

Praktische Übungen

Versuch 1:

Vorproben in der qualitativen chemischen Analytik

1. Grundlagen und Zielstellung

Vorproben in der qualitativen chemischen Analytik

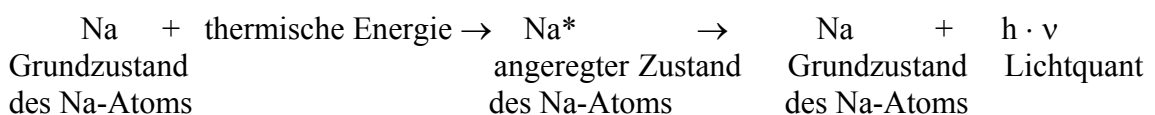
Die qualitative anorganische Analytik beschäftigt sich mit dem Nachweis der Einzelbestandteile (Ionen oder Elemente) anorganischer Stoffe (Werkstoffe, Materialien, Baustoffe, Wässer), wobei es sich vorzugsweise um eine „ja - nein“ Entscheidung (Bestandteil vorhanden/nicht vorhanden) handelt. Wenn möglich, werden die nachgewiesenen Bestandteile aufgrund visueller Abschätzung den Haupt- (>1 ma%) bzw. Nebenbestandteilen (<1 ma%) zugeordnet.

Für die Identifizierung der Einzelbestandteile komplexer Materialien ist es unumgänglich, diese in eine „reaktive“ Form zu überführen, um spezifische Nachweisreaktionen durchführen zu können. Die analytische Herangehensweise ist immer von der konkreten Materialzusammensetzung abhängig, über die häufig jedoch keine oder nur geringe Kenntnisse vorliegen. Um erste Erkenntnisse zu gewinnen und die weitere Vorgehensweise planen zu können, werden deshalb Vorproben durchgeführt. Diese Vorproben erfassen im Gegensatz zu speziellen Nachweisreaktionen ganze Stoffgruppen und sind mit geringem Aufwand sehr einfach durchzuführen.

1.1 Nachweis von Kationen durch Flammenfärbung

Viele Kationen bewirken, wenn sie in eine möglichst farblose Gasflamme eingebracht werden, eine intensive und charakteristische Flammenfärbung. Die Entstehung der Flammenfärbung wird nachfolgend erläutert.

Bringt man gelöste Verbindungen als Tröpfchen in eine Gasflamme ein, so wird die Flüssigkeit verdampft und der gelöste Stoff wird als Feststoff ausgeschieden. Handelt es sich um bei hohen Temperaturen verdampfbare Verbindungen wie z. B. Elementchloride, so wird der Feststoff zumindest teilweise in die Gasphase überführt. Durch die hohe Temperatur der Gas/Luft-Flamme (1600 - 1700 °C) steht genügend Energie für die Dissoziation der gasförmigen Verbindung zur Verfügung. Ein Teil der durch die Dissoziation gebildeten Ionen kann der Flamme Elektronen entziehen und Atome zurückbilden. Elemente mit geringer Ionisierungsenergie und geringem energetischen Abstand der äußeren Energieniveaus, beispielsweise die Alkali- und Erdalkaliionen, können bereits durch die thermische Energie der Flamme angeregt werden. Beim Anregungsvorgang geht das Elementatom (z.B. Natrium) aus seinem energetischen Grundzustand unter Energieaufnahme in den sog. „angeregten Zustand“ (*) über, d. h. ein Außenelektron wird auf ein höheres Energieniveau gehoben. Solche angeregten Zustände sind immer instabil, die Alkali- und Erdalkaliatome fallen sehr schnell in den Grundzustand zurück. Die Energie des Elektrons wird beim Übergang auf das niedrigere Energieniveau (Grundzustand) abgegeben, und zwar als Lichtquant definierter Energie.



Da die Energie des Lichtes mit seiner Wellenlänge über

$$\Delta E = h \cdot \nu \quad \text{und} \quad \lambda = \frac{c}{\nu}$$

ΔE - Energiedifferenz zwischen
angeregtem Zustand und Grundzustand,
 h - Planck'sches Wirkungsquantum,
 ν - Frequenz des Lichtes,
 c - Lichtgeschwindigkeit,
 λ - Wellenlänge

verknüpft ist, emittieren Atome beim Übergang aus dem angeregten in den Grundzustand streng monochromatisches Licht, dessen Wellenlänge aufgrund der atomaren Aufbauprinzipien der Elektronenhülle (energetischer Abstand der Energieniveaus) elementspezifisch ist. Die Lichtquanten bewirken beispielsweise beim Na eine typische gelbe Färbung der Flamme. Mit Hilfe eines Spektroskops lässt sich die Wellenlänge der Lichtquanten genau messen. Bei der Analyse von Wasser, Boden und Werkstoffen sowie in der klinischen Chemie werden zahlreiche Elemente spektroskopisch identifiziert und quantitativ bestimmt, wobei mit konventionellen Geräten durch die Verwendung hochenergetischer Anregungsverfahren sämtliche Elemente zugänglich sind. Mit der Atomabsorptions- bzw. Atomemissionsspektroskopie ist der schnelle qualitative und quantitative Nachweis sehr vieler Elemente möglich, wobei auch Simultanbestimmungen durchgeführt werden können.

1.2 Nachweis von Nebengruppenelementen mit der Boraxperle

Borax ist ein natürliches Mineral mit der Zusammensetzung $\text{Na}_4\text{B}_4\text{O}_{10} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Bei seiner thermischen Entwässerung schmilzt es bei relativ niedriger Temperatur auf und erstarrt bei der Abkühlung an Luft glasig. Bringt man eine Metallverbindung in Kontakt mit der Schmelzperle, so wird die eingebrachte Verbindung in dem bei genügend hoher Temperatur entstehenden Boratglas aufgelöst. Die voneinander isolierten Metallkationen sind im Boratglas von Sauerstoffanionen umgeben. Ihre Koordination ähnelt daher der Situation in wässriger Lösung, in der ebenfalls voneinander isolierte Kationen vorliegen. Viele Nebengruppenelemente weisen in Abhängigkeit von ihrer Wertigkeit in wässriger Lösung charakteristische Färbungen auf, die durch Absorptionsprozesse (Anregungsprozesse) in der Elektronenhülle hervorgerufen werden. Ganz ähnliche Färbungen treten in Gläsern auf, sie können deshalb sehr einfach zur Identifizierung von Nebengruppenelementen herangezogen werden.

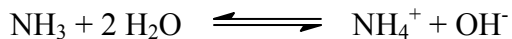
Da unter reduzierenden bzw. oxidierenden Bedingungen auch in Gläsern unterschiedliche Wertigkeitsstufen der Nebengruppenelemente erhalten werden können, hängt die Färbung der Boraxperle von den Schmelzbedingungen ab. Der reduzierende Teil der Brennerflamme befindet sich innerhalb des blauen Flammenkegels, in der Zone des unverbrannten Luft/Gas-Gemisches. Die reduzierende Wirkung wird dabei durch den Gehalt an oxidierbaren Kohlenwasserstoffen (Erdgas - CH_4) erzeugt. Oxidierend ist der Flammenbereich außerhalb des blauen Flammenkegels, in dem Sauerstoffüberschuss vorhanden ist.

1.3 Nachweis flüchtiger Stoffbestandteile (Geruch, Freisetzung von Gasen)

Einige flüchtige anorganische Stoffe (und viele organische Verbindungen) weisen einen intensiven Geruch auf. Ammoniak ist z.B. eine solche anorganische Verbindung. Häufig lässt sich NH_3 aus seinen Salzen in einfacher Weise freisetzen, z.B. durch Zusatz einer starken Base wie NaOH :

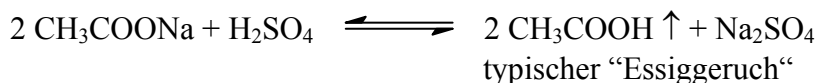


Das Dissoziationsgleichgewicht des Ammoniaks in wässriger Lösung kann durch die nachfolgende Gleichung beschrieben werden.



Durch die Zugabe von OH^- -Ionen (Zugabe eines Ausgangsstoffes!) wird das Gleichgewicht nach rechts, zu den Reaktionsprodukten, verschoben. Es entsteht undissozierter, physikalisch gelöster Ammoniak, der insbesondere beim Erwärmen der Lösung ausgetrieben wird.

Auch der Geruch von Essigsäure dürfte allgemein bekannt sein. Da Essigsäure eine schwache Säure ist, lassen sich ihre Salze, die Acetate, durch Zusatz starker (aber geruchloser!) Säuren zersetzen, wobei freie Essigsäure entsteht:



Der Vorgang verläuft ganz analog zu dem oben beschriebenen Entstehungsprozess des Ammoniaks aufgrund eines gekoppelten Dissoziationsgleichgewichts.

1.4 Rückschlüsse auf die Zusammensetzung durch den pH-Wert

Der pH-Wert ist keine stoffspezifische Größe, doch gestattet seine Bestimmung gewisse Rückschlüsse auf die Zusammensetzung der zu analysierenden Probe. Mit Hilfe eines angefeuchteten Indikatorpapiers, das über die Oberfläche der Analysenlösung gehalten wird, lassen sich flüchtige und damit in die Gasphase übergehende Säuren oder Basen nachweisen. Salze reagieren je nach den enthaltenen Kationen und Anionen sauer, neutral oder basisch. Bei Kenntnis von Anion bzw. Kation und des pH-Wertes lassen sich häufig bereits Rückschlüsse auf die vorliegende Verbindung ziehen. Es muss jedoch an dieser Stelle noch darauf verwiesen werden, dass Nachweise und Nachweisreaktionen nicht immer eindeutig ausfallen müssen.

2. Versuchsdurchführung

2.1. Flammenspektroskopie und Flammenfärbung

Messproben, Chemikalien und Geräte

LiCl-(Lithiumchlorid); NaCl-(Natriumchlorid); KCl-(Kaliumchlorid); CaCl₂-(Calciumchlorid); SrCl₂-(Strontiumchlorid); BaCl₂-(Bariumchlorid), HCl-halbkonzentrierte Salzsäure), H₂O-(Wasser)

Magnesia-Stäbchen, Bunsenbrenner, Hand-Spektroskop

Abfolge der Arbeitsschritte

Man verreibt auf einem Uhrglas ein Spatelspitze NaCl mit einigen Tropfen Wasser und bringt das Gemisch mit einem ausgeglühten Magnesia-Stäbchen in die entleuchtete Bunsenflamme. Das Emmissionsspektrum wird mit dem Hand-Spektroskop beobachtet. Dazu stellt man durch Verschieben des Okulars (breiter schwarzer Ring) ein scharfes Bild des Spalts her und verändert die Spaltbreite (Rändelring drehen) solange, bis die gelbe Natriumlinie als schmale, scharfe Spektrallinie zu sehen ist.

Ohne Veränderung der Spektroskop-Einstellung werden anschließend die charakteristischen Spektrallinien von Lithium, Kalium, Calcium, Strontium, Barium beobachtet.

Sollten die Spektrallinien aufgrund der geringen Intensität schlecht zu erkennen sein, so befeuchten Sie die zu untersuchenden Substanzen mit einigen Tropfen halbkonzentrierter Salzsäure.

2.2. Boraxperle

Messproben, Chemikalien und Geräte

Na₄B₄O₁₀ · 10H₂O-(Borax), CuSO₄-(Kupfersulfat), FeCl₃-(Eisenchlorid), Co(NO₃)₂-(Cobaltnitrat), NiSO₄-(Nickelsulfat), CrCl₃-(Chromchlorid), MnSO₄-(Mangansulfat);

Magnesia-Stäbchen, Bunsenbrenner

Abfolge der Arbeitsschritte

Ein frisch ausgeglühtes Magnesiastäbchen wird noch heiß in Boraxpulver gedrückt und das anhaftende Pulver in der Flamme des Bunsenbrenners zu einer klaren Perle aufgeschmolzen. Nach dem Erkalten wird sie leicht angefeuchtet und mit ihr die Analysesubstanz kurz berührt, so dass eine kleine Menge daran hängen bleibt. Anschließend wird die Perle in Reduktionsflamme als auch in der Oxidationsflamme geschmolzen und jeweils in heißem Zustand und nach dem Erkalten das Aussehen notiert.

Die Oxidationsperle ersmilzt man in der entleuchteten Flamme (hohe Luftzufuhr) außerhalb des blauen Kegels, die Reduktionsperle entweder in der leuchtenden Flamme oder in der Grenze zwischen innerem und äußerem Flammenkegel, wobei anschließend im inneren Flammenkegel bzw. im Brennerrohr abgekühlt wird.

2.3. Protolyse und Verdrängung flüchtiger Säuren und Basen

Messproben, Chemikalien und Geräte

NH_4Cl -Ammoniumchlorid, NaOH -(Natriumhydroxid)-Lösung (10%ig), NaCH_3COO -(Natriumacetat), KHSO_4 -(Kaliumhydrogensulfat), CaCO_3 -(Kalkstein), HCl -(Salzsäure), $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (Bariumhydroxid)-Lösung

Bunsenbrenner, Indikatorpapier, Reagenzgläser; Mörser, Gummistopfen

Abfolge der Arbeitsschritte

Eine Spatelspitze NH_4Cl wird in einem Reagenzglas mit 5 Tropfen NaOH (Natriumhydroxid)-Lösung (10%ig) versetzt und vorsichtig unter Schütteln über der Flamme erhitzt (Reagenzglasöffnung entfernt halten!). Dabei prüft man den Geruch des freigesetzten Gases und untersucht es mit feuchtem Indikatorpapier.

Eine Spatelspitze von Natriumacetat wird mit der 4fachen Menge festem Kaliumhydrogensulfat (KHSO_4) in einem Mörser verrieben. Dabei prüft man den Geruch des freigesetzten Gases und untersucht es mit feuchtem Indikatorpapier.

Ein Stück Marmor oder Kalkstein wird in einem Reagenzglas mit einigen Tropfen verd. HCl (Chlorwasserstoff, Salzsäure) versetzt. Das Reagenzglas wird sofort mit einem passenden Gummistopfen mit Gaseinleitungsrohr verschlossen und das entstehende Gas in eine $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (Bariumhydroxid)-Lösung eingeleitet.

2.4. Protolyse und pH-Wert von Salzlösungen

Messproben, Chemikalien und Geräte

$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ -(Natriumsulfat-Dekahydrat), NH_4Cl -(Ammoniumchlorid), NaCH_3COO -(Natriumacetat), $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ -(Natriumcarbonat-Decahydrat), $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ -(Magnesiumsulfat-Heptahydrat), $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ -(Aluminiumsulfat-Octadecahydrat)

Uhrgläser, Indikatorpapier, H_2O

Abfolge der Arbeitsschritte

Man legt 6 mit destilliertem Wasser angefeuchtete Streifen (ca. 2cm) Universalindikatorpapier sternförmig auf ein Uhrglas. Dann gibt man jeweils wenige Kristalle der nachfolgend genannten Salze auf je einen Streifen und bestimmt durch Farbvergleich den jeweiligen pH-Wert (eventuell muss man auf die Streifen je einen Tropfen Wasser hinzugeben).

3. Auswertung und Diskussion

Tragen Sie alle Ergebnisse in die im Anhang befindlichen Messprotokolle ein.

Diskutieren Sie Ihre Ergebnisse der Versuche **2.1** und **2.2** und die Eignung dieser als Vorproben!

Formulieren Sie für alle Versuche **2.3** den Reaktionsverlauf! Kennzeichnen Sie den Wechsel des Aggregatzustandes, beispielsweise den Übergang in die Gasphase mit einem Aufwärtspfeil „↑“.

Kommentieren Sie Ihre Beobachtungen des Versuches **2.4** und formulieren Sie für alle Versuche die Protolysereaktionen! Kennzeichnen Sie die jeweiligen Säure/Base - Paare! Erklären Sie jeweils die Einstellung des pH-Werts im sauren, basischen oder neutralen Bereich!

4. Verständnisfragen

1. Welche Prozesse müssen beim Einbringen eines gelösten Stoffes in die Flamme in dieser ablaufen, damit Lichtemission eintritt?
2. Warum stört das Magnesium im verwendeten Magnesia-Stäbchen nicht durch Emissionsvorgänge? Ist auch der Nachweis durch Lichtabsorption denkbar?
3. Wodurch werden bei der Boraxperle die charakteristischen Färbungen hervorgerufen?
4. Worauf sind unterschiedliche Färbungen der Boraxperle nach dem reduzierenden bzw. oxidierenden Schmelzen zurückzuführen?

Anhang

Literatur

G. Jander, E. Blasius „Lehrbuch der analytischen und präparativen Chemie“, Hirzel Verlag Leipzig

Praktische Übungen

Versuch 2:

Charakteristische Nachweisreaktionen von Ionen

1. Grundlagen und Zielstellung

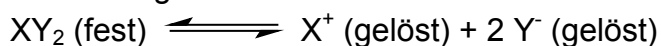
Im Versuch „Charakteristische Nachweisreaktionen werden einfache anorganische Stoffe bzw. Stoffkomponenten nachgewiesen. Die meisten anorganischen Stoffe, die im Praktikum verwendet werden, sind Salze, Säuren und Basen. Sie müssen, um mit den zur Verfügung stehenden Mitteln nachgewiesen werden zu können, in einer Form vorliegen, in der sie „reaktiv“ sind. Im einfachsten Fall löst man diese Verbindungen in Wasser auf, um sie in „reaktive“ Formen zu überführen.

Salze, Säuren und Basen lösen sich im Wasser unter Dissoziation. Wenn zwei Salze nachgewiesen werden sollen, z.B. NaCl und K₂SO₄, enthält die wässrige Lösung die Ionen Na⁺, K⁺, Cl⁻ und SO₄²⁻. Die Lösung würde die gleiche Zusammensetzung aufweisen, wenn man Na₂SO₄ und KCl im entsprechenden Konzentrationsverhältnis gelöst hätte. Das bedeutet, dass man **nicht** unterscheiden kann, aus welcher Ausgangsverbindung z.B. die Na⁺-Ionen stammen. Beim Versuch „Charakteristische Nachweisreaktionen“ werden nur Ionen nachgewiesen. Die spezielle Herkunft der Ionen, d.h. die Frage, ob die Na⁺-Ionen aus dem NaCl oder dem Na₂SO₄ stammen, muss durch andere Methoden (Phasenanalyse, IR, XRD) geklärt werden.

Für den Nachweis einzelner Kationen oder Anionen gibt es eine große Zahl von Nachweismöglichkeiten. Wir beschränken uns beim vorliegenden Versuch nur auf eine kleine Zahl von Nachweisreaktionen. Im Einzelnen werden Stoffnachweise auf Basis der Bildung **charakteristischer Niederschläge** (z.B. charakteristische Farbe, Form) bzw. auf der Grundlage von **Farbreaktionen** durchgeführt.

Stoffnachweis durch Bildung charakteristischer Niederschläge (Fällungsreaktion)

Viele Ionen lassen sich dadurch identifizieren, dass sie mit speziellen Nachweisreagenzien charakteristische Niederschläge bilden. Als Niederschläge bezeichnet man feste oder gelartige Verbindungen, die sich durch Ausfällen aus einer Lösung bildet. Zur Bildung von Niederschlägen kommt es, wenn das Löslichkeitsprodukt L (eine spezielle Form der Gleichgewichtskonstanten) überschritten wird. Für ein Salz der allgemeinen Formel XY₂, das nur zum Teil gelöst ist, lässt sich folgendes Gleichgewicht formulieren:



Das Löslichkeitsprodukt L hat dann die Form

$$L = c_{x^+} \cdot c_{y^-}^2$$

In einer Lösung, welche das Kation X⁺ und ein beliebiges Anion Z⁻ enthält, soll X⁺ durch Niederschlagsbildung nachgewiesen werden. Zu diesem Zweck wird der Lösung das Ion Y⁻ in so hoher Konzentration zugesetzt, dass der Wert des Löslichkeitsproduktes L überschritten wird. Es fällt festes XY aus. Damit ist das Kation X⁺ nachgewiesen. Besonders charakteristische Niederschläge erhält man, wenn Schwermetallionen als Hydroxide oder als Sulfide aus ihren Lösungen ausgefällt werden. Da Schwermetallionen in größeren Mengen in Gewässern für alle Lebewesen stark toxisch sind und auch die biologische Stufe von Kläranlagen schädigen, müssen schwermetallionenhaltige Abwässer vor dem Einleiten in die Kanalisation gereinigt werden. Sulfidfällungen sind geeignet, diese Ionen durch gut filtrierbare Niederschläge aus Abwässern zu entfernen.

Stoffnachweise durch Farbreaktionen

Bestimmte Ionen lassen sich dadurch nachweisen, dass sie mit speziellen Reaktionspartnern farbige Produkte bilden. Die Farbbildung kann mit dem Auge wahrgenommen und das gesuchte Ion damit nachgewiesen werden. Als Beispiel sei die

Reaktion des Fe^{3+} genannt, das mit Thiocyanat (Trivialname Rhodanid, SCN^-) eine tiefrote Verbindung bildet.



Es muss an dieser Stelle noch darauf verwiesen werden, dass Nachweisreaktionen nicht immer eindeutig ausfallen müssen. Bei der Bildung von Niederschlägen oder bei Farbreaktionen ist es möglich, dass die zum Auftreten der Nachweisreaktionen notwendigen Konzentrationen nicht erreicht werden. Außerdem können neben einem bestimmten Ion, das nachgewiesen werden soll, andere Ionen vorhanden sein, die den Nachweis stören. Wenn z.B. Ca^{2+} mit Sulfat nachgewiesen werden soll, stört die Anwesenheit von Barium-Ionen diese Reaktion, da sie ebenfalls ein unlösliches Sulfat bilden. In solchen Fällen müssen andere Nachweismöglichkeiten herangezogen werden (in diesem Fall Flammenfärbung) oder störende Fremdionen müssen abgetrennt werden.

2. Versuchsdurchführung

2.1 Messproben, Chemikalien und Geräte

Geräte:

Filtriergestell: 2
Bunsenbrenner: 2
Objektträger: 50
Pipettenaufgabe: 2
Reagenzgläser (groß): 40
Reagenzglasklammer: 4
Reagenzglasständer: 2
Spatel: 4
Tropfpipetten: 10
Stereomikroskop: 1
Spritzenflaschen: 2

Lösungen

CaCl_2 5%
 AgNO_3 ca. 5% 200 ml
 $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$
 H_2SO_4 verd. (10%) 500 ml
KBr 5%
KCl 5%
 HNO_3 verdünnt ca. 7%
KJ 5%
 NH_3 verdünnt ca. 7%

2.2 Durchführung, Auswertung und Diskussion

2.2.1 Kationennachweis durch Charakteristische Niederschläge

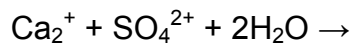
Ca²⁺-Ionen:

-

-1 Tropfen einer HCl-sauren Ca²⁺-Lösung wird auf einem Objektträger mit 1 Tropfen **verdünnter** H₂SO₄ versetzt.

-Nach 10 Minuten betrachtet man die entstandenen Kristalle unter dem Stereomikroskop.

Welche Reaktion läuft ab? Vervollständigen Sie die Reaktionsgleichung!

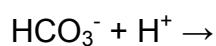


Beschreiben und zeichnen Sie die entstandenen Kristallformen!



Weshalb darf man für diesen Nachweis keine konzentrierte H₂SO₄ verwenden?

Welche Konkurrenzreaktion soll das Ansäuern mit HCl verhindern? Vervollständigen Sie die Reaktionsgleichung.



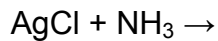
Welche Kationen stören den Nachweis? (Literatur [1])

2.2.2 Anionennachweis durch Charakteristische Niederschläge

Cl⁻, Br⁻, J⁻-Ionen:

- In je einem Reagenzglas werden NaCl (Natriumchlorid)-, KBr (Kaliumbromid) - und KJ (Kaliumjodid) -Lösungen mit **verdünnter** HNO₃ (Salpetersäure) versetzt (ansäuern).
- Nach dem Ansäuern wird tropfenweise Silbernitrat-Lösung hinzugefügt, bis keine Fällung mehr auftritt.
- Ein Teil jedes Niederschlags wird filtriert und mit destilliertem Wasser gewaschen.
- Betrachten Sie die Reste der Niederschläge auf dem Filter, nachdem diese einige Zeit bei Licht lagerten!
- Der restliche Niederschlag wird mit verdünntem NH₃ versetzt und die Löslichkeit überprüft.
- Weisen Sie nach, ob im Weimarer Leitungswasser Halogenidionen vorhanden sind!

Worauf beruht die Löslichkeit von AgCl in NH₃?



Wie verändern sich die Löslichkeiten der Ag-Halogenide vom Fluorid zum Jodid? Begründen Sie diesen Gang und die zunehmende Lichtempfindlichkeit (zum Jodid) mit den Bindungsverhältnissen! (Elektronegativitäten, Ionenbindung, polare Atombindung)

Welche Prozesse laufen beim fotografischen Prozess (Schwarz-Weiß-Fotografie) ab?

Welche Konkurrenzreaktionen werden durch das Ansäuern vermieden?

2.2.3 Farbreaktion als Ionennachweis

Cu²⁺-Ionen:

- 2 ml einer verdünnten CuSO₄-Lösung (Kupfersulfat) werden unter Schütteln langsam **tropfenweise** mit **verdünnter** NH₃-Lösung (Ammoniak) versetzt.
- Es entsteht zunächst ein **Niederschlag** (Formel?), der sich bei weiterer Zugabe von NH₃ unter Komplexbildung (Formel, Farbe?) auflöst (Überschuss von NH₃).
- Erläutern Sie mit Hilfe der chemischen Reaktionsgleichungen die beobachteten Veränderungen in der Lösung!

	pH-Wert	Form	Farbe:
NH ₃ + H ₂ O →			
Cu ²⁺ + 2OH ⁻ →			
Cu(OH) ₂ + NH ₃ →			

Was ist eine Komplexverbindung, was sind Zentralatome bzw. Liganden?

Komplexverbindung:

Zentralatom:

Liganden:

Literatur:

- [1] G. Jander, E. Blasius: „Lehrbuch der analytischen und präparativen Chemie“, Hirzel Verlag Leipzig
- [2] Autorenkollektiv: „Elektrolytgleichgewichte und Elektrochemie“ (Lehrwerk Chemie AB 5), Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig
- [3] O. Henning, D. Knöfel: „Baustoffchemie“, Bauverlag Wiesbaden Berlin

Praktische Übungen

Versuch 3:

Thermische Analyse

1. Grundlagen und Zielstellung

Thermischer Analyse

Der sogenannte Masseverlust oder auch Glühverlust ist eine einfach durchzuführende und aussagekräftige Analysenmethode. Seine Kenntnis ist nicht nur für die exakte Handhabung von Stoffmengen wichtig, sondern auch für die Beurteilung der thermischen Stabilität/Reaktivität von Substanzen und Werkstoffen. Masseverluste gehören standardmäßig zur Werkstoffprüfung und werden automatisiert mit der

$$f_x = \frac{n_x \cdot M_x}{M_w}, m_x = f_x \cdot m_w$$

\square_x - Stöchiometriezahl der gesuchten Formeleinheit in der formalen Bildungsgleichung für die Wägeform
 M_x - Molmasse der gesuchten Formeleinheit
 M_w - Molmasse der Wägeform

Beispiel:

Gesucht ist der stöchiometrische Faktor für die gravimetrische Bestimmung von PO_4^{3-} als

$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$: $\square(\text{PO}_4^{3-}) = 2$, $M(\text{PO}_4^{3-}) = 94,98 \text{ g/mol}$, $M(\text{Mg}_2\text{PO}_4) = 222,59 \text{ g/mol}$.

$$f(\text{PO}_4^{3-}) = \frac{2 \cdot 94,98}{222,59} = 0,8534.$$

Methode der Thermogravimetrie ausgeführt.

Bevor es zum Einsatz von Feststoffen für analytische oder präparative Zwecke kommt, wird in der Regel ein Trocknungsprozess bei erhöhten Temperaturen vorgeschaltet und durch den Masseverlust ein Faktor bestimmt, der das Verhältnis zwischen Einwaage und Auswaage wiedergibt. Masseverluste werden weiterhin zur Gehaltsbestimmung ausgenutzt, indem man eine Substanz z. B. durch Ausfällen und Temperaturbehandlung in eine chemisch eindeutige Verbindung überführt, aus deren Masse und Zusammensetzung dann Rückschlüsse auf Metallgehalte gemacht werden können (Gravimetrie). Weiterhin werden Reaktionen mit thermischem Masseverlust gezielt ausgenutzt, um hochreaktive Ausgangsverbindungen herzustellen. Dadurch lassen sich die morphologischen Eigenschaften solcher Produkte gezielt beeinflussen, was dann zur Herabsetzung der Sintertemperatur oder zur Verbesserung bestimmter Eigenschaften führen kann. Der Fortgang derartiger Zersetzungsreaktionen kann über die Masseänderung verfolgt werden.

1. Zunächst können Atmosphärrillen abgegeben werden, die an der Oberfläche oder in den Zwischenräumen der Feststoffpartikel haften und bei nahezu allen festen Stoffen beobachtet werden können. In erster Linie handelt es sich dabei um die Luftbestandteile Wasser und Kohlendioxid, welche je nach Art der Oberfläche in unterschiedlichen Mengen adsorbiert sind. Bei der Art der Adsorption unterscheidet man zwischen den Grenzfällen der physikalischen Adsorption und der chemischen Adsorption. Bei der letzteren tritt eine eindeutige chemische Reaktion zwischen der Oberfläche und dem adsorbierten Stoff auf. Als Konsequenz werden chemisch gebundene Adsorbentien im Gegensatz zu physikalisch gebundenen Stoffen erst bei wesentlich höheren Temperaturen abgegeben (Richtwert $>250 \text{ }^\circ\text{C}$).

2. Eine weitere wichtige Ursache für Masseverluste sind Dehydratisierungen z. B. von Kristallwasser. Ihnen kann eine eindeutige chemische Reaktion zugeordnet werden. Dehydratisierungen von Kristallwasser laufen in einem eng begrenzten Temperaturintervall ab. (von Raumtemperatur bis 600 °C möglich, substanzabhängig)

3. Chemische Zersetzungsreaktionen verlaufen häufig unter Abgabe oder Aufnahme gasförmiger Stoffe (Carbonate, Oxidation organische Verbindungen, Sauerstoffabgabe und -aufnahme). Zu beachten ist, dass deshalb bei Temperaturbehandlungen auch Massezunahmen auftreten können. Diese sind meistens auf Oxidationsprozesse zurückzuführen.

2. Versuchsdurchführung

2.1 Messproben und Chemikalien

<u>Geräte:</u>	<u>Menge</u>
Bechergläser:	10
Exsiccatoren:	2
Korundtiegel:	10
Spatel:	5
Tiegelzange:	2
Waage	1
Handschuhe	2 Paar
Öfen	4

Feststoffe, je ca. 500mg

$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (Kalziumsulfat-Dihydrat)
 $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (Kupfersulfat-Pentahydrat)
 $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (Magnesiumchlorid-Hexahydrat)
 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ (Natriumsulfat-Decahydrat)

2.2 Abfolge der Arbeitsschritte

In vier verschiedenen Öfen wird jeweils eine konstante Temperatur eingestellt:
150 °C, 250 °C, 500 °C, 800 °C

Folgende Stoffe werden darin thermisch behandelt:

$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

Verwenden Sie für die Zersetzungen bei 150 °C und 250 °C kleine Bechergläser, für die Zersetzungen bei 500 und 800 °C Korundtiegel. Vor der Einwaage der Substanzen werden die Bechergläser bei 250 °C, die Korundtiegel bei 800 °C wärmebehandelt. Nach dem Abkühlen der leeren Gefäße (bis Raumtemperatur im Exsiccator!) wägen Sie von jeder Substanz ca. 500 mg genau ein. Die Massen der Tiegel und Bechergläser bzw. der Probeneinwaagen werden in die Tabelle 1 eingetragen. Bestimmen Sie jeweils nach 30 min Temperaturbehandlung die Massen der Tiegel und tragen sie diese in die entsprechende Spalte in Tabelle 1 ein. Achten Sie darauf, dass die Tiegel vor der

Wägung auf Raumtemperatur abgekühlt sind (im Exsiccator!). Die Auswaagen können nur mit Tiegel bestimmt werden, dessen Masse im Nachhinein abgezogen werden muss.

Während die Proben im Ofen sind wird den Studenten die Automatische Thermoanalyse DSC (Differential Scanning Calometry) bzw. DTA (Differential Thermo-Analyse) vorgeführt.

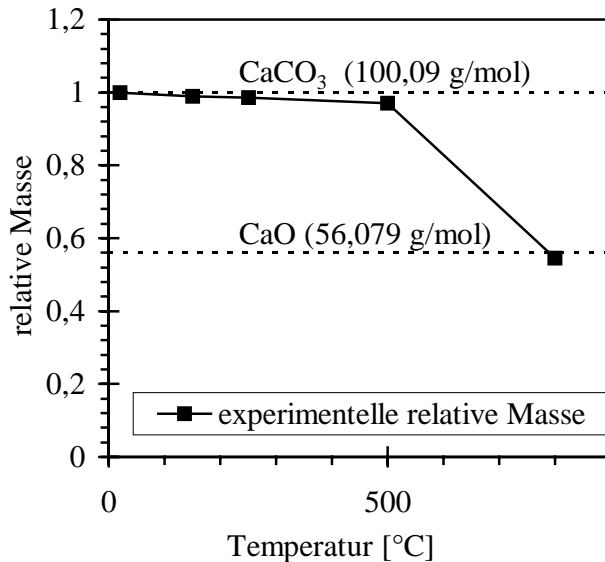


Abb. 1 Relative Masse von CaCO₃ in Abhängigkeit von der Temperatur und theoretische relative Massen von CaO und CaCO₃ (gestrichelt).

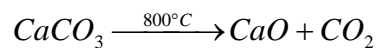
2.3 Berechnungen

Die Auswertung erfolgt mit Excel. Übertragen Sie sich die Werte aus Tabelle 1 und berechnen Sie die Auswaage an Feststoff (Auswaage – Tiegelmasse). Berechnen Sie die relativen Massen (Auswaage an Feststoff / Einwaage).

Zur Auswertung tragen Sie die relativen Massen über der Behandlungstemperatur auf $m_{rel.} = f(\square)$ (\square = Temperatur), wie dies in Abb. 1 dargestellt ist.

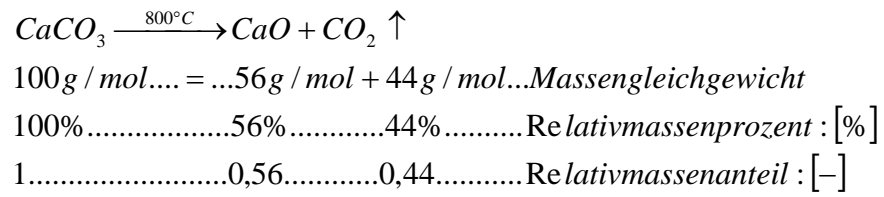
Ordnen Sie den einzelnen Temperaturstufen der experimentellen Masseänderungen Reaktionsgleichungen zu.

Bsp. zu Abb. 1:



Berechnen Sie anschließend aus den Molmassen der eingesetzten Verbindung und der möglichen Reaktionsprodukte die theoretischen relativen Massen für mögliche Reaktionsverläufe bei den typischen Temperaturen und tragen Sie diese als theoretische Kurve mit in das jeweilige Diagramm ein.

Bsp. zu Abb. 1:



4. Verständnisfragen

Für welche Substanzen kann bei der angewandten Endtemperatur von 800 °C ein definierter Endzustand erwartet werden?

Berechnen Sie für diese Substanzen auf der Grundlage der definierten Endverbindung den Wassergehalt der Ausgangsverbindungen.

Literatur:

[1] G. Jander, E. Blasius „Lehrbuch der analytischen und präparativen Chemie“, Hirzel Verlag Leipzig

[2] Autorenkollektiv: „Elektrolytgleichgewichte und Elektrochemie“ (Lehrwerk Chemie AB 5), Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig

Messprotokoll-Vorgabe

Tabelle 1: Versuchsmatrix: Bitte hier sämtliche Tiegelmassen (T), Einwaagen (EW) und Auswaagen incl. Tiegel (AW) eintragen

	$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$			$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$			$\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$			$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$		
Temp.	T	EW	AW	T	EW	AW	T	EW	AW	T	EW	AW
150 [°C]												
250 [°C]												
500 [°C]												
800 [°C]												