

Anorganisch-Chemisches Praktikum für Physiker: Quantitative Analyse (Teil 1)

Dr. Christopher Anson

INSTITUT FÜR ANORGANISCHE CHEMIE



KIT – Universität des Landes Baden-Württemberg und
nationales Forschungszentrum in der Helmholtz-Gemeinschaft

www.kit.edu

Qualitative Analyse

Was liegt in einer Probe vor? - Qualitative Analyse

Wie viel eines Stoffs liegt vor? - Quantitative Analyse

„Klassische“ Methoden: chemische Umsetzungen, nach denen eine Massen- und/oder Volumenbestimmung vorgenommen wird.

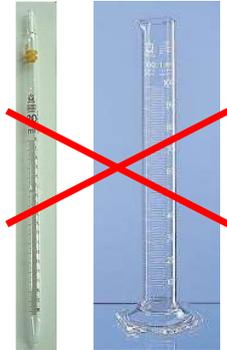
Nach diesen Bestimmungen wird die Menge (Masse bzw. Konzentration) dieses Stoffs berechnet.

- Gravimetrie (Gewichtsanalyse)
- Elementaranalyse (z.B. CHN Mikroanalyse)
- Volumetrie (Titrationen)

Physikalische (meist spektroskopische) Methoden:

- Photometrie / Kolorimetrie (Messung des absorbierten Lichts)
- Atomabsorptions-/emissionsspektroskopie
- Röntgenfluoreszenzanalyse

Geräte



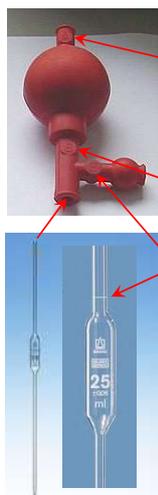
Messpipetten sowie Messzylinder sind zu ungenau!

- 1) Probe im Messkolben bis kurz unter der Linie auffüllen.
- 2) Gut schütteln.
- 3) Kurz warten.
- 4) Bis zur Linie auffüllen.
- 5) Nochmal schütteln.



Geräte

Vollpipetten werden mit einem Péleus-Ball aufgefüllt, sowie entleert:



Oberes Ende der Pipette in den Ball einstecken.

Ventil **A** und Ball drücken:
Luft ausdrücken zum **Ansaugen**

Pipetten-Spitze in die Lösung eintauchen.

Ventil **S** (**Saugen**) drücken:
Lösung bis oberhalb der Linie in Pipette ansaugen.

Spitze aus der Lösung nehmen.

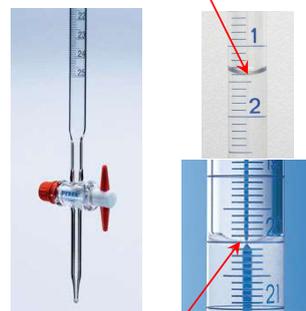
Ventil **E** (**Entleeren**) drücken,
bis der Meniskus genau auf der Linie ist.

Pipetten-Inhalt abgeben (nochmal **E** drücken).

Zur vollständigen Entleerung, die Gefäßwandung anstreichen.
Letzte Tropfen nicht ausblasen!

Die Maßlösung wird von einer Bürette abgegeben.

Das Volumen wird (i) vor der Titration und (ii) am Endpunkt abgelesen (z.B. „1,40 ml“).



Bei einer Bürette mit Schellbach-Streifen, erfolgt die Ablesung am Berührungspunkt der beiden Spitzen.

Gravimetrie

Das zu bestimmende Ion **X** wird von einer Lösung in Form einer **schwerlöslichen Verbindung (Fällungsform)** ausgefallen.

- Die **Fällung** soll **unkompliziert** und **quantitativ** sein, aus **homogener Lösung**.
- Die **Fällungsform** soll (**mikro**)**kristallin** statt **kolloidal** sein.

Diese **Fällungsform** wird abfiltriert, gewaschen und getrocknet (evtl. auch gegläht) in eine gut definierte **Wägeform** – und gewogen.

- Die **Wägeform** soll **stabil**, **stöchiometrisch** und **leicht trockenbar** sein.
- **Vollständigkeit der Fällung** prüfen (Niederschlag absetzen lassen, noch 1 Tropfen des Fällungsreagenz zugeben).
- Wägeform bis zur **Gewichtskonstanz trocknen**.

$$\lambda = M(X) / M(\text{Wägeform}) \quad (\text{Massenanteil des X in der Wägeform})$$

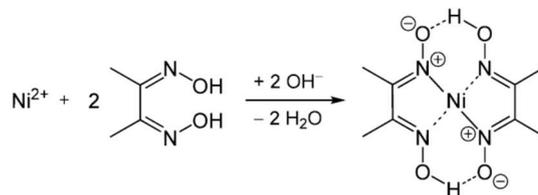
z.B. Fe^{3+} : **Fällungsform** = $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; **Wägeform** = Fe_2O_3

$$\text{Umrechnungsfaktor } \lambda = \frac{2 \cdot M(\text{Fe})}{M(\text{Fe}_2\text{O}_3)} = \frac{2 \cdot 55,847 \text{ g mol}^{-1}}{159,692 \text{ g mol}^{-1}} = 0,6994$$

Gravimetrische Bestimmung von Ni^{2+} als $[\text{Ni}(\text{Hdmg})_2]$

Dimethylglyoximat (dmg)²⁻ als Fällungsreagenz. **Der rote schwerlösliche $[\text{Ni}(\text{Hdmg})_2]$ Komplex** ist als Ni^{2+} -Nachweis schon bekannt!

Die Fällung des roten Niederschlages erfolgt **quantitativ** bei beliebiger Ni^{2+} -Konzentration aus **ammoniakalischer wässriger Lösung**:



$$\lambda = \frac{M(\text{Ni})}{M(\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_4\text{NiO}_4)} = \frac{58,69 \text{ g mol}^{-1}}{288,91 \text{ g mol}^{-1}} = 0,2031$$

Der niedrige λ -Wert ist günstig, um kleinere Menge genau zu bestimmen.

Gravimetrische Bestimmung von Ni²⁺ als [Ni(Hdmg)₂]



Die Glasfiltertiegel (2 pro Gruppe) vor der Analyse in konz. HCl waschen, mit Wasser spülen, und im Ofen bei 120°C trocknen.

Im Exsikkator abkühlen lassen und aufbewahren.



- Am Tag der Analyse Glasfiltertiegel zuerst kennzeichnen (Name, Probenummer) und im Ofen 2 h bei 120°C *austrocknen*.
- Im Exsikkator abkühlen lassen und wiegen.
- Nochmal 30 min im Ofen. Gewichtskonstanz?
- Tiegel im Exsikkator aufbewahren.

- 250 ml Messkolben mit Probe bis zur Markierung mit Wasser auffüllen und *gut durchmischen*.
- Mit einer Vollpipette 25 ml der Lösung in jeder von zwei 500 ml Bechergläser eingeben.
- Beide Lösungen mit 2 mL verd. HCl versetzen und mit destilliertem Wasser bis ca 200 mL verdünnen.

Gravimetrische Bestimmung von Ni²⁺ als [Ni(Hdmg)₂]

- 20-25 mL NH₃-Lsg zusetzen bis pH = 3-4, und die Lösung zum Sieden erhitzen.
- Becherglas von der Heizquelle nehmen,
- Unter Rühren 25 mL Reagenzlösung* langsam (tropfenweise) zugeben.
- NH₃-Lsg. Tropfenweise bis pH = 8-9 zugeben, 10 min lang rühren.
- Niederschlag absetzen lassen, 0,5 mL Reagenzlösung zugeben (Prüfung der Vollständigkeit der Fällung), und 30 min warm stehen lassen.

* Die *wässrige* Natriumdimethylglyoximatolösung verwenden!

Niederschlag über einem Glasfiltertiegel dekantierend unter geringem Unterdruck (Membranpumpe) filtrieren.

- Tiegel immer nur bis zur Hälfte füllen.
- Niederschlagsreste mit Filtrat in den Tiegel bringen.
- Niederschlag soll bis kurz vor Ende mit Flüssigkeit bedeckt bleiben.
- Niederschlag mit 10 mL warmen und anschließend mit 20 mL kaltem Wasser waschen.



Gravimetrische Bestimmung von Ni²⁺ als [Ni(Hdmg)₂]



Der Niederschlag im Filtertiegel wird im Ofen bei 110-120°C getrocknet.

- Nach mindestens 2 h den Tiegel im Exsikkator abkühlen lassen und wiegen.
- Danach im Ofen in Intervallen von 30-45 min bis zur **Gewichtskonstanz** trocknen lassen.
- **Waage sauber halten!**

$$m(\text{Niederschlag}) = m(\text{Tiegel} + \text{Niederschlag}) - m(\text{leerer Tiegel})$$

Durchschnitt der zwei Niederschlagsmassen nehmen.

$$m(\text{Ni}) = 10 \cdot \lambda \cdot m(\text{Niederschlag}) \quad \lambda = 0,2031$$

Volumetrische Analyse (Titration)

Bestimmung einer unbekannt Menge eines gelösten Stoffes

- Zugabe (aus einer Bürette) einer **Reagenzlösung bekannter Konzentration** (Maß- oder Titerlösung) bis zur **quantitativen Umsetzung des Stoffes**
- Endpunkt (Äquivalenzpunkt) oft durch einen **Indikator** erkennbar
- Bürette (vor und nach) ablesen → Volumen der verbrauchten Maßlösung
- **{Menge (in mol) des zugebenen Reagenz} × {Stöchiometrie der Reaktionsgleichung} → Menge des Ursubstanz**

Voraussetzungen:

- Reaktionsablauf mit schneller und quantitativer Umsetzung
- Stabile und haltbare Maßlösung
- Genaue Erkennbarkeit des Endpunktes der Titration

Volumetrische Analysen (Titration):

- Säure-Base Titration
- Kupfer (Jodometrie)
- Chlorid (Argentometrie)
- Calcium + Magnesium
- Neutralisationsverfahren
- Redoxverfahren
- Fällungsverfahren
- Komplexometrische Verfahren

**Aber zuerst Herstellung der Maßlösungen und
Titerstellung...**

Herstellung der Maßlösungen

Direkt:

- Die richtige Masse der reinen Titersubstanz wird genau ausgewogen, in einen Messkolben gegeben, gelöst, und die Lösung (bei 20° C) zur Marke aufgefüllt.

oder

- Ampullen, die eine genaue Menge der Titersubstanz enthalten, sind käuflich. Inhalt einer Ampulle direkt in den Messkolben spülen, und die Lösung (bei 20° C) zur Marke auffüllen.

Indirekt:

Die Masse der Titersubstanz wird ungefähr ausgewogen, in einem Messkolben gelöst, und die Lösung zur Marke aufgefüllt.

Danach wird die genaue Konzentration durch Titration gegen eine „Urtiter“-Substanz* festgestellt.

*unbegrenzt haltbar, nicht hygroskopisch, reagiert nicht mit CO₂ oder O₂...

Herstellung der Maßlösungen

Vorbereitung der Maßlösungen durch die Assistenten:

Der Inhalt jeder Ampulle wird auf 2 Liter (bei 20° C) verdünnt →

$$[\text{NaOH}] = [\text{Na}_2\text{H}_2(\text{edta})] = [\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = [\text{AgNO}_3] = 0.05 \text{ mol l}^{-1}$$

- NaOH-Maßlösung immer **gut verschlossen** halten (wegen CO₂)!
- Na₂S₂O₃-Maßlösung immer **gut verschlossen** halten (wegen O₂)!
- AgNO₃-Maßlösung **vor Licht schützen** (Alu-Folie)!

Falls mehrere Messkolben einer Maßlösung hergestellt werden:
Immer die **richtige Maßlösung** (siehe Aushang) zur Analyse nehmen,
und z.B. „EDTA Lösung 2“ im Protokoll eintragen.

Diese Maßlösung-Konzentrationen („0.05 mol l⁻¹“) sind nominal.
Vor Gebrauch soll man **die genauen Werte** bestimmen...

Titerstellung

Titration einer Maßlösung gegen einer **genau bekannten** Menge der Probesubstanz:

- HCl: 140,0 mg; Ca²⁺: 160,0 mg; Cu²⁺: 250,0 mg; Cl: 140,0 mg
- Probesubstanz im Messkolben bis auf 250 ml verdünnen, **gut schütteln**.
- HCl sowie Cu²⁺ mit **ausgekochtem Wasser** verdünnen!
- 25 ml Probelösung mit einer Vollpipette in einen Erlenmeyerkolben abgeben, auf ca. 100 ml verdünnen, Indikator zugeben.
- Mit Maßlösung titrieren (ca. 8 ml nötig).

Bürette-Ablesung: ± 0,01 ml.

Hier „1,40 ml“ (nicht „1,4 ml“ oder „1,400 ml“)

Aber Tropfen-Größe ≈ 0,02-0,04 ml

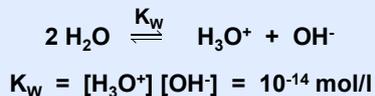


Titration mehrmals (bis 9 × !) wiederholen → **Durchschnittswert**

Genauere Konzentration berechnen

$$\rightarrow \text{Titerfaktor } f_n = \frac{[\text{Titersubstanz}]_{\text{ist}}}{[\text{Titersubstanz}]_{\text{soil}}} \quad \text{z.B. } [\text{NaOH}] = 0.05157 \text{ mol l}^{-1}, f_n = 1,0374$$

Säure-Base-Titrationen (Neutralisation)



D. h. eine **starke Säure** und eine **starke Base** reagieren **quantitativ miteinander (Neutralisation)**:



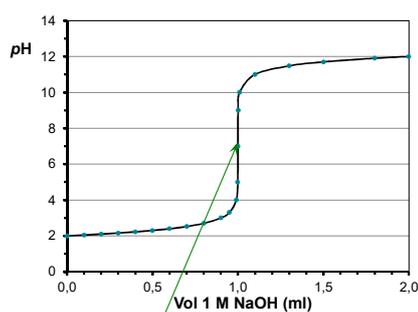
z. B.: Titration von 100 ml 0,01 mol/l HCl (= 0,001 mol H_3O^+) mit 1 mol/l NaOH

- Bis zum Äquivalenzpunkt gilt: $\text{pH} = -\log_{10}[\text{restliche HCl}]$
- Beim Äquivalenzpunkt gilt: $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol/l}$ $\text{pH} = 7$
- Nach dem Äquivalenzpunkt gilt: $[\text{OH}^-] = \frac{(\text{mol zugegebene OH}^-) - 0,001}{\text{vol}}$
 $\text{pOH} = -\log_{10}[\text{OH}^-]$, $\text{pH} = 14 - \text{pOH}$

(Veränderungen des Ausgangsvolumens dürfen vernachlässigt werden...)

Säure-Base-Titrationen (Neutralisation)

Vol 1 M NaOH (ml)	pH
0,000	2,00
0,100	2,05
0,200	2,10
0,300	2,15
0,400	2,22
0,500	2,30
0,600	2,40
0,700	2,52
0,800	2,70
0,900	3,00
0,950	3,30
0,990	4,00
0,999	5,00
1,000	7,00
1,001	9,00
1,010	10,00
1,100	11,00
1,300	11,48
1,500	11,70
1,800	11,90
2,000	12,00



Eine typische Neutralisationskurve.
In der Nähe des Äquivalenzpunktes ändert sich der pH-Wert sprunghaft!

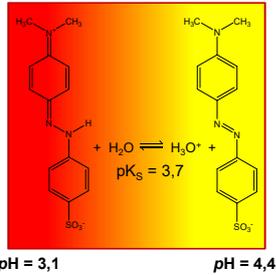
Äquivalenzpunkt = Neutralpunkt: $\text{pH} = 7$

Dieser Äquivalenzpunkt wird mit einem **Indikator** sichtbar gemacht.

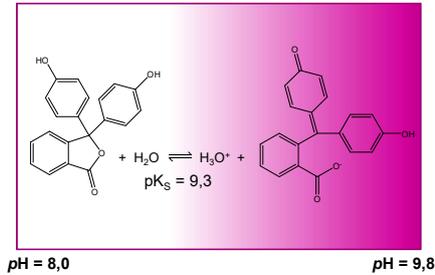
Säure-Base-Titrationen: Indikatoren

Indikatoren sind schwache Säure, bei denen (HInd) und (Ind)⁻ unterschiedliche Farben haben:

z.B. **Methylorange**



Phenolphthalein



$$K_S(\text{HInd}) = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]}$$

$$\text{pH} = pK_S(\text{HInd}) + \log_{10} \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]}$$

Das Auge kann nur solche Mischfarben wahrnehmen, wenn $0,1 < \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} < 10$
 d.h. $\text{pH} \approx pK_S(\text{HInd}) \pm 1 = \text{Umschlagbereich}$ des Indikators.

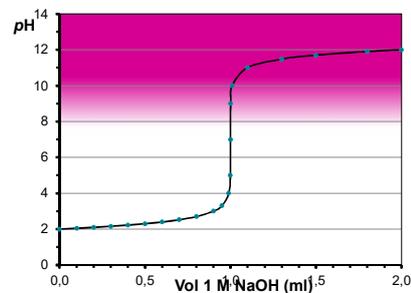
Säure-Base-Titrationen: Indikatoren

Optimal: $pK_S(\text{HInd}) = \text{pH}$ -Wert beim Äquivalenzpunkt

In der Praxis reicht es, wenn der Äquivalenzpunkt im Umschlagbereich liegt.

Ausnahme: Phenolphthalein ($pK_S \approx 9,4$) wird oft für {starke Säure / starke Base} Titrationen verwendet.

Die ersten violetten Spuren von (Ind)⁻ werden schon bei $\text{pH} \leq 8$ sichtbar, da diese von der farblosen HInd nicht verdeckt werden:



Säure-Base-Titrationen: Durchführung

CO_2 reagiert mit OH⁻-Ionen: $\text{CO}_2 + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{HCO}_3^-$

- NaOH-Maßlösung immer **gut verschlossen** halten!

CO_2 löst sich im Wasser: $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ (pH = 5 bis 6!)

- Wasser muss **CO₂-frei** sein – d.h. **frisch ausgekocht!**

- 1) HCl-Probe im Messkolben auf 250 ml mit **ausgekochtem** destilliertem Wasser verdünnen. Gut schütteln!
- 2) 25 ml Probelösung mit einer Vollpipette in einen Erlenmeyerkolben abgeben, und auf ca. 100 ml mit **ausgekochtem** destilliertem Wasser verdünnen. 2-3 Tropfen Phenolphthalein-Lösung zugeben.
- 3) Mit NaOH-Maßlösung titrieren (unter ständigem Umschwenken des Kolbens) bis die **erste Rosafärbung** des Indikators 1 Min. lang bestehen bleibt.

Ein weißes Blatt Papier unter dem Kolben hilft!

$$\begin{aligned} \text{mol (HCl)} &= \text{mol (NaOH)} = \text{vol(Maßlg.)} \cdot [\text{NaOH}]_{\text{Maßlg}} \\ \text{g (HCl)} &= \text{mol (HCl)} \cdot M(\text{HCl}) = \text{mol (HCl)} \cdot 36,461 \text{ g mol}^{-1} \end{aligned}$$

Im zweiten Teil des Seminars:

- Titration einer schwachen Säure mit einer starken Base (Potentiometrie)
- **Bestimmung von Cu²⁺** (Iodometrie)
- **Bestimmung von Cl⁻** (Argentometrie)
- **Bestimmung von Ca²⁺ und Mg²⁺** (Komplexometrie)
- Zusammenfassung...