lösung zu. Der entstehende, farblose Silberchlorid-Niederschlag löst sich in verd. Ammoniak wieder auf. Bromid und Iodid stören, da sie ähnliche Niederschläge ergeben. Auch Phosphat und Carbonat bilden ähnliche Niederschläge, die jedoch in verd. Salpetersäure löslich sind. Eventuell störendes Sulfid, das einen schwarzen Niederschlag ergeben würde, entfernt man vorher durch Oxidation mit 3%igem Wasserstoffperoxid in alkalischer Lösung.

Literatur: JB 136

Nitrat:

a) Die Probelösung wird mit 2N Schwefelsäure angesäuert und mit frisch hergestellter Eisen(II)-sulfat-Lösung versetzt. Danach unterschichtet man mit 2 ml konz. Schwefelsäure, die man langsam innen an der Reagenzglaswand herablaufen lässt, ohne zu schütteln. Das durch die Reduktion gebildete NO reagiert zu $[\text{Fe}(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$.

b) Man löst eine Spatelspitze Natrium- oder Kaliumnitrat in 3 ml Natronlauge und gibt eine Spatelspitze Zinkpulver zu. Man erwärmt leicht und prüft den Geruch nach Ammoniak. Bei Anwesenheit von nur geringen Mengen Nitrat ist der Geruch evtl. nicht zu bemerken.

Beide Nachweise sind auch für Nitrit positiv. Der Nachweis von Nitrat neben Nitrit erfordert daher weitere Arbeitsschritte.

Literatur: JB 108

Sulfat:

(Met)

Die Probelösung wird mit wenig verd. Salzsäure angesäuert und tropfenweise mit Bariumnitrat- oder Bariumchlorid-Lösung (ca. 0.1 mol/l) versetzt. Man beobachtet einen farblosen Niederschlag von Bariumsulfat.

Literatur: JB 124

Phosphat:**(Met)**

Die Probelösung wird mit verd. Salpetersäure kräftig angesäuert und dann mit Ammoniummolybdat-Lösung versetzt. Man erhitzt kurz, lässt jedoch nicht sieden. Eventuell gibt man noch etwas verd. Salpetersäure zu. Es entsteht ein gelber Niederschlag von $(\text{NH}_4)_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4] \cdot n \text{ H}_2\text{O}$. Bei diesem Nachweis sollte auf jeden Fall eine Blindprobe durchgeführt werden. Zur Entfernung von evtl. störendem Sulfid siehe beim Chlorid-Nachweis.

Literatur: JB 111-112

Sulfid:**(Met, H₂S)**

Hinweis: *H₂S ist sehr giftig. Die Arbeiten müssen daher unbedingt im Abzug durchgeführt werden.*

Die Probelösung wird mit verd. Salzsäure angesäuert. Man prüft den Geruch (Vorsicht! Nase nicht direkt über das Reagenzglas halten! Mit der Hand oder einem Blatt Papier einen geringen Anteil aus dem Gasraum über dem Reagenzglas in Richtung der Nase fächeln!). Außerdem hält man in den Gasraum ein Stück Filterpapier, das zuvor in eine Bleiacetat-Lösung getaucht wurde. Man beobachtet eine Schwarzfärbung durch Bleisulfid.

Literatur: JB 119-120

Carbonat:**(Met)**

Die feste Probesubstanz wird angesäuert und das Gas durch ein mit Barytwasser gefülltes Gärröhrchen geleitet. Man beobachtet eine Trübung durch Bariumcarbonat.

Literatur: JB 86-88

5.7 Analyse auf Anionen

Es wird eine vom Assistenten erhaltene Substanzprobe untersucht, in der maximal vier verschiedene der unter 5.6 genannten Anionen vorkommen können. Der Gang der Analyse unter Verwendung der oben erprobten Nachweise ist wie folgt:

Carbonat und Sulfid werden direkt aus der Ursubstanz durch Ansäuern nachgewiesen. Dann prüft man die Löslichkeit der Analysesubstanz in Wasser. Löst sie sich vollständig und gibt die wässrige Lösung mit Natriumcarbonat-Lösung keinen Niederschlag, so kann man die Anionen direkt in der wässrigen Lösung nachweisen (Jeweils eine Blindprobe durchführen). Ansonsten stellt man einen Sodauszug her, indem man 50-80 mg der Substanz 10 Minuten unter häufigem Umrühren mit 3 ml 20 prozentiger Natriumcarbonat-Lösung erhitzt, jedoch nicht sieden lässt. Dann verdünnt man auf 8 ml, kocht kurz auf, kühlt unter dem Wasserhahn ab und zentrifugiert. Diese Lösung wird nun auf die Anionen untersucht. (Ebenfalls jeweils eine Blindprobe durchführen).

Die sauber gespülten und getrockneten Probengläser werden wieder beim Assistenten abgegeben.

Kontrollfragen

- 5.1 Nennen Sie alle bei Raumtemperatur als Gase, Flüssigkeiten oder Feststoffe mit Molekülgeräten vorliegenden Elemente. Welche Elemente der dritten und vierten Hauptgruppe sind nicht als Kationen in Lösung zu bringen?
- 5.2 Nennen Sie je fünf schwerlösliche Salze der Kohlensäure, Phosphorsäure und Schwefelsäure.
- 5.3 Stellen Sie fünf formelgleiche Verbindungen des Kohlenstoffs und des Siliciums einander gegenüber. Beschreiben Sie deren charakteristische Unterschiede und erklären Sie diese mit einfachen Argumenten.
- 5.4 Leiten Sie aus der Stellung im Periodensystem ab, welche Oxide und Halogenide die Elemente Kohlenstoff, Stickstoff, Phosphor, Schwefel und Chlor bilden sollten. Vergleichen Sie diese mit den wirklich auftretenden Oxiden und Halogeniden. Welche davon sind flüssig oder gasförmig?
- 5.5 Was liegt in einer wässrigen Lösung der Kohlensäure wirklich vor und was befindet sich in Stahlflaschen mit der Aufschrift "Kohlensäure"?

Übungsaufgaben

- 5.1 Eine wieviel-molare Salzsäure entsteht beim Eintragen von 10 g Siliciumtetrachlorid in 1 Liter Wasser?
- 5.2 Formulieren Sie die Reaktionen beim thermischen Zerfall von Kohlensäure, Kieselsäure, Salpetriger Säure und Schwefliger Säure.
- 5.3 Geben Sie die chemischen Gleichungen für die Reaktionen von Wasser, wässriger Natronlauge und wässriger Salzsäure mit folgenden Verbindungen an.
- | | |
|-----------------------------|-----------------------------|
| a) N_2O_3 | b) P_4O_6 |
| c) K_2HPO_4 | d) KH_2PO_4 |
| e) As_4O_6 | f) AsCl_3 |
| g) $\text{Al}(\text{OH})_3$ | |
- 5.4 Zeichnen Sie unter Beachtung der Edelgasregel und der Regeln für die maximale Bindigkeit von Atomen mögliche Valenzstrichformeln für die folgenden Verbindungen. Geben Sie jeweils die Bindigkeit, die formale Ladung, die Koordinationszahl und die Polaritäten der betroffenen Bindungen an.
- | | |
|-------------------------------------|-------------------------------------|
| a) N_2H_4 | b) N_2F_2 |
| c) $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ | d) $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$ |
| e) HNO_2 | f) HNO_3 |

Fragen zur Sicherheit und Umweltproblematik

- 5.1 Welche Sicherheitsmaßnahmen sind beim Lösen von festsitzenden Glasschliff- und Schlauchverbindungen zu treffen?
- 5.2 Welche Folgen sind bei der Zugabe von konz. H_2SO_4 zu Perchloraten, Nitraten, Peroxiden, Permanganat und Chlorat zu erwarten, speziell bei Gegenwart von organischen Verbindungen?

6. Woche: REDOXREAKTIONEN

Themen des Seminars

Definitionen, Oxidationsstufen, Formulierung von Redoxgleichungen, Redoxgleichgewichte, Potentiale, Nernstsche Gleichung, Spannungsreihe.

Literatur: JB 27-35; MO 223-228, 351-373

Arbeiten im Laboratorium

6.1 Redoxumwandlungen von Stickstoffverbindungen

a) Nitrat-Nitrit-Umwandlung

In einem Reagenzglas wird eine Spatelspitze Kaliumnitrat bis zur Gasentwicklung erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Vorliegen von Nitrit durch folgende, mit dem Nitratsnachweis in 5.6 verwandte Versuche belegt:

In drei Reagenzgläsern werden je eine Spatelspitze Kaliumnitrat, Kaliumnitrit und das hier erhaltene Reaktionsprodukt in 1 ml Wasser gelöst und mit einigen Tropfen einer frisch bereiteten Lösung von Eisen(II)-sulfat in verd. Schwefelsäure versetzt. Unter diesen Bedingungen tritt nur bei Gegenwart von Nitrit eine Braunfärbung ein.

b) Nitrat-Ammoniak-Umwandlung

In einer Abdampfschale löst man 2 Spatelspitzen Natrium- oder Kaliumnitrat in einigen ml 2N Natronlauge. Dazu gibt man eine Spatelspitze Aluminiumgrieß (kein Pulver!) und erwärmt unter dem Abzug vorsichtig auf dem Dreifuß. Sofort nach dem Einsetzen der Reaktion entfernt man den Bunsenbrenner und hält mit der Pinzette ein angefeuchtetes Indikatorpapier über die Schale. Sobald die Heftigkeit der Reaktion nachgelassen hat, prüft man vorsichtig den Geruch des entstehenden Gases.

c) Zerfall der Salpetrigen Säure

Hinweis!: Dieser Versuch darf nur im Abzug durchgeführt werden

In einem Reagenzglas löst man 4 Spatelspitzen Natriumnitrit in soviel Wasser, daß das Reagenzglas zu gut einem Drittel gefüllt ist. Dann füllt man bis gut zur Hälfte mit 2N Schwefelsäure auf und leitet das entstehende Gas sofort in eine pneumatische Wanne. Mit dem Auffangen des Gases wartet man, bis es weitgehend farblos ist. Man füllt ein Reagenzglas unter Wasser zu 3/4 mit dem Gas, 1/4 des Reagenzglases bleibt mit Wasser gefüllt. Danach entfernt man das Reagenzglas aus der pneumatischen Wanne, das Wasser soll im Reagenzglas bleiben. Man dreht es, bis die Öffnung nach oben zeigt und belüftet vorsichtig, bis eine deutliche Braunfärbung im Gasraum des Reagenzglases erkennbar ist, verschließt das Reagenzglas wieder und schüttelt kräftig. Man beobachtet die Farbe des verbleibenden Gases und prüft den pH-Wert der wässrigen Lösung, indem man mit einem Glasstab einen Tropfen auf ein Universalindikator-pH-Papier bringt.

d) spontane Zersetzung von Ammoniumnitrat

Ein Stück Glasrohr wird mit der Brennerflamme kräftig erhitzt. Nach Entfernen des Brenners läßt man einige Körnchen Ammoniumnitrat auf das Glasrohr fallen.

Literatur: JB 104-109; MO 434-437

6.2 Redoxumwandlungen von Schwefelverbindungen

a) Oxidation von Kupfer

(Met)

Gleiche Teile Kupferpulver und Schwefelpulver werden im Abzug in einer kleinen Abdampfschale gut gemischt und auf dem Dreifuß erhitzt. Direkt nach dem Einsetzen der Reaktion wird der Bunsenbrenner ausgeschaltet.

b) Darstellung von Schwefeldioxid

Hinweis: Dieser Versuch wird unter dem Abzug durchgeführt.

Ein 200 ml-Becherglas wird zur Hälfte mit Wasser gefüllt, zu dem man 4 Tropfen Bromthymolblau gibt. Ein etwa erbsengroßes Schwefelstück wird auf die Spatelspitze gelegt und am Bunsenbrenner entzündet. Sobald es brennt, hält man es über die Wasseroberfläche und deckt das Becherglas so gut wie möglich mit einem Uhrglas ab. Hin und wieder schüttelt man das Becherglas vorsichtig, damit sich das Gas leichter in Wasser lösen kann.

c) Oxidation von Schwefelwasserstoff

In ein Reagenzglas gibt man etwas Iodwasser und versetzt mit H_2S -Wasser (alternativ eine Lösung von Thioacetamid).

d) Reduktionswirkung von Sulfit

(Met)

3 Spatelspitzen Natriumsulfit werden in 10 ml Wasser gelöst und die Lösung auf 3 Reagenzgläser verteilt. In das erste Reagenzglas gibt man einige Tropfen Kaliumchromat-Lösung und säuert mit 2-3 Tropfen verd. Schwefelsäure an. In das zweite Reagenzglas gibt man wenig Eisen(III)-chlorid-Lösung, so daß die Färbung gerade erkennbar ist und säuert mit verd. Schwefelsäure kräftig an. Die Reaktion dauert eine gewisse Zeit und läuft nicht spontan ab. Zur dritten Lösung tropft man Iodwasser.

e) Auflösung von Zink in Schwefelsäure verschiedener Konzentrationen

In einem kleinen Reagenzglas übergießt man eine Zink-Granalie mit verd. Schwefelsäure. Man prüft den Geruch des entstehenden Gases. Dann verschließt man das Reagenzglas locker mit einem Stopfen und wartet 3 Minuten. Man hält das Reagenzglas mit der Öffnung in den äußeren Bezirk einer Bunsenbrennerflamme und zieht den Stopfen sofort mit der Zange ab. Den gleichen Versuch führt man in einem zweiten kleinen Reagenzglas mit einer Zink-Granalie und konz. Schwefelsäure durch. Man prüft das entstandene Gas auf seinen Geruch, indem man es sich mit der Hand zufächelt.

Vorsicht! Auf keinen Fall hält man die Nase über das Reagenzglas!

f) Oxidation von Sulfit mit Schwefel

In einem 100 ml-Becherglas löst man 5 Spatelspitzen Natriumsulfit in 20 ml Wasser. 1 ml davon gibt man in ein Reagenzglas und tropft Silbernitrat-Lösung zu. Zu dem Rest im Becherglas gibt man eine Spatelspitze Schwefelpulver und erhitzt 2 Minuten lang auf dem Dreifuß zum Sieden. Dann filtriert man ab und versetzt 2 ml des Filtrats nach dem Abkühlen in einem zweiten Reagenzglas ebenfalls mit einigen Tropfen Silbernitrat. Eine allmähliche Dunkelfärbung des Niederschlags zeigt Thiosulfat an.

Zum Vergleich versetzt man in zwei Reagenzgläsern jeweils 1 ml Silbernitrat-Lösung mit Natriumthiosulfat-Lösung im Unter- und im Überschuß.

Literatur: JB 117-125

6.3 Redoxumwandlungen von Iodverbindungen

a) Redoxreaktionen der Halogene untereinander

(HKW)

Zwei Reagenzgläser werden jeweils mit 2 ml Chlorwasser gefüllt, das jeweils mit 1 ml Tetrachlorethylen unterschichtet wird. Dann gibt man zu dem einen tropfenweise Kaliumbromid-Lösung, zu dem anderen Kaliumiodid-Lösung und schüttelt durch.

Analog werden in je zwei Reagenzgläsern Bromwasser mit Natriumchlorid- und Kaliumiodid-Lösung und Iodwasser mit Natriumchlorid- und Kaliumbromid-Lösung zur Reaktion gebracht.

Literatur: JB 141-146

b) Oxidation von Iodid zu Iod

- mit Wasserstoffperoxid

In einem Reagenzglas säuert man 5 ml Kaliumiodid-Lösung mit wenig verd. Schwefelsäure an und gibt 3 ml der ausstehenden Stärkelösung zu. Jetzt tropft man 3%iges Wasserstoffperoxid zu.

- mit Eisen(III)

Wenige Tropfen der ausstehenden Eisen(III)-salzlösung werden im Reagenzglas mit einigen Tropfen Kaliumiodid-Lösung versetzt. Man gibt 2-3 ml der Stärkelösung zu. Die blaue Lösung wird auf zwei Reagenzgläser verteilt. Eines wird bis zur Entfärbung erwärmt und dann wieder abkühlen gelassen. Im anderen wird mit Wasser verdünnt, um zu sehen, ab wann die Farbe des Iod-Stärke-Komplexes nicht mehr erkennbar ist.

c) Disproportionierung von Iod

5 ml Iodwasser versetzt man in einem Reagenzglas mit verd. Natronlauge, bis die Farbe verschwindet. Dann teilt man die Lösung auf 2 Reagenzgläser auf. Das eine versetzt man mit einem Überschuß an verd. Salzsäure. Das andere wird mit 1-2 Tropfen Silbernitratlösung versetzt. Der Niederschlag hat keine einheitliche Farbe. Man gibt solange unter Umschütteln verd. Ammoniak zu, bis sich der dunkle Teil des Niederschlags wieder gelöst hat. Dann gibt man Natriumthiosulfat-Lösung zu.

d) Reduktion von Iod durch Thiosulfat

2 ml Iodwasser werden tropfenweise mit Natriumthiosulfat-Lösung versetzt.

Literatur: JB 379-380; MO 385-394

6.4 Redoxumwandlungen von Chromverbindungen

(Cr)

a) Oxidationsschmelze

Man mischt sehr wenig Cr_2O_3 mit der doppelten Menge eines 1:1 Gemisches von Natriumcarbonat und Kaliumnitrat und erhitzt auf einer Magnesiumrinne, die man mit der Tiegelzange zum Schmelzen in die Flamme hält. Dazu muß der Bunsenbrenner so eingestellt sein, daß die Flamme möglichst heiß ist.

Man beachtet die Färbung nach dem Erkalten. Die Magnesiumrinne kann wieder verwendet werden, wenn man das benutzte Stück abbricht.

b) Oxidation von Chrom(III) in Lösung:

- im Säuren mit Peroxodisulfat

In einem Reagenzglas verdünnt man einen Tropfen der ausstehenden Chrom(III)-nitrat-Lösung so stark, daß sie nur noch schwach gefärbt ist. Man säuert mit verd. Schwefelsäure kräftig an. Dann gibt man eine Spatelspitze Kaliumperoxodisulfat zu und erwärmt etwa eine 1/2 Minute.

- im Alkalischen mit Wasserstoffperoxid

Man verdünnt die Chrom(III)-nitrat-Lösung wie im vorhergehenden Versuch und gibt eine selbsthergestellte Mischung von gleichen Teilen verd. Natronlauge und 3%igem Wasserstoffperoxid zu.

Man beachte die auf dem Chromat-Dichromat-Gleichgewicht beruhenden verschiedenen Farben der Chrom(VI)-haltigen Lösungen.

c) Chromnachweis mit Wasserstoffperoxid

2 ml der ausstehenden Kaliumdichromat-Lösung werden auf 6 ml verdünnt und in einem Reagenzglas mit verd. Salpetersäure angesäuert. Man überschichtet mit 1 ml Diethylether und gibt tropfenweise unter Schütteln dreiprozentiges Wasserstoffperoxid zu.

d) Oxidation mit Dichromat

In einem Reagenzglas löst man eine Spatelspitze Kaliumdichromat in 5 ml konz. Salzsäure und erhitzt unter dem Abzug bis zur Gasentwicklung. Man prüft den Geruch des entstandenen Gases.

In einem anderen Reagenzglas werden 5 ml Dichromatlösung mit wenig verd. Schwefelsäure angesäuert und anschließend unter dem Abzug mit H_2S -Wasser versetzt.

In einem dritten Reagenzglas werden 5 ml Dichromatlösung mit wenig verd. Schwefelsäure angesäuert und 2 ml Ethanol zugegeben. Man erhitzt, bis die Farbe nach grün umschlägt und prüft den Geruch.

Literatur: JB 210-213

6.5 Redoxumwandlungen von Manganverbindungen

(Met)

a) Oxidationsschmelze

Einige Körnchen Braunstein (MnO_2) werden mit der zehnfachen Menge Kaliumnitrat und Natriumcarbonat (1:1) verrieben und auf der Magnesiumrinne 2 Minuten bis zur Rotglut erhitzt. Die erkaltete Schmelze wird auf ein Uhrglas gekratzt und in einem Tropfen Wasser gelöst. Man beobachtet die Farbe der Lösung, wenn man vom Rand einen Tropfen verd. Essigsäure (ca. 2 mol/l) einfließen läßt. Man kann auch einen Tropfen verd. Essigsäure über die Magnesiumrinne laufen und auf das Uhrglas tropfen lassen.

b) Oxidation von Mangan(II) in Lösung:

- im Säuren mit Bleidioxid

Ein Tropfen der ausstehenden Mangan(II)-nitrat-Lösung wird mit 3 ml konz. Salpetersäure versetzt und eine Spatelspitze Bleidioxid zugegeben. Man erwärmt etwa 1 Minute lang zum Sieden, danach läßt man das Reagenzglas stehen, bis sich das Ungelöste abgesetzt hat.

- im Alkalischen mit Wasserstoffperoxid

In einem Reagenzglas mischt man gleiche Teile verd. Natronlauge und 3%iges Wasserstoffperoxid, so daß man etwa 1 ml dieser Lösung hat. In ein zweites Reagenzglas gibt man 1 ml Mangan(II)-nitrat-Lösung und fügt die alkalische Wasserstoffperoxid-Lösung zu.

c) Reduktionen von Permanganat

Die ausstehende Kaliumpermanganat-Lösung wird so verdünnt, daß sie hellviolett wird. Davon gibt man in fünf Reagenzgläser jeweils 3 ml.

Die ersten drei Reagenzgläser werden jeweils mit 5 Tropfen verd. Schwefelsäure versetzt. In das erste gibt man nun einige Körnchen Eisen(II)-sulfat, in das zweite einige Körnchen Natriumsulfit, in das dritte tropft man 3%iges Wasserstoffperoxid.

Die beiden anderen der fünf Reagenzgläser werden jeweils mit 5 Tropfen verd. Natronlauge versetzt. In das erste davon gibt man nun einige Körnchen Natriumsulfit und beobachtet die Farbänderung der Lösung während der Umsetzung genau. In das zweite gibt man einige Körnchen Mangan(II)-nitrat. Eventuell muß man hier stärker alkalisch machen.

Literatur: JB 186-191

d) Oxidation von Salzsäure durch Braunstein

In einem Reagenzglas übergießt man eine Spatelspitze Braunstein (MnO_2) mit 3 ml konz. Salzsäure. Man erwärmt unter dem Abzug bis zur Gasentwicklung und prüft (*Vorsichtig!*) den Geruch.

Literatur: MO 388-390

6.6 Redoxumwandlungen von Kupferverbindungen

(Met)

a) Lösungsversuche

In drei Reagenzgläser gibt man je ein gleich großes Stück Kupferblech. Im ersten übergießt man mit verd. Salzsäure, im zweiten unter dem Abzug mit verd. Salpetersäure, im dritten mit verd. Schwefelsäure.

Literatur: JB 27-35; MO 435-436, 359-363

b) Pfennigprobe

Ein Kupferpfennig oder ein Kupferstück wird mit Methanol entfettet. Dann legt man es in ein 25 ml-Becherglas und übergießt mit Quecksilber(II)-chlorid-Lösung. Man läßt einige Zeit stehen, nimmt das Stück dann mit der Pinzette heraus, wäscht es mit Wasser und reibt es mit einem Tuch blank.

Literatur: JB 243-244

c) Reduktion von Kupfer(II) durch unedle Metalle

In einem 25 ml-Becherglas löst man eine Spatelspitze Kupfersulfat in 15 ml Wasser und gibt eine Zink-Granalie hinzu.

d) Reduktion von Kupfer(II) durch Iodid

In einem Reagenzglas wird eine Spatelspitze Kupfersulfat in 5 ml Wasser gelöst. In einem anderen Reagenzglas stellt man eine Kaliumiodid-Lösung her, indem man eine Spatelspitze Kaliumiodid in 5 ml Wasser löst. Diese Lösung wird langsam zur Kupfersulfatlösung gegeben. Danach gibt man einige Körnchen Natriumsulfit unter Schütteln zu, bis die braune Farbe nicht mehr sichtbar ist. Man notiert die Farbe des Niederschlags.

e) Komproportionierung

Eine Lösung von einer Spatelspitze Kupfer(II)-chlorid in 3-4 ml konz. Salzsäure wird vorsichtig zu einer Spatelspitze Kupferpulver in ein Reagenzglas gegeben. Es wird vorsichtig mit dem Bunsenbrenner erwärmt, bis die Lösung sich entfärbt hat. Nach dem Absitzenlassen des verbleibenden Kupferpulvers werden einige Tropfen der Lösung in ein zur Hälfte mit Wasser gefülltes Reagenzglas abdekantiert (Beobachtung?). Der Rest der klaren Lösung wird in ein anderes Reagenzglas gegeben, an der Luft geschüttelt und der Farbwechsel notiert.

Literatur: JB 249-250

6.7 Iodometrische Titration

(Met)

Als quantitative Analysenaufgabe wird eine der beiden folgenden Bestimmungen durchgeführt, wobei die Probelösungen und die Thiosulfat-Maßlösung vom Assistenten ausgegeben werden.

a) Kupferbestimmung

Man füllt die Probelösung im Meßkolben auf 100 ml auf. Davon pipettiert man 20 ml in einen 300 ml-Weithals-Erlenmeyerkolben und verdünnt auf etwa 100 ml. Man gibt 5 ml konz. Essigsäure und 3 g Kaliumiodid zu und durchmischt gründlich. Die vom ausgeschiedenen Iod braune Probelösung titriert man mit Natriumthiosulfat-Lösung (0.1 mol/l) bis kurz vor dem Verschwinden der Färbung. Dann gibt man etwa 3 ml der ausstehenden Stärkelösung zu und titriert bis zum Verschwinden der blauen Farbe.

1 ml der Maßlösung entspricht 6.354 mg Kupfer. Als Analysenergebnis wird die gefundene Menge Kupfer für die gesamte erhaltene Probe abgegeben.

b) Chromatbestimmung

(Cr)

Vorher stellt man sich durch 1:1 Verdünnen von konz. Schwefelsäure 90 ml ca. 50%ige Schwefelsäure her (**Vorsicht!**). Dann wird die Probelösung im Meßkolben mit dest. Wasser auf 100 ml aufgefüllt. Davon pipettiert man 20 ml in einen 300 ml Weithals-Erlenmeyerkolben und verdünnt auf etwa 100 ml. Man gibt 3 g Natriumhydrogencarbonat zu und löst dies vollständig auf. Man versetzt mit 20 ml der 50%igen Schwefelsäure, gibt sofort 2 g Kaliumiodid zu, versetzt noch einmal mit 10 ml der 50%igen Schwefelsäure, schüttelt gut durch und läßt 5 Minuten stehen. Anschließend titriert man wie oben beschrieben das ausgeschiedene Iod mit Natriumthiosulfat-Lösung (0.1 mol/l), wobei man beachtet, daß die wäßrige Lösung durch das Chrom(III) am Ende bläulich bis grünlich gefärbt ist. 1 ml der Maßlösung entspricht 3.867 mg Chromat. Als Analysenergebnis wird die gefundene Menge Chromat für die gesamte erhaltene Probe abgegeben.

Hinweis: Die Titrationsabfälle werden gesondert gesammelt und entsorgt.

Literatur: JB 379-382

Kontrollfragen

6.1 Bestimmen Sie die formalen Oxidationsstufen der beteiligten Atome in den folgenden Verbindungen.

- | | | |
|----------------|----------------|------------------|
| a) $K_2S_2O_6$ | b) $K_2S_2O_8$ | c) SO_2Cl_2 |
| d) KN_3 | e) $ClNO_3$ | f) $PNCl_2$ |
| g) $LiAlH_4$ | h) NSF_3 | i) $Na_2H_3IO_6$ |

6.2 Welche der folgenden Reaktionen kann nicht als Redoxreaktion aufgefaßt werden?

- | | | |
|--------------------|---|--------------------|
| a) $I_2 + Cl_2$ | → | $2 ICl$ |
| b) $MnCl_4$ | → | $MnCl_2 + Cl_2$ |
| c) $2 Na + CH_3OH$ | → | $2 CH_3ONa + H_2$ |
| d) N_2O_4 | → | $2 NO_2$ |
| e) $2 HNO_2$ | → | $NO + NO_2 + H_2O$ |

6.3 Was sind die höchsten, niedrigsten und die am häufigsten in der Natur vorkommenden Oxidationsstufen von Kohlenstoff, Silicium, Stickstoff, Phosphor, Sauerstoff, Schwefel und Chlor?

6.4 Nennen Sie zehn Metalle und ordnen Sie diese gemäß der Spannungsreihe der Elemente.

6.5 Definieren Sie die Begriffe: Redoxpotential, Galvanisches Element, Wasserstoff-Normalelektrode, Zersetzungsspannung, Überspannung und Passivierung.

Literatur: MO 219-228, 349-373

Übungsaufgaben

6.1 Wieviel Gramm Iod müssen bei der im Versuch 6.7 beschriebenen Titration verbraucht werden, wenn in der zu titrierenden Lösung ursprünglich 2.00 g Kaliumchromat vorhanden waren?

6.2 Vervollständigen Sie die Redoxgleichungen. Geben Sie die Oxidations- und Reduktions-teilgleichung und die Gesamtgleichung an.

- | | | |
|----------------------------|---|--------------------|
| a) $Zn + NO_3^-$ | → | $NH_3 + Zn^{2+}$ |
| b) $Mn^{2+} + S_2O_8^{2-}$ | → | MnO_4^- |
| c) $P_4 + OH^-$ | → | $PH_3 + H_2PO_2^-$ |
| d) $S_2O_3^{2-} + Cl_2$ | → | SO_4^{2-} |

6.3 Wie groß ist das Redoxpotential einer Lösung, die 1 Mol Mangan(II)-sulfat und 10^{-5} Mol Kaliumpermanganat enthält, bei einem pH-Wert von 1 ?

(Normal-Redoxpotential $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+} = +1.49 \text{ V}$)

6.4 In welchem pH-Bereich läßt sich Nickel (Normalpotential - 0.23 V) ohne Entwicklung von Wasserstoff aus wäßriger Lösung abscheiden?

6.5 In der folgenden Tabelle sind eine Reihe von wichtigen Standard-Elektrodenpotentialen angegeben. Beantworten Sie die Fragen unter der Annahme, daß jeweils einmolare Lösungen vorliegen.

Fe^{2+}	$\rightarrow$	$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$	$E_0 = + 0.77 \text{ V}$
2 Br^-	$\rightarrow$	$\text{Br}_2 + 2 \text{ e}^-$	$E_0 = + 1.07 \text{ V}$
Co^{2+}	$\rightarrow$	$\text{Co}^{3+} + \text{e}^-$	$E_0 = + 1.84 \text{ V}$
$2 \text{ H}_2\text{O}$	$\rightarrow$	$\text{O}_2 + 4 \text{ H}^+ + 4 \text{ e}^-$	$E_0 = + 1.23 \text{ V}$
2 SO_4^{2-}	$\rightarrow$	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2 \text{ e}^-$	$E_0 = + 2.05 \text{ V}$
Sn^{2+}	$\rightarrow$	$\text{Sn}^{4+} + 2 \text{ e}^-$	$E_0 = + 0.15 \text{ V}$

a) Kann Eisen(III) in saurer Lösung Bromid zu Brom oxidieren?

b) Sind Cobalt(III)-Salze in wäßriger Lösung stabil, oder entwickelt sich spontan Sauerstoff?

c) Was passiert, wenn je 1 mol Eisen(II)-, Eisen(III)-, Zinn(II)- und Zinn(IV)-salz zusammen gegeben werden?

d) Was passiert beim Auflösen eines Peroxodisulfats in Wasser?

Fragen zur Sicherheit und Umweltproblematik

6.1 Weshalb sind beim Umgang mit starken Oxidationsmitteln (Nennen Sie Beispiele!) stets besondere Vorsichtsmaßnahmen zu treffen?

6.2 Auf welchen Redoxreaktionen beruht die carcinogene Wirkung der Chromate?
Wie können Chromate entsorgt werden?

7. Woche: FÄLLUNGS- UND KOMPLEXBILDUNGSREAKTIONEN

Themen des Seminars

Charakteristische Eigenschaften der Übergangsmetalle, Unterschiede zu Hauptgruppenmetallen, Farbe und Elektronenstruktur, charakteristische Fällungen, Definitionen für Komplexe, Oxidationsstufen in Komplexen, Komplexbildung, analytische Nachweisreaktionen.

Literatur: JB 39-43, MO 497-505, 509-519

Arbeiten im Laboratorium

7.1 Fällungen und Komplexbildungen mit Aluminiumkationen

Man stellt sich Lösungen von Aluminiumchlorid (1 Spatel $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ auf 5 ml Wasser), Natriumfluorid und Kaliumoxalat (je 3 Spatel auf 5 ml Wasser) her.

a) Ersatz von H_2O durch F^- -Liganden

1 ml der Lösung von Aluminiumchlorid wird im Reagenzglas mit einem Tropfen Methylrot versetzt. Die Lösung färbt sich rot (pH-Wert?). Gibt man tropfenweise Natriumfluorid-Lösung zu, schlägt die Farbe nach gelb um.

Der Versuch wird mit 1 ml der Aluminiumchlorid-Lösung, der man einen Tropfen verd. Salzsäure zugesetzt hat, wiederholt. Bei der Natriumfluorid-Zugabe tritt kein Farbumschlag mehr auf.

b) Fällung und Lösung von Aluminiumhydroxid

In einem Zentrifugenglas werden 2 ml Aluminiumchlorid-Lösung mit 2 ml konz. Ammoniak versetzt und der Niederschlag abzentrifugiert. Der Niederschlag wird mehrfach ausgewaschen, indem 2-4 ml Wasser zugegeben, umgeschüttelt und erneut abzentrifugiert werden. Zwei Tropfen Phenolphthalein-Lösung werden zugegeben. Sollte sich der Niederschlag rot färben, muß nochmals mit Wasser ausgewaschen und erneut mit Phenolphthalein versetzt werden.

Bei der Zugabe von Natriumfluorid-Lösung färbt sich der Niederschlag intensiv rot, in einer ausreichenden Menge Natriumfluorid-Lösung löst er sich vollständig auf.

Aus 1 ml Aluminiumchlorid-Lösung wird mit konz. Ammoniak wie oben Aluminiumhydroxid gefällt. Durch Zugabe von Kaliumoxalat-Lösung läßt sich dieser Niederschlag wieder auflösen. Wird zu 1 ml Aluminiumchlorid-Lösung zunächst 1 ml gesättigte Oxalat-Lösung und dann konz. Ammoniak gegeben, dann bleibt die Fällung aus.

Literatur: JB 128-129, 412

7.2 Reaktionen und Umwandlungen von Eisen(II)- und Eisen(III)-Verbindungen

a) Redoxumwandlungen der unkomplexierten Salze

Man stellt sich im Reagenzglas 2 ml einer sehr verdünnten, fast farblosen Eisen(II)-sulfat-Lösung her, säuert mit 2N Schwefelsäure an und gibt unter dem Abzug konz. Salpetersäure zu.

In einem Reagenzglas löst man eine Spatelspitze Eisen(III)-chlorid in 3 ml 2N Schwefelsäure und teilt auf 2 Reagenzgläser auf. In eines davon gibt man eine kleine Zink-Granalie. Nach Beendigung der Gasentwicklung vergleicht man die Farbtiefe beider Lösungen. Man informiere sich über den Begriff "naszierender Wasserstoff".

b) Charakteristische Reaktionen von Eisen(II)

- Oxidation des Hydroxids

Man stellt eine Natriumhydroxid-Lösung her, indem man in einem kleinen Becherglas ca. 10-15 Natriumhydroxid-Plätzchen in 10 ml Wasser löst. In einem anderen Becherglas löst man eine Spatelspitze Eisen(II)-sulfat in möglichst wenig Wasser und gibt eine Spatelspitze Kaliumnitrat hinzu. Dann gibt man die Natriumhydroxid-Lösung hinzu und deckt das Becherglas mit einem Uhrglas ab, an dessen Unterseite ein angefeuchteter Streifen Indikatorpapier klebt. Man erwärmt auf dem Dreifuß, läßt jedoch nicht sieden.

- Reaktion mit verd. Ammoniak-Lösung

Eine Spatelspitze Eisen(II)-sulfat wird in einem Reagenzglas mit 3 ml verd. Ammoniak übergossen. Dabei läßt man die Flüssigkeit langsam an der Reagenzglaswand herunterlaufen, damit möglichst wenig Luft untergewirbelt wird. Dann verdünnt man ebenso vorsichtig mit 3 ml Wasser und betrachtet die Lösung sofort. Anschließend teilt man auf 2 Reagenzgläser auf und schüttelt eines davon 3 Minuten kräftig an der Luft. Man vergleicht nun beide Flüssigkeiten.

- Eisen(II)-Nachweis mit Hexacyanoferrat(III): Berliner Blau

Man löst einige Körnchen Kaliumhexacyanoferrat(III) in 5 ml Wasser (oder benutzt die ausstehende Lösung) und teilt auf 2 Reagenzgläser auf. Das eine versetzt man mit einigen Tropfen stark verdünnter Eisen(II)-salzlösung, das andere mit einigen Tropfen stark verdünnter Eisen(III)-salzlösung.

- Stabilität des Eisen(II)-Cyanokomplexes

In ein Reagenzglas gibt man 3 ml Kaliumhexacyanoferrat(II)-Lösung. In ein zweites gibt man 3 ml frisch hergestellte Eisen(II)-sulfat-Lösung. Zu beiden gibt man einige Tropfen 2N Natronlauge. Man vergleicht.

c) Charakteristische Reaktionen von Eisen(III)

- Eisen(III)-Nachweis mit Hexacyanoferrat(II): Berliner Blau

Man löst einige Körnchen Kaliumhexacyanoferrat(II) in 5 ml Wasser (oder benutzt die ausstehende Lösung) und teilt auf 2 Reagenzgläser auf. In das eine gibt man einige Tropfen stark verdünnter Eisen(II)-salzlösung, in das andere einige Tropfen stark verdünnter Eisen(III)-salzlösung.

- Ausethern von Eisen(III)-chlorid und Eisen(III)-thiocyanat

10 ml Diethylether werden in einem verschließbaren Meßkolben mit 5 ml konz. Salzsäure kräftig geschüttelt. Dabei öffnet man von Zeit zu Zeit den Verschuß, damit der entstehende Überdruck aus dem Kolben entweichen kann. Die Öffnung darf keinesfalls auf eine Person gerichtet sein. Während der Reaktion in Eiswasser kühlen!

In einem Becherglas löst man eine Spatelspitze $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in etwa 10 ml Wasser und gibt die gleiche Menge konz. Salzsäure zu. Davon gibt man etwas mehr als die Hälfte in einen zweiten Meßkolben, überschichtet mit dem HCl-gesättigten Ether aus dem ersten Kolben und schüttelt kräftig wie vorher, bis die wäßrige Phase nahezu entfärbt ist. Dann dekantiert man die Etherphase vollständig ab und versetzt 1 ml der wäßrigen Phase mit Kaliumhexacyanoferrat(II)-Lösung. Zum Vergleich wird auch 1 ml des Restes der Eisen(III)-chlorid-Lösung, die nicht mit Ether geschüttelt worden war, mit Kaliumhexacyanoferrat(II)-Lösung versetzt.

Ein Tropfen der ausstehenden Eisen(III)-salzlösung wird im Reagenzglas auf 5 ml verdünnt und mit einem Tropfen Kaliumthiocyanat-Lösung versetzt. Man überschichtet mit 5 ml Ether, verschließt das Reagenzglas mit einem Stopfen, schüttelt vorsichtig und beobachtet die Färbung.

- Maskierung

Von der ausstehenden Eisen(III)-salzlösung gibt man in 3 Reagenzgläser jeweils 2 ml. In das erste gibt man 3 ml 80 prozentige Phosphorsäure, in das zweite 2 Spatelspitzen Natriumfluorid, das dritte dient als Vergleichsprobe. Man verdünnt im zweiten und dritten Reagenzglas auf das gleiche Volumen wie im ersten und gibt zu jedem einen Tropfen Kaliumthiocyanat-Lösung zu. Man vergleicht die Farben der Lösungen vor und nach der Kaliumthiocyanat-Zugabe.

- Stabilität des Eisen(III)-Cyanokomplexes

In ein Reagenzglas gibt man 3 ml Kaliumhexacyanoferrat(III)-Lösung. In ein zweites gibt man 3 ml Eisen(III)-chlorid-Lösung. Zu beiden tropft man Kaliumthiocyanat-Lösung und vergleicht.

Literatur: JB 195-203

7.3 Charakteristische Reaktionen der Metallionen

(Met, CN)

Hinweis: Die Nachweisreaktionen sind in kleinen Reagenzgläsern durchzuführen!

In einer Tabelle sollen für neun Metallionen die charakteristischen Reaktionen mit sechs Reagenzien einander gegenübergestellt werden. Man fertigt zunächst die Tabelle an, indem man in der ersten Spalte unter der Überschrift "Ionen" die Metallionen einträgt, die in der Form von Lösungen der Salze CrCl_3 , $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, FeSO_4 (frisch bereitet), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, CuSO_4 , AgNO_3 und $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ bereitgestellt werden. In der ersten Zeile trägt man als Spaltenüberschriften folgende Reagenzien ein: H_2O , HCl , $\text{HCl}/\text{H}_2\text{S}$, H_2S , $\text{H}_2\text{S}/\text{NH}_3$, NH_3 , OH^- , CN^- , SCN^- .

In der ersten Spalte, d.h. für das Reagenz H_2O , wird die Farbe der wässrigen Metallsalz-Lösungen eingetragen.

Man gibt nun in 10 Reagenzgläser jeweils 1 ml der Lösung des gleichen Salzes. Dann gibt man die aufgeführten Reagenzien einzeln in der nachstehend beschriebenen Weise zu und notiert jede Beobachtung in der Tabelle. In gleicher Weise wird mit allen Metallsalzen verfahren, bis die Tabelleneintragungen vollständig sind. An Stelle von H_2S kann auch eine wässrige Lösung von Thioacetamid verwendet werden.

Zugabe der Reagenzien:

HCl	Die Lösung wird tropfenweise mit 2N Salzsäure versetzt.
HCl/ H_2S	Die Lösung wird mit Salzsäure angesäuert und dann mit H_2S -Wasser tropfenweise versetzt. Bei bereits gefällten Chlorid-Niederschlägen achtet man auf eventuelle Veränderungen des Niederschlags.
H_2S :	Die Lösung wird direkt mit H_2S -Wasser versetzt.
$\text{NH}_3/\text{H}_2\text{S}$:	Die Lösung wird tropfenweise mit farbloser " $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ "-Lösung versetzt.
NH_3 :	Die Lösung wird tropfenweise mit 2N Ammoniak versetzt. Falls ein Niederschlag ausfällt, gibt man 2N Ammoniak im Überschuß zu und prüft, ob man den Niederschlag damit wieder auflösen kann.
OH^- :	Man gibt tropfenweise 2N Natronlauge zu. Einen eventuell ausgefallenen Niederschlag versetzt man mit 2N Natronlauge im Überschuß.
CN^- :	Man gibt tropfenweise 0.5 M Natriumcyanid-Lösung zu. Falls sich ein Niederschlag bildet, versetzt man mit einem Überschuß. Dieser Versuch wird nur unter dem Abzug durchgeführt.
SCN^- :	Man versetzt tropfenweise mit Kaliumthiocyanat-Lösung. Niederschläge versucht man im Überschuß wieder zu lösen.

Literatur: siehe JB bei den verschiedenen Metallen.

7.4 Kationen - Nachweise

(Met)

Zur Vorbereitung auf eine einfache Kationen-Analyse werden im folgenden typische Nachweisreaktionen erprobt. Nicht alle dieser Reaktionen sind spezifisch, d.h. sie laufen zum Teil in ähnlicher Weise auch mit anderen Kationen ab oder werden von anderen Kationen gestört. Zur Analyse eines Gemisches mehrerer Kationen ist daher in der Regel ein Trennungsgang nötig, dessen Grundzüge in der 8. Praktikumswoche erarbeitet werden. Bei der Durchführung der Analyse vergewissere man sich im Zweifelsfall stets durch einen Blindversuch.

Aluminium

Zur Abtrennung aus wässriger Lösung kann die Fällung mit verd. Ammoniak dienen. Das gebildete Aluminiumhydroxid kann anschließend wieder mit Salzsäure gelöst werden.

a) Nachweis mit Alizarin S

Ein Tropfen Aluminiumsalzlösung wird auf der Tüpfelplatte mit einem Tropfen Alizarin S-Lösung und einem Tropfen verd. Essigsäure versetzt.

b) Nachweis mit Morin

Man gibt einen Tropfen der Lösung, die schwach sauer oder alkalisch sein kann, auf eine Tüpfelplatte und versetzt mit einem Tropfen Morin-Lösung und 5 Tropfen Eisessig. Es tritt eine grünliche Fluoreszenz auf, die bei UV-Beleuchtung deutlich sichtbar wird. Zum Vergleich führt man eine Blindprobe durch.

Literatur: JB 207-208

Chrom

(Cr)

Zunächst wird Chrom(III) durch Oxidation (saure Lösung, alkalische Lösung, Oxidationsschmelze) in Chromat überführt. Zu dessen Nachweis kann die Umwandlung in CrO_5 (vgl. Versuch 6.4) dienen.

Literatur: JB 209-213

Mangan

Zur Abtrennung aus wässriger Lösung kann die Fällung mit $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{S}$ als Mangansulfid dienen. Als Nachweis wird die Oxidation zum Permanganat (saure Lösung, alkalische Lösung, Oxidationsschmelze, vgl. Versuch 6.5) benutzt.

Literatur: JB 186-192

Eisen(II)

Zur Abtrennung kann die Fällung mit $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{S}$ als Eisen(II)-sulfid dienen. Zum Nachweis wird die Berliner-Blau-Reaktion (siehe Versuch 7.2) benutzt.

Eisen(III)

Zur Abtrennung kann die Fällung mit Ammoniak als Eisen(III)-hydroxid dienen. Zum Nachweis benutzt man die Thiocyanat-Umsetzung oder die Bildung von Berliner Blau (siehe Versuch 7.2)

Cobalt**(CoNi)**

Zur Abtrennung kann die Fällung als Cobalt(II)-sulfid mit $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{S}$ dienen.

a) Nachweis als Thiocyanatokomplex

Einige Tropfen Cobalt(II)-salzlösung werden mit 2 ml H_2O und einer Spatelspitze Kaliumthiocyanat versetzt. Man überschichtet mit 3 ml Ether und einigen Tropfen Amylalkohol und schüttelt durch.

b) Nachweis als Nitrito-Cobalt(III)-komplex

Man stellt eine Kaliumnitritlösung her, indem man 3 Spatelspitzen Kaliumnitrit (nicht Natriumnitrit) in 1 ml Wasser löst. Ebenso löst man 3 Spatelspitzen Ammoniumacetat in 1 ml Wasser. In einem anderen Reagenzglas verdünnt man zwei Tropfen Cobalt(II)-salzlösung auf 1 ml.

Auf der Tüpfelplatte versetzt man einen Tropfen dieser Cobalt(II)-salzlösung mit einem Tropfen Essigsäure und je einem Tropfen der soeben hergestellten Kaliumnitrit- und Ammoniumacetat-Lösungen.

Die restliche Cobalt(II)-salzlösung wird im Reagenzglas mit 1 ml Essigsäure und mit dem Rest der beiden selbsthergestellten Lösungen versetzt. Nach Eintreten der Reaktion prüft man den Geruch und stellt das Reagenzglas unter den Abzug.

Literatur: JB 184-186

Nickel**(CoNi)**

Zur Abtrennung kann die Fällung als Nickel(II)-sulfid mit $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{S}$ dienen.

a) Nachweis als Nickel(III)-hydroxid

(CN)

Hinweis: Dieser Versuch muß unter dem Abzug durchgeführt werden!

3 Tropfen Nickel(II)-salzlösung werden auf 1 ml verdünnt. Man gibt tropfenweise so viel Natriumcyanid-Lösung (ca. 0.5 mol/l) zu, daß sich der entstehende Niederschlag gerade wieder auflöst. Man vermeidet einen größeren Überschuß an Cyanid. In einem Becherglas löst man unter dem Abzug so viel Brom in 5 ml verd. Natronlauge, daß die Lösung kräftig gelb, jedoch nicht orange gefärbt ist. Diese Bromlösung gibt man langsam zu der nickelhaltigen Lösung.

c) Nachweis mit Diacetyldioxim

Ein Tropfen der Nickel(II)-salzlösung wird auf 3 ml verdünnt. Einen Tropfen davon gibt man auf die Tüpfelplatte und versetzt mit einem Tropfen Diacetyldioxim-Lösung.

Literatur: JB 183

Zink

Zur Abtrennung kann die Fällung als Zink(II)-sulfid mit $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{S}$ dienen. Da Zinksulfid das einzige farblose schwerlösliche Metallsulfid ist, ist dies auch eine Nachweisreaktion.

Nachweis als Hexacyanoferrat

Ein Tropfen Zinksalzlösung wird auf 1 ml verdünnt und mit Kaliumhexacyanoferrat(III)-Lösung versetzt. Es entsteht ein gelbbrauner Niederschlag.

Literatur: JB 194

7.5 Chloridbestimmung nach Mohr

(Cr)

Die vom Assistenten erhaltene Natriumchlorid-Lösung unbekannten Gehalts wird im 100 ml-Meßkolben mit dest. Wasser bis zur Marke aufgefüllt und durchmischt. Mit einer 20 ml Vollpipette werden 20 ml davon in einen 300 ml-Weithals-Erlenmeyerkolben gegeben. Nach Zugabe von 2 ml 5%iger Kaliumchromat-Lösung und etwa 50 ml H_2O wird mit der vom Assistenten erhaltenen 0.1 M Silbernitrat-Lösung unter beständigem Schütteln solange titriert, bis die zunächst zu beobachtende Rotfärbung nicht mehr verschwindet, sondern auch noch nach einigen Minuten bestehen bleibt.

Erklärung: Das rotgefärbte Silberchromat ist leichter löslich als das farblose Silberchlorid. Es kann daher erst dann vorhanden bleiben, wenn kein Chlorid mehr in der Lösung ist.

1 ml der Maßlösung entspricht 3.546 mg Chlorid.

Als Analysenergebnis wird die gefundene Menge Chlorid für die gesamte erhaltene Probe abgegeben.

Die Titrationsrückstände werden getrennt gesammelt und entsorgt.

Literatur: JB 389-390

Kontrollfragen

- 7.1 Nennen Sie die Elektronenkonfigurationen aller Atome und zweiwertigen Kationen der Metalle der ersten Übergangsreihe.
- 7.2 In welchen Oxidationsstufen kommen die Metalle Chrom, Mangan, Eisen, Cobalt und Kupfer bevorzugt vor? Nennen Sie jeweils charakteristische Verbindungen.
- 7.3 Welche Metalle bilden in saurer Lösung, welche in neutraler bzw. ammoniakalischer Lösung schwerlösliche Sulfide?
- 7.4 Vervollständigen Sie die folgenden Aussagen:
 - a) Alle Metalle mit Ausnahme von bilden leichtlösliche Sulfate.
 - b) Alle Metalle mit Ausnahme von bilden schwerlösliche Carbonate.
- 7.5 Schreiben Sie die Formeln der Ammoniak-Komplexe des Cobalts, Nickels, Kupfers und Silbers auf.

Übungsaufgaben

- 7.1. Wieviel Äquivalente des Komplexbildungsreagenzes werden verbraucht bei der komplexometrischen Titration von Ag^+ mit Cyanidionen, von Ni^{2+} mit Cyanidionen, von Ni^{2+} mit Diacetyldioxim und von Fe^{3+} mit EDTA?
Wieviel mmol Cyanid werden demnach bei der Titration von 1 g Ni^{2+} -Ionen verbraucht?
- 7.2 Aluminium(III)-hydroxid ist in Säuren und Laugen löslich. Das Löslichkeitsprodukt von Aluminium(III)-hydroxid hat den Wert $10^{-33} \text{ mol}^4/\text{l}^4$, die Stabilitätskonstante des Hydroxokomplexes $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ (entsprechend seiner Bildung aus $\text{Al}(\text{OH})_3$ als Bodenkörper und OH^- in Lösung) den Betrag 10^1 . Bei welchem pH-Wert ist also die Fällung von Aluminium als Aluminium(III)-hydroxid am günstigsten? (Zur Lösung konstruiere man eine log/log Darstellung in der die Konzentrationen des Al^{3+} für beide Reaktionen als Funktion des pH-Werts eingetragen sind. Für die erste Reaktion gilt als Aluminium-Konzentration die des freien Al^{3+} , für die zweite die des $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$).
- 7.3 Wieviel Gramm Silber lassen sich durch Aufarbeitung eines Fixierbades gewinnen, in dem 0.2 mol Natriumthiosulfat vollständig zum Silberkomplex umgewandelt vorliegen?
- 7.4 Das Löslichkeitsprodukt von Silber(I)-cyanid hat den Wert $10^{-16} \text{ mol}^2/\text{l}^2$. Die Stabilitätskonstante des Dicyanokomplexes von Silber(I) ist $10^{20} \text{ mol}^2/\text{l}^2$. Ermitteln Sie die Konzentration der Silberionen in einer gesättigten wässrigen Lösung von Silber(I)-cyanid und in der Lösung von 1 g Silber(I)-cyanid in 1 Liter Kaliumcyanid-Lösung (0.1 mol/l).
- 7.5 Das Löslichkeitsprodukt von Ag_2S beträgt $10^{-51} \text{ mol}^3/\text{l}^3$. Wie hoch muß die Sulfidkonzentration daher mindestens sein, um aus einer 1 M-Lösung von $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ (Stabilitätskonstante $10^{20} \text{ mol}^2/\text{l}^2$) Silbersulfid ausfällen zu können.

Fragen zur Sicherheit und Umweltproblematik

- 7.1 Welche Schutzmaßnahmen sind beim Umgang mit Cyanoferraten zu treffen?
- 7.2 Cobalt- und nickelhaltige Stäube und Aerosole sind carcinogen. Welche Maßnahmen sind zu treffen, damit der Umgang mit Cobalt- und Nickelverbindungen risikofrei bleibt?

8. Woche: DURCHFÜHRUNG EINER ANALYSE

Themen des Seminars

Qualitative Analyse der Kationen und Anionen, Vorproben, Trennungsgang, Behandlung unlöslicher Rückstände.

Literatur: JB 281-308

Arbeiten im Laboratorium

Aufgabe der qualitativen Analyse ist es, Verbindungen und Stoffgemische in ihre Einzelkomponenten zu zerlegen und zu identifizieren. Der Hauptzweck einer solchen Analyse in diesem Praktikum ist es, die bei den Handversuchen erworbenen Kenntnisse der Arbeitstechnik und des chemischen Verhaltens von Stoffen zu vertiefen, indem an Proben zunächst unbekannter Zusammensetzung Trenn- und Nachweisreaktionen durchgeführt werden. Der hierzu empfohlene Weg ist nur einer von vielen möglichen.

Die qualitative Analyse wird im Halbmikromaßstab durchgeführt

Substanzmenge:	10 - 100 mg
Lösungsmenge:	0.5 - 5 ml

Die zu bearbeitende Analyse kann enthalten

an Anionen:	Chlorid, Sulfat, Carbonat, Nitrat (maximal 3).
an Kationen:	Silber, Eisen, Aluminium, Chrom, Mangan, Zink, Barium, Strontium, Calcium, Magnesium, Kalium, Natrium, Ammonium (maximal 4).

Die Analyse wird in Form einer Lösung (evtl. mit ungelösten Anteilen) oder als Feststoffgemisch ausgegeben. Man achte darauf, daß bei allen Versuchen, bei denen ein Teil der Probe eingesetzt wird, eine gute Durchmischung vorliegt. Der Gang der Analyse ist stichwortartig in einem Protokoll festzuhalten, das laufend parallel zu den einzelnen Schritten geführt werden muß und aus dem das Ergebnis der Analyse deutlich zu erkennen sein muß. Dieses Protokoll wird dem Assistenten zur Korrektur vorgelegt. Es ist Grundlage der Bewertung der qualitativen Analyse.

Hinweis: Die Nachweisreaktionen sind in kleinen Reagenzgläsern durchzuführen!

8.1 Vorproben

Oft läßt die äußere Beschaffenheit der Probensubstanz schon Rückschlüsse auf ihre Zusammensetzung zu. Solche Merkmale sind z.B. die Farbe und der Grad der Heterogenität. Auch die Betrachtung durch das Mikroskop hilft.

a) Flammenfärbung und Spektroskopie (Nachweis von Natrium, Kalium, Calcium, Strontium und Barium).

Auf einer Tüpfelplatte wird ein Teil der Probe mit etwas konzentrierter Salzsäure versetzt. Ein sauberes ausgeglühtes Magnesiastäbchen wird in die Lösung getaucht und dann in die nichtleuchtende Bunsenbrennerflamme gebracht (siehe 4.6).

b) Ammoniumionen-Nachweis

In ein kleines Becherglas gibt man einen Teil der Probe, eine Natriumhydroxid-Perle und evtl. einige Tropfen Wasser. Man bedeckt mit einem Uhrglas, auf dessen Unterseite zwei angefeuchtete Streifen Universal-Indikatorpapier angebracht wurden. Bei Anwesenheit größerer Mengen Ammoniumionen verrät sich das ausgetriebene Ammoniak auch durch seinen Geruch (siehe 3.3 b).

c) Oxidationsschmelze

Ein Teil der Probe wird mit der sechsfachen Menge einer Mischung gleicher Massenanteile Natriumcarbonat und Kaliumnitrat verrieben und auf einer Magnesiarinne geschmolzen, bis die Gasentwicklung aufhört. Bei Anwesenheit von Mangan ist die Schmelze grün, blaugrün oder sogar blau. Bei Anwesenheit von Chrom ist die Schmelze gelb, diese Farbe wird jedoch evtl. durch die stärkere, von der Anwesenheit des Mangans herrührende Farbe überdeckt (siehe 6.4a, 6.5a).

d) Carbonat-Nachweis (siehe 5.6)

8.2 Nachweis der Anionen im Sodauszug

a) Sodauszug (siehe 5.7)

b) Chlorid, Sulfat, Nitrat (siehe 5.6)

8.3 Auflösen der Analysenprobe

Man nimmt einen Teil der festen Analysenprobe oder des ungelösten Anteils der Analysenlösung, sofern keine klare Lösung erhalten wurde. Je nach Substanz muß man verschiedene Lösungsmittel anwenden. Eine Regel zur Wahl des besten Lösungsmittels kann nicht gegeben werden. Man versuche, zunächst mit Wasser, verd. oder konz. Salzsäure auszukommen. Erst wenn sich die Substanz in Salzsäure nicht oder nur teilweise löst, nehme man nacheinander verd. und konz. Salpetersäure und schließlich Königswasser. Bei Anwendung von Salpetersäure als Lösungsmittel ist diese nach dem Lösen möglichst weitgehend durch Eindampfen mit Salzsäure zu entfernen. Die Wahl des richtigen Lösungsmittels vereinfacht häufig die Analyse.

Man zentrifugiert einen unlöslichen Rückstand ab. Er wird nach Beendigung des Trennungsganges gesondert untersucht (s. Literatur: JB 288). Das Gelöste wird mit dem anfänglich Gelösten der Analysenprobe, sofern vorhanden, vereinigt.

8.4 Trennungsgang der Kationen

Der hier vorgeschlagene Trennungsgang ist gegenüber den "Schultrennungsgängen" verkürzt, da einige üblicherweise berücksichtigte Elemente (Nickel und Kobalt) nicht mit aufgenommen wurden, insbesondere fehlt die gesamte "H₂S-Gruppe" (Quecksilber, Blei, Bismut, Kupfer, Cadmium, Arsen, Antimon, Zinn).

Das Prinzip des Trennungsganges ist, daß durch verschiedene Reagenzien jeweils Gruppen von Elementen selektiv ausgefällt werden, die dann weiter aufgetrennt werden, während alle übrigen zunächst in Lösung bleiben. Man beginnt mit der

Salzsäuregruppe**(Met)**

Zu der Lösung tropfenweise verd. Salzsäure zugeben, zentrifugieren.

L (Lösung) → Ammoniumsulfid-Gruppe

N (Niederschlag) Silberchlorid (weiß):

löst sich nach Zugabe von Ammoniak, fällt aus dieser Lösung nach Zugabe von Salpetersäure wieder aus.

Ammoniumsulfid-Gruppe**(Met, Cr)**

Zur salzsäuren Lösung Ammoniumchlorid zugeben, ammoniakalisch machen und mit Ammoniumsulfid in der Wärme fällen, zentrifugieren.

L → Carbonatgruppe

N Eisensulfid (schwarz), Mangansulfid (rosa, selten grün), Aluminiumhydroxid (weiß), Chromhydroxid (grün), Zinksulfid (weiß):

Den Niederschlag in warmer, verdünnter Salzsäure lösen, mit wenig verd. Salpetersäure oxidieren, mit Natronlauge fast neutralisieren, in eine Mischung von 1 ml 30-prozentiger Natronlauge und 1 ml 3-prozentigem Wasserstoffperoxid einfließen lassen, zentrifugieren.

N Eisen(III)-hydroxid (braun), Mangan(IV)-oxidhydroxid $\text{MnO}(\text{OH})_2$ (braunschwarz):

a) Nach Auflösen des Niederschlags in verd. Salzsäure gibt Eisen(III) mit Kaliumhexacyanoferrat(II) einen blauen Niederschlag (siehe 7.2 c).

b) Nach Auflösen des Niederschlags in verd. Salzsäure gibt Eisen(III) mit viel festem Kaliumthiocyanat eine rote Lösung (siehe 7.2 c).

c) Oxidationsschmelze zum Nachweis von Mangan (siehe 6.5 a).

d) Oxidation von Mangan(II) mit Bleidioxid im Säuren: Nach Auflösen in konz. Salpetersäure wird weiter wie unter 6.5 b beschrieben verfahren.

L $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ (farblos), CrO_4^{2-} (gelb), $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$ (farblos)

Zur Lösung festes Ammoniumchlorid zugeben und kochen, anschließend zentrifugieren.

N Aluminiumhydroxid:

Nachweis mit Alizarin S und/oder Morin (siehe 7.4).

L Chromat, Zinkhexammin-Komplex

Die Lösung mit Essigsäure ansäuern und Bariumchlorid zugeben.

N Bariumchromat (gelb):

Nach Auflösen in verd. Salpetersäure wird Chrom mit Wasserstoffperoxid nachgewiesen (siehe 6.4 d)

L Zinkionen:

H_2S einleiten, Zinksulfid fällt aus. Es wird in verdünnter Salzsäure aufgelöst, und die filtrierte Lösung wird mit Kaliumhexacyanoferrat(III)-Lösung versetzt (siehe 7.4)

Carbonat-Gruppe/Magnesium/Alkalimetall-Gruppe

Das Zentrifugat der Ammoniumsulfid-Gruppe wird mit Salzsäure angesäuert, H_2S wird verkocht, zur Zerstörung der Ammoniumsalze wird auf ein kleines Volumen eingeeengt, zweimal mit je 1 ml konz. Salpetersäure abgedampft und bis fast zur Trockene eingeeengt. Der Rückstand wird in Wasser und 3 Tropfen verd. Salzsäure gelöst. Dann wird wie bei 4.9 fortgefahren.

Auf Ammoniumionen wurde bereits bei den Vorproben geprüft (siehe 3.3 b und d).

Ende des Trennungsgangs!

8.5 Analyse unlöslicher Rückstände

Bei der eingeschränkten Anzahl von Elementen in der Analyse muß (nur) mit folgenden unlöslichen Verbindungen gerechnet werden:

- Silberchlorid
- Erdalkalimetallsulfate
- hochgeglühte Oxide, z. B. des Mg, Al

Man prüfe den Rückstand unter dem Mikroskop auf den Grad der Heterogenität.

Zur Analyse des Rückstands empfiehlt sich folgendes Schema:

- a) Bei der Behandlung mit konz. Ammoniak geht Silberchlorid in Lösung. Zentrifugieren. Aus der Lösung fällt bei Zugabe von verd. Salpetersäure Silberchlorid wieder aus.
- b) Der verbliebene Rückstand wird mit einem Gemisch von Natrium- und Kaliumcarbonat geschmolzen. Nach Behandlung des Schmelzkuchens mit kaltem Wasser zentrifugieren, gut auswaschen, den Rückstand in verd. Salzsäure lösen und auf Calcium, Strontium und Barium prüfen.

Das Ergebnis der Analyse wird zum Schluß zusammengefaßt, indem je für sich die Kationen und die Anionen aufgeschrieben werden, in der Reihenfolge, wie sie gefunden wurden, Ammonium jedoch nach den Alkalimetallen.

Die sauber gespülten und getrockneten Probengläser werden wieder beim Assistenten abgegeben.

Literatur: JB 288

Kontrollfragen

- 8.1 Worauf beruht der Nachweis von Carbonaten mit Barytwasser?
- 8.2 Warum lassen sich nicht alle Elemente durch Flammenfärbung nachweisen?
- 8.3 Warum lassen sich die meisten Anionen (meistens) nicht direkt in der Analysenprobe nachweisen?
- 8.4 Welche chemischen Reaktionen laufen im Sodauszug ab?
- 8.5 Worauf beruht der Nitratsnachweis mittels Eisen(II)-sulfat und konz. Schwefelsäure?
- 8.6 Warum darf beim Chlorid-Nachweis der Sodauszug nicht mit Salzsäure oder Schwefelsäure angesäuert werden? Warum muß überhaupt angesäuert werden?
- 8.7 Worauf beruht die bei Anwesenheit von Chrom auftretende gelbe Farbe der Oxidationsschmelze?

Übungsaufgaben

- 8.1 Diskutieren Sie die Abhängigkeit der Fällbarkeit von Metallkationen als Sulfid vom pH-Wert ($[H^+]^2[S^{2-}]/[H_2S] = 10^{-20} \text{ mol}^2/\text{l}^2$). Die Löslichkeit von Schwefelwasserstoff in Wasser beträgt etwa 0.1 mol/l. Wie lautet die allgemeine Beziehung zwischen pH-Wert und Sulfidionen-Konzentration?
- 8.2 Berechnen Sie unter Verwendung der Zustandsgleichung für ideale Gase die Dichte von Ammoniak und Sauerstoff unter Standardbedingungen.
- 8.3 Beim Zusammengießen von Cu^{2+} -Lösungen mit Kaliumiodid-Lösung entsteht weißliches, schwerlösliches Kupfer(I)-iodid. Erklären Sie diese Reaktion (Normalpotentiale beachten!).
- 8.4 Mit welchen Reduktionsmitteln lassen sich Kupfer(II)-ionen zu Kupfer und Eisen(III)- zu Eisen(II)-ionen reduzieren? Womit kann man Sulfidionen zu Schwefel oxidieren? Wie kann man aus Chloridionen Chlor herstellen?
- 8.5 Was für Produkte erhält man bei der Oxidation von Eisen mit Salzsäure, Chlorgas und verdünnter Salpetersäure?
- 8.6 Was für Elektrodenreaktionen werden bei folgenden Elektrolysen eintreten:
 1M Natriumfluorid-Lösung (Platin-Elektroden),
 1M Bleinitrat-Lösung (Platin-Elektroden),
 1M Bleinitrat-Lösung (Blei-Elektroden).
 Berechnen Sie die Zersetzungsspannungen.

8.7 1 Faraday entspricht 96490 Coulomb/ mol; 1 Kalorie ist gleich 4.184 Joule; 1 Elektronenvolt ist gleich $1.602 \cdot 10^{-19}$ Joule; die Avogadrosche Zahl beträgt $6.023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

- Bestimmen Sie:
- a) die Ladung eines Elektrons in Coulomb;
 - b) die Zahl der Kalorien, die einem Elektronenvolt (eV) entsprechen;
 - c) den Wert eines Elektronenvolts ausgedrückt in kcal/mol;
 - d) das Äquivalent eines Faradays in Kalorien pro Volt.

8.8 Eine Kupfer(II)-Lösung wird bei einer Stromstärke von 3.00 A elektrolysiert.

Wieviel Gramm Kupfer werden innerhalb von 30 Minuten ausgeschieden?

8.9 Wie groß ist die Äquivalentmasse eines Metalls, wenn bei einem Strom von 0.250 A innerhalb von 30 Minuten 0.262 g des Metalls aus der Elektrolytlösung abgeschieden werden?

8.10 Berechnen Sie den minimalen pH-Wert, der zur Oxidation von Chlorid mit Chromat notwendig ist. $[\text{Cl}^-] = 1 \text{ mol/l}$; $[\text{CrO}_4^{2-}]/[\text{Cr}^{3+}] = 100$.

8.11 Welche der folgenden Oxidationsmittel werden durch eine pH-Wert-Erhöhung stärker?

Bei welchen Oxidationsmitteln ist die Oxidationskraft vom pH-Wert unabhängig?

- | | |
|---------------------|---------------------------------|
| a) Cl_2 | b) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ |
| c) Fe^{3+} | d) MnO_4^- |
| e) ClO_4^- | f) H_2O_2 |

8.12 Eine galvanische Zelle besteht aus einer Halbzelle mit verdünnter Kaliumpermanganat-Lösung und einer Halbzelle mit Eisen(II)-sulfat-Lösung. Man mißt eine bestimmte Spannung.

Wie wird sich diese Spannung verändern, wenn man:

- a) zur Kaliumpermanganat-Lösung Schwefelsäure zusetzt;
- b) zur Eisen(II)-sulfat-Lösung Eisen(III)-chlorid zusetzt;
- c) schließlich zur $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Halbzelle noch Natriumfluorid-Lösung zufügt (Fe^{3+} er-gibt mit Fluorid einen stabilen Komplex).

8.13 Mischt man eine Kupfer(II)-chlorid-Lösung mit einer Eisen(II)-sulfat-Lösung, so beobachtet man keine Veränderung. Setzt man aber konzentrierte Natriumfluorid-Lösung zu, so entsteht schwerlösliches Kupfer(I)-chlorid. Interpretieren Sie diesen Versuch.

Fragen zur Sicherheit und Umweltproblematik

8.1 Fertigen Sie eine Zusammenstellung von flüchtigen, gesundheitsschädlichen Stoffen an, die bei der Ausführung der Analysen entstehen können.

8.2 Welche der in den Analysen enthaltenen Schwermetalle sind umweltschädigend?

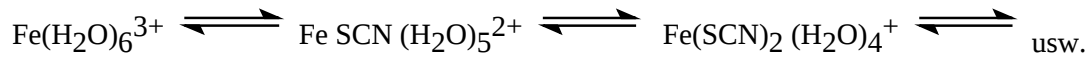
Geben Sie für jedes der Metalle jeweils eine Verbindung an, die zur Abtrennung aus Lösungen und zur Entsorgung geeignet ist.

MUSTERPROTOKOLLE

Beispiel: Versuch

2.5 Chemisches Gleichgewicht bei der Bildung von Eisen(III)-thiocyanat

Beobachtung: intensive Rotfärbung bei Zusammengabe von 1 ml $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ - und 1 ml NH_4SCN -Lösung (jeweils 0.1 mol/l) und 10 ml Wasser. Erklärung: Bildung des Fe-SCN-Komplexes.



Beobachtung: Beim Verdünnen Aufhellung über orange zu gelborange. Erklärung: Verminderung der Lichtabsorption und Verschiebung des Komplexbildungsgleichgewichts für $\text{Fe}(\text{SCN})_x$ gemäß dem Ostwald'schen Verdünnungsgesetz.

$$K = [\text{Fe}^{3+}] [\text{SCN}^-]^x / [\text{Fe}(\text{SCN})_x]^{3-x}$$

Beobachtung: Beim Zutropfen von 0.5 ml $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung stellt sich eine orangerote Farbe wieder ein. Erklärung: Das Gleichgewicht wird zu Gunsten des Thiocyanatokomplexes verschoben.

Weitere Schlußfolgerungen: Zur Erzielung der gleichen orangeroten Farbe müssen zu der zweiten verdünnten Lösung ebenfalls 0.5 ml NH_4SCN -Lösung zugegeben werden: Eisen und Thiocyanat gehen mit der gleichen Potenz in die Gleichgewichtskonstante ein; gemäß der Reaktionsgleichung kann diese Potenz nur 1 sein. Zur Erzielung der typisch roten Farbe, die normalerweise der Neutralverbindung $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ zugeschrieben wird, ist damit schon die Bildung des Komplexes $[\text{FeSCN}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ ausreichend.

Beispiel: Analyse

7.5 Chloridbestimmung nach Mohr

Methode: Titration mit Silbernitrat-Lösung

Endpunktsindikation: Fällung von rotem Silberchromat, welches erst nach Fällung allen Chlorids ausfällt.



gefundene Werte: 7.12 ml, 6.96 ml, 7.05 ml; Durchschnitt: 7.04 ml.

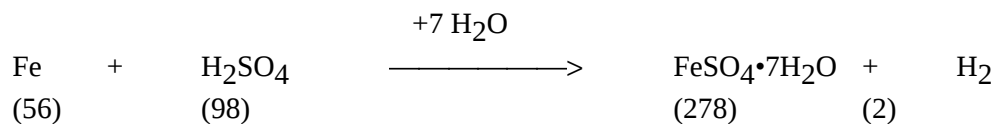
Berechnung: 1 ml Silbernitrat entspricht 3.546 mg Chlorid

$$x = 7.04 \cdot 3.546 \text{ mg Cl}^-/\text{ml} = 24.96 \text{ mg}/20 \text{ ml} = 124.82 \text{ mg}/100 \text{ ml}$$

In der Probe waren 124.82 mg Chlorid enthalten.

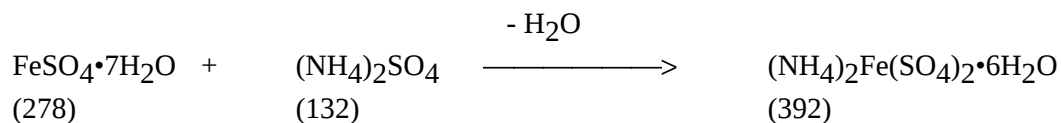
Beispiel: Präparat**1.6 Darstellung eines Doppelsalzes**

Präparat: Mohr'sches Salz

1. Schritt: Darstellung von Eisen(II)-sulfat

2.00 g (35.7 mmol) Eisenspäne wurden in 36 ml (36 mmol) 1M Schwefelsäure unter Erwärmen gelöst. Nach Abfiltrieren des Ungelösten wurde soweit eingeeengt, bis sich eine Kristallhaut bildete.

Das Salz wurde nicht isoliert, und für die weitere Umsetzung wurde eine Ausbeute von 90%, d.h. 32.1 mmol angenommen.

2. Schritt

4.24 g (32.1 mmol) Ammoniumsulfat wurden in 4 ml Wasser in einem 100 ml-Becherglas unter Erwärmen gelöst. Die heiße Lösung wurde mit der warmen Lösung aus Schritt 1 versetzt und über Nacht kristallisieren gelassen. Am nächsten Tag wurden die Kristalle abgesaugt, mit 1 ml kaltem Wasser gewaschen und im Exsikkator getrocknet.

Ausbeute 1.52 g (3.90 mmol) = 12% d. Th.

Muster für die erste Teilklausur

1. Aufgabe

Wieviele mg Kupfer enthalten 25 ml einer 5%igen (Gewichtsprozent!) CuSO_4 -Lösung, deren Dichte 1.03 g cm^{-3} beträgt?

3 Punkte

2. Aufgabe

Beim Glühen von 5 g MnO_2 verbleibt ein Rückstand von 4.38 g eines Oxids Mn_xO_y . Wie ist dessen Zusammensetzung?

4 Punkte

3. Aufgabe

Gegeben sind die Analysendaten, zu berechnen jeweils die Bruttoformeln!

a) 22.10% Na	b) 21.85% Mg	c) 28.93% K
0.97% H	27.83% P	23.72% S
30.81% S	50.32% O	47.35% O
46.12% O		

4 Punkte

4. Aufgabe

Zur Durchführung einer Reaktion wird eine Glasampulle von 105 ml Inhalt mit Salpetersäure (100%, $d = 1.5 \text{ g cm}^{-3}$) auf 330°C erhitzt. Es wird angenommen, daß die Säure bei dieser Temperatur vollständig in N_2 , H_2O und O_2 dissoziiert. Wieviel ml der Säure dürfen verwendet werden, wenn der Druck nicht mehr als 30 bar betragen darf?

5 Punkte

5. Aufgabe

4.8 g N_2O_4 werden in einem Kolben von 2 l Inhalt auf 100°C erhitzt. Der Gesamtdruck wird zu 1.5 bar bestimmt. a) Wie ist die mittlere Molmasse des Gases?

b) Wieviel % des N_2O_4 sind gemäß $\text{N}_2\text{O}_4 \rightarrow 2 \text{ NO}_2$ dissoziiert?

5 Punkte

6. Aufgabe

Welchen Einfluß haben erhöhte Temperatur bzw. erhöhter Druck auf die folgenden Reaktionen? Geben Sie jeweils an, ob die Bildung der Produkte begünstigt werden kann oder nicht.

	<u>Edukte</u>		<u>Produkte</u>	<u>Reaktionsenthalpie</u>
a)	$\text{C} + \text{H}_2\text{O}$	$\rightarrow$	$\text{CO} + \text{H}_2$	$\Delta H^\circ = + 131 \text{ [kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$
b)	$\text{CO} + 2\text{H}_2$	$\rightarrow$	CH_3OH	$\Delta H^\circ = - 92 \text{ [kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$
c)	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	$\rightarrow$	$3\text{H}_2 + \text{CO}$	$\Delta H^\circ = + 205 \text{ [kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$
d)	$\text{Ni} + 4\text{CO}$	$\rightarrow$	$\text{Ni}(\text{CO})_4 (\text{g})$	$\Delta H^\circ = - 189 \text{ [kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$
e)	2ClO_2	$\rightarrow$	$\text{Cl}_2 + 2\text{O}_2$	$\Delta H^\circ = - 204 \text{ [kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$

4 Punkte

7. Aufgabe

2 g Monochloressigsäure ClH_2CCOOH ($K_s = 1.39 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$) werden in 250 ml Wasser gelöst.
(Volumenänderungen werden vernachlässigt!)

a) Welchen pH-Wert besitzt die Lösung?

Zu der Lösung werden in 4 Portionen von jeweils 0.5 g insgesamt 2 g festes KOH zugesetzt.

Welchen pH-Wert besitzt die Lösung nach

- b) Zugabe von 0.5 g?
- c) Zugabe von 1.0 g?
- d) Zugabe von 1.5 g?
- e) Zugabe von 2.0 g?

6 Punkte

8. Aufgabe

Bestimmen Sie unter Verwendung der Tabelle der pK_s -Werte, welche der folgenden Salze in wäßrigen Lösungen existieren können bzw. welche Produkte gebildet werden.

- a) NH_4NO_3 b) $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ c) $\text{NH}_4\text{ClH}_2\text{CCOO}$ d) NH_4CN
- e) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ f) $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ g) $\text{Al}(\text{ClH}_2\text{CCOO})_3$ h) $\text{Al}(\text{CN})_3$
- i) $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ j) $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ k) $\text{Mn}(\text{ClH}_2\text{CCOO})_2$ l) $\text{Mn}(\text{CN})_2$

pK_s -Werte	HNO_3 : -1.3	CH_3COOH : 4.76	ClH_2CCOOH : 2.85
	HCN : 9.22		
	NH_4^+ : 9.24	$\text{Al}(\text{OH}_2)_6^{3+}$: 4.85	$\text{Mn}(\text{OH}_2)_6^{2+}$: 10.59

4 Punkte

9. Aufgabe

Ordnen Sie die folgenden Lösungsmittel in eine Reihe mit fallender Polarität!

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ NH_3 C_6H_6 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ H_2O

2 Punkte

10. Aufgabe

Formulieren Sie drei Reaktionen, die thermodynamisch freiwillig ablaufen sollten, jedoch kinetisch so gehemmt sind, daß das Gemisch der Edukte bei Standardbedingungen nicht in Reaktion tritt.

Geben Sie an, wie die Reaktion aktiviert werden kann.

3 Punkte