

Institut für
Anorganische Chemie



Anorganisch-Chemisches Praktikum AAC III

BCh 3.1

(Quantitative Analyse)

Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

Institut für Anorganische Chemie

Prof. Dr. J. Beck

Stand: WS 2011/2012

Inhalt

1	Praktikumsordnung	1
1.1	<i>Allgemeiner Teil</i>	1
1.1.1	Sicheres Arbeiten in chemischen Laboratorien	1
1.1.2	Hinweise	1
1.2	<i>Spezieller Teil</i>	5
1.2.1	Eingangsvoraussetzungen	5
1.2.2	Inhalt des Praktikums	5
1.2.3	Benotung des praktischen Teils	7
2	Beschreibung der Versuche	9
2.1	<i>Klassische Analysen</i>	10
2.1.1	Komplexometrische Rücktitration von Aluminium	10
2.1.2	Komplexometrische Simultanbestimmung von Calcium und Magnesium	12
2.1.3	Acidimetrische Bestimmung von Carbonat	15
2.1.4	Oxidimetrische Bestimmung von Eisen nach Reinhardt/Zimmermann	17
2.1.5	Gravimetrische Bestimmung von Nickel als Bis-(dimethylglyoximato)-nickel	19
2.1.6	Fällungstitration zur Bestimmung von Silber nach Vollhardt	21
2.2	<i>Instrumentelle Analysen</i>	23
2.2.1	Coulometrische Arsenbestimmung nach dem „Dead-Stop“-Verfahren	23
2.2.2	Komplexometrische Cobaltbestimmung mit photometrischer Endpunktserkennung	26
2.2.3	Iodometrische Kupferbestimmung nach Mikrowellenaufschluss	29
2.2.4	Photometrische Bestimmung von Mangan	31
2.2.5	Konduktometrische Simultanbestimmung von Salzsäure und Essigsäure	33
2.2.6	Wasserbestimmung nach Karl/Fischer	36
2.2.7	Emissionsspektrometrische Zinkbestimmung mit ICP-OES	39
3	Anhang	41
3.1	<i>Literaturhinweise</i>	41
3.1.1	Lehrbücher	41
3.1.2	Sicherheit	41
3.1.3	Gravimetrie in Theorie und Praxis	41
3.1.4	Titrimetrie in Theorie und Praxis	42
3.1.5	Elektrochemische und optische Analysenmethoden	43
3.1.6	Aufschluss- und Trennverfahren	44
3.2	<i>Platzausstattung</i>	46
3.3	<i>Musterprotokoll</i>	47

1 Praktikumsordnung

1.1 Allgemeiner Teil

1.1.1 Sicheres Arbeiten in chemischen Laboratorien

Vor Praktikumsbeginn erhalten Sie ausführliche Informationen und Einweisungen über sicheres Arbeiten. Hierzu gehören:

- allgemeine Richtlinien für das Arbeiten im Labor, Verhalten, Kleidung, Schutzausrüstung, Befugnis zum Betreten des Labors
- Aufbau, Funktionsweise und Bedienung von Sicherheitseinrichtungen (Abzüge, Notduschen, Augenduschen, Löschdecken, Feuerlöscher, Erste-Hilfe-Kästen usw.)
- Gefahrensymbole von Chemikalien, R- und S-Sätze, Konsequenzen für den Umgang mit Chemikalien
- Umgang mit Chemikalien und Durchführung von Experimenten
- besondere Aspekte (Krankheit, Schwangerschaft, Drogeneinfluss, Verhalten und Maßnahmen bei Unfällen).

1.1.2 Hinweise

Notruf

112 aus den Assistentenzimmern und Laboratorien

Alarmsignale

- Feueralarm: Sirene
- Lüftungsausfall: Hupton, optisches Signal

Lüftung und Sonnenschutz in den Laborräumen

Die Laborräume sind mechanisch be- und entlüftet. Aus diesem Grund dürfen die Fenster nur in Ausnahmefällen geöffnet werden.

Die Sonnenschutzjalousetten müssen abends und bei Sturm hochgezogen werden.

Sicherheitsregeln für das Arbeiten im Labor

- ständiges Tragen einer Schutzbrille und eines Laborkittels aus Baumwolle
- gegebenenfalls Schutzhandschuhe tragen
- festes, geschlossenes Schuhwerk, lange Kleidung (möglichst Baumwolle)
- Essen, Trinken, Rauchen und Einbringen von Lebensmitteln sind im Labor verboten
- Schwangerschaft bitte bei der Praktikumsleitung melden
- Arbeiten nur bei guter persönlicher Verfassung
- kein Sitzen oder Knien im Laborbereich
- keine Musik, keine Handys
- falls erforderlich, Abzug benutzen
- Gefahrstoffe nicht mit Haut oder Kleidung in Berührung bringen
- Apparaturen nicht unbeaufsichtigt lassen
- mit gefährlichen Stoffen möglichst nur in kleinen Mengen arbeiten
- Chemikalien in geeigneten Gefäßen und richtig beschriftet aufbewahren
- Abfälle fachgerecht entsorgen
- nach der Arbeit Hände gründlich mit Seife waschen, Kleidung wechseln

Haftpflichtversicherung

Für den Zeitraum der Praktikumsarbeit muss eine Haftpflichtversicherung bestehen. Diese kann über die Fachschaft der Chemie abgeschlossen werden. Eine private Haftpflichtversicherung kann nur dann an die Stelle der o.g. treten, wenn die schriftliche Bestätigung der Versicherung vorliegt, dass diese Versicherung auch für die Risiken des Studiums mit den dazugehörigen Praktika haftet.

Praktikumsplätze und Grundausrüstung

Die Arbeitsplätze mit Inventar werden den Praktikanten am ersten Tag des Praktikums von den Assistenten übergeben. Überprüfen Sie Ihre Grundausrüstung auf Vollständigkeit und evtl. Beschädigungen und machen Sie sich mit Namen, Verwendungsbereich und Handhabung der Geräte vertraut.

Während des Praktikums erhalten Sie u.U. weitere Geräte, die Sie für die Durchführung spezieller Aufgaben benötigen. Überzeugen Sie sich von der Funktionsfähigkeit und Sauberkeit der Geräte. Sie bestätigen dies durch Ihre Unterschrift. Geben Sie die Geräte nach Gebrauch vollständig, sauber und intakt zurück.

Für fahrlässig oder mutwillig am Mobiliar und den Geräten verursachte Schäden haftet der Praktikant. Am Ende des Praktikums ist der Praktikumsplatz, sowie alle entliehenen Geräte vollständig abzugeben. Der Platz und das Inventar müssen in sauberem und einwandfreiem Zustand vollständig übergeben werden.

Arbeitszeiten im Praktikum

In den Praktikumsräumen darf nur während der regulären Öffnungszeiten gearbeitet werden. Die angegebenen Zeiten sollten möglichst effektiv genutzt werden. Das Betreten der Praktikumsräume außerhalb der Praktikumszeiten ist den Studierenden nicht gestattet. Bei Arbeitsschluss hat jeder gewissenhaft zu prüfen, dass in seinem Arbeitsbereich alle Gas- und Wasserhähne geschlossen sind. Der Praktikumsplatz und die geschlossenen Abzüge sind in sauberem und aufgeräumtem Zustand zu hinterlassen.

Chemikalien

Alle Chemikaliengefäße müssen gemäß Aushang im Chemikalienlager gekennzeichnet sein (Besitzer, Raum- und Platznummer, Verbindungsname, Gefahrensymbole). Vor der Verwendung der Chemikalien ist sich über Umgang, Gefahren und Entsorgung der Substanzen anhand der im Assistentenzimmer ausliegenden Betriebsanweisungen zu informieren.

Alle Chemikalien sind am Arbeitsplatz aufzubewahren, sie dürfen nicht aus dem Institut verbracht werden. Chemikalien dürfen nicht in Praktikumsplätze eingeschlossen werden. Nicht wiederverwendbare Chemikalienreste sind ordnungsgemäß zu entsorgen.

Um Wartezeiten beim Einkauf der ZVE zu reduzieren, sollten die Gefäße für die benötigten Chemikalien am Vortag an der gekennzeichneten Stelle im Praktikumsaal gesammelt werden. Die Chemikalien werden bei ordnungsgemäßer Beschriftung bis zum Praktikumsbeginn aufgefüllt. Für jeden Einkauf im Chemikalienlager ist ein Bestellzettel erforderlich, der von einem der Assistenten abgezeichnet werden muss.

Einige Chemikalien werden kostenlos im Rahmen der Analyseaussgabe an die Studierenden ausgegeben. Eine Liste der verfügbaren Chemikalien hängt an der Analyseaussgabe aus. Bitte achten Sie darauf, nur solche Chemikalien anzufordern, die tatsächlich verfügbar sind.

Die Versorgung mit Säuren und Laugen aus der Säureausgabe 1.045 erfolgt entsprechend der dort angegebenen Ausgabezeiten.

Entsorgung

Glasbruch wird in gesonderten weißen Eimern im Praktikumsaal gesammelt; er muss frei von Chemikalienresten sein, da er dem Hausmüll zugeordnet wird. Er ist nötigenfalls zu spülen.

Organische Lösemittel werden in einem gekennzeichnetem Abzug in schwarzen Kanistern gesammelt („Lösemittelgemische, organisch“).

Schwermetallhaltige Lösungen werden in einem gekennzeichnetem Abzug in weißen, beschrifteten Kanistern gesammelt („Spül- und Waschwässer, metallsalzhaltige Lösungen sauer“).

Kontaminierte Betriebsmittel, Filter- und Aufsaugmassen werden in einer blauen, beschrifteten Tonne vor einem gekennzeichneten Abzug gesammelt („Betriebsmittel, anorganisch chemisch verunreinigt“).

Hausmüll wird in entsprechend gekennzeichneten Tonnen im Praktikumssaal gesammelt. In die Hausmülltonnen dürfen keine Chemikalien, kein Glasbruch und keine spitzen Gegenstände gegeben werden.

Sämtliche Entsorgungsbehälter dürfen maximal zu 2/3 befüllt werden.

Treppenhaus und Spindraum

Der Treppenhausbereich vor dem Praktikumssaal und der Spindraum ist sauber und müllfrei zu halten.

Seminarraum

Seminarräume dürfen nur ohne Laborkittel betreten werden. Die Kittel sind in den Spinden zu lagern. In den Seminarräumen ist die Seminarraumordnung einzuhalten.

Verstöße

Kommt es durch Verstöße gegen die Praktikumsordnung zu einer Beeinträchtigung des Praktikumsbetriebs oder einer ernsthaften Gefährdung, kann die Praktikumsleitung den vorübergehenden Entzug des Praktikumsplatzes anordnen.

1.2 Spezieller Teil

Das Anorganisch-Chemische Praktikum AAC III (Vorlesungsverzeichnis-Nummer 631008431) mit der zugehörigen Vorlesung (Vorlesungsverzeichnis-Nummer 631008131) und dem Seminar (Vorlesungsverzeichnis-Nummer 6310078231) soll in Theorie und Praxis die Grundlagen der quantitativen Analyse vermitteln.

1.2.1 Eingangsvoraussetzungen

- Beständenes Modul BCh 1.1 „Allgemeine und Anorganische Chemie (Experimentalvorlesung)“
- Beständenes Modul BCh 1.2 „AAC I (mit Praktikum Anorganische und Analytische Chemie I)“
- Teilnahme an der Sicherheitsunterweisung
- Versicherungsnachweis
- Gültiger Studierendenausweis (in Verbindung mit Lichtbildausweis)
- Elektronische Anmeldung zur Abschlussprüfung („BASIS“)

Stellen Sie sicher, dass Sie sämtliche Eingangsvoraussetzungen erfüllen und dies auch belegen können, da Sie ansonsten nicht zur Übernahme eines Praktikumsplatzes berechtigt sind.

1.2.2 Inhalt des Praktikums

Praktische Aufgaben

Im Rahmen des Praktikums sind fünfzehn analytisch-chemische Aufgaben durchzuführen:

Klassische Analysen:

- Aluminium, komplexometrisch, Rücktitration mit Zink
- Calcium und Magnesium, komplexometrisch
- Carbonat, acidimetrisch
- Eisen, nach Reinhardt-Zimmermann
- Nickel, gravimetrisch
- Silber, Fällungstitration nach Vollhardt

Instrumentelle Analysen:

- Arsen, coulometrisch, Endpunktserkennung nach „Dead-Stop“
- Cobalt, komplexometrisch mit photometrischer Endpunktserkennung
- Kupfer, iodometrisch nach Mikrowellenaufschluss

- Mangan, photometrisch
- Salzsäure und Essigsäure, acidimetrisch mit konduktometrischer Endpunktserkennung
- Wasser, nach Karl/Fischer
- Zink, emissionsspektrometrisch

Es wird dringend angeraten, dass Sie sich vor Beginn des Praktikums anhand des Praktikumsskripts und einschlägiger Lehrbücher mit Praxis und Theorie der durchzuführenden Aufgaben vertraut machen. Sollte sich herausstellen, dass ein Versuch ungenügend vorbereitet wurde, können die Assistenten eine Unterbrechung oder Wiederholung des Versuchs anordnen. Die daraus resultierende zeitliche Verzögerung kann das erfolgreiche Absolvieren aller praktischen Aufgaben gefährden.

Alle analytischen Aufgaben, die am Platz durchgeführt werden, können in beliebiger Reihenfolge bearbeitet werden. Instrumentellen Analytiken werden in der Regel in Zweiergruppen an festen Terminen durchgeführt. Terminlisten hängen im Praktikumsaal aus.

Die Bearbeitung der Instrumentellen Analysen kann erst nach einer Einweisung durch die Assistenten erfolgen. Die Einweisungen erfolgen für alle Gruppen zum Praktikumsbeginn zwischen 13:00 und 13:30 Uhr. Bei ungenügender Vorkenntnis darf der entsprechende Versuch nicht durchgeführt werden.

Alle Analysen sind grundsätzlich mit der jeweils angegebenen Methode durchzuführen. Bei eigenmächtiger Wahl anderer Verfahren wird die Analyse als „falsch“ gewertet. Für die Maßlösungen sind die Praktikanten selbst zuständig. Die Ausgabe der Analysen erfolgt im 2. Stock (Raum 2.045).

Es dürfen maximal 4 Analysen zeitgleich bearbeitet werden. Weitere Analysen werden erst ausgegeben, wenn die bearbeiteten Analysen protokolliert und bewertet wurden.

Protokolle

Zu jedem Versuch muss ein Protokoll angefertigt (Protokollheft im Format DIN A4). Die Abgabe erfolgt vor dem Assistentenzimmer. Das Protokoll muss einen theoretischen Teil enthalten, in dem das Prinzip der Bestimmungsmethode erläutert wird. Der Aufbau eines Protokolls ist dem Musterprotokoll zu entnehmen. Die Versuche im Praktikumsteil Instrumentelle Analysen werden in Zweiergruppen durchgeführt. Für diesen Praktikumsteil führt jede Gruppe ein gesondertes Protokollheft (DIN A4).

Die Protokolle werden von den Assistenten korrekturgelesen. Beanstandungen werden hierbei vermerkt und müssen korrigiert werden. Erst, wenn das Protokoll keine Beanstandungen mehr aufweist, erfolgt die Bewertung des Analysenergebnisses.

Alle Protokolle müssen spätestens am letzten Praktikumstag zur Korrektur vorliegen. Erforderliche Nachkorrekturen müssen innerhalb einer Woche erfolgen.

Zeitliche Befristung

Für die praktischen Arbeiten stehen in der Regel 16 Nachmittage zur Verfügung.

Vorlesung

Im Rahmen der Vorlesung werden die Prinzipien der quantitativen Analytik im Bereich der klassischen und modernen Bestimmungsmethoden behandelt.

Seminar

Begleitend zum Praktikum findet ein Seminar statt („Seminar zum Praktikum Anorganische und Analytische Chemie III: Quantitative Analyse“). Im Rahmen dieses Seminars werden sowohl die praktischen wie die theoretischen Grundlagen des Praktikums behandelt. Die Seminarthemen werden vorher angekündigt, um eine gezielte Vorbereitung und eine aktive Mitarbeit der Studierenden zu ermöglichen.

Abschlussprüfung

Nach erfolgreicher Beendigung des praktischen Teils ist eine Abschlussprüfung in Form einer Klausur abzulegen. Prüfungsvoraussetzung ist die erfolgreiche Beendigung des praktischen Teils. Inhalt dieser Abschlussprüfung ist die Vorlesung, der Seminarstoff, die Praktikumsversuche und die dazugehörige Stoffchemie. Termine für die Abschlussprüfungen werden vor Praktikumsbeginn bekannt gegeben. Die Regularien der Abschlussprüfung sind der Bachelor-Prüfungsordnung zu entnehmen.

Abschluss des Praktikums

Die Endnote ermittelt sich zu jeweils 50 % aus der praktischen Note und der Klausurnote. Eine Abmeldung ist wegen des besonderen Charakters der im Praktikum erbrachten Leistungen nicht möglich. Für diese Veranstaltungsform ist auch keine Wiederholung der Leistung in dem jeweiligen Semester möglich. Ein nicht erfolgreich abgeschlossenes Modul dieser Modulform kann nur durch erneute Teilnahme an dem Modul wiederholt werden. Es erfolgt keine Anrechnung einzelner erfolgreich abgeschlossener Versuche oder einzelner erfolgreicher Labortage.

1.2.3 Benotung des praktischen Teils

Die Note des praktischen Teils wird aus den Leistungen im Praktikum mittels eines Punktesystems ermittelt. Ein Ergebnis mit einer Abweichung von maximal 1% wird mit „richtig“ bewertet. Ein Ergebnis mit einer Abweichung zwischen 1% und 2% wird mit „erledigt“ bewertet. Ergebnisse mit einer Abweichung größer 2% werden als „falsch“ bewertet. Ergebnisse, die bewertet wurden, können nicht mehr verändert werden.

Spezieller Teil

Bei einem falschen Ergebnis wird die gleiche Analyse mit anderem Gehalt erneut ausgegeben. Für jede Analyse stehen drei Versuche zur Verfügung. Ist eine Analyse nach dem 3. Versuch falsch, so wird diese als „nicht erbracht“ gewertet.

Ergebnisse, die erst nach Berichtigung eines von den Assistenten gefundenen Rechenfehlers richtig oder erledigt sind, oder deren Protokoll starke Mängel aufweist, werden mit einem Punkt Abzug gewertet.

1. Versuch	2. Versuch	3. Versuch	Punkte
richtig	-	-	6
erledigt	-	-	5
falsch	richtig	-	4
falsch	erledigt	-	3
falsch	falsch	richtig	2
falsch	falsch	erledigt	1
nicht erbracht			-2

Insgesamt können maximal 90 Punkte im praktischen Teil erreicht werden. Zum Bestehen des praktischen Teils müssen mindestens 61 Punkte erreicht und mindestens 13 Analysen erbracht werden.

Die Umrechnung der Punkte in Noten ist der nachstehenden Tabelle zu entnehmen.

Punkte	0-60	61-63	64-66	67-69	70-72	73-75	76-78	79-81	82-84	85-87	88-90
Note	n.b.	4,0	3,7	3,3	3,0	2,7	2,3	2,0	1,7	1,3	1,0

Ein nicht bestandener praktischer Teil zählt als Fehlversuch für die Gesamtveranstaltung.

2 Beschreibung der Versuche

Im Anorganisch-Chemischen Praktikum AAC III lernen Sie, mit modernen und aufwendigen Messgeräten umzugehen. Die Gewähr, dass die Versuche auf Anhieb gelingen und befriedigende Analysenergebnisse liefern, ist jedoch nur gegeben, wenn Sie folgende Punkte gewissenhaft beachten:

Die Messapparatur muss vollständig und funktionsfähig sein. Gehen Sie vor Beginn jeder Bestimmung die Geräteliste durch und reklamieren sie fehlende oder defekte Teile sofort. Sie sind für die von Ihnen übernommenen Geräte verantwortlich.

Lesen und durchdenken Sie die Vorschrift nochmals vor Beginn des Versuches. Wenden Sie sich bei Unklarheiten an den Assistenten.

Beachten Sie die Vorschrift genau, insbesondere was Mengenangaben und Ablesegenauigkeiten betrifft.

Nehmen Sie sich die Zeit, die Geräte nach Beendigung des Versuches sorgfältig zu reinigen. Besonders die elektronischen Geräte und die Magnetrührer werden erfahrungsgemäß sehr schnell unansehnlich und müssen gewissenhaft von Spritzern und sonstigen Verunreinigungen befreit werden. Auch der Labortisch sollte trocken sein.

Zu den instrumentellen Analysen und der Benutzung der Waagen werden Geräteeinweisungen durchgeführt.

Bei ungenügender Vorbereitung oder Abwesenheit während der Einweisungstermine kann der Versuch nicht durchgeführt werden. Die Messkolben für die Analysensubstanz müssen rechtzeitig in der Analysenausgabe eingestellt werden, die Ausgabe erfolgt erst nach erfolgreicher Geräteeinweisung.

Im Folgenden sind die Versuche im Einzelnen beschrieben.

2.1 Klassische Analysen

2.1.1 Komplextometrische Rücktitration von Aluminium

Notwendiges Vorwissen

Chelateffekt, Rücktitration, EDTA als Komplexlignand, Komplex-Indikatoren

Materialien

100 ml Messkolben, 250 ml Erlenmeyerkolben, 20 ml Vollpipette, Pelusball, Magnetrührer, Rührfisch, Bürette

Chemikalien	GS	R-Sätze	S-Sätze
Aluminiumchloridlösung (Analyse)	Xi	36/38	26
Salzsäure (2 M Lösung)	Xi	36/37/38	26
Zinksulfat (0,1 M Maßlösung)	-	-	-
Na ₂ EDTA·2 H ₂ O	-	-	-
Hexamethylentetramin	F Xn	11-42/43	16-22-24-37
Xylenolorange-Verreibung (1:100 mit KNO ₃)	O	8	16-41

Allgemein

Aluminium wird durch Rücktitration komplexometrisch bestimmt. Dabei wird EDTA in bekanntem Überschuss zugegeben und mit Zinksulfat-Maßlösung zurücktitriert.

Durchführung

Die im Messkolben enthaltene Analysenlösung wird mit demineralisiertem Wasser auf 100 ml aufgefüllt und gut durchmischt. Nach dem Konditionieren der 20 ml Vollpipette mit der Analysenlösung werden 20 ml in einen Erlenmeyerkolben überführt. Dann werden ca. 550 mg EDTA exakt abgewogen, zu der Lösung gegeben und unter Rühren aufgelöst (siehe Hinweise). Die Lösung wird mit 2 ml Salzsäure versetzt und mit demineralisiertem Wasser auf ca. 100 ml verdünnt. Nun erwärmt man auf der Heizplatte für 15 Minuten unter Rühren zum schwachen Sieden, wobei darauf zu achten ist, dass keine Lösung herausspritzt und gegebenenfalls mit demin. Wasser nachgefüllt wird. Anschließend wird mit Hilfe eines Eisbades wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Dann gibt man 2 g Hexamethylentetramin sowie eine Spatelspitze der Xylenol-orange-Verreibung hinzu. Nun wird mit der Zinksulfat-Maßlösung die nicht umgesetzte EDTA zurücktitriert.

Der Farbumschlag erfolgt von hellgelb nach violettrot.

Die Analyse muss mindestens dreimal durchgeführt werden, um statistische Fehler herauszumitteln.

Angabe

mg Aluminium in 100 ml Analysenlösung

Entsorgung

Spülbecken

Hinweise

EDTA muss bei 80° C im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet werden (am besten über Nacht). Bedenken Sie, dass die exakte Stoffmenge benötigt wird, um den Versuch erfolgreich durchführen zu können.

Beim Auflösen bzw. Ansäuern kann es u.U. zur Bildung eines feinen Niederschlags kommen, der zu vernachlässigen ist. Jedoch muss nach Abkühlen bzw. Zugabe/Auflösen des Hexamethylentetramin die zu titrierende Lösung klar vorliegen.

Die Xylenorange-Verreibung wird boxweise ausgegeben.

Literatur

Jander, G., Jahr, K. F., Schulze, G., Simon, J., „*Maßanalyse*“, de Gruyter, Berlin, 1985 (AY 82)

2.1.2 Komplexometrische Simultanbestimmung von Calcium und Magnesium

Notwendiges Vorwissen

HSAB-Prinzip, Löslichkeitsprodukt, Chelateffekt, Komplex-Indikatoren

Materialien

100 ml Messkolben, 250 ml Erlenmeyerkolben, 10 ml Vollpipette, 20 ml Vollpipette, Peleusball, Pasteurpipette, Magnetrührer, Rührfisch, Bürette

Chemikalien	GS	R-Sätze	S-Sätze
Calciumnitratlösung (Analyse)	Xi	36/38	26
Magnesiumnitratlösung (Analyse)	Xi	36/38	26
Ammoniakwasser (konz.)	C N	34-50	26-36/37/39-45-61
Kaliumhydroxid (25%ige Lösung)	C	35	26-37/39-45
Na ₂ EDTA·2 H ₂ O (0,1 M Maßlösung)	-	-	-
Calconcarbonsäure-Verreibung (1:50 mit NaCl)	Xi	36/37/38	26-37
Indikator-Puffertabletten	Xn	22-36-42/43	22-24-37-45
Zink-Granalien	-	-	-

Allgemein

Die Bestimmung des Calcium- und Magnesiumgehalts erfolgt durch komplexometrische Titration.

Bei dieser Simultanbestimmung wird zunächst der Gesamtgehalt von Calcium und Magnesium bestimmt, anschließend der Calciumgehalt. Der Magnesiumgehalt ergibt sich dann aus der Differenz von Gesamtgehalt und Calciumgehalt.

Durchführung

Die im Messkolben enthaltene Analysenlösung wird mit demineralisiertem Wasser auf 100 ml aufgefüllt und gut durchmischt.

Gesamtbestimmung

Eine 10 ml Vollpipette wird durch Spülen mit einigen ml der Analysenlösung konditioniert. Die Spüllösung wird verworfen. Anschließend werden 10 ml der Analysenlösung abpipettiert und in einen Erlenmeyerkolben gegeben. Dann wird mit demineralisiertem Wasser auf etwa 100 ml aufgefüllt. Danach lässt man aus der Bürette ca. 10 ml 0,1 M EDTA-Maßlösung zutropfen und gibt dann eine Indikatorpuffertablette hinzu. Die Ana-

lysenlösung wird auf etwa 40 °C erwärmt. Danach wird mit 1,5 ml konz. Ammoniakwasser versetzt und mit 0,1 M EDTA-Maßlösung von rot nach grün weiter titriert.

Die Analyse muss mindestens dreimal durchgeführt werden, um statistische Fehler herauszumitteln.

Calciumbestimmung

Eine 20 ml Vollpipette wird durch Spülen mit einigen ml der Analysenlösung konditioniert. Die Spüllösung wird verworfen. Anschließend werden 20 ml der Analysenlösung abpipettiert und in einen Erlenmeyerkolben gegeben. Dann wird mit demineralisiertem Wasser auf 100 ml aufgefüllt und mit 10 ml 25%iger Kaliumhydroxid-Lösung versetzt. Danach gibt man als Indikator eine Spatelspitze einer Calconcarbonsäure-Verreibung (s. Hinweise) hinzu. Man titriert mit 0,1 M EDTA-Maßlösung. von violettrosa nach reinblau.

Die Analyse muss mindestens dreimal durchgeführt werden, um statistische Fehler herauszumitteln.

Angabe

mg Calcium und mg Magnesium in 100 ml Analysenlösung

Entsorgung

Laborbecken

Hinweise

Um von beiden Bestimmungen drei Titrations durchzuführen zu können, müssen die Vollpipetten mit sehr wenig Analysenlösung konditioniert werden.

Das Auflösen der Indikatorpuffertablette dauert etwa 5-10 Minuten, es ist darauf zu achten, dass die Tablette vor Beginn der Titration vollständig gelöst ist.

Die Calconcarbonsäure-Verreibung und die Indikatorpuffertabletten werden boxweise ausgegeben.

Bei der Erkennung des Endpunkts ist es wichtig, dass man so weit titriert, bis man eine Blaufärbung ohne roten Unterton erreicht. Im Zweifel kann man eine Blindprobe oder eine bewusst übertitrierte Probe als Vergleich heranziehen. Besonders in der Nähe des Äquivalenzpunkts sollte langsam titriert werden, ansonsten kann der Farbton schnell wieder ins violette zurückschlagen. In diesem Fall muss weiter titriert werden bis der Endpunkt etwa 3 Minuten stabil ist.

Weil die Ampullen zur Herstellung von EDTA-Maßlösung teuer sind, kann alternativ in der ZVE eine fertige EDTA-Maßlösung erworben werden. Da die Konzentration dieser Lösung aber nicht exakt 0,1 mol/l beträgt, muss der Titer dieser Lösung bestimmt werden. Dazu titriert man eine Zink-Lösung bekannter Konzentration mit jener EDTA-Maßlösung. Zur Herstellung der Zink-Lösung wiegt man etwa 1 g Zink-Granalien auf

der Analysenwaage exakt ein und löst diese in ca. 50 ml Salzsäure (halbkonz.) auf. Diese Lösung überführt man quantitativ in einen 250 ml Messkolben und füllt mit demineralisiertem Wasser bis zur Markierung auf. Dann entnimmt mit einer konditionierten Vollpipette 20 ml der Zink-Lösung und gibt diese in einen 250 ml Erlenmeyerkolben. Danach wird mit demineralisiertem Wasser auf etwa 100 ml aufgefüllt und mit 3-4 Tropfen einer 25%igen Kaliumhydroxid-Lösung versetzt. Nun titriert man ca. 8 ml der zu bestimmenden EDTA-Maßlösung hinzu und gibt eine Indikatorpuffertablette zur Analysenlösung, wobei diese eine intensiv rote Färbung annimmt. Man erwärmt die Lösung auf etwa 40 °C und gibt ca. 3 ml konz. Ammoniakwasser dazu. Dabei wird man zunächst die Bildung eines gelblichen Niederschlags beobachten, der sich bei weiterer Zugabe von Ammoniakwasser wieder auflöst. Es ist wichtig, dass der Niederschlag wieder vollständig in Lösung geht. Danach wird mit der zu bestimmenden EDTA-Maßlösung von rotviolett nach grün weiter titriert.

Literatur

Jander, G., Jahr, K. F., Schulze, G., Simon, J., „*Maßanalyse*“, de Gruyter, Berlin, 1985 (AY 82)

2.1.3 Acidimetrische Bestimmung von Carbonat

Notwendiges Vorwissen

Acidimetrie, pH-Berechnung, Säure-Base-Indikatoren

Materialien

100 ml Messkolben, 250 ml Erlenmeyerkolben, 20 ml Vollpipette, Peleusball, Drei- oder Vierfuß, Ceranplatte, Teclu-Brenner, Siedestab, Magnetrührer, Rührfisch, Bürette

Chemikalien	GS	R-Sätze	S-Sätze
Natriumcarbonatlösung (Analyse)	Xi	36/38	26
Salzsäure (0,1 M Maßlösung)	Xi	36/37/38	26-45
Mischindikator	F	11	7-16

Allgemein

Der Carbonatgehalt einer Lösung wird durch eine Säure-Base-Titration mit Salzsäure bestimmt.

Durchführung

Die im Messkolben enthaltene Analysenlösung wird mit demineralisiertem Wasser auf 100 ml aufgefüllt und gut durchmischt. Eine 20 ml Vollpipette wird durch Spülen mit einigen ml der Analysenlösung konditioniert. Die Spüllösung wird verworfen. Anschließend werden 20 ml der Analysenlösung abpipettiert und in einen Erlenmeyerkolben gegeben. Dann wird mit demineralisiertem Wasser auf etwa 100 ml aufgefüllt. Nach Zugabe weniger (ca. 5-6) Tropfen Indikator (siehe Hinweis) wird mit Salzsäure bis zum Umschlag titriert. Dann die Lösung im Erlenmeyerkolben über dem Brenner für 3-4 Minuten aufkochen und anschließend mit Hilfe eines Eisbades auf Raumtemperatur abkühlen lassen. Danach werden nochmals 1-2 Tropfen Indikator zugegeben und erneut bis zum Umschlag titriert.

Die Analyse muss mindestens dreimal durchgeführt werden, um statistische Fehler herauszumitteln.

Angabe

mg Carbonat in 100 ml Analysenlösung

Entsorgung

Laborbecken

Hinweise

Das Erkennen des Farbumschlags erfordert etwas Übung. Die zu titrierende Lösung wird keine sehr große Farbsättigung erreichen. Zur besseren Erkennung kann ein weißes Blatt Papier untergelegt werden.

Der Farbumschlag erfolgt von zartblau über fahlgrün nach hellgelb.

Der Mischindikator wird boxweise ausgegeben.

Literatur

Jander, G., Jahr, K. F., Schulze, G., Simon, J., „*Maßanalyse*“, de Gruyter, Berlin, 1985
(AY 82)

2.1.4 Oxidimetrische Bestimmung von Eisen nach Reinhardt/Zimmermann

Notwendiges Vorwissen

Manganometrie, Redox-Gleichungen, Nernst-Gleichung, Chemie des Eisens

Materialien

100 ml Messkolben, 250 ml Erlenmeyerkolben, 20 ml Vollpipette, Pelusball, Magnetrührer, Rührfisch, Bürette

Chemikalien	GS	R-Sätze	S-Sätze
Ammoniumeisen(II)-sulfatlösung (Analyse)	-	-	-
Kaliumpermanganat (0,02 M Maßlösung)	N	52/53	61
Salzsäure (konz.)	C	34-37	26-36/37/39-45
Schwefelsäure (konz.)	C	35	26-30-45
Phosphorsäure (konz.)	C	34	26-36/37/39-45
Mangan(II)-sulfat · 4H ₂ O	Xn N	48/20/22- 51/53	22-61
Zinkpulver	F	50/53	60-61

Allgemein

Eisen wird zunächst vollständig zu Fe(II) reduziert und anschließend mit Permanganatlösung titriert. Um Nebenreaktionen bei der Titration zu vermeiden, muss das Verfahren nach Reinhardt/Zimmermann angewendet werden.

Durchführung

Die im Messkolben enthaltene Analysenlösung wird mit demineralisiertem Wasser auf 100 ml aufgefüllt und gut durchmischt. Eine 20 ml Vollpipette wird durch Spülen mit einigen ml der Analysenlösung konditioniert. Die Spüllösung wird verworfen. Anschließend werden 20 ml der Analysenlösung abpipettiert und in einen Erlenmeyerkolben gegeben. Geben Sie nun 5 ml einer selbst hergestellten halbkonzentrierten Salzsäure sowie eine Spatelspitze Zinkpulver hinzu. Nachdem alles Zink abreagiert hat, gibt man 10 ml Reinhardt/Zimmermann-Lösung (siehe Hinweise) hinzu und verdünnt mit demineralisiertem Wasser auf ca. 100 ml. Nun titriert man umgehend mit einer Kaliumpermanganat-Maßlösung (siehe Hinweise) bis zur ersten beständigen Rosafärbung der Lösung.

Die Analyse muss mindestens dreimal durchgeführt werden, um statistische Fehler herauszumitteln.

Angabe

mg Eisen in 100 ml Analysenlösung

Entsorgung

Schwermetallkanister „Spül- und Waschwässer, metallsalzhaltige Lösungen sauer“

Hinweise

Herstellung der Reinhardt/Zimmermann-Lösung: 14 g $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ werden in 60 ml demineralisiertem Wasser gelöst. Zu 65 ml Phosphorsäure gibt man 25 ml Schwefelsäure und gießt die Säuremischung vorsichtig zur Mangan(II)-sulfat Lösung. Nach Abkühlen verdünnt man die Lösung mit demineralisiertem Wasser auf 200 ml Endvolumen.

Herstellung einer Kaliumpermanganat-Maßlösung: Eine frisch hergestellte Kaliumpermanganat Lösung hat die Eigenschaft, ihren Gehalt zu verändern. Daher sollten Sie die Maßlösung zu Beginn des Praktikums herstellen, die Lösung einige Tage im Dunkeln stehen lassen und erst dann den Gehalt bestimmen. Dazu wiegen Sie ca. 3,2 g festes Kaliumpermanganat ab, lösen es in einem 1000 ml Messkolben und füllen mit demineralisiertem Wasser auf.

Herstellung des Urtiters: Natriumoxalat muss bei 120°C im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet werden (am besten über Nacht). Wiegen Sie nun ca. 100 mg Natriumoxalat exakt ab und lösen es in ca. 100 ml demineralisiertem Wasser auf. Danach säuern Sie Lösung mit 5 ml halbkonzentrierter Schwefelsäure an und erwärmen auf ca. 80°C . Nun titrieren Sie mit der Kaliumpermanganat-Lösung bis zur ersten schwachen Rosafärbung. Die Titration muss mindestens dreimal durchgeführt werden, um statistische Fehler herauszumitteln und den Gehalt der Maßlösung exakt bestimmen zu können.

Alternativ können Sie sich auch eine fertige Kaliumpermanganat-Maßlösung in der ZVE kaufen, die jedoch verhältnismäßig teuer ist.

Literatur

Jander, G., Jahr, K. F., Schulze, G., Simon, J., „*Maßanalyse*“, de Gruyter, Berlin, 1985 (AY 82)

2.1.5 Gravimetrische Bestimmung von Nickel als Bis-(dimethylglyoximato)-nickel

Notwendiges Vorwissen

Gravimetrie, Wägefehler, Komplexchemie, Chelateffekt, Chemie des Nickels

Materialien

100 ml Messkolben, 20 ml Vollpipette, 250 ml Erlenmeyerkolben, Peleusball, Gummimischer, Glasfiltertiegel P3 oder P4, Uhrglas

Chemikalien	GS	R-Sätze	S-Sätze
Nickel(II)-nitratlösung (Analyse)	Xn N	22-40-42/43-50/53	22-36/37-60-61
Dinatriumdiacetyldioxim (1%ige Lösung)	-	-	-
Ammoniakwasser (3,5%ige Lösung)	C N	34-50	26-36/37/39-45-61

Allgemein

Die Analysenlösung wird mit Dinatriumdiacetyldioxim-Lösung versetzt, Nickel wird quantitativ als Chelat-Komplex ausgefällt. Die Bestimmung erfolgt gravimetrisch über eine Differenzwägung.

Durchführung

Die im Messkolben enthaltene Analysenlösung wird mit demineralisiertem Wasser auf 100 ml aufgefüllt und gut durchmischt. Eine 20 ml Vollpipette wird durch Spülen mit einigen ml der Analysenlösung konditioniert. Die Spüllösung wird verworfen. Anschließend werden 20 ml der Analysenlösung abpipettiert und in einen Erlenmeyerkolben gegeben. Es wird mit demineralisiertem Wasser auf ca. 150 ml verdünnt und auf etwa 90°C erwärmt. Zu der heißen Lösung gibt man langsam 60 ml einer Dinatriumdiacetyldioxim-Lösung und macht mit ca. 5 ml Ammoniakwasser ammoniakalisch. Dann wird die Analyse eine Stunde auf dem Sandbad stehen gelassen, wobei der Erlenmeyerkolben mit einem Uhrglas bedeckt werden sollte. Danach wird der Niederschlag durch einen zuvor gereinigten, getrockneten und gewogenen Glasfiltertiegel abgesaugt und mindestens dreimal mit heißem Wasser gewaschen. Der Niederschlag wird 3 Stunden bei 110° C im Trockenschrank getrocknet, im Exsikkator abkühlen gelassen und dann gewogen.

Die Analyse muss mindestens zweimal durchgeführt werden, um statistische Fehler herauszumitteln.

Angabe

mg Nickel in 100 ml Analysenlösung

Entsorgung

Filtrat in Abfallkanister „Spül- und Waschwässer, metallsalzhaltige Lösungen sauer“. Den Niederschlag in den Behälter für anorganische chemisch verunreinigte Betriebsmittel (blaue Tonne) geben. Zur Reinigung der Glasfiltertiegel wenig warme verdünnte Salzsäure verwenden, diese Spüllösungen in Abfallkanister „Spül- und Waschwässer, metallsalzhaltige Lösungen sauer“ geben.

Hinweise

Glasfiltertiegel können im Assistentenzimmer ausgeliehen werden.

Die Analyse wird erst nach Unterweisung in die Handhabung der Analysenwaagen durch einen der Assistenten ausgegeben.

Das Filtrat der Fällung kann u.U. leicht braun gefärbt sein. Dies stört die Richtigkeit des Analyseergebnisses nicht. Sollte das Filtrat jedoch rot oder rosafarben sein, ist kolloidal gelöster Nickel-Komplex enthalten und das Analyseergebnis ist nicht zu verwerten.

Literatur

Kunze, U. R., „*Grundlagen der quantitativen Analyse*“, Thieme, Stuttgart, 1986 (AY 23)

2.1.6 Fällungstiteration zur Bestimmung von Silber nach Vollhardt

Notwendiges Vorwissen

Löslichkeitsprodukt, Fällungstiterationen, Chemie des Silbers

Materialien

100 ml Messkolben, 20 ml Vollpipette, 250 ml Erlenmeyerkolben, Peleusball, Bürette, Rührfisch, Magnetrührer

Chemikalien	GS	R-Sätze	S-Sätze
Silbernitratlösung (Analyse)	C N	8-34-50/53	26-36/37/39-45-60-61
Ammoniumthiocyanat (0,05 M Maßlösung)	-	-	-
Salpetersäure (konz.)	C	35	23.2-26-36/37/39-45
Ammoniumeisen(III)-sulfat · 12 H ₂ O	-	-	-

Allgemein

Silber wird durch Fällungstiteration mit einer Thiocyanat-Maßlösung bestimmt. Das nach Erreichen des Endpunkts vorliegende überschüssige SCN⁻ wird durch Fe³⁺ detektiert.

Durchführung

Die im Messkolben enthaltene Analysenlösung wird mit demineralisiertem Wasser auf 100 ml aufgefüllt und gut durchmischt. Eine 20 ml Vollpipette wird durch Spülen mit einigen ml der Analysenlösung konditioniert. Die Spüllösung wird verworfen. Anschließend werden 20 ml der Analysenlösung abpipettiert und in einen Erlenmeyerkolben gegeben. Man säuert nun mit 2 ml Salpetersäure an und gibt 2 ml Ammoniumeisen(III)-sulfat Lösung als Indikator (siehe Hinweise) hinzu. Die Probe wird mit demineralisiertem Wasser auf ca. 100 ml verdünnt und mit der Maßlösung bis zur ersten schwachen beständigen Rosafärbung titriert.

Die Analyse muss mindestens dreimal durchgeführt werden, um statistische Fehler herauszumitteln.

Angabe

mg Silber in 100 ml Analysenlösung

Entsorgung

Schwermetallkanister „Spül- und Waschwässer, metallsalzhaltige Lösungen sauer“

Hinweise

Zur Herstellung Ihres Indikators stellen Sie sich eine Lösung (ca. 1 g auf 20 ml) von Ammoniumeisen-(III)-sulfat in demineralisiertem Wasser her. Zu der bräunlich gefärbten Lösung geben Sie solange Salpetersäure, bis die braune Farbe verschwindet und die Lösung eine gelbliche Farbe aufweist.

Beachten Sie beim Titrieren, dass sich an der Eintropfstelle schon weit vor dem Äquivalenzpunkt eine temporäre Rotfärbung zeigt, die zunehmend langsamer verschwindet. Das ausfallende, farblose Silberthiocyanat macht die visuelle Erkennung des Endpunktes etwas schwieriger.

Literatur

Jander, G., Jahr, K. F., Schulze, G., Simon, J., „*Maßanalyse*“, de Gruyter, Berlin, 1985 (AY 82)

2.2 Instrumentelle Analysen

2.2.1 Coulometrische Arsenbestimmung nach dem „Dead-Stop“-Verfahren

Notwendiges Vorwissen

Coulometrie, Polarisierungseffekte, Dead-Stop-Titrationen

Materialien

100 ml Messkolben, 100 ml Becherglas, 20 ml Vollpipette, Pelusball, Pasteurpipette, Magnetrührer*, Rührfisch*, Konstantstromquelle*, PC mit Steuergerät*

Chemikalien	GS	R-Sätze	S-Sätze
Natriumarsenid(III)-lösung (Analyse)	T+ C N	45-28-34-50/53	53-45-60-61
Kaliumbromid (1 M Lösung) *	-	-	-
Schwefelsäure (0,1 M Lösung) *	C	35	26-30-36/37/39-45
Kaliumsulfat (0,1 M Lösung)*	-	-	-

*: am Messplatz vorhanden

Allgemein

Die Bestimmung von Arsen(III) erfolgt coulometrisch durch die Oxidation mit Brom. Das benötigte Brom wird elektrolytisch mittels einer Konstantstromquelle ($I = 10 \text{ mA}$) an einer Platinnetzelektrode (Arbeitselektrode) erzeugt, welche in das Reaktionsgefäß eintaucht. Als Gegenelektrode dient eine weitere, in Kaliumsulfat-Lösung eintauchende Platinnetzelektrode. Beide Elektroden sind durch eine Glasfilterplatte voneinander getrennt. Der Elektrolysenstrom wird PC-gesteuert ein- und ausgeschaltet.

Sobald der Äquivalenzpunkt erreicht ist, liegt überschüssiges Brom vor. Dies wird nach dem „Dead-Stop“-Verfahren detektiert. Zur Detektion des Broms dient ein zweites Elektrodenpaar (polarisierbare, kugelförmige Pt-Indikatorelektroden), an dem eine konstante Spannung aufrechterhalten wird. Bei der Anwesenheit von Brom setzt Stromfluss ein. Spannung, Strommessung und Aufzeichnung der Messwerte als Funktion der Elektrolysezeit erfolgt PC-gesteuert.

Die Apparatur ist so aufgebaut, dass mit einem PC zwei Elektrolysezellen gesteuert werden können. Die Auswahl der Elektrolysezellen (1 oder 2) erfolgt durch einen Wahlschalter.

Durchführung

1. Vorbereitung der Elektrolysezelle

Achtung: Die erste Demontage der Elektrolysezelle darf nur unter Aufsicht der Assistenten durchgeführt werden.

Vor Beginn der Analysenvorbereitung ist zu kontrollieren, ob von den benötigten Substanzen die erforderlichen Mengen (10 ml H_2SO_4 , 5 ml KBr-Lösung, 10 ml K_2SO_4 -Lösung) vorhanden sind.

Zunächst muss der Magnetrührer unter dem Elektrolysiergefäß entfernt werden. Anschließend wird das Gefäß abgenommen. Unter die Gefäßhalterung wird ein Becherglas gestellt, danach werden beide Elektrodenpaare mit Wasser gründlich (insbesondere die Netzelektrode) abgespült. Es ist darauf zu achten, dass die Gegenelektrode mit Kaliumsulfatlösung befüllt ist.

2. Vorbereitung des Messgerätes

PC, Steuergerät und Konstantstromquelle sind bereits eingeschaltet. Falls nicht, bitte Assistenten benachrichtigen. Am PC dürfen keine Einstellungen verändert werden.

3. Analysenvorbereitung

Die im Messkolben enthaltene Analyse wird mit demineralisiertem Wasser auf 100 ml aufgefüllt und gut durchmischt. Das Elektrolysiergefäß wird nacheinander mit dem abgespülten Rührfisch, ca. 10 ml H_2SO_4 und ca. 5 ml KBr-Lösung befüllt. Anschließend wird eine 20 ml Vollpipette durch Spülen mit einigen ml der Analysenlösung konditioniert. Die Spüllösung wird verworfen. Dann werden 20 ml der Analysenlösung abpipettiert und in das Elektrolysiergefäß gegeben.

Achtung: Die Elektroden dürfen auf keinen Fall berührt werden.

Nachdem das Elektrolysiergefäß wieder angebaut ist, wird der Magnetrührer unter das Gefäß gestellt und zentriert. Die Rührgeschwindigkeit wird so eingestellt, dass der Rührfisch nicht an die Elektroden oder die Gefäßwand anstößt. Während der Messung darf die Rührgeschwindigkeit nicht verändert werden.

4. Messung

Der Start der Messung (Einschalten des Elektrolysestroms und Aufzeichnung der Messwerte) erfolgt automatisiert am PC. Bitte folgen Sie den Anweisungen auf dem Bildschirm und achten Sie auf die richtige Stellung des Wahlschalters (1 oder 2).

Während der Messung wird der Stromfluss der Indikatorelektroden am Monitor grafisch und als Zahlenwert wiedergegeben. Nach dem Anstieg der Stromstärke am Äquivalenzpunkt wird die Messung noch ca. 15-20 sec. fortgesetzt, um ausreichend Punkte für die Ausgleichsgerade im ansteigenden Ast der Kurve aufzunehmen. Dann wird die Messung über den PC durch Anklicken der „Abort“-Taste (unten links) beendet. Die Messwerttabelle wird vom Assistenten ausgedruckt.

Die Analyse muss mindestens dreimal durchgeführt werden, um statistische Fehler herauszumitteln.

6. Messung beenden

Die Geräte nicht ausschalten. Die Elektrolysezelle demontieren und gründlich mit demineralisiertem Wasser reinigen. Die Elektroden abspülen. Das mit demineralisiertem Wasser befüllte Gefäß wieder montieren.

7. Auswertung

Die Strommesswerte werden in einem sinnvollen Maßstab gegen die Elektrolysezeit aufgetragen (DIN A3-Millimeterpapier). Der Äquivalenzpunkt ist der Schnittpunkt zwischen dem waagerechten und ansteigenden Ast der Kurve. Die enthaltene Menge Arsen ist aus der ermittelten Zeit zu errechnen.

Angabe

mg Arsen in 100 ml Analysenlösung

Entsorgung

Schwermetallkanister „Spül- und Waschwässer, metallsalzhaltige Lösungen sauer“

Hinweise

Die Analyse wird erst nach Unterweisung in die Handhabung der Analyseapparatur durch einen der Assistenten ausgegeben.

Vermeiden Sie jede Berührung der Platinelektroden.

Nach dem Auffüllen der Kaliumsulfatlösung sollte deren Flüssigkeitsspiegel stets etwas höher sein als der Flüssigkeitsspiegel im Reaktionsgefäß.

Bei der Konstruktion der Ausgleichsgeraden sind die Punkte in der Nähe des Äquivalenzpunkts nicht zu berücksichtigen. Legen Sie die Geraden so, dass die Punkte, die weit vom Äquivalenzpunkt entfernt liegen, möglichst gut von den Geraden beschrieben werden.

Literatur

Skoog, D. A., Leary, J. J., „*Instrumentelle Analytik*“, Springer, Berlin-Heidelberg, 1992
(AY 192/4 UE)

2.2.2 Komplexometrische Cobaltbestimmung mit photometrischer Endpunktserkennung

Notwendiges Vorwissen

Chelateffekt, Lambert-Beer-Gesetz, Aufbau eines Photometers, Chemie des Cobalts

Materialien

100 ml Messkolben, 400 ml Becherglas, 20 ml Vollpipette, Peleusball, Pasteurpipette, Magnetrührer*, Rührfisch*, Dosimat*, Photometer*, 150 ml Becherglas*

Chemikalien	GS	R-Sätze	S-Sätze
Cobalt(II)-nitratlösung (Analyse)	T N	49-60-22-42/43- 68-50/53	53-45- 60-61
Na ₂ EDTA·2 H ₂ O (0,1 M Maßlösung) *	-	-	-

*: am Messplatz vorhanden

Allgemein

Eine Cobalt(II)-Lösung wird mit EDTA titriert. Die rosa Färbung des Cobalt-EDTA-Komplexes wird zur Endpunktbestimmung herangezogen, ein weiterer Indikator wird nicht benötigt. Der Titrationsverlauf wird mit Hilfe eines Photometers mit monochromatischem Licht verfolgt. Eine in die Lösung eintauchende Messzelle detektiert die von der Probe durchgelassene Strahlung. Die EDTA-Maßlösung wird mittels einer automatischen Kolbenbürette mit digitaler Anzeige (Dosimat) zugegeben. Bei konstanter Wellenlänge kann schließlich der Verlauf der Extinktion in Abhängigkeit von der zugegebenen Maßlösung verfolgt werden. Der Endpunkt ist erreicht, wenn bei Zugabe von EDTA keine Extinktionsänderung mehr feststellbar ist.

Durchführung

1. Analysenlösung und Apparatur vorbereiten

Dosimatzuleitung und Photometer-Messkopf werden am Stativ über einem leeren Becherglas sorgfältig mit demineralisiertem Wasser gespült.

Die im Messkolben enthaltene Analysenlösung wird mit demineralisiertem Wasser auf 100 ml aufgefüllt und gut durchmischt. Eine 20 ml Vollpipette wird durch Spülen mit einigen ml der Analysenlösung konditioniert. Die Spüllösung wird verworfen. Anschließend werden 20 ml der Analysenlösung in ein Becherglas abpipettiert, ein abgespülter Rührfisch dazugegeben und mit demineralisiertem Wasser auf ca. 125 ml aufgefüllt.

Das Becherglas wird nun so auf dem Magnetrührer positioniert, dass sich der Rührfisch in der Mitte des Becherglases befindet. Der Photometer-Messkopf und die Dosi-

matzuleitung werden mit Hilfe des Stativarms in die Lösung getaucht, so dass der Metallteil des Messkopfs vollständig eintaucht. Anschließend wird die Kolbenbürette befüllt.

2. Titration durchführen

Der Magnetrührer wird so eingestellt, dass der Rührfisch nicht anstößt.

Es wird in Schritten von 0,1 ml bis zu einem Verbrauch von 5 ml titriert und zu jedem Volumen der Extinktionswert notiert. Während der Titration darf auf keinen Fall Wasser zugegeben werden, da dies die Extinktion ändern würde.

5. Beenden der Titration

- Drehknopf für Rührgeschwindigkeit nach links bis zum Anschlag drehen.
- Dosimatzeileitung und Messkopf am Stativ aus dem Becherglas nehmen und sorgfältig über einem leeren Becherglas mit demineralisiertem Wasser spülen.
- Nach Ende der Titration wird das Titriergefäß mit demineralisiertem Wasser befüllt und Dosimatzeileitung und Messkopf werden eingetaucht.

6. Auswertung

Tragen Sie die Extinktion gegen die Menge an verbrauchter EDTA-Maßlösung auf DIN A3-Millimeterpapier in einem geeigneten Maßstab auf. Als Äquivalenzpunkt gilt der Schnittpunkt der fallenden mit der nahezu horizontalen Geraden.

Die Analyse muss mindestens dreimal durchgeführt werden, um statistische Fehler herauszumitteln.

Angabe

mg Cobalt in 100 ml Analysenlösung

Entsorgung

Schwermetallkanister „Spül- und Waschwässer, metallsalzhaltige Lösungen sauer“

Hinweise

Die Analyse wird erst nach Unterweisung in die Handhabung der Analyseapparatur durch einen der Assistenten ausgegeben.

Die Steuerung der Kolbenbürette erfolgt über einen Druckschalter mit zwei Tasten: Durch zweisekündiges Drücken der hellgrauen Taste wird die Kolbenbürette gefüllt und die Anzeige auf 00,00 ml gesetzt. Die dunkelgraue Taste dient der Dosierung einer bestimmten Menge Maßlösung. Ein kurzes Betätigen der dunkelgrauen Taste bis zum ersten Druckpunkt bewirkt einen Ausstoß von 0,01 ml. Wird diese Taste über den ersten Druckpunkt gedrückt, erfolgt die Dosierung mit einer sehr hohen Geschwindigkeit. Da in diesem Fall die Gefahr des Übertitierens besonders hoch ist, ist dies nicht zu empfehlen.

Achten Sie darauf, dass der Messkopf während der Titration mit dem gesamten Lichtweg in die Lösung eintaucht. Untersuchen Sie den Lichtweg in der Lösung genau auf Luftblasen. Sollten sich Luftblasen im Lichtweg befinden, müssen diese durch leichtes Klopfen oder Schütteln am Messkopf beseitigt werden.

Achten Sie ebenfalls darauf, dass der Einlauf der Kolbenbürette ständig in die zu titrierende Lösung eintaucht und dort keine Luftbläschen aufsteigen. Sollten dennoch Luftblasen aus dem Einlauf der Kolbenbürette entweichen, entspricht das angezeigte Volumen des Dosimaten nicht mehr dem Volumen an Maßlösung. Die Analyse ist in diesem Fall zu verwerfen.

Am Messgerät werden Spannungswerte ausgegeben, die in linearem Zusammenhang mit Extinktionswerten stehen. Eine Umrechnung in Extinktionswerte ist nicht nötig.

Bei der Konstruktion der Ausgleichsgeraden sind die Punkte in der Nähe des Äquivalenzpunkts nicht zu berücksichtigen. Legen Sie die Geraden so, dass die Punkte, die weit vom Äquivalenzpunkt entfernt liegen, möglichst gut von den Geraden beschrieben werden.

Literatur

Kunze U. R., Schwedt G., „*Grundlagen der qualitativen und quantitativen Analyse*“, Kap. 13 und 14, Thieme Verlag, Stuttgart, 1990

Skoog, D. A., Leary, J. J., „*Instrumentelle Analytik*“, Springer, Berlin-Heidelberg, 1992
(AY 192/4 UE)

2.2.3 Iodometrische Kupferbestimmung nach Mikrowellenaufschluss

Notwendiges Vorwissen

Iodometrie, Chemie des Kupfers, technische Verfahren im Zusammenhang mit Kupfer

Materialien

100 ml Messkolben, 250 ml Erlenmeyerkolben, 20 ml Vollpipette, Drei- oder Vierfuß, Pasteurpipette, Peleusball, Bürette, Magnetrührer, Rührfisch, Teclu-Brenner, Ceranplatte, Druckgefäß für Mikrowellenaufschluss*, Langhalstrichter*

Chemikalien	GS	R-Sätze	S-Sätze
Technische kupferhaltige Probe (Analyse)	-	-	-
Königswasser (Salzsäure/Salpetersäure)*	C	34-37 35	26-36/37/39-45 23.2-26-36/37/39-45
Schwefelsäure (konz.)	C	35	26-30-45
Kaliumiodid	Xn	36/38-42/43-63	26-36/37/39-45
Lösliche Stärke	-	-	-
Natriumthiosulfat (0,05 M Maßlösung)	-	-	-

*: am Messplatz vorhanden

Allgemein

Eine Probe eines technischen Nebenprodukts wird mikrowellenunterstützt aufgeschlossen und anschließend der Kupfergehalt iodometrisch bestimmt.

Durchführung

Jede Gruppe erhält ca. 1000 mg der zu untersuchenden Probe, sowie zwei Druckgefäße für den Mikrowellenaufschluss. Die Probe wird in zwei etwa gleiche Teile aufgeteilt, mittels eines Langhals-Trichters in die zuvor gewogenen Aufschlussgefäße gegeben (siehe Abbildung 1) und exakt rückgewogen. Hierbei darf keine Substanz im oberen Teil des Aufschlussgefäßes anhaften.

Die befüllten Gefäße werden leicht verschlossen und beim Assistenten abgegeben. Der Aufschluss erfolgt in 10 ml Königswasser in einem Teflon-Druckgefäß für 15 min. bei 160 °C in der Mikrowelle.

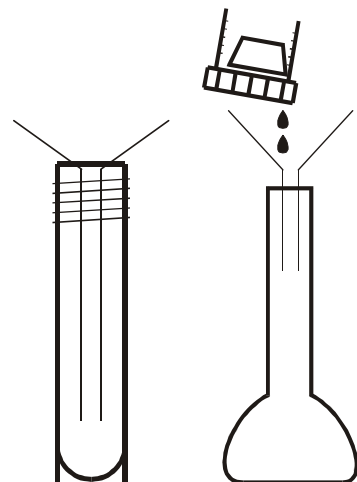


Abb. 1

Abb. 2

Nach erfolgtem Aufschluss werden die Gefäße an die Gruppe zurückgegeben. Nach dem Öffnen im Abzug wird der Inhalt quantitativ in jeweils einen Messkolben gegeben (siehe Abbildung 2), wobei u.U. Feststoff ausfallen kann. Der Stopfen wird durch die Öffnung in der Verschlusskappe abgespült.

Die Lösung wird im Messkolben auf 100 ml aufgefüllt und gut durchmischt. Ein aliquoter Teil von 20 ml wird entnommen, in einen Erlenmeyerkolben gegeben, mit 2 ml Schwefelsäure versetzt und für 5 min. zum Sieden erhitzt, um nitrose Gase zu austreiben. Hierbei muss gelegentlich der Flüssigkeitsverlust mit demineralisiertem Wasser ausgeglichen werden. Anschließend wird auf ca. 100 ml verdünnt, abgekühlt und unter Rühren mit ca. 1 g Kaliumiodid versetzt.

Für die Titration werden unter Rühren ca. 7 ml $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Maßlösung zutitriert. Nach Zusatz von 2 ml frisch hergestellter Stärkelösung (s. Hinweise) wird zügig bis zum Umschlagspunkt titriert. Der Endpunkt ist erreicht, wenn die Blaufärbung gerade verschwindet und mindestens 10 Sekunden verschwunden bleibt. Eine eventuelle anschließende Blaufärbung ist zu vernachlässigen. Die Analyse muss mindestens dreimal durchgeführt werden, um statistische Fehler herauszumitteln.

Angabe

Massenprozent Kupfer in der Analyse

Entsorgung

Schwermetallkanister „Spül- und Waschwässer, metallsalzhaltige Lösungen sauer“

Hinweise

Beim Aufschrauben des Teflon-Druckgefäßes kann es zum Entweichen nitroser Gase aus der Öffnung der Verschlusskappe kommen.

Der Stopfen sollte nach dem Öffnen in der Verschlusskappe verbleiben und nicht berührt werden, um den Verlust von Probelösung zu vermeiden.

Herstellung der Stärkelösung: 500 mg lösliche Stärke werden in 10 ml demineralisiertem Wasser eingerührt. Diese Aufschlammung löst man in etwa 40 ml kochendem Wasser. Die Stärkelösung ist nicht über mehrere Tage haltbar.

Je nach Probenzusammensetzung können die Färbungen nach der Zugabe der Stärkelösung von blau über violett bis graubraun variieren.

Nach dem Endpunkt ist der eigentlich farblose Niederschlag von Kupfer(I)-iodid durch die Anwesenheit von Blei(II) gelb bis ockerfarben.

Literatur

Jander, G., Jahr, K. F., Schulze, G., Simon, J., „*Maßanalyse*“, de Gruyter, Berlin, 1985 (AY 82)

2.2.4 Photometrische Bestimmung von Mangan

Notwendiges Vorwissen

Kalibrierverfahren, Aufbau eines Photometers, Chemie des Mangans

Materialien

7 x 100 ml Messkolben, 1000 ml Messkolben, Bürette, 20 ml Vollpipette, 100 ml Erlenmeyer-Kolben, Peleusball, Küvetten-Photometer

Chemikalien	GS	R-Sätze	S-Sätze
Mangan(II)-sulfatlösung (Analyse)	Xn N	48/20/22 51/53	22 61
Kaliumperoxodisulfat	O Xn	8-22-36/37/38-42/43	22-24-26-37-45
Silbernitrat	C N	34-50/53	26-45-60-61
Schwefelsäure (halbkonz.)	C	35	23.3-26-36-45
Natriumoxalat	Xn	21/22	24/25
Kaliumpermanganat	O Xn N	8-22-50/53	60-61

Allgemein

Mangan wird zunächst durch Kaliumperoxodisulfat zu Permanganat oxidiert. Die anschließende Gehaltsbestimmung erfolgt küvettenphotometrisch nach dem Standardkalibrierverfahren. Die Kalibrierlösungen werden durch Verdünnen einer eingestellten Kaliumpermanganat-Maßlösung hergestellt.

Durchführung

Die im Messkolben enthaltene Analysenlösung wird mit demineralisiertem Wasser auf 100 ml aufgefüllt und gut durchmischt. Nach Konditionieren einer 20 ml Vollpipette werden 20 ml in einen Erlenmeyerkolben gegeben, mit ca. 2 ml halbkonzentrierter Schwefelsäure angesäuert, mit ca. 100 mg Kaliumperoxodisulfat und ca. 1 ml Silbernitratlösung (2%) versetzt und für 10 min auf ca. 80°C erwärmt. Die Lösung wird nach Abkühlen quantitativ in einen 100 ml Messkolben überführt und auf 100 ml aufgefüllt. Die Herstellung Probelösung wird mindestens dreimal durchgeführt, um statistische Fehler ausmitteln zu können.

Für die Photometrie wird zunächst eine Kaliumpermanganat-Stammlösung mit einem bekannten Permanganatgehalt von ca. 50 ppm durch Verdünnen einer eingestellten Kaliumpermanganat-Maßlösung hergestellt. Aus der 50 ppm-Stammlösung werden dann Kalibrierlösungen mit einem Permanganatgehalt von ca. 2, 4, 6, 8 und 10 ppm hergestellt, indem jeweils 4, 8, 12, 16 und 20 ml der Stammlösung mit der Bürette abgemessen und im Messkolben auf 100 ml verdünnt werden. Die Messung am Pho-

tometer erfolgt, indem zunächst mit einem Leerwert der Nullpunkt des Geräts eingestellt wird (deionisiertes Wasser, Taste „0.0“) und anschließend die Extinktionen der Kalibrierlösungen und der Probelösungen gemessen (Taste „mg/ml“) und notiert werden. Die Füllmenge einer Küvette soll zwischen 6 und 8 ml betragen. Die Wellenlänge des verwendeten Licht ist auf 520 nm eingestellt.

Die gemessenen Extinktionen der Kalibrierlösungen werden gegen die Konzentrationen aufgetragen und es wird eine Ausgleichsgerade ermittelt. Die Konzentrationen der Probelösungen lassen sich dann grafisch aus den entsprechenden Extinktionen ablesen. Durch geeignete Umrechnung ist der Mangengehalt der Lösung zu berechnen.

Angabe

µg Mangan in 100 ml Analysenlösung

Entsorgung

Laborbecken

Hinweise

Bei dieser Analyse muss auf sehr sauberes und exaktes Arbeiten geachtet werden, da es sich um eine Spurenanalyse handelt.

Da die Messwerte des Photometers nach einiger Zeit des Nichtgebrauchs einer gewissen Drift unterliegen, müssen die Messungen zügig durchgeführt werden. Bereiten Sie daher zunächst alle benötigten Lösungen zu, bevor Sie das Photometer ausleihen.

Sollte das Photometer verstellt sein (andere Wellenlänge oder ein automatisches Messprogramm), können Sie mit Hilfe der Pfeiltasten die Wellenlänge auf $\lambda = 520$ nm einstellen.

Welchen Zweck erfüllt das zugesetzte Silbernitrat?

Literatur

Skoog, D. A., Leary, J. J., „*Instrumentelle Analytik; Grundlagen - Geräte - Anwendungen*“ (AY 192/4 UE)

2.2.5 Konduktometrische Simultanbestimmung von Salzsäure und Essigsäure

Notwendiges Vorwissen

Acidimetrie, pH-Rechnungen, Leitfähigkeit von Elektrolyten, Leitfähigkeitsmessung

Materialien

100 ml Messkolben, 20 ml Vollpipette, Pelusball, 100 ml Becherglas*, Rührfisch*, Konduktometer*, Dosimat*

Chemikalien	GS	R-Sätze	S-Sätze
Salzsäure (Analyse)	Xi	36/38	26
Essigsäure (Analyse)	C	34	23.2-26-45
Natronlauge (0,2 M Maßlösung)*	C	34	26-37/39-45

*: am Messplatz vorhanden

Allgemein

Eine Lösung, die Salzsäure und Essigsäure enthält, wird mit Natronlauge titriert. Während der Titration wird die Leitfähigkeit mit Hilfe einer Leitfähigkeits-Messzelle verfolgt und gegen die zugesetzte Menge Natronlauge aufgetragen.

Durchführung

1. Messapparatur und Analysenlösung vorbereiten

- Konduktometer gegebenenfalls einschalten. Das Display führt einen kurzen Displaytest aus. Das Messgerät schaltet danach in den Betriebsmodus „Messen“.
- Gegebenenfalls mit der Taste „Mode“ blättern, bis die Messgröße χ mit der Einheit mS/cm im Display angezeigt wird.

Die im Messkolben enthaltene Analysenlösung wird mit demineralisiertem Wasser auf 100 ml aufgefüllt und gut durchmischt. Eine 20 ml Vollpipette wird durch Spülen mit einigen ml der Analysenlösung konditioniert. Die Spüllösung wird verworfen. Anschließend werden 20 ml der Analysenlösung in ein Becherglas abpipettiert. Dann wird mit demineralisiertem Wasser auf ca. 100 ml aufgefüllt.

Rührfisch, Dosimatzuleitung und Tauchzelle werden über einem leeren Becherglas sorgfältig mit demineralisiertem Wasser gespült. Schließlich wird der ab gespülte Rührfisch vorsichtig in das Becherglas mit der Analysenlösung gegeben. Dieses wird nun so auf dem Magnetrührer positioniert, dass sich der Rührfisch in der Mitte des Becherglases befindet. Die Tauchzelle und die Dosimatzuleitung werden am Stativarms in die Lösung getaucht und die Kolbenbürette wird befüllt.

2. Titration durchführen

Der Magnetrührer wird so eingestellt, dass der Rührfisch nicht anstößt.

Es wird in Schritten von 0,2 ml bis zu einem Verbrauch von 10 ml titriert. Nach dem Erreichen des zweiten Äquivalenzpunktes müssen noch mindestens 2 ml Natronlauge hinzutitriert werden.

Während der Titration darf auf keinen Fall Wasser zugegeben werden, da dies die Leitfähigkeit ändert.

3. Beenden der Titration

- Drehknopf für Rührgeschwindigkeit nach links bis zum Anschlag drehen.
- Dosimatzuleitung und Tauchzelle am Stativ aus dem Becherglas nehmen und sorgfältig über einem leeren Becherglas mit demineralisiertem Wasser spülen.
- Kolbenbürette erneut mit Natronlauge füllen.

Die Analyse wird mindestens dreimal durchgeführt, um statistische Fehler herauszumitteln.

4. Auswertung

Zunächst müssen die einzelnen Werte der Leitfähigkeit einer Volumenkorrektur unterworfen werden.

$$L_{\text{korr}} = L_{\text{gemessen}} \cdot (V_0 + V_{\text{add}}) / V_0$$

V_0 : Ausgangsvolumen; V_{add} : zugegebenes Volumen an Natronlauge

Tragen Sie nun die korrigierte Leitfähigkeit gegen die verbrauchte Menge an Natronlauge auf DIN A3-Millimeterpapier in einem geeigneten Maßstab auf. Die Äquivalenzpunkte werden aus den Schnittpunkten der drei Geraden, die sich durch Extrapolation der drei Kurventeile ergeben, ermittelt.

Angaben

mg Salzsäure und mg Essigsäure in 100 ml Analysenlösung

Entsorgung

Laborbecken

Hinweise

Die Analyse wird erst nach Unterweisung in die Handhabung der Analyseapparatur durch einen der Assistenten ausgegeben.

Zur Handhabung der automatischen Kolbenbürette s. Kap. 2.2.2: Komplexometrische Cobaltbestimmung mit photometrischer Endpunktserkennung, S. 26.

Achten Sie darauf, dass der Messkopf während der Titration vollständig in die zu titrierende Lösung eintaucht.

Bei der Konstruktion der Ausgleichsgeraden sind die Punkte in der Nähe der Äquivalenzpunkte nicht zu berücksichtigen. Legen Sie die Geraden so, dass die Punkte, die weit vom Äquivalenzpunkt entfernt liegen, möglichst gut von den Geraden beschrieben werden.

Literatur

Kunze U. R., Schwedt G., „*Grundlagen der qualitativen und quantitativen Analyse*“

2.2.6 Wasserbestimmung nach Karl/Fischer

Notwendiges Vorwissen

Theorie der Wasserbestimmung nach Karl/Fischer, Polarisierungseffekte

Materialien

1 ml-Spritze, 1 Kanüle, 100 ml Becherglas, Waage*, Titrimeter plus 870 KF*, Ti Stand 803*, 100 ml Messkolben

Chemikalien	GS	R-Sätze	S-Sätze
Wasserhaltiges Butanol-Xylol-Gemisch (Analyse)	Xn	10-22-37/38-41-67	7/9-13-26-37/39-46
Schwefeldioxid	T	23-34	1/2-9-26-36/37/39-45
Methanol	F T	11-23/24/25-39/23/24/25	7-16-36/37-45
Imidazol	C	22-34-63	22-26-36/37/39-45
Iod	Xn N	20/21-50	23.2-25-61
o-Xylol	Xn	10-20/21-38	25
1-Butanol	Xn	10-22-37/38-41-67	7/9-13-26-37/39-46

Allgemein

Die Bestimmung des Wassergehalts von z.B. organischen Lösemitteln erfolgt durch Reaktion des Karl/Fischer-Reagenzes mit Wasser. Das Karl/Fischer-Reagenz enthält gemeinsam Oxidations- und Reduktionsmittel (I_2 und SO_2), die nur in Anwesenheit von Wasser miteinander reagieren. Erst nach der vollständigen Reaktion des KF-Reagenzes mit dem vorliegenden Wassers verbleibt ein Überschuss von I_2 im Titrationsgefäß. Dieser Endpunkt wird amperometrisch durch die Depolarisation der Elektroden (polarisierbare, kugelförmige Pt-Indikatorelektroden) durch das Redoxpaar I^-/I_2 und dem damit auftretenden Stromfluss detektiert.

Durchführung

Vorsicht! Die Messapparatur darf unter keinen Umständen geöffnet werden!

Die Analysenlösung mit unbekanntem Wassergehalt wird in Schnappdeckelgläsern ausgegeben. Die Lösung darf auf keinen Fall mit Wasser in Berührung kommen oder anderweitig verdünnt werden. Der Kontakt der Lösung mit Luft sollte so kurz wie möglich gehalten werden.

1. Messapparatur vorbereiten

Zuerst muss die Messzelle gefüllt werden. Dazu wird die Einfülltaste am „Ti Stand 803“ (linke Taste) so lange gedrückt bis die Elektroden vollständig mit Flüssigkeit bedeckt sind.

2. Konditionierung der Messzelle

Zuerst wird durch Drücken der „Start“- Taste das Konditionieren gestartet. Auf dem Display erscheint in der oberen rechten Ecke „cond. busy“. Es wird ebenso angezeigt, ob das Konditionieren abgeschlossen ist und wie hoch der Drift ist. Ist das Konditionieren abgeschlossen springt die Anzeige auf „cond. OK“

3. Konditionierung der Spritze mit Analysenlösung

Spritze und Kanüle werden ausgepackt. Belassen Sie die Schutzhülle auf der Kanüle und transportieren sie die zusammengebaute Spritze nur in diesem Zustand. Die 1 ml-Spritze wird vollständig mit Analysenlösung aufgezogen. Die Spüllösung wird verworfen.

4. Analysenvorbereitung

Ca. 1 ml Analysenlösung wird mit Hilfe der Spitze aufgezogen und gewogen (Schutzhülle der Kanüle mitwiegen!). Mit aufliegender und gefüllter Spritze wird die Waage auf Null tariert.

5. Probe zugeben

„Start“ - Taste drücken. Es erscheint die Aufforderung zur Probenzugabe. Dazu wird die in der Spritze mit Kanüle und Analysenlösung vorsichtig durch das vorhandene Septum gestochen, bis sich das Ende der Kanüle knapp über der Lösung befindet. Dann wird die Analysenlösung zugegeben.

Die Spritze wird wieder vorsichtig aus dem Probengefäß entfernt und zurück auf die Waage (mit Schutzhülle) gelegt. Nun kann die Menge der zugegebenen Probe durch die Differenz bestimmt werden.

6. Probengröße eingeben

Nach Drücken der „OK“- Taste wird die Masse der Analysenlösung mit Hilfe des vorhandenen Tastenfeldes eingegeben und mit „Enter“ bestätigen.

7. Messung starten

Mit Drücken der „Start“- Taste beginnt die Titration. Auf dem Display kann der Verlauf der Zugabe von KF-Lösung verfolgt werden. Das Titrationsende wird durch einen kurzen Signalton und die Ausgabe des prozentuellen Wassergehalts angezeigt. Das Kon-

ditionieren startet automatisch neu. Sobald rechts oben wieder „cond. OK“ angezeigt wird, ist das Gerät bereit für die nächste Bestimmung.

Es müssen mindestens drei Bestimmungen durchgeführt werden, um statistische Fehler herauszumitteln.

8. Beenden der Messung

Drücken der „Stop“-Taste beendet das Konditionieren und damit die Messung. Das Titriergefäß wird mit Hilfe der angeschlossenen Pumpe entleert. Dazu wird die entsprechende Taste (rechte Taste) an dem „Ti Stand 803“ gedrückt gehalten, bis alle Flüssigkeit aus der Messzelle entfernt ist. Das Messgerät nicht ausschalten.

Angabe

‰ Wasser in der Analysenlösung

Entsorgung

Kanister für organische Lösungsmittel

Hinweise

Zur Sicherheit die Kanüle an der Spritze immer mit dem dafür vorgesehenen Plastikschutz umhüllen und die Spritze nur in diesem Zustand transportieren.

Die Spritze muss samt Kanüle mit Schutzhülle vor und nach der Probenzugabe gewogen werden. Daraus berechnet sich die tatsächlich zugegebene Menge an Analysenlösung.

Literatur

Jander G., Jahr K.F., Schulze G., Simon J. „Maßanalyse“, de Gruyter, Berlin, 1985.

2.2.7 Emissionsspektrometrische Zinkbestimmung mit ICP-OES

Notwendiges Vorwissen

Kalibrierverfahren, Plasma, Entstehung optischer Elementspektren

Materialien

100 ml Messkolben, 10 ml Vollpipette, 20 ml Vollpipette, Peleusball

Chemikalien	GS	R-Sätze	S-Sätze
Zinkchloridlösung (Analyse)	-	-	-
Zink-Perlen	-	-	-
Salzsäure (konz.)	C	34-37	26-36/37/39-45

Allgemein

Die Konzentration von Zink wird über die Emission von Licht bestimmt, welches beim Übergang aus einem angeregten Zustand in den Grundzustand emittiert wird. Die Anregung der Zinkatome oder Ionen geschieht hier in einem induktiv gekoppelten Plasma (ICP). Um aus den gemessenen Intensitäten die Konzentration der Analysenlösung zu ermitteln, muss eine Kalibriergerade erstellt werden. Dazu stellt man Kalibrierlösungen nach dem Standardadditionsverfahren her.

Durchführung

Die im Messkolben enthaltene Analysenlösung wird mit ca. 2 ml konz. Salzsäure versetzt, mit demineralisiertem Wasser auf 100 ml aufgefüllt und gut durchmischt. Nach Konditionieren einer 10 ml Pipette, werden in insgesamt vier 100 ml Messkolben jeweils 10 ml der Analysenlösung pipettiert. In diese Kolben werden mit Hilfe konditionierter Vollpipetten 10 ml, 20 ml und 30 ml der Zink-Additionslösung (siehe Hinweise) zugegeben. Zum verbleibenden vierten Kolben wird keine Additionslösung zugegeben. Anschließend werden alle vier Messkolben mit demineralisiertem Wasser auf 100 ml aufgefüllt und gut durchmischt.

Zusammensetzung der Messlösungen:

Beschriftung	Analysenlösung	Additionslösung
Zn0	10 ml	-
Zn1	10 ml	10 ml
Zn2	10 ml	20 ml
Zn3	10 ml	30 ml

Vor der Messung müssen die jeweils zur Analysenlösung zugegebene Menge an Zink (in ppm) berechnet und notiert werden.

Die Messlösungen werden dann unter Anleitung eines Assistenten am ICP-OES vermessen. Die gemessenen Intensitäten werden gegen die addierte Konzentration auf Millimeterpapier aufgetragen. Durch die Messpunkte wird eine Ausgleichsgerade gelegt. Die Konzentration der Analysenlösung wird durch Extrapolation der Ausgleichsgeraden auf die Abszisse ermittelt.

Angabe

µg Zink in 100 ml Analysenlösung

Entsorgung

Laborbecken

Hinweise

Die Zink-Additionslösung (ca. 10 ppm) wird einmal pro Box aus Zinkperlen und Salzsäure hergestellt. Bei dieser Analyse muss auf sehr sauberes und exaktes Arbeiten geachtet werden, da es sich um eine Spurenanalyse handelt.

Literatur

Skoog, D. A., Leary, J. J., „*Instrumentelle Analytik; Grundlagen - Geräte - Anwendungen*“
(AY 192/4 UE)

3 Anhang

3.1 Literaturhinweise

In Klammern: Buchsignatur in der Bibliothek der Chemischen Institute

3.1.1 Lehrbücher

Harris, D. C., „*Lehrbuch der Quantitativen Analyse*“, (L 30 UE) 1998. XVIII/1; 178 S./DM 148,-/ISBN 3-540-67006-8, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg

Jander, G., Jahr, K. F., „*Maßanalyse*“, (AY 82) Theorie und Praxis der Titrationsen mit chemischen und physikalischen Indikationen; 4. Aufl. 1989/347 S./92 Abb./15 Tab./DM 42,-/ISBN 3-11-011975-7, W. de Gruyter Verlag, Berlin

Jander G., Blasius E. (Begr.), „*Einführung in das anorganisch-chemische Praktikum*“, (L 47/11) mit Beiheft „R. Rossi, *Erste Hilfe bei akuten Notfällen*“; 14., neubearb. Auflage 1995., 563 S./99 Abb./61 Tab./1 Farbposter „*Trennungsgang der Kationen/Gefahrstoffe*“, DM 68/ISBN 3-7776-0672-3, Hirzel Verlag, Stuttgart

Jander G., Blasius E., „*Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie*“, (L 47), Hirzel Verlag, Stuttgart

Skoog, D. A., Leary, J. J., „*Instrumentelle Analytik; Grundlagen - Geräte - Anwendungen*“ (AY 192/4 UE), 1996. XIV/898 S./537 Abb./86 Tab./DM 98,-/ISBN 3-540-60450-2, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg

Otto, M., „*Analytische Chemie*“; 2. vollständig überarbeitete Auflage/671 Seiten/DM 88,- ISBN 3-527-29840-1, Wiley-VCH, Weinheim

Schwedt G., „*Analytische Chemie; Grundlagen, Methoden und Praxis*“; 1995/452 Seiten/243 Abbildung/DM 99,00/ISBN 3131006617, Thieme Verlag, Stuttgart

Kunze U. R., Schwedt G., „*Grundlagen der qualitativen und quantitativen Analyse*“ (AY 23) 4. Auflage 1996/356 Seiten/85 Abbildungen/25 Tabellen/DM 49,90/ISBN 3135858049, Thieme Verlag, Stuttgart

3.1.2 Sicherheit

Bundesverband der Unfallkassen: „*Sicheres Arbeiten in chemischen Laboratorien*“, (2000).

3.1.3 Gravimetrie in Theorie und Praxis

Kunze, U. R., „*Grundlagen der quantitativen Analyse*“, Thieme, Stuttgart, 1986 (AY 23)

Harris, D. C., „*Lehrbuch der Quantitativen Analyse*“, Springer, Berlin-Heidelberg, 1997 (L 30/UE)

Skoog, D. A., Leary, J. J., „*Instrumentelle Analytik*“, Springer, Berlin-Heidelberg, 1992 (AY 192/4 UE)

Seel, F., „*Grundlagen der analytischen Chemie*“, Wiley-VCH, Weinheim, 1979 (AY 50)

Autorenkollektiv, „*Analytikum*“, Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1987 (AY 125)

Bock, R., „*Methoden der analytischen Chemie*“, Wiley-VCH, Weinheim, 1984 (AY 63)

Jander, G., Blasius, E., „*Einführung in das anorganisch-chemische Praktikum*“, Hirzel, Stuttgart, 1984 (L47)

Themen

· Analysefehler, Reproduzierbarkeit, Richtigkeit:

Doerffel, K., „*Statistik in der analytischen Chemie*“, Wiley-VCH, Weinheim, 1984 (AY 167)

Gottschalk, G. W., „*Auswertung quantitativer Analysenergebnisse*“ in Kienitz et al., „*Analytiker-Taschenbuch Band 1*“, Springer, Berlin-Heidelberg, 1980 (AY 147[1])

· Fällungs- und Lösungsvorgänge:

Beziehung zwischen Konzentration und Aktivität; Ionenstärke; Löslichkeitsprodukt; Löslichkeit (Beeinflussung durch fremdionigen sowie gleichionigen Zusatz); Fällung aus homogener Lösung; Übersättigung; Kristallwachstum; kolloide Lösung.

· Elektrogravimetrie:

Nernst'sche Gleichung; Normalpotential; Redoxpotential; galvanisches Element; Konzentrationskette; Polarisationsspannung; Zersetzungsspannung; Depolarisation.

· Komplextheorie:

Koordinationszahl; Koordinationspolyeder; Isomerie von Komplexen; Chelatkomplexe; Stabilitätskonstanten.

3.1.4 Titrimetrie in Theorie und Praxis

Jander, G., Jahr, K. F., Schulze, G., Simon, J., „*Maßanalyse*“, de Gruyter, Berlin, 1985 (AY 82)

Kunze, U. R., „*Grundlagen der quantitativen Analyse*“, Thieme, Stuttgart, 1986 (AY 23)

Harris, D. C., „*Lehrbuch der Quantitativen Analyse*“, Springer, Berlin-Heidelberg, 1997 (L 30 UE)

Skoog, D. A., Leary, J. J., „*Instrumentelle Analytik*“, Springer, Berlin-Heidelberg 1992 (AY 192/4 UE)

Bliefert, C., „*pH-Wert-Berechnungen*“, Wiley-VCH, Weinheim 1978 (AY 138)

Blasius, E., „*Chromatographische Methoden in der analytischen und präparativen anorganischen Chemie unter besonderer Berücksichtigung der Ionenaustauscher*“,

Thieme, Stuttgart 1958 (AY 92)

Themen

- Acidimetrie

Grundbegriffe der Maßanalyse (Voraussetzungen für die Verwendung einer Reaktion für Titrationsen, Ursubstanz, Normallösungen, Einstellungen von Lösungen, Faktor, Äquivalent); Theorie der Säure-Base-Reaktionen (Brönstedt-Theorie, pH- und pK-Wert, schwache und starke Säuren und Basen, Puffertheorie, Pufferberechnungen, pH/Ig c (Hägg)-Diagramme); Theorie der Indikatoren; Titrationskurven von starken und schwachen Säuren und Basen sowie von mehrbasisigen Säuren; Theorie der Ionenaustauscher.

- Redox titrationen

Nernst-Gleichung (allgemeine Form, Interpretation der einzelnen Größen); Potentialberechnungen; Redox titrationen; Manganometrie; Iodometrie; Bromatometrie; Reduktorbürette.

- Fällungs- und Komplexbildungstitrationen

Argentometrie (Kolloide, Tyndalleffekt, Indikatoren, Verfahren nach Volhard, Fajans, Mohr, Liebig); Komplexometrie (Chelatometrie, Stabilitätskonstanten, Endpunktserkennung, Titriplex III, Indikatoren).

3.1.5 Elektrochemische und optische Analysenmethoden

Skoog, D. A., Leary, J. J., „*Instrumentelle Analytik*“, Springer, Berlin-Heidelberg, 1992 (AY 192/4 UE)

Hamann, C., Vielstich, W., „*Elektrochemie*“, Wiley-VCH, Weinheim, 1998 (PC 449)

Harris, D. C., „*Lehrbuch der Quantitativen Analyse*“, Springer, Berlin-Heidelberg, 1997 (L 30 UE)

Kortüm, B., „*Lehrbuch der Elektrochemie*“, Wiley-VCH, Weinheim, 1972 (L 12),

Ackermann, „*Elektrolytgleichgewichte und Elektrochemie*“, Wiley-VCH, Weinheim, 1974 (L 124)

Wedler, G., „*Lehrbuch der Physikalischen Chemie*“, Wiley-VCH, Weinheim, 1982 (L 184)

Ewing, G. W., „*Instrumental Methods of Chemical Analysis*“, McGraw Hill, New York, 1975 (AY 68)

Themen

- Photometrie, Flammenphotometrie

Theorie des Flammenphotometers; Lambert-Beer-Gesetz; Extinktion; Extinktionskoeffizient; Zusammenhang Wellenlänge-Energie; Farbigekeit; Erzeugung monochromati-

schen Lichtes; Messung der Intensität; Absorptions- und Emissionsspektren; Boltzmannverteilung der Energie.

Lange, B., Vejdelek, Z. J., „*Photometrische Analyse*“, Wiley-VCH, Weinheim, 1980 (AY 40)

Welz, B., „*Atomabsorptionsspektrometrie*“, Wiley-VCH, Weinheim, 1983 (PC 339/3)

Naumer, H., Heller, W., „*Untersuchungsmethoden in der Chemie*“, Thieme, Stuttgart, 1986 (AY 179)

Schuhknecht W., „*Die Flammenspektroanalyse*“, Enke, Stuttgart, 1961 (AY 93)

- Potentiometrie

EMK-Begriff; Beziehung EMK-Freie Enthalpie; Herleitung der Nernst-Gleichung; Mess- und Bezugselektroden (Glas, Metall, Ionenselektiv, 2. Art); analytische Anwendungen der Potentiometrie.

- Konduktometrie

Starke und schwache Elektrolyte; Hydratation; Spezifische und Äquivalent-Leitfähigkeit; Überföhrungszahlen; Messung der Leitfähigkeit; Kohlrauschgesetz; Ostwaldgesetz; analytische Anwendungen.

- Polarisationsmethoden

Begriff der polarisierten Elektroden; Diffusionsgrenzstrom, Reaktionspolarisation; Amperometrie; Dead-Stop-Methode; Voltametrie; "reversible" und "irreversible" Ionenpaare; Messtechnik; analytische Anwendung.

- Coulometrie

Faraday-Gesetz; Technik der Messung einer Strommenge; Anwendung in der Analytik; Endpunktserkennung.

3.1.6 Aufschluss- und Trennverfahren

Ginsberg, H., „*Leichtmetallanalyse*“, W. de Gruyter, Berlin, 1955 (AY 23)

Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute, „*Handbuch für das Eisenhüttenlaboratorium*“, Verlag Stahleisen, Düsseldorf, 1941 (AY 81)

Boenigk, W., „*Schwermineralanalyse*“, Enke, Stuttgart, 1983 (AY 157)

Köster, H. W., „*Die chemische Silikatanalyse*“, Springer, Berlin-Heidelberg, 1979 (AY 141)

Herrmann, A. G., „*Praktikum der Gesteinsanalyse*“, Springer, Berlin-Heidelberg, 1975 (AY 142)

Biltz, H., Biltz, W., „*Ausführung Quantitativer Analysen*“, Hirzel, Stuttgart, 1965 (AY 86/9)

Stähle (Fe, Cr, Ni, Mn), Messing (Cu, Zn, Pb, Sn, Fe), Leichtmetalle (Al, Zn, Mg, Cu, Si), Gläser (SiO₂, Na, K, Ca, B, Pb), Erze (SiO₂, Schwermetalle, Sulfid), Zemente und Tone (SiO₂, Al, Ca).

3.2 Platzausstattung

Die Praktikumsplätze sind mit folgenden Gegenständen ausgestattet:

1	Drei- oder Vierfuß	1	Reagenzglasgestell
1	Ceranplatte	1	Tiegelzange
1	Teclu-Brenner mit Schlauch	1	Mikrolöffel oder Mikrospatel
1	Stativ	2	Bechergläser, klein
2	Kreuzmuffen (eine u.U. am Ring)	2	Bechergläser, mittelgroß
1	Stativklemme	5	Erlenmeyerkolben, groß
1	Ring, klein	3	Uhrgläser D100
1	Spritzflasche 500ml	1	Schnelllauftrichter D80
1	Magnetrührer	1	Trichter, D50
1	Exsikkator	1	Bürette 25ml
1	Messkolben 1000ml	2	Vollpipette 20ml
6	Glasflaschen 250ml	1	Vollpipette 10ml
3	Messkolben 100ml	1	Porzellanmörser mit Pistill
1	Gummiwischer		Absaugset 3-teilig (in jedem 2. Platz)

Folgende Gegenstände hat sich jeder Teilnehmer des Praktikums selbst zu besorgen:

1	Peleusball	1	Reagenzglasbürste klein
10	Reagenzgläser Fiolax 10×100	1	Reagenzglasbürsten groß
1	Schliff fett	5	Schraubdeckelflaschen PE 100 ml
1	Reagenzlashalter	5	Schraubdeckelflaschen PE 50 ml
1	Indikatorpapier	5	Schraubdeckelflaschen Glas 50 ml
5	Pasteurpipetten	1	Packung 100 Rundfilter 120 mm
5	Pipettenhütchen	1	Spülschüssel
1	Magnetrührkern	1	Laborkittel
2	Siedestäbe	1	Schutzbrille
1	Spatel		

3.3 Musterprotokoll

Simultanbestimmung von Chlorid und Iodid

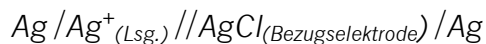
Grundlagen

Die Simultanbestimmung von Cl^- und I^- erfolgt über eine Fällungsreaktion mit Silbernitratlösung und potentiometrischer Äquivalenzpunktsbestimmung. Die schwach salpetersaure Analysenlösung wird mit einer 0,05 N Silbernitratlösung titriert.



Das sich an einer Silberstabelektrode einstellende Potential gegenüber der Ag/AgCl-Referenzelektrode wird verfolgt und gegen die Menge an Silbernitratlösung aufgetragen.

Die Zellsymbolik für diese Reaktion lautet:



Das Potential der Indikatorelektrode ist über die Nernstsche Gleichung mit der Ag^+ -Konzentration in der Lösung verknüpft:

$$E_{\text{Indikator}} = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}}$$

E_0 : Standardpotential, R: allgemeine Gaskonstante = $8,31441 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

T: Temperatur in K, z: Anzahl der ausgetauschten Elektronen

F: Faraday-Konstante = $9,64846 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

Das Potential einer Bezugselektrode ist konstant, da deren Ag^+ -Konzentration über das Fällungsgleichgewicht $\text{Cl}^- + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{AgCl} \downarrow$ konstant gehalten wird. Es handelt sich hierbei um eine Elektrode 2. Art.

$$E_{\text{Bezug}} = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}} = E' = \text{const.}$$

Als Potentialdifferenz ΔE zwischen der Indikator- und der Bezugselektrode erhält man daher:

$$\Delta E = (E_0 - E') + 0,059 \text{ V} \log c(\text{Ag}^+)$$

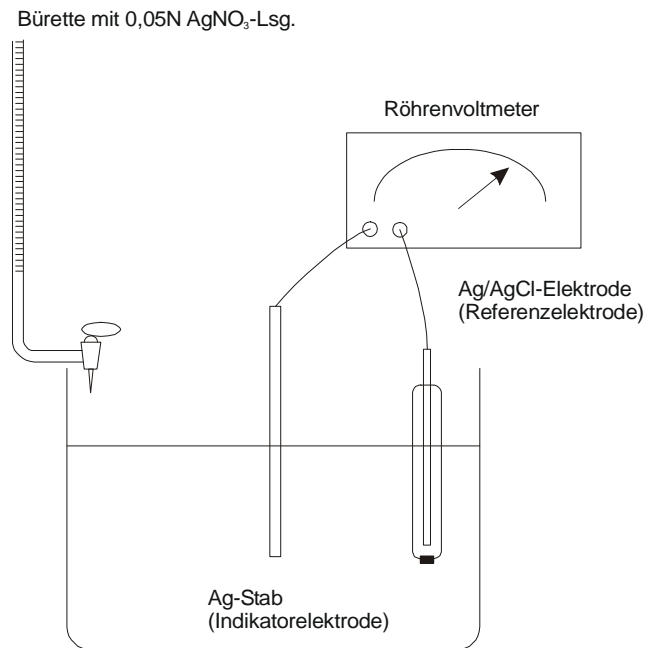
Diese Potentialdifferenz wird im Laufe des Versuches beobachtet.

Zu Beginn der Titration fällt praktisch nur Silberiodid aus, da das Löslichkeitsprodukt von AgCl erst überschritten wird, wenn alles Iodid gefällt wurde. Im Bereich des Äquivalenzpunktes für Iodid erkennt man einen sehr steilen Potentialanstieg, da sich die

Ag^+ -Konzentration aufgrund des geringeren Löslichkeitsproduktes von AgI sehr stark ändert.

Bei der anschließenden Fällung von AgCl erhält man aus gleichen Gründen einen weniger steilen Potentialsprung. In beiden Fällen lassen sich durch Auftragung der Potentialdifferenz gegen die verbrauchte Menge an Silbernitrat mittels Tangentenkonstruktion Umschlagpunkte finden, aus denen man den Gehalt an Cl^- und I^- berechnen kann.

Versuchsaufbau



Durchführung

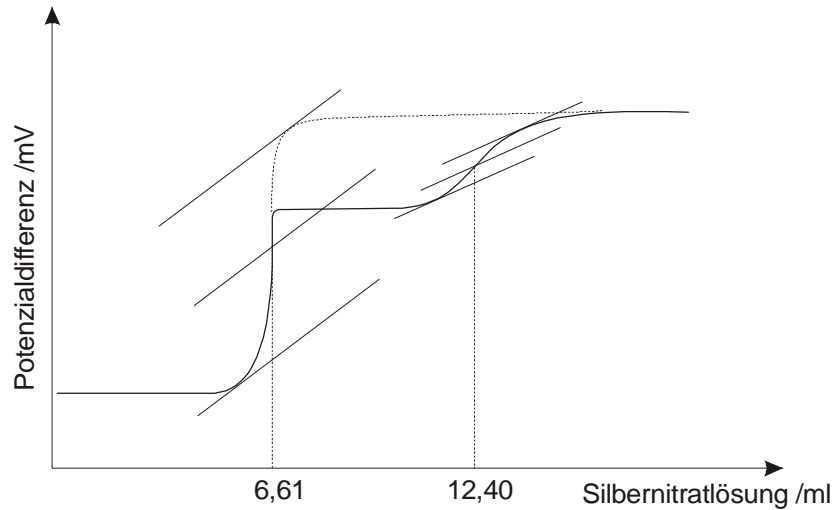
Siehe Praktikumsskript.

Messwerte der Titration

AgNO_3 -Lösung /ml	Potentialdifferenz /V
0	256
0,5	255
...	...
6,3	105
6,4	-100
6,45	-100
6,50	-100
6,55	-100
6,60	-100
6,70	-100

Grafische Auswertung

(gezeichnet auf DIN A3-Millimeterpapier und sinnvoll gewähltem Maßstab)

**Ergebnis der Auswertung**

$$\text{Äp.1} \Rightarrow V_1 = 6,61 \text{ ml}$$

$$\text{Äp.2} \Rightarrow V_2 = 12,40 \text{ ml}$$

$$V_1 - V_2 = 12,40 \text{ ml} - 6,61 \text{ ml} = 5,79 \text{ ml}$$

Rechnung

$$m(\text{I}^-) = c \cdot V_1 \cdot M(\text{I}^-) \cdot 5$$

$$\Leftrightarrow m(\text{I}^-) = 0,05 \text{ mol/l} \cdot 6,61 \text{ ml} \cdot 126,90447 \text{ g/mol} \cdot 5$$

$$\Leftrightarrow m(\text{I}^-) = 209,71 \text{ mg}$$

$$m(\text{Cl}^-) = c \cdot (V_1 - V_2) \cdot M(\text{Cl}^-) \cdot 5$$

$$\Leftrightarrow m(\text{Cl}^-) = 0,05 \text{ mol/l} \cdot 5,79 \text{ ml} \cdot 35,4527 \text{ g/mol} \cdot 5$$

$$\Leftrightarrow m(\text{Cl}^-) = 51,32 \text{ mg}$$

Ergebnis

Die Analyse enthält 51,32 mg Cl^- und 209,71 mg I^- in der gesamten Analysenlösung.