

Seminar zum Quantitativen Anorganischen Praktikum WS 2013/14

Teil des Moduls MN-C-A1C

S. Sahler, M. Wolberg



Inhalt

Mittwoch, 08.01.2014,

- Allgemeine Einführung in die Quantitative Analyse
- Glasgeräte und Zusatzausrüstung
- Herstellung von (Maß)lösungen

Montag, 13.01.2014, 8-10 Uhr, HS III

- Gravimetrie: **A5/A6**

Montag, 20.01.2014, 8-10 Uhr, HS III

- Titrimetrie I: **A10,A2**

Montag, 27.01.2014, 8-10 Uhr, HS III

- Titrimetrie II: **A3/A11/A12/A13**

Montag, 03.02.2014, 8-10 Uhr, HS III

- Physikalische Methoden **A4/A7**



Quantitative Analyse

Quantitative chemische Analyse



Wie viel von einem gesuchten Stoff enthält die Substanzprobe?



Klassische chemische Methoden

Messgröße: Masse oder Volumen

*Gravimetrie

*Titrimetrie



Physikalische Methoden

Messung konzentrationsabhängiger physikalischer Eigenschaften (z.B. Extinktion)

*Optische / elektrische Methoden



Gravimetrie

Prinzip: Bestimmung der Masse eines Reaktionsproduktes

Fällungsreaktion: Bildung einer schwerlöslichen Verbindung

Voraussetzungen:

- **Ausfällung muss quantitativ erfolgen**
 - Überschuss des Fällungsreagens
 - Medium und pH-Wert richtig einstellen
 - Neigung zu kolloidaler Lösung → Ausflockung durch Elektrolytzusatz
- **Definierte stöchiometrische Zusammensetzung**
 - bei Mitfällungen/Nachfällungen/adsorbierten Fremdstoffen
 - Störionen entfernen, Elektrolytzusatz, Waschen
 - Langsames Fällern in heißer Lösung
- **Keine Massenveränderung des Niederschlags durch Folgereaktionen**

Bsp.: $\text{Fe}(\text{OH})_3$

Fe^{3+}
Lösung



$\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
Fällungsform



Fe_2O_3
Wägeform

Erhalten nach:

Vorbehandlung

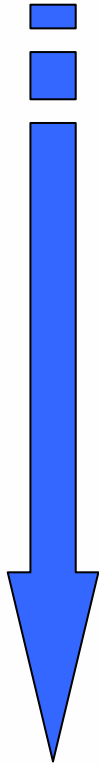
Abscheidung,
Filtration, Waschen

Glühen,
Auswaage



Gravimetrie

Systematischer Gang einer gravimetrischen Bestimmung

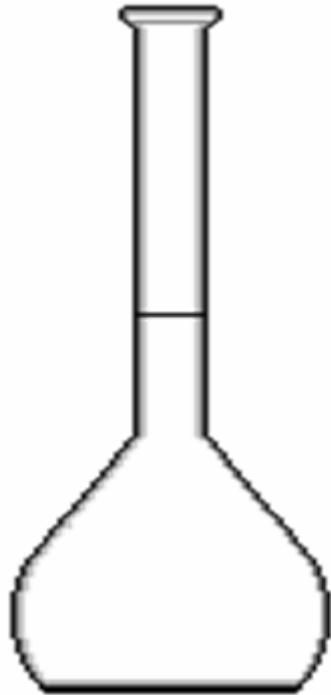


- [0. Tiegel auf Gewichtskonstanz überprüfen (wiederholtes Glühen und Wiegen)]
1. Vorbereitung und Entnahme der Probe
2. Fällern des zu bestimmenden Bestandteils bzw. Abtrennen von anderen Bestandteilen
→ **Fällungsform**
3. Filtrieren und Auswaschen des Niederschlags
4. Trocknen bzw. Überführen des Niederschlags in eine **Wägeform**
5. Auswaage der Wägeform
6. Berechnung des Ergebnisses



Gravimetrie

1. Vorbereitung und Entnahme der Probe



- ✓ Einstellen des pH-Wertes
- ✓ Einstellen der Oxidationsstufen
- ✓ Ggf. Trennung von störenden Ionen (Selektivität der Methode!)

- Messkolben nach Erhalt der Analyse **exakt auf 100 mL** mit VE-Wasser auffüllen (sorgfältiges Zutropfen mit Hilfe einer Pipette anstatt einer Spritzflasche empfehlenswert).

- Genaue Entnahme **einer** Probe (z. B. 25 mL) mit Hilfe einer geeichten Vollpipette.



Gravimetrie

2. Fällung des Niederschlags

Ein Niederschlag ist als **Fällungsform** geeignet, wenn

- Die zu bestimmende Substanz vollständig gefällt wird; eine Fällung ist **quantitativ**, wenn **$c(\text{X}) \text{ Rest} \leq 10^{-6} \text{ mol/L}$** ist
- Der Niederschlag sauber ist, d. h. keine anderen Ionen mitgefällt werden

Wichtige Hinweise

Gut kristalline Niederschläge sind meist sauber, wie z. B. $(\text{NH}_4)\text{MgPO}_4$, BaSO_4 , CaC_2O_4

→ **langsam fällen!**

Käsige Niederschläge wie z. B. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ oder $\text{Al}(\text{OH})_3$ sind als ausgeflockte Kolloidale durch adsorbierte Ionen verunreinigt.

→ Zusatz von Elektrolyten, die bevorzugt adsorbiert werden und beim Trocknen oder Glühen des Niederschlags flüchtig sind; z.B. Zusatz von NH_4^+ beim Fällern von $\text{Fe}(\text{OH})_3$.



Gravimetrie

3. Filtrieren und Auswaschen

Methoden der Filtration, Filtermaterialien

→ Wahl abhängig von Art des Niederschlages



Analysentrichter mit Papierfilter

- Analysentrichter: Trichter aus Glas mit einem langen Ablaufrohr
- Filterpapier: „Quantitative Filter“; Rückstand beim „Veraschen“ maximal 0,1 mg
 - **Schwarzbandfilter** große Porenweite 7 μm → z. B. $\text{Fe}(\text{OH})_3$
 - **Weißbandfilter** mittlere Porenweite 5 μm → z. B. Sulfide
 - **Rotbandfilter** kleine Porenweite 3 μm
 - **Blaubandfilter** kleine Porenweite 2 μm → z. B. BaSO_4

Gravimetrie

3. Filtrieren und Auswaschen

Glasfiltertiegel

Erläuterung zur Bezeichnung von Glasfiltertiegeln

Erste Zahl: Größe

1 = 30 mL

2 = 50 mL

10 = 15 mL

Buchstabe: Material

G = Geräteglas

D = Duranglas

N = Normalglas

B = Quarzglas

Zweite Zahl: Porendurchmesser

00 200 - 500 μm

0 150 - 200 μm

1 90 - 150 μm

2 40 - 90 μm

3 15 - 40 μm

4 3 - 15 μm

5 < 1-3 μm



Ausrüstung: 1D4, Verwendung mit Wittschem Topf

Gravimetrie

3. Filtrieren und Auswaschen

Ausführung der Filtration und Auswaschen des Niederschlags

- Der Niederschlag wird zusammen mit der Lösung in kleinen Portionen abfiltriert. (Verbleibender Rückstand im Becherglas kann mit etwas Waschlösung aufgenommen werden).
- Der Filtrierrückstand wird mit mehreren **kleinen** Portionen der Waschflüssigkeit gespült.

Wahl der Waschflüssigkeit (reines Wasser ist meistens ungeeignet):

•Löslichkeit des Niederschlags zu hoch

Abhilfe: Zusatz von etwas Fällungsmittel, Waschen in der Kälte

•Niederschlag läuft kolloidal durch

Abhilfe: Zusatz von Salzen, welche am Niederschlag adsorbierte Ionen ersetzen (nötig zur Ausflockung des Kolloids), sie müssen beim Trocknen des Niederschlags flüchtig sein → NH_4NO_3 .



Gravimetrie

4. Trocknen *bzw.* Überführen des Niederschlages in die Wägeform

Zu unterscheiden sind die Arbeitsmethoden, wenn gilt:

- **Fällungsform = Wägeform**

Der Niederschlag wird im Glasfiliertiegel (kein Papierfilter!) filtriert und im Trockenschrank bei ca. 120 – 130°C im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. → z. B. Aufgabe 6: $\text{Al}(\text{oxin})_3$

- **Fällungsform \neq Wägeform**

Der Papierfilter wird im Porzellantiegel verascht (Brenner) und durch Glühen im Muffelofen bei ca. 800°C in die Wägeform überführt.

→ z. B. Aufgabe 5: Fe_2O_3

Es muss immer auf Gewichtskonstanz geprüft werden!



Gravimetrie

5. Auswaage der Wägeform

Die Auswaage erfolgt nach dem vollständigen Abkühlen im Exsikkator auf der Analysenwaage → immer die gleiche Waage verwenden.

Grund: H₂O am Tiegel (Kondenswasser) bzw. Auftrieb durch heiße Luft



Analysenwaagen sind sehr genau ($\pm 0,1$ mg)
aber auch **sehr empfindlich!**

- **Sauberkeit**
- **Scheibe schließen**
- **Tiegel müssen kalt und in Ruhe sein**

Gravimetrie

6. Berechnung des Ergebnisses

Benötigt wird der „**stöchiometrische Faktor**“; er gibt an, wieviel Gramm der gesuchten Substanz einem Gramm der Auswaage entspricht.

$$F_{\text{gewogen} \rightarrow \text{gesucht}} = \frac{f_1 \cdot M(\text{gesucht})}{f_2 \cdot M(\text{gewogen})} \quad \square \quad \text{z.B.} \quad \frac{2 \cdot (NH_4)Mg(PO_4)}{1 \cdot Mg_2P_2O_7}$$

f_1 und f_2 müssen so gewählt werden, dass im Zähler und im Nenner **die gleiche Anzahl** des bestimmten Elementes stehen.

Die Masse der gesuchten Substanz berechnet sich wie folgt:

$$m(\text{gesucht}) = F \cdot m(\text{gewogen})$$



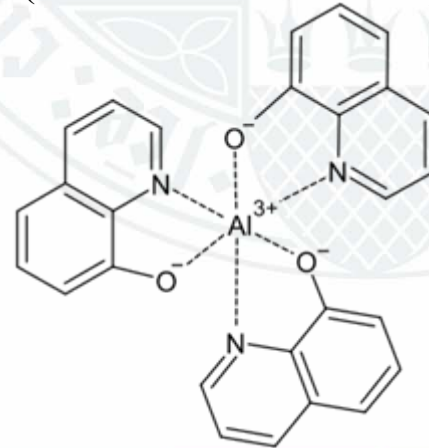
Praktikum: Aufgabe 6

Gravimetrische Bestimmung von Aluminium

- Entnahme von 25 mL der auf 100 mL aufgefüllten, schwach mineral-sauren Analyse
- Verdünnung auf **etwa** 100 mL (Becherglas); **Erwärmen auf 70°C** und Zugabe von 7,5 mL essigsaurer Oxin-Lösung
- Fällung von $\text{Al}(\text{oxin})_3$ nach Zugabe von $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ -Lösung (**pH-Wert!**)
$$\text{Al}^{3+} + 3\text{Ox}^- \rightarrow \text{Al}(\text{ox})_3 \downarrow$$
- Filtration und Trocknung mit/im 1D4-Glasfiltertiegel (waschen mit heißem H_2O)

Fällungsreagenz = Oxinat! (8-Hydroxychinolat)

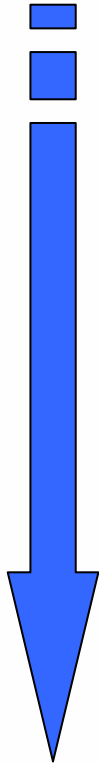
→ Zweimalige Versuchsdurchführung!



Gravimetrie (Aufgabe 6)

Systematischer Gang einer gravimetrischen Bestimmung anhand der gravimetrischen Bestimmung von Aluminium

[0. Tiegel auf Gewichtskonstanz überprüfen (wiederholtes Glühen und Wiegen)]



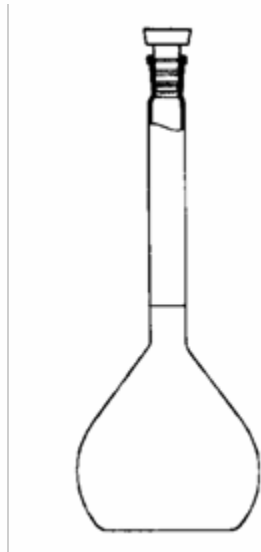
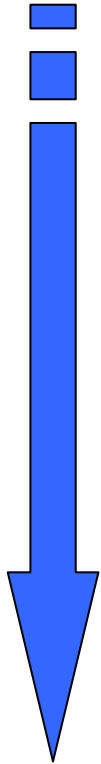
Glasfiltertiegel

Gravimetrie (Aufgabe 6)

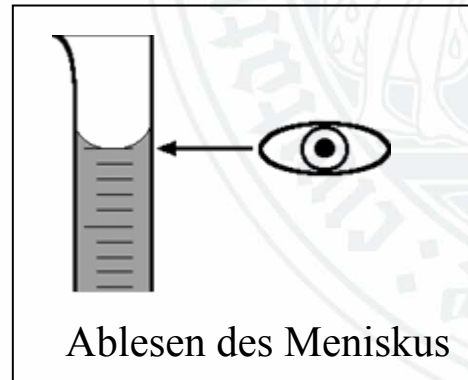
Systematischer Gang einer gravimetrischen Bestimmung anhand der gravimetrischen Bestimmung von Aluminium

[0. Tiegel auf Gewichtskonstanz überprüfen (wiederholtes Glühen und Wiegen)]

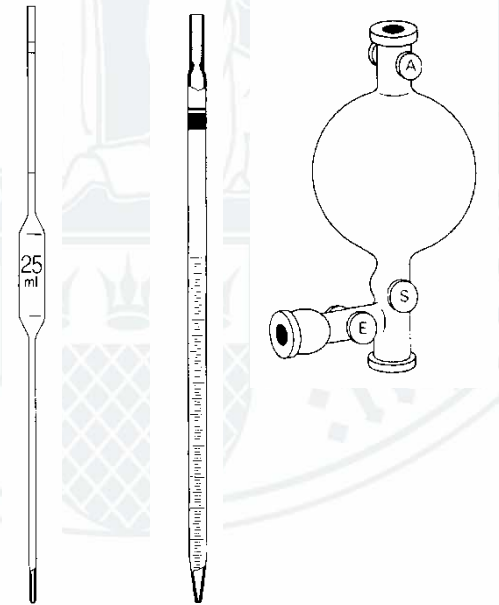
1. Vorbereitung und Entnahme der Probe



Messkolben



Ablesen des Meniskus



Pipetten

Gravimetrie (Aufgabe 6)

Systematischer Gang einer gravimetrischen Bestimmung anhand der gravimetrischen Bestimmung von Aluminium

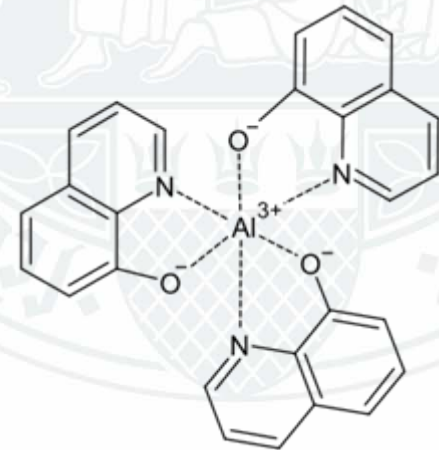
[0. Tiegel auf Gewichtskonstanz überprüfen (wiederholtes Glühen und Wiegen)]

1. Vorbereitung und Entnahme der Probe

2. **Fällen des zu bestimmenden Bestandteils bzw. Abtrennen von anderen Bestandteilen**

→ **Fällungsform**

Fällungsreagenz = Oxin! (8-Hydroxychinolat)



Gravimetrie (Aufgabe 6)

Systematischer Gang einer gravimetrischen Bestimmung anhand der gravimetrischen Bestimmung von Aluminium

[0. Tiegel auf Gewichtskonstanz überprüfen (wiederholtes Glühen und Wiegen)]

1. Vorbereitung und Entnahme der Probe
2. Fällung des zu bestimmenden Bestandteils bzw. Abtrennen von anderen Bestandteilen

→ **Fällungsform**

3. **Filtrieren und Auswaschen des Niederschlags**



**Wittscher Topf
mit
Filtriervorstoß
und
Glasfiltertiegel**



Gravimetrie (Aufgabe 6)

[0. Tiegel auf Gewichtskonstanz überprüfen (wiederholtes Glühen und Wiegen)]

1. Vorbereitung und Entnahme der Probe
2. Fällern des zu bestimmenden Bestandteils bzw. Abtrennen von anderen Bestandteilen

→ **Fällungsform**

3. Filtrieren und Auswaschen des Niederschlags

4. Trocknen bzw. Überführen des Niederschlags in eine Wägeform

5. Auswaage der Wägeform



Exsikkator
(Füllung mit CaCl_2
als Trocknungsmittel)

Gravimetrie (Aufgabe 6)

Systematischer Gang einer gravimetrischen Bestimmung anhand der gravimetrischen Bestimmung von Aluminium



[0. Tiegel auf Gewichtskonstanz überprüfen (wiederholtes Glühen und Wiegen)]

1. Vorbereitung und Entnahme der Probe
2. Fällung des zu bestimmenden Bestandteils bzw. Abtrennen von anderen Bestandteilen

→ **Fällungsform**

3. Filtrieren und Auswaschen des Niederschlags
4. Trocknen bzw. Überführen des Niederschlags in eine **Wägeform**
5. Auswaage der Wägeform

6. Berechnung des Ergebnisses



Praktikum: Aufgabe 6

Auswertung

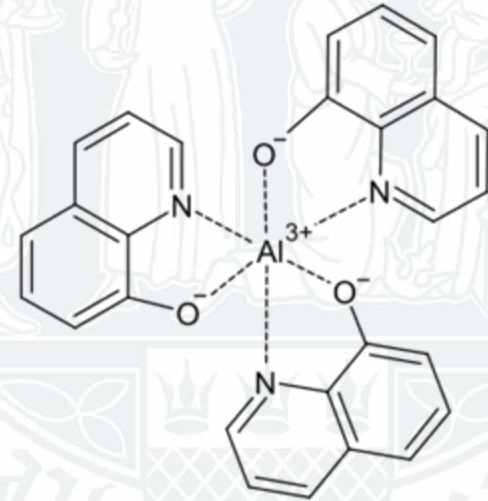
- Berechnung des Anteils des Aluminiums in $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3$ ($\equiv \text{Al}(\text{oxin})_3$)
- Angabe der (gesamten) Masse des Aluminiums in der Probe

- Faktorbestimmung:**
$$F = \frac{M_{\text{Al}}}{M_{\text{Al}(\text{oxin})_3}}$$

- Massenangabe:** $m_{\text{Al}} = F \cdot m_{\text{Auswaage}} \cdot 4$

$$m_{\text{Auswaage}} = m(\text{Tiegel} + \text{Substanz}) - m(\text{Tiegel})$$

→ **Mittelwert aus beiden Versuchsdurchführungen!**

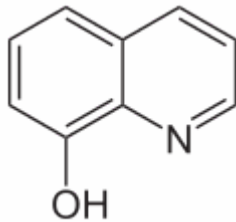


**Umrechnungsfaktor
gesamte Analyse!**

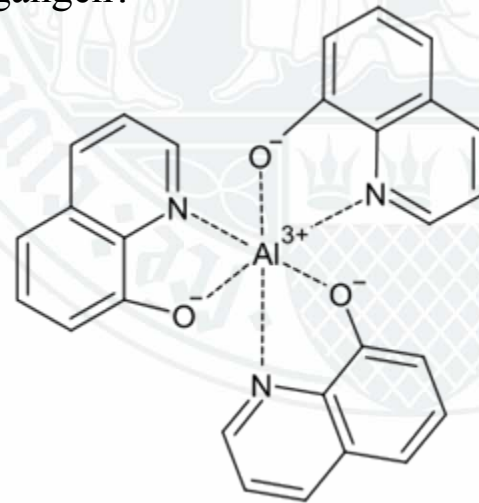
Praktikum: Aufgabe 6

Die Einhaltung des pH-Werts und der Fällungstemperatur spielen eine maßgebliche Rolle bei der Fällung von Aluminiumoxinat.

- Warum ist eine Fällung im Sauren nicht möglich?
- Bei $\text{pH} = 2,9$ tritt eine erste Fällung auf, weshalb muss trotzdem – auch in Abwesenheit von Störionen – der pH-Wert erhöht werden?
- Wie wird das Problem der (Oxin)Mitfällung umgangen?



8-Hydroxyquinolin



Praktikum: Aufgabe 5

Gravimetrische Bestimmung von Eisen

- Entnahme von 25 mL der auf 100 mL aufgefüllten Analyse
- Verdünnung auf **etwa** 200 mL (Becherglas); Zugabe von ca. 1g NH_4Cl
→ Ausflockung von kolloidal gelöstem $\text{Fe}(\text{OH})_3$ bei der Fällung
- Lösung bis **fast** zum Sieden erhitzen; Zugabe **frischer** halbkonz. NH_3 (Fällungsreagenz)
- Heiß über Schwarzbandfilter filtrieren und mit NH_4NO_3 -haltigem Wasser waschen
→ Niederschlag chloridfrei waschen; mit AgNO_3 -Lsg. überprüfen!
- Veraschen des Filters im Porzellantiegel; Glühen im Muffelofen bei 800-900°C
- Produkt muss in der Kälte eine gleichmäßige rot-braune Farbe besitzen

→ Zweimalige Versuchsdurchführung!



Praktikum: Aufgabe 5

Auswertung

- Berechnung des Anteils des Eisens in Fe_2O_3
- Angabe der (gesamten) Masse des Eisens in der Probe

- Faktorbestimmung:**
$$F = \frac{2 \cdot M_{\text{Fe}}}{M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}$$

- Massenangabe:** $m_{\text{Fe}} = F \cdot m_{\text{Auswaage}} \cdot 4$ → **Umrechnungsfaktor gesamte Analyse!**

$$m_{\text{Auswaage}} = m(\text{Tiegel} + \text{Substanz}) - m(\text{Tiegel})$$

→ **Mittelwert aus beiden Versuchsdurchführungen!**



Praktikum: Aufgabe 5

- a) Eisenhydroxid neigt zur Bildung kolloidaler Lösungen. Wie ist es möglich dennoch eine gravimetrische Bestimmung durchzuführen?

Ausflockung durch Zugabe von Ammoniumchlorid, chloridfrei Waschen mit NH_4NO_3

Welche Eigenschaft von Ammoniumsalzen wird hier genutzt?



Praktikum: Aufgabe 5

b) Warum ist die Fällungsform \neq Wägeform?

undefinierte Zusammensetzung, Neigung zur Adsorption
($\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ durch Altern des Nd.)



Praktikum: Aufgabe 5

- c) Welche Funktion spielt die Fällungstemperatur? Warum wird erhitzt? Warum soll die Lösung jedoch nicht siedend sein?

Erhöhung der Filtrierbarkeit des Niederschlags



Praktikum: Aufgabe 5

- d) Warum wird der Filter vor dem Glühen und nicht im Muffelofen erhitzt?
Weshalb sollte nicht bei über 1000°C geblüht werden?

mögliche Reduktion durch Kohlenstoff zu Fe_3O_4





Weitere Fragen?



Dann viel Spaß im Praktikum!

