



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
DARMSTADT

# Anorganisch-chemisches Grundpraktikum

**für Studenten  
der Angewandten Geowissenschaften  
und der Materialwissenschaft**

*(Stand: Oktober 2006)*

**Eduard-Zintl-Institut für  
Anorganische und Physikalische Chemie**

***Prof. Dr. H. Plenio***

***Skript im WWW unter:***

***<http://www.chemie.tu-darmstadt.de/akplenio/Teaching/Skripte/skripte.htm>***

# INHALT

## Allgemeines

Hinweise zu den Praktika.....	I
Stoffplan .....	II
Prüfungsplan .....	III

## Quantitative Analyse

<b>1. Zur Methodik der quantitativen Analyse.....</b>	<b>1</b>
Probennahme.....	1
Auflösung (Aufschluss).....	1
Trennung.....	2
Bestimmung.....	2
<b>2. Experimente.....</b>	<b>4</b>
2.1 Allgemeine Hinweise zur Vorbereitung auf die Experimente.....	4
2.2 Allgemeine Hinweise zur Durchführung der Experimente.....	4
2.3 Allgemeine Hinweise zur Volumenmessung.....	5
2.4 Allgemeine Hinweise für potentiometrische Titrations.....	6
Versuch 2b: Bestimmung von Phosphorsäure durch potentiometrische Titration mit Natronlauge (Titrationskurven).....	7
Versuch 6c: Iodometrische Kupferbestimmung.....	8
Versuch 7: Komplexometrische Bestimmung der Gesamtwasserhärte.....	10
Versuch 8: Elektrogravimetrische Bestimmung von Kupfer.....	11
Versuch 9: Spurenanalyse des Eisengehaltes einer Sandsteinprobe.....	12

## Qualitative Analyse

<b>1. Methodik der nasschemischen qualitativen Analyse.....</b>	<b>15</b>
1.1 Probenvorbereitung und Probenentnahme.....	15
1.2 Vorproben.....	16
1.3 Nachweis der Anionen.....	21
1.4 Lösen der Analysensubstanz und Aufschluss schwerlöslicher Verbindungen.....	22
1.5 Trennung und Nachweis der Kationen.....	23
<b>2. Qualitative Analyse.....</b>	<b>24</b>
2.1 Durchführung des Sodauszugs.....	24
2.2 Die "Lösliche Gruppe" und die "(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -Gruppe" - 1. Analyse.....	25
2.3 Die "H <sub>2</sub> S-Gruppe" und die "HCl-Gruppe" - 2. Analyse.....	38

<b>Laborordnung.....</b>	<b>34</b>
--------------------------	-----------



<b>Stoffplan</b>
------------------

**1. Quantitative Analyse**

Hinter den Versuchsnummern ist der maximal erlaubte Fehler angegeben. Bei größerem Fehler muss der Versuch wiederholt werden. Es werden **alle** Versuche benotet!

Methode	Vers. Nr.	max. Fehler	Aufgabe	anzugebender Wert
<b>ACIDIMETRIE</b>				
- Potentiometrie	2b	3 %	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> mit NaOH	mmol H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
<b>REDOXTITRATION</b>				
- Iodometrie	6c		quant. Bestimmung von Kupfer, indirekte Titration mit Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	mg Cu <sup>2+</sup>
<b>KOMPLEXOMETRIE</b>	7a	3 %	Bestimmung der Gesamtwasserhärte	°dH
<b>ELEKTROGRAVIMETRIE</b>	8	4 %	quant. Bestimmung von Kupfer	mg Cu
<b>SPEKTRALPHOTOMETRIE</b>	9	5 %	Photometrische Eisenbestimmung	mg Fe

**2. Qualitative Analyse**

Analyse	Stoffgruppe	Nachzuweisende Ionen bzw. Elemente (max. Fehler)
-	Einfache Anionen	Cl <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
1	Ammoniumsulfidgruppe	Fe <sup>2+/3+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Cr <sup>3+/6+</sup> , (2) Zn <sup>2+</sup> , Al <sup>3+</sup> und Gruppe A.
2	Schwefelwasserstoff- und Salzsäuregruppe	Ag <sup>+</sup> , As <sup>3+/5+</sup> , Sb <sup>3+/5+</sup> , Sn <sup>2+/4+</sup> , (2) Pb <sup>2+/4+</sup> , Bi <sup>3+</sup> , Cu <sup>2+</sup> und Gruppe A

Zahlen in Klammern: maximal erlaubte Fehlerzahl; Analysen mit mehr Fehlern müssen wiederholt werden. In die Gesamtnote gehen alle Analysen ein.

<b>Prüfungsplan für GEO, MaWi</b>
-----------------------------------

**1. Quantitative Analyse**

Zu jedem Versuch ist ein kurzes Protokoll anzufertigen (Titrationskurven, Auswertungen, Ergebnisse, Beantwortung der Fragen), das vor Ausgabe weiterer Bestimmungen dem Assistenten zum Testieren vorzulegen ist. Es werden alle Analysen benotet. Hierbei werden die bei den einzelnen Analysenverfahren angegebenen Toleranzgrenzen zugrunde gelegt.

Wird die Toleranzgrenze überschritten, so ist die Analyse zu wiederholen. Jede Analyse kann zur Verbesserung des Ergebnisses einmal wiederholt werden. Die Gesamtnote dieses Praktikumsabschnittes ist das Mittel aus den Noten für die bewerteten Analysen (besseres Ergebnis zählt).

**2. Qualitative Analyse**

Jede Analyse ist durch ein kurzes Protokoll zu beschreiben (nachgewiesene Bestandteile, Nachweisreaktionen, evtl. Vorproben). Vor Ausgabe der nächsten Analyse, ist das Testat des Assistenten einzuholen. Die Analysen werden benotet, Bewertungsgrundlage ist dabei die Zahl der Fehler. Wird die maximal zulässige Fehlerzahl überschritten, so ist die Analyse zu wiederholen. Ansonsten kann jede Analyse auch zur Verbesserung des Ergebnisses einmal wiederholt werden (besseres Ergebnis zählt). Die Gesamtnote für diesen Praktikumsabschnitt ergibt sich als Durchschnitt aller Analysen.

**3. Note für den praktischen Teil**

Die Note für den praktischen Teil ist das arithmetische Mittel der unter 1. und 2. erläuterten Noten. Wenn die Note für den praktischen Teil  $\geq 4.3$  ist, muss dieser Teil im nächsten Semester wiederholt werden.

**4. Klausur**

Nach dem Praktikum findet eine Abschlussklausur statt. Zum Erlernen des Prüfungsstoffes werden die folgenden Bücher empfohlen:

1. G. Jander, E. Blasius: "Einführung in das anorganisch-chemische Praktikum", S. Hirzel Verlag, Stuttgart.
2. C. E. Mortimer "Chemie", Georg Thieme Verlag, Stuttgart.
3. Stoff der angebotenen Vorlesung (Übung) und der Praktikums Skripte.

Stoff: Allgemeine Chemie V4, Praktikumsversuche und Übung zum Praktikum

**5. Gesamtnote**

Die Gesamtnote für das Praktikum ist das arithmetische Mittel der Noten aus dem praktischen Teil und der Klausur (doppelt gewichtet).

# Quantitative Analyse

## 1. Zur Methodik der quantitativen Analyse

Das Ziel einer **quantitativen Analyse** besteht in der Anorganischen Chemie darin, einzelne Bestandteile oder auch alle Bestandteile einer Probe quantitativ zu bestimmen. Bei den Bestandteilen kann es sich um Metalle (z.B. Analyse einer Legierung), Kationen und Anionen (z.B. Analyse eines Minerals) oder auch Gase handeln. Es ist klar, dass die Kenntnis der **qualitativen Zusammensetzung** der Probe dabei eine wichtige Voraussetzung ist.

Das Spektrum der Methoden, die in der quantitativen Analyse heute zur Verfügung stehen, ist enorm groß. In den vergangenen Jahrzehnten sind vor allem immer mehr und immer neue physikalische Methoden hinzugekommen (z.B. Atomabsorptionsspektroskopie, Neutronenaktivierung, Röntgenfluoreszenzanalyse, Gaschromatographie), die apparativ aufwendig sind, für die analytische Praxis jedoch den Vorteil bieten, weitgehend automatisierbar zu sein.

Es kann nicht die Aufgabe eines Grundpraktikums sein, Kenntnisse und Erfahrungen in der Anwendung moderner und modernster Analysemethoden zu vermitteln. Es soll vielmehr versucht werden, am Beispiel von Methoden, die im wesentlichen auf Reaktionen **in Lösungen** beruhen (sog. nasschemische Methoden), wichtige Vorgehensweisen bei der quantitativen Analyse erkennbar werden zu lassen. Gleichzeitig sollen dadurch allgemeinchemische Informationen über Reaktionen in Lösung (Säure/Base-Systeme, Redox-Systeme, Löslichkeitsverhalten etc.) vermittelt werden.

Im Prinzip sind bei einer quantitativen Analyse die folgenden Arbeitsgänge wichtig:

- Probennahme
- Auflösung (Aufschluss)
- Trennung
- Bestimmung

### Probennahme

Die Probennahme, die in diesem Praktikum keine Rolle spielt, kann in der Praxis von großer Bedeutung sein. Die Probe muss die Bedingung erfüllen, wirklich **repräsentativ** zu sein, was z. B. bei Bodenproben und Wasserproben oder generell immer dann schwierig ist, wenn eine große Menge an Material vorliegt.

### Auflösung (Aufschluss)

Die verlustfreie Auflösung (bzw. der Aufschluss) einer festen Probe kann zu einem Problem werden, wenn schwerlösliche Verbindungen vorliegen (Metalloxide; Silikate; Sulfate). Die

Frage, ob ein "saurer", "basischer" oder "oxidierender" Aufschluss nötig ist, muss im Einzelfall entschieden werden.

Im allgemeinen verwendet man bei den Lösungsversuchen zunächst Wasser, dann Säuren (verd., konz., nicht oxidierend, oxidierend; eventuell Zusatz von Komplexbildnern), Laugen und schließlich Aufschlussmittel.

Das Einschleppen von Verunreinigungen mit den Chemikalien für den Auflösungsprozess kann eine große Fehlerquelle darstellen. Wenn z.B. 1 g einer Metallprobe mit 5 % Fe in 50 mL Salzsäure aufgelöst wird, die 0.02 % Fe enthielte, würde bereits der zu bestimmende Fe-Gehalt der Probe um etwa 20 % erhöht! Die Qualität der Chemikalien ist also sorgfältig zu prüfen.

### **Trennung**

Wenn die Probenlösung Bestandteile enthält, die die Bestimmung des interessierenden Bestandteiles stören, müssen erstere abgetrennt werden, und zwar ohne Verlust an dem interessierenden Bestandteil. Eine Lösung, die  $\text{SO}_4^{2-}$ - und  $\text{CO}_3^{2-}$ - ( $\text{HCO}_3^-$ ) Ionen enthält, sollte zur  $\text{CO}_2$ -Austreibung angesäuert und aufgeköcht werden, bevor mit  $\text{Ba}^{2+}$ -Ionen  $\text{BaSO}_4$  ausgefällt wird.

Die Abtrennung von störenden Bestandteilen erfolgt, je nach Problem, meist nach einer der folgende Methoden:

- a) Fällung, b) "Maskierung" durch Komplexbildung, c) Ionenaustausch, d) elektrochemisch, e) Destillation.

### **Bestimmung**

Der letzte Arbeitsgang der Analyse besteht in der quantitativen Bestimmung des interessierenden Bestandteiles. Die Vielzahl von Einzelverfahren lässt sich bezüglich der zugrundeliegenden Arbeitsmethode folgendermaßen klassifizieren:

#### **a) Gravimetrie**

Ausfällung des Bestandteiles, Abtrennung und Trocknung (ggf. Überführung der Fällungsform in eine geeignetere Wägeform durch thermische Behandlung) und schließlich Wägung.

#### **b) Titrimetrie**

Die Lösung mit dem interessierenden Ion (z.B.  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) wird mit der geeigneten **Maßlösung** (z.B. NaOH) titriert, wobei das Erreichen des **Äquivalenzpunktes** durch einen geeigneten **Indikator** angezeigt wird.

Es gibt je nach der Reaktion, die bei der Titration abläuft, eine ganze Reihe von titrimetrischen Verfahren:

- Neutralisationsverfahren (Acidimetrie)
- Redoxverfahren (z. B. Cerimetrie, Iodometrie)
- Fällungsverfahren
- Komplexbildungsverfahren (z. B. Komplexometrie)

### c) Elektroanalytische Methoden

Bei diesen Methoden werden elektrochemische Prozesse (z.B. elektrolytische Abscheidung → **Elektrogravimetrie**) oder die Änderung von elektrochemischen Größen (Leitfähigkeit → **Konduktometrie**; Strom → **Amperometrie**; Spannung → **Potentiometrie**) ausgenutzt.

### d) Optische Methoden

Die bekanntesten Verfahren dieser Gruppe sind die **Kolorimetrie** und **Spektrophotometrie**. Entsprechend der mehr allgemein-chemischen als analytischen Zielsetzung des Praktikums sollen einzelne Bestimmungsmethoden exemplarisch angewendet werden und die übergeordneten Kriterien herausgearbeitet werden.

## 2. Experimente

### 2. Die Experimente

Die Experimente umfassen - von den Analysenmethoden her betrachtet - die *Titrimetrie* (mit den Varianten Acidimetrie, Komplexometrie, Iodometrie), die *Elektrogravimetrie* und die *Spektralphotometrie*.

#### 2.1 Allgemeine Hinweise zur theoretischen Vorbereitung der Experimente

Zur Vorbereitung der Experimente ist es unbedingt erforderlich, sich mit Hilfe eines Lehrbuches die *Grundlagen* zu erarbeiten, die in den einzelnen Versuchsanleitungen stichwortartig einleitend genannt sind.

Als Lehrbuch für dieses Praktikum wird empfohlen:

*Jander/Blasius*  
*"Einführung in das anorganisch-chemische Praktikum"*  
*15. Auflage, Hirzel Verlag, Stuttgart, 2002.*

Die bei den Experimenten aufgeführten Stichwörter zu den theoretischen *Grundlagen* finden sich im Inhaltsverzeichnis oder Sachregister des genannten Buches.

#### 2.2 Allgemeine Hinweise zur Durchführung der Experimente

Die verwendeten Geräte (Elektroden, Potentiometer, Spektralphotometer) sind sehr empfindlich und teuer. Bei nicht sachgemäßer, fahrlässiger Behandlung dieser Geräte durch die Praktikumssteilnehmer(innen) besteht Ersatzpflicht.

Von jedem Versuch ist ein Protokoll anzufertigen, und zwar mit den Messergebnissen (einschließlich z. B. Titrationskurven, Spektren etc.) und ihrer Auswertung. Die Protokolle werden von den Assistenten testiert und bewertet.

#### 2.3 Allgemeine Hinweise zur Volumenmessung

Da man bei maßanalytischen Arbeiten unterschiedliche Flüssigkeitsvolumina abzumessen hat, benötigt man hierzu verschiedene Messgeräte. Je nach Verwendungszweck benutzt man hauptsächlich vier Arten: Messkolben, Messzylinder, Pipetten und Büretten. Dabei unterscheidet man grundschlich zwei Arten von Messgeräten, solche, die auf Einguss, und solche, die auf Ablauf (Ausguss) geeicht sind.

Bei einem auf Einguss geeichten Gefäß begrenzt die Marke genau das abzumessende Volumen, d.h. nach Auffüllen bis zur Marke ist ein definiertes Volumen in dem Gefäß erhalten. Giesst man die Flüssigkeit aus, so bleibt infolge der Benetzung der Gefäßwand stets ein kleiner Rest an der Wand haften. Die vollständige Entnahme der abgemessenen Flüssigkeit aus dem Gefäß ist daher nicht möglich.

Ein auf Ablauf geeichtes Gefäß gestattet, ein definiertes Flüssigkeitsvolumen zu entnehmen, da hier bei der Eichung der verbleibende Flüssigkeitsrest berücksichtigt worden ist.

Die Art der Eichung ist auf dem Gefäß mit **Ex** bzw. **In** angegeben.

### **Messkolben**

Messkolben sind langhalsige Standkolben, bei denen das Volumen durch eine um den Kolbenhals gezogene Ringmarke abgegrenzt wird. Die Eichung erfolgt auf Einguss (**In**). Das Nennvolumen ist dann im Kolben enthalten, wenn der tiefste Punkt des Flüssigkeitsmeniskus sowie der obere Rand des vorderen und des rückwärtigen Teils der Ringmarke in einer Ebene liegen. Dabei muss sich beim Ablesen der Meniskus in Augenhöhe befinden.

Messkolben werden hauptsächlich zur Herstellung von Reagenslsungen bestimmter Konzentrationen sowie zum Verdünnen von Lösungen auf ein definiertes Volumen eingesetzt.

### **Messzylinder**

Messzylinder sind ebenfalls auf Einguss (**In**) geeicht, jedoch ist die Abmessung weniger genau als bei Messkolben.

### **Pipetten**

Die Eichung erfolgt auf Ablauf (**Ex**). Der in der Spitze verbleibende Flüssigkeitsrest ist bei der Justierung berücksichtigt worden. Die Pipette darf nicht ausgeblasen werden. Es wird zwischen *Vollpipetten* und *Messpipetten* unterschieden.

## Büretten

Büretten sind auf Ablauf (**Ex**) geeicht. Zum Gebrauch wird die Bürette senkrecht in ein Stativ eingespannt und mit Hilfe eines kleinen Trichters gefüllt. Durch kurzes Öffnen des Hahnes verdrängt man die Luft aus dem unteren verengten Rohr und der Hahnbohrung. Nachdem die Flüssigkeit bis zur Nullmarke abgelassen worden ist, kann die Titration durchgeführt werden. Das Ablesen des Flüssigkeitsstandes hat an der Stelle zu erfolgen, an der eine durch den tiefsten Punkt des Meniskus senkrecht zur Achse der Bürette gelegte Ebene deren Wand schneidet. Das Auge muss sich dabei in gleicher Höhe mit dem Meniskus befinden.

### 2.4 Allgemeine Hinweise für potentiometrische Titrations

Die Probelösung befindet sich in einem Becherglas, das auf einem Magnetrührer steht und einen Teflon-beschichteten Eisenstab ("Rührfisch") enthält. Zur Durchführung einer potentiometrischen Titration wird die dafür notwendige Einstabmeßkette (z.B. Glaselektrode) zunächst gründlich mit entionisiertem Wasser gespült und der Gummistopfen am oberen Schaft der Messkette entfernt. Die Messkette wird dann so in die Probelösung eingetaucht, dass zwar das Diaphragma vollständig mit Flüssigkeit bedeckt ist, aber eine Beschädigung der Messkette durch den rotierenden "Rührfisch" ausgeschlossen ist.

Vor Zugabe der Maßlösung wird zunächst der "Nullwert" am Potentiometer abgelesen und notiert. Die Probelösung wird kräftig gerührt. Die Menge der dann in Intervallen zugegebenden Maßlösung richtet sich nach der zu beobachtenden Änderung der Messgröße (mV, pH). Anfangs können ca. 0.5 – 1.0 mL Maßlösung zugegeben werden; in der Nähe des Äquivalenzpunktes erfolgt dann die Zugabe tropfenweise.

Nach jeder Zugabe von Maßlösung sollte so lange gewartet werden, bis sich an den Elektroden ein konstantes Potential eingestellt hat und die Messgröße sich nicht mehr ändert. Danach erst wird die Messgröße abgelesen und notiert.

Bei der Verwendung von Glaselektroden soll der pH-Wert der Lösung nicht über  $\text{pH} = 12$  steigen, da sonst die Glasmembran der Elektrode irreversibel beschädigt werden kann!

Nach der Titration wird die Messkette wieder gründlich mit entionisiertem Wasser gespült, ihre Öffnung am Schaft mit dem dafür vorgesehenen Gummistopfen verschlossen und dann in die Aufbewahrungsflüssigkeit eingetaucht.

## Versuch 2

### Aufgabe

Bestimmung von Phosphorsäure durch potentiometrische Titration mit Natronlauge (Titrationskurven)

### Grundlagen

Neutralisationsverfahren (Neutralisationstiteration), Pufferwirkung, pH-Wert, Potentiometrie, Glaselektrode, Titrationskurven

### Durchführung

Pipettieren Sie 50 mL Phosphorsäurelösung in ein 250 mL-Becherglas. Sie titrieren  $\text{H}_3\text{PO}_4$  mit 0,1 N NaOH und lesen nach jeder NaOH-Zugabe den pH-Wert ab.

### Auswertung

Zeichnen Sie die Titrationskurven (Auftragung pH gegen mL NaOH-Lösung) und bestimmen Sie die verbrauchte Menge an Natronlauge bis zum Äquivalenzpunkt (Wendepunkt der Titrationskurve) graphisch mit Hilfe des sogenannten "Zwickel-abgleiches". Alternativ kann der Äquivalenzpunkt auch computergestützt, z.B. durch Bildung der 1. Ableitung der Titrationskurve, ermittelt werden. Angabe der zu bestimmenden Säuremenge in mmol.

### Fragen

1. Worauf ist der unterschiedliche Verlauf der einzelnen Titrationskurven zurückzuführen?
2. Geben Sie die experimentell ermittelten pH-Werte der einzelnen Titrations und die an den Äquivalenzpunkten jeweils vorliegenden Verbindungen an.
3. Geben Sie die Indikatoren an, mit denen Sie die einzelnen Titrations durchführen könnten!
4. Welche Gleichgewichte bestimmen den pH-Wert der Phosphorsäure-Lösung am 2. Äquivalenzpunkt?
5. Welchen pH-Wert hat eine Lösung, die äquimolare Mengen Natriumacetat und Essigsäure (0,1 mol: 0,1 mol) enthält? Wie ändert sich der pH-Wert bei Zusatz von 0,01 mol HCl bzw. 0,01 mol NaOH?

## *Versuch 6c*

### **Aufgabe**

Iodometrische Kupferbestimmung

### **Grundlagen**

Iodometrie, Iodstärke, Iodstärkereaktion

### **Durchführung**

50 mL der Probelösung werden in einem Erlenmeyer mit 2 mL konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuert. Man fügt zwei Spatelspitzen (ca. 2 g) KI hinzu, wobei weißes  $\text{CuI}$  ausfällt und die Lösung gleichzeitig durch Bildung von  $\text{I}_2$  braun gefärbt wird. Man titriert mit 0,1 N  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung bis fast zur Entfärbung und versetzt dann mit 5 mL frisch bereiteter Stärkelösung (0,1 g Stärke in 50 mL Wasser einige Minuten kochen). Die nunmehr tiefblaue Lösung wird bis zu einem Elfenbein-Farbtönen titriert, wobei kurz vor Erreichen des Endpunktes (Äquivalenzpunkt) eine Spatelspitze (ca. 1 g)  $\text{KSCN}$  zugesetzt wird. Der Endpunkt ist dadurch schärfer zu erkennen.

Es ist zu beachten, dass die in der Lösung in geringer Konzentration vorliegenden  $\text{Cu}^+$ -Ionen durch Luftsauerstoff rasch zu  $\text{Cu}^{2+}$  oxidiert werden. Ebenso werden  $\text{I}^-$ -Ionen durch Luftsauerstoff in stark saurer Lösung merklich zu  $\text{I}_2$  oxidiert. Dies bewirkt, dass austitrierte Proben nach einiger Zeit sich wieder blau färben. Die Titrationen sind daher rasch zu Ende zu führen. Der Farbton des Endpunktes sollte mindestens 30 Sekunden bestehen bleiben. Die Proben sollten nach der Reduktion des Kupfers sofort titriert werden, da elementares Iod recht flüchtig ist (Geruch!) und bei längerem Stehen ebenso wie bei intensivem Rühren oder Schütteln der Lösungen Verluste auftreten können.

### **Auswertung**

Berechnen Sie aus dem Verbrauch an 0,1 N  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung die Menge an Kupfer in mg.

**Fragen**

1. Formulieren Sie die der Titration zugrunde liegenden Reaktionen und berechnen Sie den Faktor (1 mL 0,1 N  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung = ? mg Cu).
2. Nach der Lage der Standard-Redoxpotentiale ( $E_0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0,337 \text{ V}$ ;  $E_0(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,536 \text{ V}$ ) dürfte die Reaktion  $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{I}^- \rightleftharpoons \text{CuI} + 1/2 \text{I}_2$  nicht ablaufen. Aus welchem Grund kann aber Kupfer trotzdem quantitativ auf diese Weise bestimmt werden?
3. Geben Sie die Valenzstrichformeln der beteiligten Schwefelverbindungen an. In welche Verbindungsklasse ist die dem Tetrathionat zugrunde liegende Säure einzuordnen, die bei der Titration entsteht?
4. Wie wirkt die als Indikator eingesetzte Stärke bei iodometrischen Bestimmungen? Durch welche Farbreaktion ließe sich Iod ebenfalls nachweisen?
5. Auch Arsen lässt sich iodometrisch bestimmen. In welcher Oxidationsstufe muss Arsen dabei vorliegen und welche Maßlösung verwendet man? Formulieren Sie die Reaktionsgleichung. Wie wirkt sich die  $\text{H}^+$ -Ionen-Konzentration aus? Welche Reaktionen laufen bei Gegenwart von  $\text{OH}^-$ -Ionen ab?

## Versuch 7a

### Aufgabe

Komplexometrische Bestimmung der Gesamtwasserhärte

### Grundlagen

Grundlagen der Komplexchemie, Komplexbildungs-Titrationen (EDTA, Calcium/Magnesium-Bestimmung komplexometrisch), Wasseranalyse (Wasserhärte, Gesamthärte, Gesamtalkalität)

### Durchführung

Sie pipettieren 50 mL der Probelösung in einen 300 mL Weithals-Erlenmeyer und verdünnen auf ca. 100 mL mit Wasser. Die Lösung soll annähernd neutral sein. Dann lösen Sie eine Indikatorpuffertablette (Merck, Indikator = Erio T) in der Mischung und geben 2 mL konz. Ammoniak zu. Titrieren Sie nun unter Rühren mit 0,1 M Titriplex III-Lösung (=  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ -Lösung; Merck) bis zum erfolgenden Umschlag von rot nach grün.

### Auswertung

Berechnen Sie aus dem Verbrauch an 0,1 M Titriplex III-Lösung die Menge an Calcium in  $^\circ\text{dH}$  (= "deutscher Härtegrad").

### Fragen

1. Definieren Sie den Begriff "deutscher Härtegrad"!
2. Welche Ionen verursachen die permanente, welche die temporäre Härte des Wassers?
3. Welche Möglichkeiten gibt es, die Carbonathärte zu bestimmen?
4. Welche Reaktion läuft beim Kochen von hartem Wasser ab?
5. In welchem Molverhältnis reagieren Titriplex III und Calciumionen miteinander?
6. Wieviel-zählig ist der Ligand "Titriplex III"? Zeichnen Sie die Valenzstrichformel und markieren Sie die Koordinationsstellen!
7. Was versteht man unter Komplex-Stabilitätskonstanten? Erklären Sie den Begriff an einem Beispiel!
8. Warum ist eine Pufferung bei der komplexometrischen Titration notwendig? Welches Puffersystem liegt bei der Verwendung von Indikatorpuffertabletten in der Lösung vor?
9. Wie reagiert ein Metallindikator während der komplexometrischen Titration?

## Versuch 8

### Aufgabe

Bestimmung von Kupfer

### Grundlagen

Elektrogravimetrie (Zersetzungsspannung, Polarisierungsspannung), Kupfer (Bestimmung elektrogravimetrisch)

### Durchführung

#### a) Elektrogravimetrische Bestimmung von Kupfer

Die gesamte Menge der  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen enthaltenden Probelösung werden in ein 150 mL Becherglas überführt und mit 3 mL konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzt. Nachdem die Pt-Netzkathode und Pt-Spiralanode (Rührer) am Elektrolysiergerät festgeklemmt sind, taucht man die Elektroden in das Becherglas, hebt die Heizplatte an und füllt dann soweit mit Wasser auf, dass ein oberer Rand der Netzkathode von ca. 1 cm frei bleibt.

Die gesamte Anordnung aus Becherglas, Spiralanode und vorher gewogener Netzkathode soll möglichst zentrosymmetrisch aufgebaut werden.

Man elektrolysiert dann ca. 30 min bei ca. 40 °C und einer Spannung von 2 - 2,5 V; jedoch ist ein zu starkes Verdampfen der Lösung zu vermeiden. Die Vollständigkeit der Kupferabscheidung kontrolliert man, indem man den Flüssigkeitsspiegel etwas anhebt, und weitere 15 min mit einer um 0,5 V erhöhten Spannung elektrolysiert. Erfolgt keine weitere Kupferabscheidung, so beendet man die Elektrolyse, indem man die Elektroden mit Wasser spült und dann erst den Strom ausschaltet. Zur Auswaage des Kupfers spült man die Elektrode mit Aceton und lässt sie 2 - 3 min an der Luft (evt. Fön benutzen) trocknen. Nach dem Auswiegen wird das Kupfer mit konz.  $\text{HNO}_3$  von der Kathode gelöst (Abzug!).

### Auswertung

Berechnen Sie die Gesamtmenge an Kupfer aus der Auswaage in mg.

### Fragen

1. Bei der Elektrolyse beobachten Sie eine Gasentwicklung; um welches Gas handelt es sich dabei? Beschreiben Sie die Reaktion an den Elektroden.
2. Warum erhöht sich die Abscheidungsspannung gegen Ende der Elektrolyse?
3. Was geschieht, wenn Sie als Anode nicht Platin sondern Kupfer als Metall einsetzen? Informieren Sie sich über die technische Anwendung dieses Prozesses!
4. Informieren Sie sich wie man Kupfer und Nickel nebeneinander bestimmen kann. Beziehen Sie auch komplexometrische Methoden in Ihre Überlegungen mit ein. Hinweis: Wie kann man Nickel indirekt komplexometrisch bestimmen?

## Versuch 9

### Aufgabe

- Aufnahme des Absorptions- und des Transmissionsspektrums des Tris(o-phenanthrolin)-eisen(II)-Kations.
- Überprüfung des LAMBERT-BEERschen Gesetzes durch Aufnahme einer Eichkurve.
- Spurenanalyse des Eisengehaltes einer Sandsteinprobe.

### Grundlagen

Optische Methoden (Kolorimetrie, Photometrie, Lambert-Beersches Gesetz, Photometrische Bestimmungen)

### Reagenzien

Fe(III)-Lösung:  $1 \cdot 10^{-5}$  M,  $2.5 \cdot 10^{-5}$  M,  $5 \cdot 10^{-5}$  M,  $7.5 \cdot 10^{-5}$  M,  $1 \cdot 10^{-4}$  M

Acetatpuffer: 2 M

Hydroxylammoniumchlorid-Lösung: 3 M

o-Phenanthrolin-Lösung (alkoholisch):  $2.5 \cdot 10^{-2}$  M

Lösung mit unbekanntem Eisengehalt

#### zu a) Durchführung

Aus den 5 gegebenen Fe(III)-Lösungen werden 5 Stammlösungen hergestellt. Dazu pipettiert man jeweils 20 mL Fe(III)-Lösung und 1 mL Hydroxylammoniumchlorid-Lösung in einen 25 mL-Meßkolben. Man fügt anschließend 2 mL o-Phenanthrolin-Lösung hinzu, füllt mit Acetatpuffer bis zur Eichmarke auf und lässt das Gemisch 1 h reagieren. Zur Aufnahme der Spektren des  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_3]^{2+}$ -Kations verwende man die Stammlösung, in der das Kation in einer Konzentration von  $8,0 \cdot 10^{-5}$  M vorliegt. Man misst diese Lösung im Wellenlängenbereich von 650 - 350 nm in 10 nm-Abständen. Als Vergleichslösung (Referenz) verwende man entionisiertes Wasser. Die Referenz ist bei jeder neu eingestellten Wellenlänge aufzunehmen!

#### Auswertung

Tragen Sie die gemessenen Absorbanz (A)- bzw. Transmissions (T)-Werte gegen die Wellenlänge auf und zeichnen Sie dann das Absorptions- bzw. Transmissionsspektrum des  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_3]^{2+}$ -Kations.

**zu b) Durchführung**

Wählen Sie aus dem aufgenommenen Absorptionsspektrum eine Wellenlänge maximaler Absorbanz (warum?) aus und vermessen Sie die 5 Stammlösungen bei dieser Wellenlänge,  $\lambda_{\max}$ .

*Auswertung*

Die gemessenen Absorbanzwerte werden als Funktion der  $\text{Fe}^{3+}$ -Konzentration (Vorsicht! Man überlege sich, wie groß die Konzentration in den Stammlösungen tatsächlich ist) aufgetragen und durch eine Ausgleichsgerade verbunden. Man berechne aus dieser Eichgeraden den molaren dekadischen Absorptionskoeffizienten  $\epsilon$  für den Komplex  $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$  bei der untersuchten Wellenlänge (Schichtdicke = 1 cm).

**zu c) Durchführung**

Die komplette Sandsteinprobe (Probe mit Pipette nachspülen) wird in 20 mL konz. Salzsäure für ca. 45 min auf dem Magnetrührer erhitzt (Abzug!). Dabei löst sich das Eisen mit gelber Farbe und es bleibt ein nahezu farbloser Rückstand übrig. Es wird über ein Filter in einen 50 mL Messkolben filtriert, gut mit Wasser nachgespült und bis zur Eichmarke mit Wasser aufgefüllt.

Zur Bestimmung des Fe-Gehaltes der unbekanntnen Probe gibt man in drei 25 mL-Messkolben jeweils: 0,5 mL der Lösung + 1 mL Hydroxylammoniumchlorid-Lösung + 2 mL o-Phenanthrolin-Lösung (mit Acetatpuffer bis zur Marke auffüllen), 30 min Reaktionszeit. Die Absorbanz aller drei Lösungen wird bei  $\lambda_{\max}$  (siehe b)) bestimmt.

*Auswertung*

Aus dem bei Punkt b) ermittelten mittleren Absorptionskoeffizienten  $\epsilon$  lässt sich die Konzentration an  $\text{Fe}^{3+}$  in den drei Lösungen ermitteln. Aus dem Mittelwert der drei Messungen wird die Menge an Eisen in der Sandsteinprobe berechnet (mg).

**Fragen**

- 1) Wie lautet das Lambert-Beersche Gesetz und welcher Zusammenhang besteht zwischen Absorbanz und Transmission?
- 2) Welche Bedingungen muss eine Substanz erfüllen, damit man sie kolorimetrisch untersuchen kann?
- 3) Skizzieren Sie den Strahlengang in einem Spektralphotometer.
- 4) Zur kolorimetrischen Bestimmung geringer Metallionenkonzentrationen greift man, wegen der vergleichsweise hohen Farbtintensität, oft auf Komplexverbindungen zurück. Neben Ferrozin kann auch das Molekül ortho-Phenanthrolin (= phen) als Ligand eingesetzt werden. Wie lautet die Strukturformel von phen? Wie groß ist dessen Zähigkeit? Zeichnen Sie den entstehenden Eisen-Komplex und erklären Sie seine Struktur mit Hilfe der Valence-Bond-Theorie.
- 5) Liegt das zu bestimmenden Eisen in der Oxidationsstufe +III vor, so muss es zur spektralphotometrischen Bestimmung zunächst reduziert werden? Welche Reagenzien eignen sich hierfür?

Eine spektralphotometrische Messung ergab für  $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$  bei  $\lambda = 510 \text{ nm}$  und bei  $c = 1,15 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  den Wert  $T = 25,1 \%$ . Wie groß war die Schichtdicke  $d$  bei dieser Messung?

# Qualitative Analyse

## 1. Methodik der nasschemischen qualitativen Analyse

Das Ziel der qualitativen Analyse ist es, die Zusammensetzung einer Probe qualitativ zu bestimmen. In der analytischen Praxis erfolgt heute die qualitative Analyse vornehmlich mit physikalischen Methoden (z. B. der Atomabsorptionsspektroskopie, Röntgenfluoreszenzspektroskopie). Die Vorteile der physikalischen Methoden liegen in der Automatisierbarkeit und in der hohen Nachweisempfindlichkeit. Die klassische qualitative Analyse beruht auf Reaktionen in Lösung, mit deren Hilfe Kationen nasschemisch zunächst voneinander getrennt und dann sowohl Kationen als auch Anionen durch Umsetzung mit bestimmten Reagenzien spezifisch nachgewiesen werden.

Mit der Durchführung der nasschemischen qualitativen Analyse im anorganisch-chemischen Grundpraktikum sollen wichtige Eigenschaften und Reaktionen der Elemente und Ionen vermittelt werden.

### 1.1 Probenvorbereitung und Probenentnahme

Die in diesem Praktikum ausgeteilten Analysensubstanzen sind "synthetisch" hergestellte Gemische von Stoffen mit unterschiedlichem Zerkleinerungsgrad. Um aus diesen Gemischen eine repräsentative, d.h. alle Bestandteile enthaltende Probe entnehmen zu können, muß die Analysensubstanz zunächst mit Hilfe von Reibschale und Pistill zerkleinert und gemischt werden (Abzug!). Aus der homogenisierten Analysensubstanz ("Ursubstanz") werden dann Proben für die Vorproben, Anionennachweise und Trennungsgänge entnommen.

Die Analyse wird im sogenannten "Halbmikromaßstab" durchgeführt, d.h. die Probenmenge liegt zwischen 50 und 100 mg (1-2 Spatelspitzen). Das Arbeiten im Halbmikromaßstab reduziert nicht nur den Verbrauch an Reagenzien, sondern auch die Zeit für das Filtrieren und Auswaschen von Niederschlägen.

## 1.2 Vorproben

Die qualitative Analyse beginnt mit den Vorproben, die schon erste Hinweise auf die Zusammensetzung der Ursubstanz geben. Als Vorproben sind zu nennen:

- Die Flammenfärbung
- Die Phosphorsalz- oder Boraxperle
- Die Oxidationsschmelze
- Die MARSHsche Probe
- Das Verhalten der Ursubstanz gegenüber konzentrierten und verdünnten Säuren oder Laugen ("Löseversuche")

Die genannten Proben werden mit der homogenisierten Ursubstanz durchgeführt (siehe oben). Obwohl ein geschickter Analytiker aus den Vorproben schon sehr viele Schlüsse auf die Zusammensetzung einer Probe ziehen kann, sind Vorproben kein Ersatz für den spezifischen Nachweis der einzelnen Komponenten.

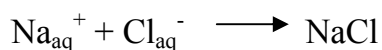
### 1.2.1 Flammenfärbung

Alle Elemente (im atomar oder ionisiert gasförmigen Zustand) senden bei thermischer oder elektrischer Anregung Licht einer charakteristischen Zusammensetzung (Farbe, Linienspektrum, diskontinuierliches Spektrum) aus. An dieser können - wie R. W. Bunsen und G. R. Kirchhoff gezeigt haben - die Elemente auch in Stoffgemischen eindeutig identifiziert werden. Bei Alkali-, Erdalkali- und einigen anderen Elementen genügt, *falls* die Verbindungen *leicht flüchtig* (Halogenide sind meistens flüchtiger als die entsprechenden Phosphate und Sulfate) sind, die Temperatur der Bunsenbrennerflamme zur Anregung. Man kann eine charakteristische Färbung der Flamme beobachten.

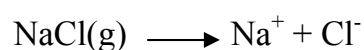
Prinzip:

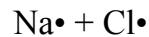
Bringt man mit Hilfe eines Platindrahtes einen Tropfen einer NaCl-Lösung in eine entleuchtete Gasflamme, dann leuchtet diese intensiv gelb auf. Mit einer Ca<sup>2+</sup>-Lösung leuchtet sie ziegelrot, mit Ba<sup>2+</sup>-Lösung grün. In der Flamme laufen, vereinfacht ausgedrückt, folgende Vorgänge ab:

Das Wasser verdampft, das Salz bleibt feinst verteilt in der Flamme zurück:

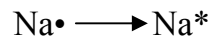


Das Salz verdampft und wird teilweise in Ionen und Atome gespalten.





Ein kleiner Teil der neutralen Atome wird durch die Wärmeenergie der Flamme in einen angeregten Zustand versetzt.



Nach Bohr ist das Wasserstoffatom aufgebaut aus einem Atomkern (Proton) und einem Elektron, das sich auf „Kreisbahnen“ darum herum bewegen kann. Das Elektron ist aber an bestimmte „Kreisbahnen“ gebunden, die Quantenbeschränkungen unterliegen. Wenn das Elektron von einer Bahn auf eine andere überwechselt, so nimmt es entweder Energie auf, oder es gibt sie ab. Befindet sich das Elektron auf der am nächsten am Kern liegenden Bahn, so sagt man, das Atom sei im **Grundzustand**, das Elektron befindet sich im Zustand geringster Energie. Ist es hingegen auf einer weiter vom Kern entfernten Kreisbahn, so ist das Atom in einem **angeregten Zustand**. Im Allgemeinen ist die Situation zwar etwas komplexer als im Wasserstoffatom. Qualitativ verhalten sich aber alle Atome analog. Wenn das Atom dann wieder vom angeregten Zustand in den Grundzustand übergeht (das heisst, wenn das Elektron, das auf eine vom Kern entfernte Bahn gebracht worden war, wieder auf die dem Kern nächste unbesetzte Bahn zurückkehrt), so wird die Energie in der Form von Lichtquanten abgegeben. Dieses ausgesandte Licht kann dann als **Flammenfarbe** einer Substanz beobachtet werden. Da das Elektron beim Anregen auf irgendeine von verschiedenen Bahnen gebracht werden kann und diese verschiedenen energetischen Zuständen entsprechen, so werden beim „Zurückfallen“ des Elektrons auf die Bahn nahe dem Kern verschieden grosse Mengen Energie frei. Und da die Energie proportional zur Frequenz des ausgesandten Lichtes ist, beobachtet man für alle Elemente ein **Linienpektrum**: Licht verschiedener Frequenzen wird ausgesandt. Diese Linienspektren sind sehr charakteristisch für ein bestimmtes Element; Elemente können anhand ihrer Linienspektren identifiziert werden (vgl. Anhang). Darauf beruht die **Atomemissionsspektroskopie**.

**Abb.: Linienspektrum von Wasserstoff (sichtbarer Bereich 400 – 800 nm)**

Die folgende Tabelle enthält einige Elemente mit ihren charakteristischen Flammenfärbungen

<b>Element</b>	<b>Flammenfärbung [nm]</b>
Li	Karminrot: 670,78
Na	Gelb: 588,99; 589,59
K	Violett: 766,49(rot), 404(violett)
Rb	Violett: 780(rot), 421(violett)
Cs	Blau: 458
Ca	Ziegelrot: 622(rot), 553(grün)
Sr	Karminrot: mehrere rote Linien 605(orange), 461(blau)
Ba	Grün: 513,7; 524,2
Tl	Grün: 535
Cu	Grün: 510,5; 515,3; 521,8

Andere Elemente zeigen ebenfalls Flammenfärbungen. Diese sind häufig aber nicht sehr charakteristisch (Blei, Arsen und Antimon z.B. blau).

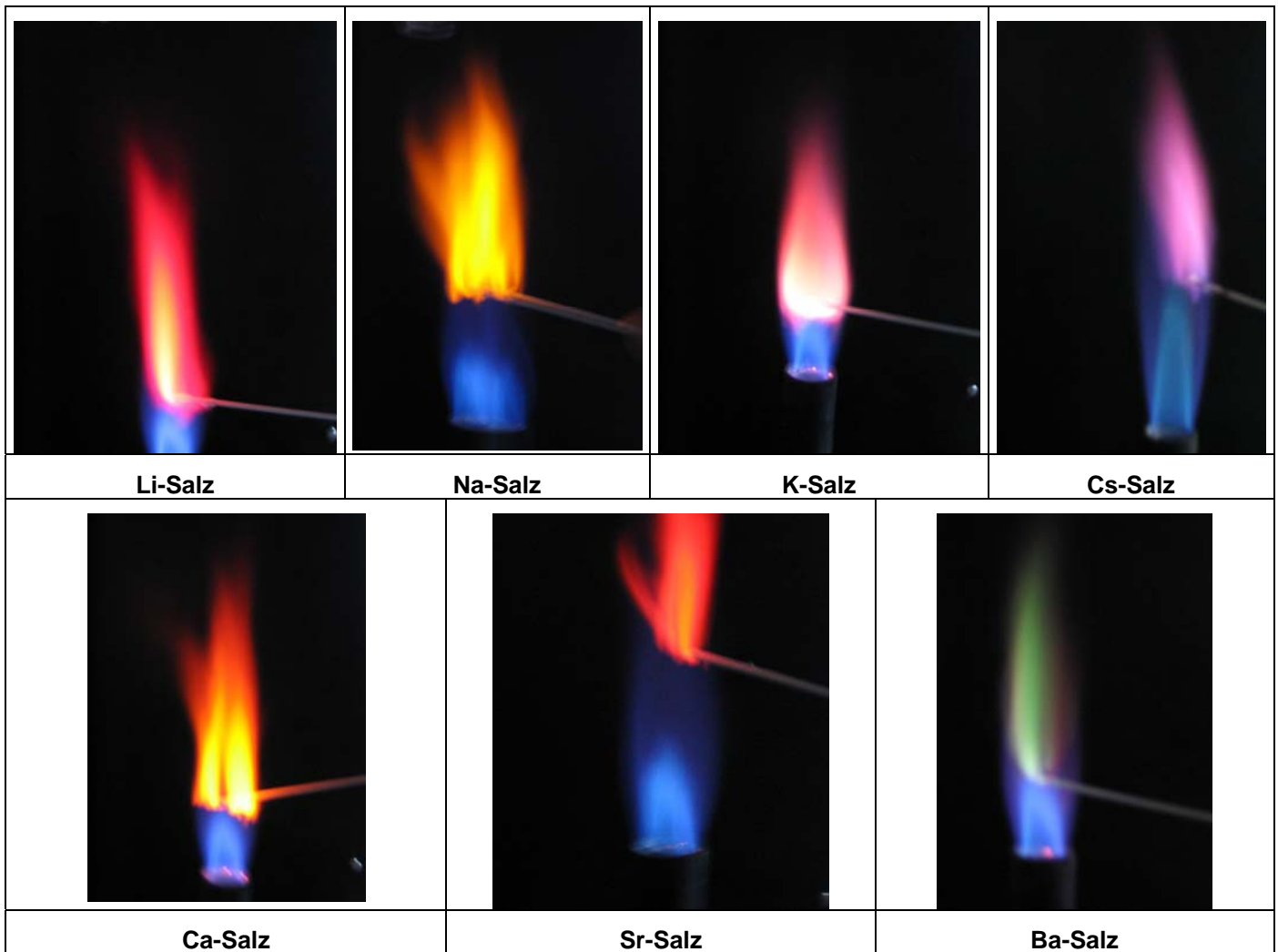
**Qualitativer Nachweis der Alkali- und Erdalkalielemente****a) Flammenfärbung**

Manche Verbindungen (vorzugsweise solche mit Elementen der ersten und zweiten Hauptgruppe) erteilen der entleuchteten Brennerflamme charakteristische Färbungen:

**Na intensiv gelb; K violett; Ca ziegelrot**

Geringe Mengen von Natrium verdecken die Kaliumflamme. Betrachtet man sie aber durch ein blaues Cobaltglas von genügendem Absorptionsvermögen, so wird das gelbe Na-Licht absorbiert und nur das rötlich-violette Kaliumlicht strahlt hindurch.

Auf einem kleinen Uhrgläschen werden die festen Proben (LiCl, NaCl, KCl, CsCl, CaCl<sub>2</sub>, SrCl<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub> bzw. Analysesubstanz) mit etwas verdünnter HCl angefeuchtet. Ein sauberes ausgeglühtes Magnesiastäbchen (aus gepresstem Magnesiumoxid, MgO) wird eingetaucht und in die heiße Zone der nicht leuchtenden Brennerflamme gebracht. Je nach Art des Kations ist eine farbige Leuchterscheinung ("Flammenfärbung") zu beobachten. MgO ist gut geeignet, weil es selbst keine Flammenfärbung verursacht und unter den angegebenen Bedingungen nicht schmilzt.



***b) Nachweis mittels Handspektroskop:***

Untersucht man das ausgesandte Licht mit Hilfe eines *Spektralapparates* (z. B. ein **Handspektroskop**), so erkennt man eine Anzahl scharf begrenzter farbiger Linien (Linienspektrum), die für das jeweilige Element charakteristisch sind. Die Anregungsbedingungen sind bei den Elementen äußerst verschieden. Bei Alkali-, Erdalkali- und einigen anderen Elementen (z.B. In, Tl) genügt die Temperatur der Brennerflamme, bei den meisten Elementen benötigt man allerdings einen elektrischen Lichtbogen. Die **Flammenfärbung** der Bunsenbrennerflamme lässt somit bei den Alkali- und Erdalkalimetallen unter gewissen Bedingungen eine Aussage über deren Vorhandensein zu. Da jedoch die Farben der einzelnen Elemente sich gegenseitig überdecken können, ist die Anwendung eines Spektralapparates vorteilhafter.

**Elementtypische Linien (Handspektroskop):**

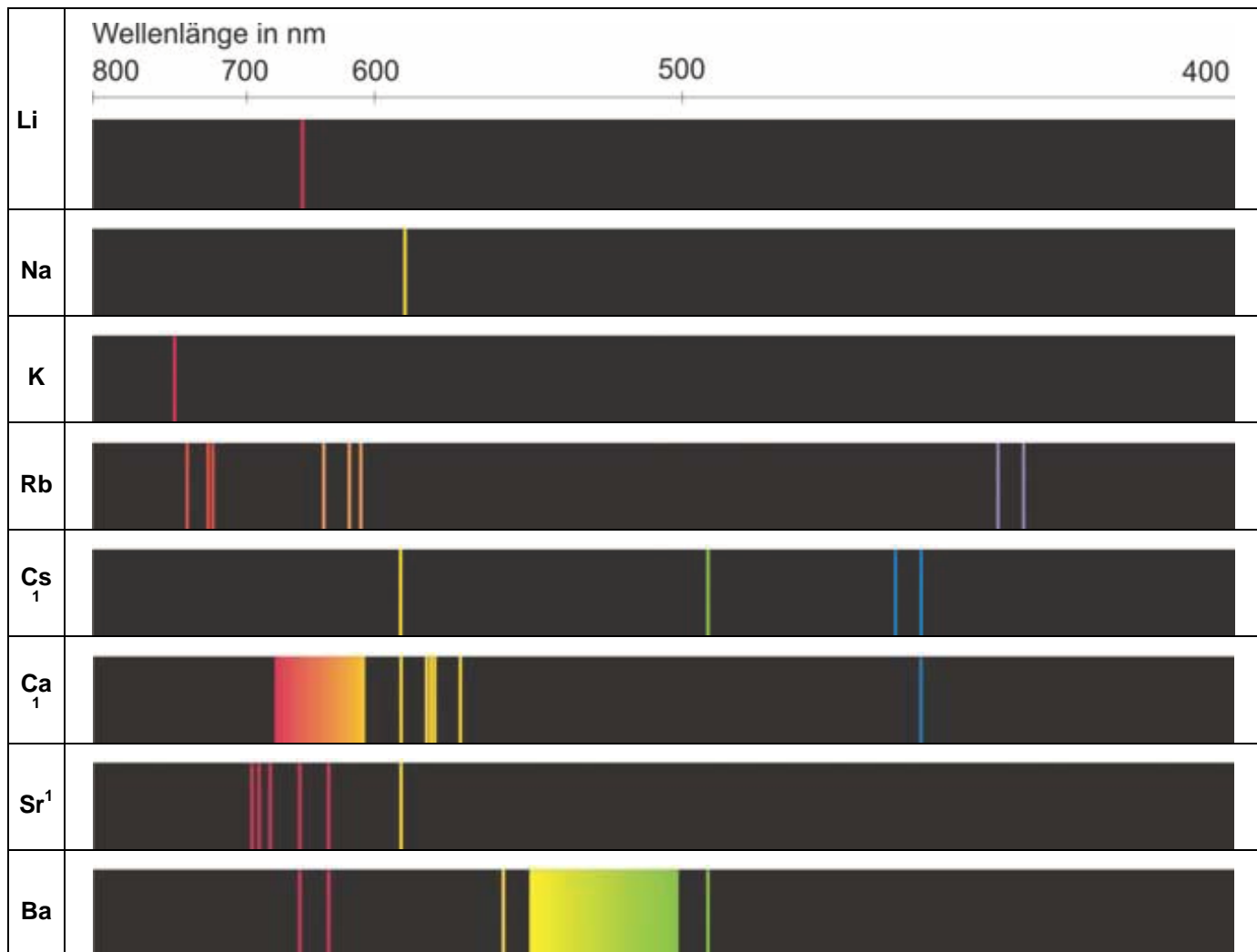
**Na** 589 nm (breite gelbe Linie)

**K** 762 nm (rote Linie), ~ 400 nm (schwache violette Linie)

**Ca** ~ 560 nm (breite grüne Linie), ~ 600 nm (breite rote Linie)

**ACHTUNG:**

Nur wenn die Gelbfärbung längere Zeit (ca. 1 min) bestehen bleibt, sollten in der Analyse Na<sup>+</sup>-Ionen angegeben werden (Grund: zahlreiche Chemikalien sind durch Natriumverbindungen verunreinigt!).



<sup>1</sup>Die Spektren von Cs, Ca, und Sr zeigen eine Verunreinigungen an Na.

### 1.3 Nachweis der Anionen

Es ist zweckmäßig, nach den Vorproben die Anionen nachzuweisen, da sich aus dem Vorhandensein bestimmter Anionen Rückschlüsse auf bestimmte schwerlösliche Verbindungen ziehen lassen.

Im Gegensatz zu den Kationen existiert bei den Anionen kein bestimmter Trennungsgang, d. h. die Anionen werden "direkt" durch spezifische Reaktionen nachgewiesen. Da diese Reaktionen in der Regel auf Umsetzungen mit Metallkationen unter Bildung schwerlöslicher Verbindungen beruhen, werden die Anionen-Nachweise durch viele Metallkationen gestört. Zur Abtrennung der störenden Metallkationen wird mit einer Probe der Ursubstanz der sog. "Sodauszug" durchgeführt (siehe 2.1).

Der Sodauszug bewirkt zum einen die Fällung der Metallkationen als schwerlösliche Hydroxide und/oder Carbonate und zum anderen einen teilweisen Aufschluss schwerlöslicher Verbindungen, wodurch der Nachweis des entsprechenden Anions erst möglich wird. Obwohl die meisten Anionen im Sodauszug nachgewiesen werden, gibt es auch Anionennachweise direkt aus der Ursubstanz (Carbonat nicht im Sodauszug suchen!)

## 1.4 Lösen der Analysensubstanz und Aufschluss schwerlöslicher Verbindungen

Zur Analyse der Kationen ist es notwendig, möglichst viel der Analysensubstanz in Lösung zu bringen. Ziel muß es also sein, das Lösungsmittel zu finden, in dem sich die Ursubstanz möglichst vollständig löst und somit die verbleibende Rückstandsmenge möglichst klein ist.

Anhand von Lösungsversuchen mit kleinen Mengen an Ursubstanz bestimmt man das am besten geeignete Lösungsmittel. Man versucht zunächst, mit Wasser, verd. HCl oder konz. HCl in der Siedehitze zu lösen. Bei Verwendung von konz. HCl verdünnt man nach dem Erhitzen vorsichtig mit etwas Wasser. Falls beim Lösen der Ursubstanz ein schwerlöslicher Rückstand bleibt, wird dieser abfiltriert und mit einem geeigneten Aufschlussmittel aufgeschlossen. Um das richtige Aufschlussmittel anzuwenden, ist es notwendig, durch Vorproben Hinweise auf die Zusammensetzung des Rückstandes zu erhalten. Tabelle 1 gibt einen Überblick über die Methoden, die bei einer gegebenen schwerlöslichen Verbindung anzuwenden sind.

**Tabelle 1:** Verfahren für den Aufschluss und das Lösen schwerlöslicher Verbindungen

Verbindung	Löse-, Aufschlussverfahren (Aufschlussmittel, Mischungsverhältnisse)
Silberhalogenide	<ul style="list-style-type: none"> <li>• konz. NH<sub>3</sub>, evtl. erhitzen (kein Aufschluss)</li> <li>• alkalischer Aufschluss (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Schmelze; 1:1)</li> </ul>
PbSO <sub>4</sub>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• ammoniakalische Tatratlösung (kein Aufschluss)</li> </ul>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• alkalischer Aufschluss</li> <li>• saurer Aufschluss (KHSO<sub>4</sub>-Schmelze)</li> </ul>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• saurer Aufschluss</li> </ul>
SnO <sub>2</sub>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Freiburger Aufschluss (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/S-Schmelze; 1:1:2)</li> </ul>
MnO <sub>2</sub> , PbO <sub>2</sub>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• konz. HCl; zum Sieden erhitzen (kein Aufschluss)</li> </ul>
Silikate	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Wassertropfenprobe (kein Aufschluss) (NaF/ konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)</li> </ul>
MnO <sub>2</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Oxidationsschmelze (KNO<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Schmelze; 1:1)</li> </ul>

## 1.5 Trennung und Nachweis der Kationen

Im Gegensatz zu den Anionen existieren bei den Kationen sogenannte "Trennungsgänge". Unter einem Trennungsgang versteht man eine Folge von Fällungen und Filtrationen, durch die eine Trennung der Kationen voneinander erreicht wird. Nach analytischen Gesichtspunkten werden dabei die verschiedenen Kationen bestimmten Gruppen zugeordnet. Der Name einer jeden Gruppe entspricht dem Namen der Substanz, die als Fällungsreagenz für diese Gruppe verwendet wird. Danach unterscheidet man zwischen der "Salzsäure-Gruppe", der "Schwefelwasserstoff-Gruppe", der "Ammoniumpolysulfid-Gruppe" und der "Ammoniumcarbonat-Gruppe". Die in der "Löslichen Gruppe" zusammengefaßten Kationen lassen sich - wie der Name schon sagt - durch keines der genannten Fällungsreagenzien ausfällen. Innerhalb der genannten Gruppen erfolgen weitere Fällungen oder Komplexierungen, so dass am Ende eines Trennungsganges nur noch Lösungen vorliegen, die ein bis maximal zwei Kationen enthalten. In diesen Lösungen werden dann die einzelnen Kationen durch spezifische Reaktionen nachgewiesen. Sofern möglich, sollte man ein Ion nicht nur durch eine einzige Umsetzung nachweisen, sondern möglichst viele verschiedenartige Identifizierungsreaktionen anwenden.

Sogenannte Vergleichs- bzw. Blindproben sind oftmals angebracht:

- Zum Kennenlernen der Nachweisreaktionen
- Zur Kontrolle der Wirksamkeit der Reagenzien (hierbei wird eine Lösung, die das betreffende Ion nachweislich enthält, mit dem entsprechenden Reagenz umgesetzt).
- Beim negativen Verlauf eines Nachweises (man setzt das zu identifizierende Ion der Probelösung zu und kontrolliert den einwandfreien Verlauf der Nachweisreaktion).

## 2. Qualitative Analyse

Die ausgegebenen Analysesubstanzen sind, im Gegensatz zu natürlich vorkommenden Mineralien oder technischen Produkten, synthetisch hergestellte Stoffgemische, bei denen das relative Mengenverhältnis der einzelnen Stoffe annähernd gleich ist. Es wird somit gewährleistet, dass die Nachweisgrenze der einzelnen Ionen nicht unterschritten wird.

Zu jeder Analyse ist ein Protokoll anzufertigen, in dem die aufgeführten Vorproben, Aufschlussverfahren und Nachweisreaktionen kurz beschrieben werden. Am Ende eines jeden Protokolls steht eine Zusammenfassung der nachgewiesenen Kationen und Anionen.

Die einzelnen Gruppen sind im folgenden durch einzelne Trennschemata dargestellt. Sie sind aber Teile einer Vollanalyse. Der Student sollte nach Abschluss des Praktikums in der Lage sein eine Vollanalyse zu bearbeiten.

In den einzelnen Schemata verweisen hochgestellte Ziffern auf Fragen, deren Beantwortung für das Verständnis der an dieser Stelle durchgeführten Trennoperation notwendig ist.

### 2.1 Durchführung des Sodaauszugs

1 - 2 Spatelspitzen Ursubstanz werden mit der 5 - 7 -fachen Menge  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in 30 - 50 mL  $\text{H}_2\text{O}$  (dest.) für 10 - 15 min zum Sieden erhitzt. Die schwerlöslichen Rückstände werden abfiltriert und verworfen. Der Nachweis der Anionen erfolgt mit jeweils kleinen Proben des Filtrats.

Wenn der Sodaauszug gelb oder violett gefärbt ist, enthält er Chromat- bzw. Permanganat-Ionen. In diesem Fall ist der Sodaauszug zu wiederholen, und zwar so, dass die Ursubstanz mit verd.  $\text{HCl}$  versetzt wird und die genannten Ionen durch Zusatz von  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%) reduziert werden, bevor  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  im Überschuß zugesetzt wird (überschüssiges  $\text{H}_2\text{O}_2$  ist zu verkochen).

## 1. Analyse

### Die "(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>x</sub>-Gruppe"

- Anionen: Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, (O<sup>2-</sup>)
- Kationen: Cr<sup>3+/6+</sup>, Mn<sup>2+</sup> (Mn<sup>IV</sup>, Mn<sup>VII</sup>), Fe<sup>2+/3+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>
- schwerlösliche Verbindungen:
  - a) Carbonate: sind löslich beim Erwärmen mit verdünnter HCl.
  - b) Oxide: Teilweise löslich in Säuren. Völlig unlöslich sind Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.  
MnO<sub>2</sub> ist löslich in konz. HCl (Achtung, Chlorgasentwicklung!).

	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , NiO, CoO, MnO <sub>2</sub>
Farbe	Weiss	grün	rotbraun	schwarz

- Vorproben:
  - a) Phosphorsalz- oder Boraxperle
  - b) Oxidationsschmelze
- Aufschlussverfahren:
  - a) alkalischer Aufschluss
  - b) saurer Aufschluss
  - c) Oxidationsschmelze

**Trennungsgang der 1. Analyse ("( $\text{NH}_4$ ) $_2\text{S}_x$ -Gruppe")**

<ul style="list-style-type: none"> <li>• "Lösliche Gruppe"</li> <li>• "<math>(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3</math>-Gruppe"</li> </ul>	$\text{Cr}^{3+}/\text{CrO}_4^{2-}$ , $\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-$ , $\text{Fe}^{2+/3+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Al}^{3+}$ grün/gelb, farblos/violett, grünlich/gelb, rosa, grünlich, farblos, farblos grauviolett
---	--

**Hinweis:**  
Das Zentrifugieren ist oft der Filtration vorzuziehen.

Die grau unterlegten Gruppen sind in einer Vollanalyse zu beachten

- 1) ggf.  $\text{CrO}_4^{2-}$  und/oder  $\text{MnO}_4^-$  im Säuren mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  entfärben
- 2) Lösung auf pH 8-10 puffern ( $\text{NH}_3$ , evtl.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) Frage 1)
- 3) Zugabe der  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ -Lösung, Filtration Frage 2)

<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\text{Na}^+</math>, <math>\text{K}^+</math>, <math>\text{NH}_4^+</math>, <math>\text{Mg}^{2+}</math></li> <li>• <math>\text{Ca}^{2+}</math>, <math>\text{Sr}^{2+}</math>, <math>\text{Ba}^{2+}</math></li> </ul>
---

$\text{NiS}$ , $\text{CoS}$ , $\text{FeS}/\text{Fe}(\text{OH})_3$ , $\text{MnS}$ , $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , $\text{Al}(\text{OH})_3$ , $\text{ZnS}$ schwarz, schwarz, schwarz/rostrot, rosa, schmutzig grün, weiß, weiß
--

- 1) Auswaschen mit  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ -haltigem  $\text{H}_2\text{O}$
- 2) Zugabe von verd.  $\text{HCl}$  in der Kälte ( $\text{H}_2\text{S}\uparrow$ , Abzug!)
- 3) Filtration. Ist das Filtrat braun gefärbt, so sind  $\text{Ni}_2\text{S}_3$  und  $\text{Co}_2\text{S}_3$  kolloidal in Lösung  $\rightarrow$  Abhilfe: Kochen

Oxidation durch Luft -  $\text{O}_2$  Frage 3

$\text{Ni}_2\text{S}_3$ , $\text{Co}_2\text{S}_3$
---

$\text{Fe}^{2+/3+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Zn}^{2+}$
---

- 1) Auflösen in 2n  $\text{HOAc}$  /  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%) (1:1)
- 2) Kochen  $\rightarrow$  Zerstörung des  $\text{H}_2\text{O}_2$
- 3) evtl.  $\text{NaOAc}$  zugeben  $\rightarrow$  pH = 4-5

$\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$
-------------------------------------



- 1) Aufkochen  $\rightarrow \text{H}_2\text{S}\uparrow$ !
- 2) 1 Tropfen konz.  $\text{HNO}_3$  zugeben;  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$

$\text{Fe}(\text{OH})_3$ , $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}(\text{OH})_2$ rotbraun, schwarz
--

Lösen in verd.  $\text{HCl}$   $\rightarrow \text{Cl}_2\uparrow$  !

$\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Mn}^{2+}$
-------------------------------------



- 3) Neutralisieren mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$
- 4) "Alkalischer-Sturz" (30%  $\text{NaOH}$ , 3%  $\text{H}_2\text{O}_2$ ); in kleinem Becherglas durchführen

$\text{CrO}_4^{2-}$ , $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ , $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ gelb, farblos, farblos
--

- 1) Kochen  $\rightarrow$  Zerstören des  $\text{H}_2\text{O}_2$
- 2) Puffern auf pH 8-10 (festes  $\text{NH}_4\text{Cl}$ )

weiß $\text{Al}(\text{OH})_3$
-------------------------------



$\text{CrO}_4^{2-}$ , $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
---



⊗ = Einzelnachweise

**Fragen zur Durchführung der 1. Analyse:**

1. Warum muss auf pH 8-9 gepuffert werden?
2. Was versteht man unter  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ ? Struktur? Herstellung?
3. Formulieren Sie die Redoxreaktion von  $\text{Ni}_2\text{S}_3$  und  $\text{Co}_2\text{S}_3$  in Gegenwart von Luftsauerstoff.

**Allgemein-chemische Fragen zur 1. Analyse:**

1. Warum wird der Ni-Nachweis mit Diacetyldioxim im Basischen durchgeführt?
2. Warum ist der Diacetyldioxim-Komplex des Nickels schwerlöslich?
3. Wie wird Ni gewonnen?
4. Geben Sie die Elektronenverteilung der Elemente der Ammoniumsulfidgruppe an!
5. Warum darf die Lösung für den Nachweis von Co mit KSCN nicht zu stark sauer sein?
6. Wie kommt Eisen in der Natur vor?  
Wie wird Roheisen gewonnen?  
Wie wird Stahl gewonnen?
7. Was versteht man unter gelbem und rotem Blutlaugensalz? Welches von beiden ist die stabilere Verbindung (mit Begründung)?
8.  $\text{MnO}_2$  ist in konz. HCl löslich. Formulieren Sie die entsprechenden Reaktionen!
9. Erläutern Sie am Beispiel des Mn, was man unter einer Disproportionierung und einer Komproportionierung versteht!
10. Wann spricht man von einem Peroxid, wann von einem Hyperoxid bzw. Superoxid?
11. Nennen Sie die wichtigsten Oxidations-Stufen der Elemente der Ammoniumsulfidgruppe!
12. Wie wird Al großtechnisch dargestellt?
13. Erläutern Sie die Struktur von Thénards Blau!
14. Warum kann man  $\text{Zn}^{2+}$ -Ionen leicht aus der Ursubstanz nachweisen?
15. Geben Sie jeweils ein Beispiel aus dem Trennungsgang dieser Gruppe für die Eigenschaft des  $\text{H}_2\text{O}_2$  als Oxidations- und Reduktionsmittel!
16. Erläutern Sie den grundsätzlichen Unterschied in der Amphoterie der Elemente Cr und Al am Beispiel des "Alkalischen Sturzes"!
17. Erläutern Sie die Struktur von Ortho- und Metaphosphat! Warum gibt es Ähnliches nicht bei dem Element N?
18. Erläutern Sie die Struktur von Borax und Metaborat!
19. Warum lässt sich  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  zwar sauer, aber nicht basisch auflösen? Warum geht das Aufschließen im Basischen mit oxidierenden Substanzen trotzdem?
20. Warum sind Co(III)-Komplexe stabiler als Co(II)-Komplexe?

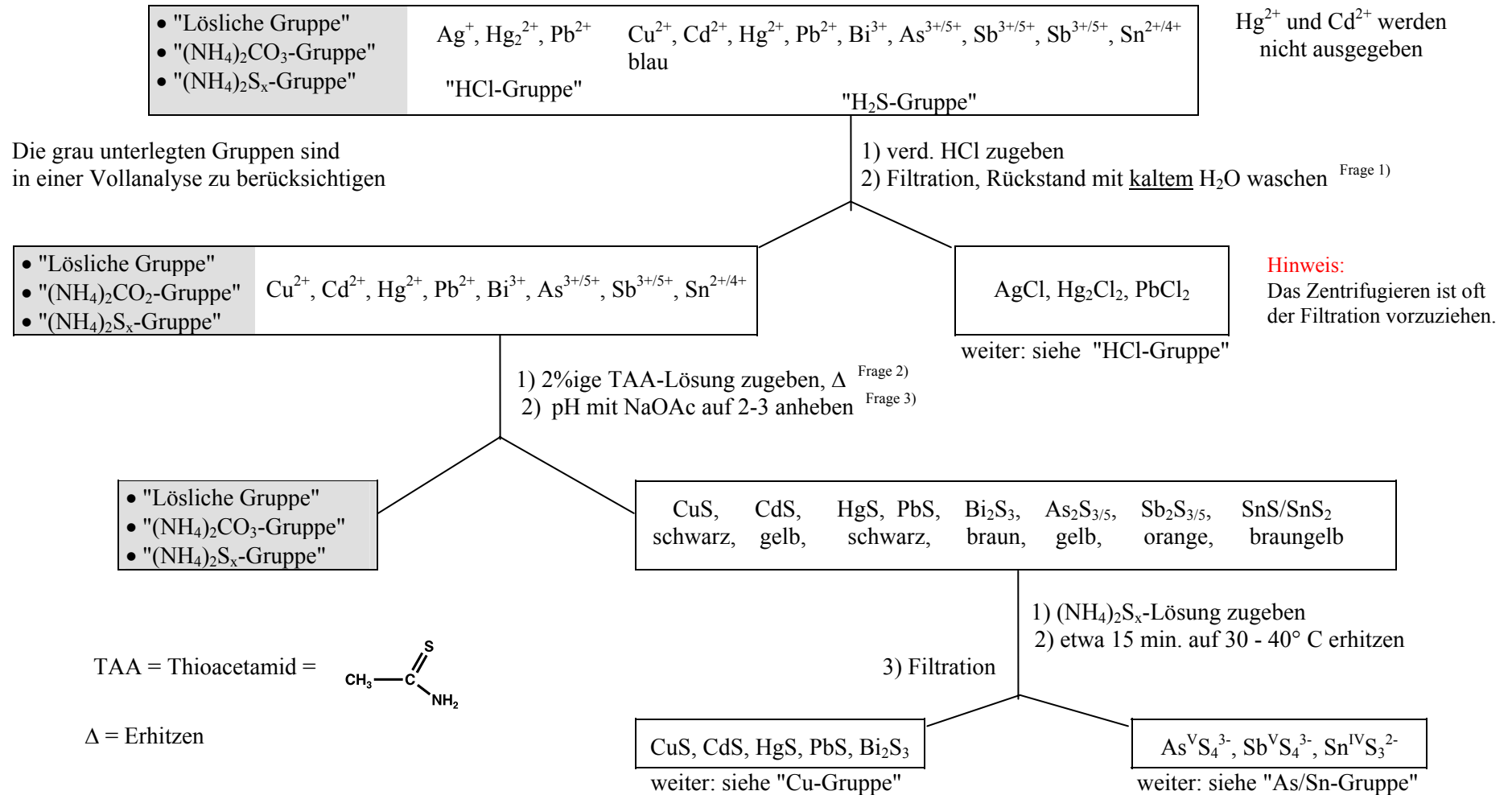
## 2. Analyse

### Die "H<sub>2</sub>S-Gruppe" und die "HCl-Gruppe"

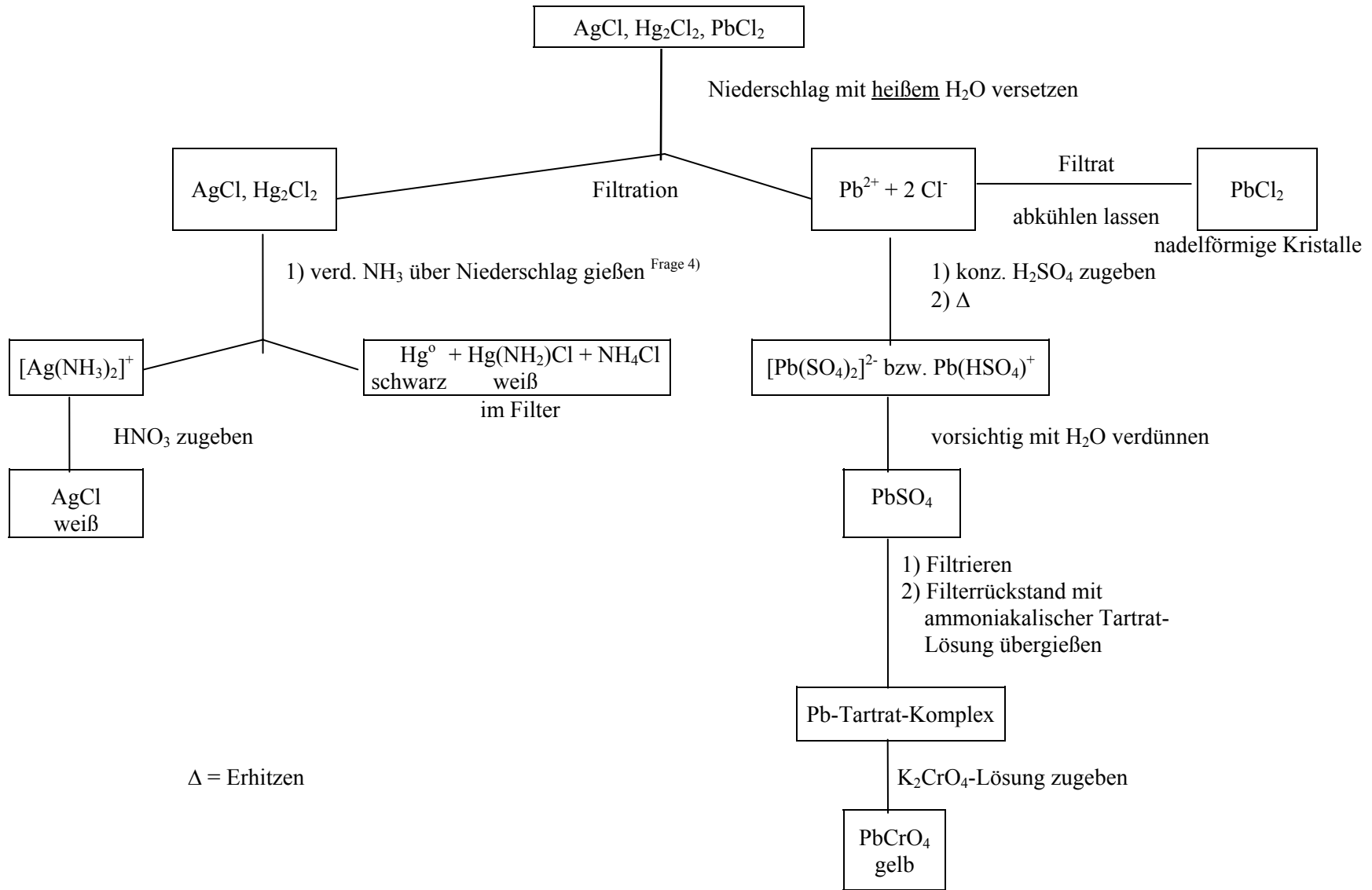
- Anionen:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $(\text{O}^{2-})$
- Kationen:
  - a) "HCl-Gruppe":  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$
  - b) "H<sub>2</sub>S-Gruppe":  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+/4+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{As}^{3+/5+}$ ,  $\text{Sb}^{3+/5+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$
- schwerlösliche Verbindungen:
  - a) Chloride: alle Chloride der Elemente der HCl-Gruppe sind schwerlöslich ( $\text{PbCl}_2$  ist jedoch in konz. HCl als  $\text{H}_2[\text{PbCl}_4]$  löslich).
  - b) Sulfate:  $\text{PbSO}_4$  (in konz. Säuren als  $\text{Pb}(\text{HSO}_4)^+$  löslich).
  - c) Oxide:  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Pb}_2\text{O}_3$  (in  $\text{HNO}_3$  löslich)

Anmerkung: As-, Sb- und Bi-Verbindungen sind nur im stark Sauren ( $\text{pH} < 1$ ) löslich (Ausnahme: Bi-Verbindungen, die aufgrund ihrer Amphoterie auch in Laugen löslich sind).
- Vorproben:
  - a) MARSHsche Probe
  - b) Leuchtprobe
- Aufschlussverfahren: Freiburger Aufschluss

**Trennungsgang der 2. Analyse im Überblick ("HCl-Gruppe" und "H<sub>2</sub>S-Gruppe")**



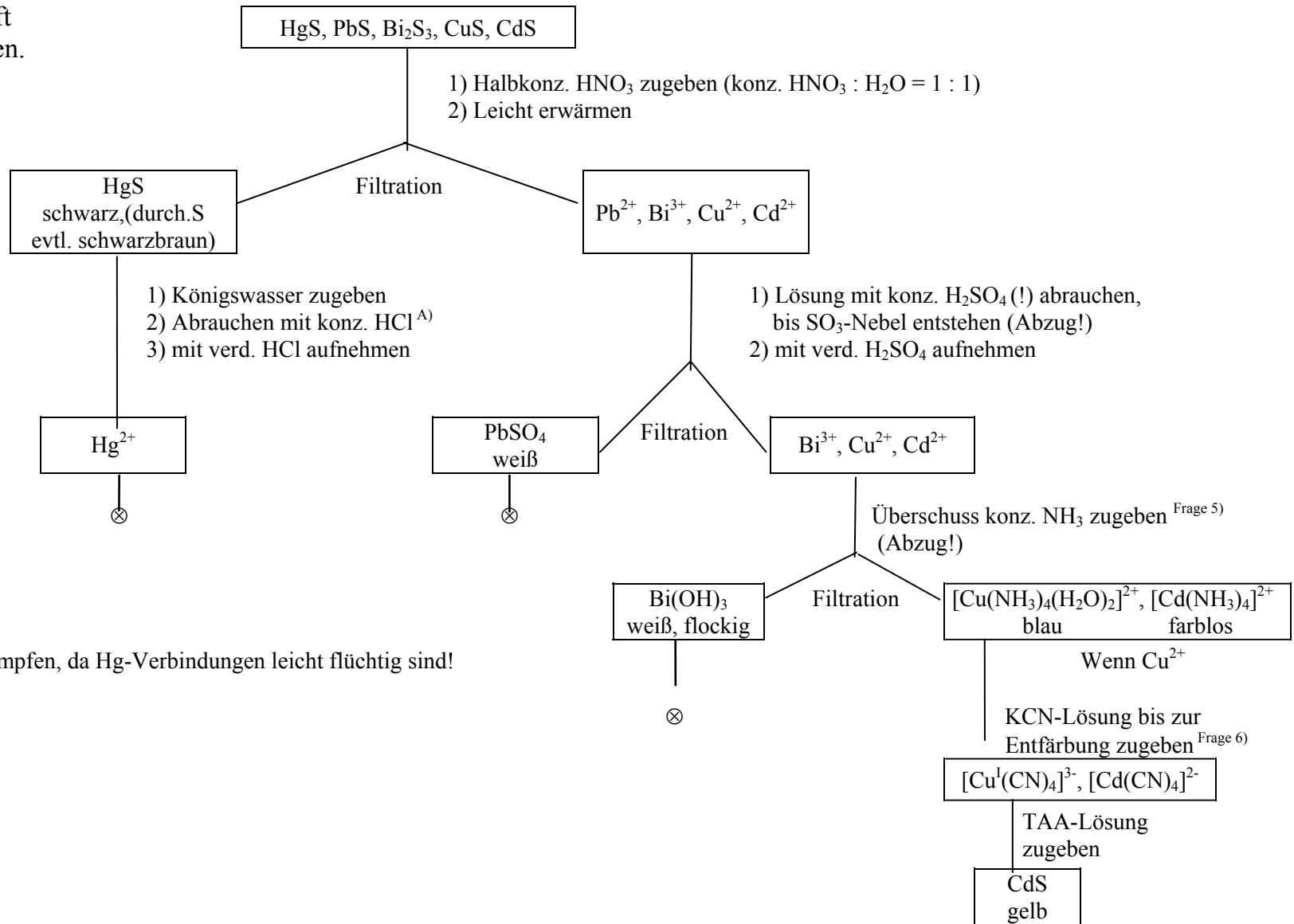
**Trennungsgang der "HCl-Gruppe"**



**Trennungsgang der "Cu-Gruppe"**

**Hinweis:**

Das Zentrifugieren ist oft der Filtration vorzuziehen.



A) Nicht bis zur Trockene eindampfen, da Hg-Verbindungen leicht flüchtig sind!  
vorhanden:

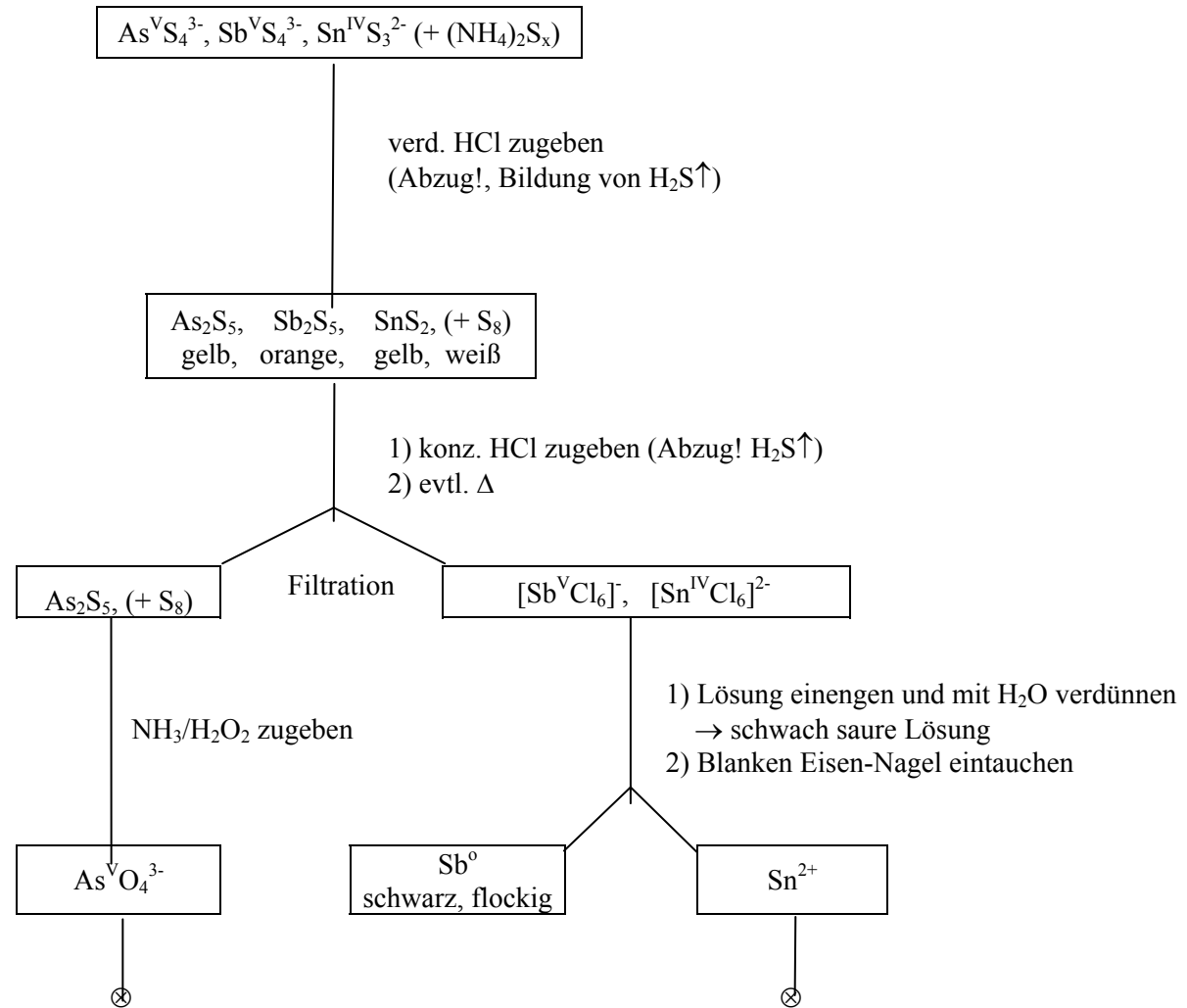
Δ = Erhitzen

⊗ = Einzelnachweise

Trennungsgang der "As/Sn-Gruppe"

Hinweis:

Zentrifugieren ist der  
Filtration vorzuziehen.  
Filtration = Zentrifugieren



⊗ = Einzelnachweise

Δ = Erhitzen

**Fragen zur Durchführung der 2. Analyse:**

1. Begründen Sie, warum beim Lösen der Ursubstanz in konz. HCl evtl. ein Rückstand bleibt?
2. Welche Strukturformel hat TAA? Formulieren Sie die Hydrolyse von TAA. Welche Verbindungen werden dabei freigesetzt?
3. Warum muss der pH-Wert auf 2-3 angehoben werden?
4. Um welche Reaktionsart handelt es sich bei der Umsetzung von  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  mit  $\text{NH}_3$ ? Zeichnen Sie die Struktur des Quecksilberamidochlorids.
5. Warum wird  $\text{NH}_3$  im Überschuss eingesetzt?
6. Formulieren Sie die Reaktionen, die beim Maskieren von  $\text{Cu}^{2+}$  mit  $\text{CN}^-$  ablaufen (Reaktionsgleichungen!). Wie nennt man das dabei entstehende Gas? Wie werden Cyanidabfälle entsorgt?
7. Weshalb bleibt bei der Umsetzung der Cyano-Komplexe mit TAA die Fällung von Kupfersulfid aus?

**Allgemein-chemische Fragen zur 2. Analyse:**

1. Geben Sie die Elektronenverteilung der Elemente der " $\text{H}_2\text{S}$ -Gruppe" und " $\text{HCl}$ -Gruppe" an!
2. Warum sind As-, Sb-, Sn- und Bi-Verbindungen nur in starken Säuren und nicht schon in schwachen Säuren löslich?
3. Bei welchem pH-Wert fällt  $\text{MnS}$  vollständig? ( $L_P = 10^{-15} \text{M}^2$ )
4. Was ist "schmelzbares" und "unschmelzbares" Präzipitat? Was ist Kalomel?
5. Warum sollte zum Auflösen des gefällten Arsensulfids ammoniakalische  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung verwendet werden? (Reaktionsgleichungen)
6. Erläutern Sie die Redoxreaktionen, die beim Freiburger Aufschluss ablaufen!
7. Wie werden folgende Metalle technisch gewonnen?  
a) Pb                      b) Hg                      c) Cu                      d) Sn
8. Beschreiben Sie mit Gleichungen das Auflösen von  $\text{As}_2\text{O}_3$  in  
a) verd. Säure  
b) verd. Lauge  
c)  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$
9. Wie verhalten sich die Metalle Pb, Cu, Cd, Ag gegenüber  
a) verd. HCl  
b) konz. HCl  
c) konz.  $\text{HNO}_3$   
d) Königswasser?  
Formulieren Sie die entsprechenden Reaktionsgleichungen!

## Laborordnung

1. Jeder Praktikant ist verpflichtet, im Praktikum eine splitterfreie Schutzbrille zu tragen; dies gilt für den Umgang mit jeglichen Chemikalien sowie bei Vakuumarbeiten.

Es wird vorausgesetzt, dass sich alle Praktikumssteilnehmer gründlich über Erste-Hilfe-Maßnahmen informieren (siehe zum Beispiel: Jander-Blasius: Einführung in das anorganisch-chemische Praktikum).

Unfälle und Verletzungen müssen dem Assistenten umgehend gemeldet werden.

Ein Verbandskasten befindet sich im Raum L205 | 05; Wolldecken und eine Trage sind im Sanitätsraum im Erdgeschoss vorhanden.

2. Die Praktikanten müssen sich über den Standort und den Umgang mit den Feuerlöschern informieren.
3. Beim Arbeiten mit konz.  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  und  $\text{NH}_3$  sowie mit Sulfiden - auch im Reagenzglasmaßstab - sind unbedingt die Abzüge zu benutzen. Die Benutzung des Abzugs ist allgemein immer dann notwendig, wenn gesundheitsschädliche Dämpfe oder Gase freigesetzt werden!
4. Zur Vermeidung von Instandsetzungsarbeiten an Abwasserleitungen in den Labors müssen die Ausgussbecken sachgemäß und pfleglich behandelt werden: Glasreste, Kork- und Gummistopfen sowie sonstige Abfälle jeder Art (feste Stoffe, Streichhölzer, Filter, etc.) gehören nicht in die Ausgüsse, sondern in die Abfallkästen!
5. Alle Praktikumssteilnehmer sind zum Tragen eines Laborkittels und zum Tragen von festen, geschlossenen Schuhen verpflichtet.
6. Von jedem Praktikanten wird Rücksicht auf seine Mitarbeiter und Nachfolger erwartet sowie eine schonende Behandlung des Inventars und Sparsamkeit an Gas, Strom, Wasser und Chemikalien.
7. Die jeweils festgesetzte Arbeitszeit darf nicht überschritten werden. Abends sind alle Gas- und Wasserhähne zu schließen und elektrische Geräte abzuschalten.
8. Während des Aufenthaltes im Praktikum ist das Essen, Trinken und Rauchen, das Kauen von Kaugummi, das Lutschen von Bonbons, etc. untersagt.
9. Jeder Praktikant hat in besonderem Maße auf die Reinhaltung von Luft und Abwasser sowie auf die korrekte Entsorgung von anfallenden Abfällen zu achten. (siehe Laborordnung, Teil II)

10. Das Arbeiten mit gefährlichen, giftigen und explosiven Substanzen erfordert ein verantwortungsbewußtes und sachgerechtes Verhalten seitens der Praktikanten.

Explosionsfähige Chemikalien bzw. Reaktionsgemische dürfen nur nach Rücksprache mit dem Assistenten gehandhabt werden. Insbesondere dürfen Lösungen solcher Stoffe ausschließlich auf dem Wasserbad erwärmt bzw. eingeeengt werden.

11. Die zur Lagerung von Chemikalien verwendeten Gefäße müssen vorschriftsmäßig gekennzeichnet sein.

12. **Transport größerer Mengen an Säuren/Laugen:**

- Niemals offene Gefäße (Erlenmeyer od. Bechergläser) verwenden.
- Für den Transport größerer Mengen sind aus Sicherheitsgründen Eimer zu verwenden.
- Zum Transport und zur Lagerung von Chemikalien werden auf keinen Fall Lebensmittelgefäße (Limoflaschen etc.) verwendet.

13. Der Inhalt offener Gefäße (Erlenmeyerkolben, Bechergläser, etc.) muss bis spätestens zum Laborschluss sachgerecht entsorgt werden bzw. in ein beschriftetes, verschließbares Gefäß überführt werden.

Wenn zu **Laborschluss** noch Geräte oder **unbeschriftete Gefäße** jeglicher Art irgendwo in den Abzügen oder auf den Labortischen herumliegen sollten, so werden diese von den **Assistenten** eingesammelt und **entsorgt**.

14. **Bunsenbrenner und Gashähne:**

- Vor dem Öffnen des gelben Gashahns sollten Ventil und Luftklappe des Bunsenbrenners geschlossen sein!
- Zum Anzünden erst den Gashahn aufdrehen, Feuerzeug/Streichholz anzünden, dann das Brennerventil öffnen und das ausströmende Gas anzünden. Sollte das Streichholz erlöschen bevor das Gas entzündet worden ist, erst das Brennerventil schließen.
- Zum Löschen des Brenners erst das Brennerventil und dann den Gashahn schließen. In jedem Fall sind beide - Brennerventil und Gashahn - zu schließen!
- Zum Brennerbetrieb werden ausschließlich die dafür vorgesehenen Brennerschläuche verwendet. Gartenschläuche, Standard-Gummischläuche, PVC-Schläuche, etc. sind für den Betrieb eines Brenners verboten.

## 15. Labordienst

Der Labordienst wird von den Assistenten eingeteilt. Die Dienstpläne hängen in den Laboratorien aus.

- Allgemeine Arbeitsflächen und Geräte (Waagen, Zentrifugen) säubern.
- Gas- und Wasserhähne kontrollieren.
- Müll entsorgen!

**Verstöße gegen die Praktikumsordnung können zu vorübergehendem oder dauerndem Entzug des Praktikumsplatzes führen. Die Verantwortung für Unfälle, die aus Nichtbeachtung dieser Praktikumsordnung resultieren, liegt bei dem Praktikanten.**

Durch Unterschrift auf einem gesonderten Blatt erkennt der Praktikant die obige Ordnung als verbindlich an.

## Reinhaltung von Abwässern und Luft

Alle im Gebäude der Anorganische Chemie anfallenden Abwässer werden lediglich über eine Neutralisationsanlage in das öffentliche Kanalnetz der Stadt eingeleitet. Laut Dienstanweisung des Präsidenten vom 28.06.1982 für die chemischen Fachbereiche der TU über die Ableitung von Abwässern sind alle an der TUD beschäftigten Mitarbeiter und Studenten verpflichtet, die Abwassersatzung der Stadt Darmstadt zu beachten und jeden Verstoß dagegen zu melden.

Für ein chemisches Labor, insbesondere also auch für dieses Praktikum, erwachsen daraus besondere Verpflichtungen und eine besondere Verantwortung. Dies gilt für jeden einzelnen und sollte nicht als lästige Pflicht, sondern als selbstverständlicher Beitrag zum Umweltschutz aufgefasst werden. Innerhalb der Verantwortungskette Präsident - Dekan - Assistent - Praktikant ist jeder Student für durch ihn hervorgerufene Schäden mitverantwortlich und damit auch haftungspflichtig.

**Folgende Punkte sind für die Praktikanten verbindlich**

1. Alle Lösungen, die starke Säuren oder Laugen enthalten, sind vor dem Wegschütten mit NaOH bzw. HCl annähernd zu neutralisieren und stark zu verdünnen.
2. Cyanidhaltige Lösungen sind vor dem Weggießen mit  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NH}_2$  vollständig zu oxidieren (Cyanid  $\rightarrow$  Cyanat; die Reaktion dauert einige Minuten bis zum plötzlichen Aufschäumen; als Indikator kann etwas  $\text{CuSO}_4$  dienen).
3. Alle Lösungen, die Schwermetalle enthalten, sind in einem bereitgestellten Abfallgefäß zu sammeln (pH der Lösung  $> 7!$ ). Lösungen, die ausschließlich Alkali-, Erdalkali- oder Erdmetalle (B, Al) enthalten, dürfen unter Beachtung von Punkt 1 weggegossen werden.
4. Chromathaltige Abfälle (pH der Lösung  $< 7$ ) sind zum Zwecke der Reduktion mit Zink in einem gesonderten Abfallgefäß zu sammeln.
5. Schwermetallhaltige Feststoffe, Indikatorpapiere, Filterpapiere, die Schwermetallrückstände aufweisen, und Abfälle bei Präparaten sind in einem weiteren Abfallgefäß zu sammeln.
6. Edelmetallhaltige Lösungen sind zum Zwecke der Aufarbeitung in einem gesonderten Abfallgefäß zu sammeln (Ag, Cu).
7. Organische Lösungsmittel (z.B. Aceton, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Toluol) sind zum Zwecke der Redestillation ebenfalls getrennt in einer Abfallflasche zu sammeln.
8. Abbrauchen von konz. Säuren ist nur im Maßstab von wenigen Millilitern im Abzug erlaubt.
9. Der diensthabende Assistent ist bei versehentlichen Verstößen gegen die obigen Anweisungen zu unterrichten.

Diese Punkte sind zusätzlicher Bestandteil der Praktikumsordnung und werden vom Praktikanten mit seiner Unterschrift zur Kenntnis genommen und als notwendig anerkannt.

## Arbeitsschutz und Giftgefahren

Arbeitsschutz ist gleichbedeutend mit:

- I. der Kenntnis der Gefährlichkeit von chemischen Stoffen
- II. der Kenntnis von Schutzmaßnahmen (Prophylaxe)
- III. der Kenntnis von Hilfsmaßnahmen (Erste Hilfe)

Grundsätzlich gilt: Es gibt kaum Substanzen, die nicht in entsprechender Konzentration schädlich sind!

Unterscheidung

- Ätz- und Reizstoffe: Beschädigung einzelner Organe, wie Haut, Lunge, Schleimhäute etc.
- Gifte: Störung des gesamten Organismus bzw. des Stoffwechsels; akute und chronische Erkrankungen sind möglich.

*Viele Stoffe wirken sowohl als Reizstoffe als auch als Gift!*

## Aufnahmemöglichkeiten für Gifte und Reizstoffe

- A.** Aufnahme über die **Verdauungswege** durch Verschlucken; meistens aus Unachtsamkeit (Verwechseln von Flaschen, Chemikalien in Haushaltsgefäßen oder Limoflaschen, Ansaugen von Lösungen ohne Peleusball, Essen im Labor etc.)  
Diese Art der Aufnahme von Giften und Reizstoffen ist am leichtesten vermeidbar!
- B.** Resorption durch die **Haut** oder **äußerliche Verätzungen**; tritt häufiger auf als A, da oft mit Chemikalien sehr sorglos hantiert wird (z. B. Silbernitrat auf dem Finger).  
Abhilfe: Den direkten Kontakt mit Chemikalien vermeiden → Verwendung von Spateln, Schutzhandschuhen, Laborkitteln, geschlossenen Schuhen, etc. beim Umgang mit Chemikalien!
- C.** Aufnahme über die **Atemwege**; am gefährlichsten, da oft eine genügend rasche Entfernung aus der Gefahrenzone nicht möglich ist; Gefährdung ist oft nicht direkt erkennbar (z. B. Hg-Dämpfe; Chemikalienstaub; geruchlose Gase, wie CO und H<sub>2</sub>S in höheren Konzentrationen).

## Auflistung und Wirkung der im Praktikum möglicherweise eingesetzten gefährdenden Stoffe

### A) Aufnahme über die Atemwege

- **HCl, NH<sub>3</sub>, SO<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub> und Br<sub>2</sub>** als starke Reizgase mit sofortiger, zerstörender Wirkung auf Schleimhäute und Lunge; leichte Erkennbarkeit durch Geruch oder auftretende Reizung.
- **HF, H<sub>2</sub>S, HCN, Stickoxide (nitrose Gase), AsH<sub>3</sub> (Marsh'sche Probe) und CO** als starke Giftgase, die alle - außer CO - relativ leicht erkennbar sind (Geruch, Farbe, Reizung).
- **Hg-Dämpfe** (zerbrochene Thermometer, Pfennig-Probe) als schweres Nervengift mit Langzeitwirkung; die Gefahr der Vergiftung ist nur schwer feststellbar, da diese Dämpfe geruchlos sind; die Folgen einer Hg-Vergiftung treten erst mit einer zeitlichen Verzögerung ein.
- **Staub von Schwermetallsalzen (Hg-, Pb-, Cd-, Ni-, Co- und Ba-Verbindungen, Chromate), Nerven- und Stoffwechselgifte (besonders Hg-, Cd-, Pb-Verbindungen) oder Carcinogene (besonders Chromate und Ni-Verbindungen)**; die Folgen einer Vergiftung treten in diesen Fällen erst mit zum Teil erheblicher zeitlicher Verzögerung ein.
- **Dämpfe organischer Lösungsmittel (besonders Halogenkohlenwasserstoffe und Benzol)** als Nerven- und Lebergifte, sowie als Karzinogene.

### B) Aufnahme über die Haut (Berührungsgifte)

- Konz. Säuren und Laugen, konz. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und flüssiges Brom.
- Schwermetallsalze (s. o.).
- Weißer Phosphor.

### C) Aufnahme über die Verdauung (Einnahmegifte)

- Säuren und Laugen.
- Organische Lösungsmittel (z. B. MeOH).
- As-Verbindungen.
- Cyanide.

**Schutzmaßnahmen (Prophylaxe)**

Viele sonst schwerwiegende Unfälle können durch entsprechende Schutzmaßnahmen wesentlich gemildert oder gänzlich vermieden werden. Der erste wichtige Schutz ist die **Kenntnis der Stoffe**, mit denen gearbeitet wird; des Weiteren folgen **verbindliche Arbeitsregeln** im Labor (**Laborordnung**).

**Es gilt:**

- Arbeiten im Abzug, sobald schädliche Gase, Dämpfe oder Stäube auftreten können; außerdem bietet der Abzug Schutz gegen verspritzende Substanzen
- Schutzbrille; nicht nur zum Schutz gegen eigene Fehler, sondern auch gegen solche der Nachbarn.
- Laborkittel und geschlossene Schuhe; bieten Schutz gegen verspritzte und heruntertropfende Chemikalien.
- Chemikalien nicht mit bloßen Händen hantieren! (Spatel, Schutzhandschuhe)
- Keine Flaschen und Gefäße ohne Aufschrift!
- Essen und Rauchen sind im Labor untersagt!

**Einige spezielle Hinweise:**

- Zum Verdünnen von konz. Säuren oder Laugen wird immer die konz. Flüssigkeit in Wasser gegeben.
- Beim Erhitzen im Reagenzglas und im Becherglas ist eine Gefährdung des Nachbarn durch mögliche Siedeverzüge zu vermeiden (Verwendung von Siedesteinen oder eines Glasstabes beim Erhitzen im Becherglas).
- Beim Pipettieren sind entsprechende Pipettierhilfen zu verwenden (Peleusball).

## **Hilfsmaßnahmen**

Zur Durchführung von Hilfsmaßnahmen muss sich jeder einzelne über den Standort von

- Feuerlöschern
- Dusche und Branddecke (auch der Laborkittel im Notfall)
- Verbandskasten und
- Gasmasken

informieren.

## **Erste Maßnahmen bei Unfällen** (siehe auch Jander/Blasius)

- Verwundungen (Schnitt- und Brandwunden): trockener Verband; Splitter und Glasreste, sofern vorhanden, nicht selbst entfernen; bei Brandwunden viel kaltes Wasser zum Kühlen verwenden; bei stark blutenden Aderverletzungen, Blutung durch Druckverband oder notfalls durch Abbinden stoppen.
- Verätzungen (Haut-, Magen/Darm- und Augenverätzung): grundsätzlich viel Wasser verwenden; auf keinen Fall irgendwelche Neutralisationsversuche durchführen; bei Augenverätzungen Spritz- oder Augewaschflasche zum Spülen verwenden.
- Vergiftungen grundsätzlich frische Luft und ruhig lagern; bei Bewußtlosigkeit den Betroffenen in die stabile Seitenlage bringen und evt. Erbrochenes aus der Mundhöhle entfernen, wenn nötig Atem spenden; sofort den Arzt verständigen.

**M E R K B L A T T**  
**für Mitarbeiterinnen und Studentinnen der TU Darmstadt**  
**Unterweisung über mögliche Gefahren und Beschäftigungs-**  
**beschränkungen beim Umgang mit Gefahrstoffen**

Es wird darauf hingewiesen, dass bestimmte Chemikalien erbgutschädigende (mutagene), krebserzeugende und/oder fruchtschädigende (teratogene) Eigenschaften besitzen. Diese Substanzen sind in der MAK-Werte-Liste 1987 der Deutschen Forschungsgemeinschaft besonders gekennzeichnet und im Anhang VI zur Gefahrstoffverordnung mit den Gefahrenhinweisen R 40, R45, R46 und R47 versehen.

In Ihrem Arbeitsbereich sind dies die im Beiblatt genannten Substanzen. Grundsätzlich ist beim Umgang mit Chemikalien, insbesondere mit unbekanntem, neuen Substanzen, besondere Vorsicht geboten. Über nicht im Beiblatt aufgeführte Substanzen und Einzelheiten über deren Verwendung und schädigende Wirkung besteht seitens der Praktikanten/Praktikantinnen generell eine eigene Informationspflicht.

Nach § 26 GefStoffV dürfen werdende Mütter mit diesen Substanzen nicht beschäftigt werden, es sei denn, dass bei bestimmungsgemäßem Umgang sie den Gefahrstoffen nicht ausgesetzt sind.

Gebärfähige Arbeitnehmerinnen und Studentinnen dürfen mit Gefahrstoffen nicht beschäftigt werden, die Blei oder Quecksilberalkyle enthalten. Dies gilt nicht, wenn die Auslöseschwelle nicht überschritten wird, doch sei angemerkt, dass insbesondere Quecksilberalkyle auch durch die Haut aufgenommen werden können und in diesem Falle immer mit einem Überschreiten der Auslöseschwelle gerechnet werden muß.

Bitte beachten Sie diese Hinweise sorgfältig zu beachten. Bitte wenden Sie sich, wenn Sie Fragen haben oder Unklarheiten bestehen, an Ihren Praktikumsleiter und bitten Sie ihn um Beratung und Information. Weitere Ansprechpartner finden sie im Personalrat (Tel. 2020) und in der Verwaltung (Dr. Staschek, Tel. 2631).

Im Falle einer Schwangerschaft muss dafür gesorgt werden, dass Sie mit anderen Tätigkeiten als den für Sie und Ihr Kind gefährlichen beschäftigt werden (vgl. auch "Mutterschutz-Merkblatt" - erhältlich in der Personalabteilung).

## CO<sub>2</sub> Unterweisung

### Vorbemerkung

Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>) findet als Lösungsmittel in ortsfesten Feuerlöschanlagen Anwendung. Es löscht Brände, indem es den Luftsauerstoff von der Brandstelle verdrängt.

Die für eine ausreichende Löschwirkung erforderliche CO<sub>2</sub>-Konzentration lässt den Aufenthalt von Personen in dieser Atmosphäre nicht zu. Je nach eingeatmeter Konzentration wirkt CO<sub>2</sub> erregend, betäubend oder erstickend. Bei einer Konzentration von mehr als 8 Vol.-% besteht Lebensgefahr.

#### 1. Pflichten des Betreibers

Der Betreiber oder die von ihm beauftragte Person haben für die Unterweisung der Beschäftigten und den sicheren Betrieb der Löschanlage zu sorgen.

#### 2. Unterweisung

Alle Beschäftigten, die Zutritt zu gefährdeten Bereichen haben, sind über die möglichen Gefahren durch einströmendes CO<sub>2</sub> zu unterweisen. Die Unterweisung muss mindestens einmal jährlich erfolgen. Beschäftigte sind vor Aufnahme ihrer Arbeit im gefährdeten Bereich zu unterweisen.

#### 3. Bekämpfung von Entstehungsbränden

Werden Entstehungsbrände manuell bekämpft, dürfen Löscharbeiten nicht mehr vorgenommen werden wenn die Alarmgebung der Löschanlage bereits erfolgt ist.

#### 4. Räumung

Mit Beginn des Löschalarms durch akustische oder optische Alarmeinrichtung sind die von der Löschanlage erfassten Bereiche sofort zu verlassen.

Es ist angebracht, Sammelplätze festzulegen, die von den Beschäftigten nach der Räumung der Arbeitsplätze aufzusuchen sind. Auf diese Weise kann das Fehlen von Personen, die zuvor im gefährdeten Bereich tätig waren festgestellt werden.

#### 5. Wiederbetreten gefluteter Bereiche

CO<sub>2</sub>-geflutete Räume dürfen erst nach eingehender Überprüfung und Freigabe durch hierzu befugte Person oder die Feuerwehr wieder betreten werden.

Geflutete Räume sind vor dem Wiederbetreten zu lüften. Dabei muss sichergestellt sein, dass Personen in benachbarten Räumen nicht gefährdet werden.

Das Lüften der gefluteten Räume darf nur von entsprechend unterwiesenen Personen vorgenommen werden. Müssen zur Lüftung die Räume betreten werden, darf dies nur unter Benutzung von unabhängig von der Umgebungsatmosphäre wirkenden Atemschutzgeräten erfolgen.

#### 6. Blockieren von Löschanlagen

Müssen in gefährdeten Bereichen Instandhaltungsarbeiten durchgeführt werden, die zur ungewollten Auslösung der Löschanlage führen können oder die ein Verlassen der Räume innerhalb der Vorwarnzeit nicht ermöglichen, muss die Löschanlage blockiert werden.

Arbeiten, bei denen eine solche Blockierung erforderlich ist, können z. B. sein: Feuerarbeiten, Schleif- und Trennarbeiten, Arbeiten auf Gerüsten oder engen Räumen Das Blockieren von Löschanlagen darf nur von einer hierzu befugten Person vorgenommen oder veranlasst werden, die gleichzeitig für den auf andere Weise gewährleistenden Brandschutz verantwortlich ist.



**Praktikumsveranstaltungen im Bereich der  
Anorganischen Chemie**

11. Oktober 2006

- Experimentelle Grundfertigkeiten und Grundpraktikum in Anorg. Chemie
- Fortgeschrittenenpraktikum in Anorganischer Chemie für HLA, BLA
- Übungen im Experimentalunterricht in Anorganischer und Allgemeiner Chemie für HLA
- Fortgeschrittenenpraktikum in Anorganischer Chemie

---

NAME:.....

VORNAME:.....

GEB.-DATUM:.....

MATRIKEL-NR.:.....

STUDIENSEMESTER:.....

FACHRICHTUNG:.....

SEMESTERANSCHRIFT:

HEIMATANSCHRIFT:

.....

.....

.....

.....

.....

.....

TELEFON:.....

TELEFON:.....

E-mail:.....

---

Die mir ausgehändigten Praktikumsunterlagen habe ich erhalten und zur Kenntnis genommen. Ich verpflichte mich, mein Verhalten im Praktikum danach auszurichten.

- Laborordnung Teil I für die Praktikumsveranstaltungen im Bereich der Anorg. Chemie Anorganischen Chemie (AK Prof. Plenio);
- Laborordnung Teil II: Reinhaltung von Abwässern und Luft;
- (betr. nur STUDENTINNEN!): Ich bestätige hiermit, über die für gebärfähige Frauen und werdende Mütter möglichen Gefahren und Beschäftigungsbeschränkungen belehrt worden zu sein. Mir ist das betreffende Merkblatt (Unterweisung vom 15.04.97) zusammen mit der TRGS 905 (TRGS = Technische Regeln für Gefahrstoffe) ausgehändigt worden.
- CO<sub>2</sub>-Unterweisung

Datum .....

Unterschrift .....