

# Großes Chemisches Praktikum

Stand: 23.02.2009

für  
Physiker  
Geologen  
Mineralogen

## Versuchsanleitungen

[www.chemie.uni-hamburg.de/studium/module/c82/gr\\_chemisches\\_praktikum.html](http://www.chemie.uni-hamburg.de/studium/module/c82/gr_chemisches_praktikum.html)

# Vorwort:

## Praktikumsleitung:

Dr. C. Wutz  
TMC Raum B 221  
Tel: 040/42838-6004

## Technische Betreuung:

Katrin Rehmke  
TMC Raum A 306  
Tel: 040/42838-6057

## Wissenschaftliche Betreuung (Assistent/in):

Doktorand/inn/en der TMC

## Sicherheitsbelehrung:

Die Sicherheitsregeln dienen der Sicherheit aller im Labor Anwesenden und sind strikt einzuhalten. Die Kenntnisnahme des Inhalts der in der Vorbesprechung ausgegebenen Sicherheitsbroschüre ist vor Beginn des Praktikums per Unterschrift zu bestätigen.

- Im Labor ist es strengstens verboten zu essen, zu trinken und zu rauchen.
- Im gesamten Gebäude darf nicht geraucht werden.
- Zwingend vorgeschrieben ist das Tragen einer Schutzbrille (wird gestellt) sowie eines Laborschutzmantels (Baumwolle, keine Synthetik, langärmelig)(selbst mitzubringen). Empfohlen wird der Gebrauch von Schutzhandschuhen für alle Arbeiten.
- Zur Versuchsvorbereitung gehören die Kenntnisse der möglichen Gefahrenquellen bei der Durchführung und die Abfallbeseitigung (R- und S-Sätze). Reaktion, bei denen giftige, übel riechende oder leicht brennbare Gase und Dämpfe entstehen, müssen im Abzug durchgeführt werden. Die Versuche dürfen erst begonnen werden nach Ab-sprache mit einer Assistentin oder einem Assistenten.
- Kleidung und Rucksäcke dürfen nicht im Labor abgelegt werden, sondern in den dafür vorgesehenen Spinden (mit eigenem Vorhängeschloss sichern). Ausgeliehene Bücher sollten nicht auf die Labortische gelegt werden.

## Literatur:

Die Versuche müssen theoretisch vor- und nachbereitet werden (siehe Stichworte Theorie vor jedem Themenkomplex) anhand folgender Lehrbüchern der Organischen und Anorganischen Chemie, die gekauft (gebraucht: siehe schwarzes Brett) oder in der Staatsbibliothek ausgeliehen werden müssen:

- ORGANIKUM (Organisch-Chemisches Grundpraktikum)  
VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften
- Jander/Blasius: Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie (Hirzel Verlag)
- Jander/Jahr (Knoll): Maßanalyse  
(Verlag Walter de Gruyter)

## Seminar:

Die Versuche werden in 8 Seminaren (Termine im Internet) theoretisch vorbereitet. Die Teilnahme am Seminar ist Pflicht. Die Inhalte des Seminars sind relevant für das Abschlussgespräch sowie für die Vordiplomprüfung.

## Versuche:

Grundsätzlich sind alle in der Versuchsanleitung beschriebenen Versuche von den Teilnehmenden durchzuführen. Die Analysen muss jeder allein machen; pro Analyse sind maximal zwei Ansagen möglich. Ist eine Ansage falsch, werden mögliche Fehlerquellen

mit dem Assistenten diskutiert. Ist eine quantitative Analyse innerhalb der Fehlergrenzen richtig, teilt der Assistent den tatsächlichen Wert mit.

Die Gruppenversuche werden nach Rücksprache mit den Assistenten in 2er- oder 3er-Gruppen durchgeführt werden.

Alle Versuche (Durchführung, Beobachtung, Ergebnis) müssen im Laborjournal dokumentiert werden.

### **Glasbruch:**

Die Teilnehmenden haften für den zu Anfang des Praktikums übernommenen Glas- und Gerätesatz. Eventuelle Fehlbestände und defekte Teile können entweder bei der Technischen Betreuung (K. Rehmke) ersetzt werden oder bei der Firma "Gudenrath & Co" (Marlowring 24, 22525 Hamburg, Tel: 857080 oder mittwochs 10 Uhr im Inst. Org. Chemie, Seminarraum 1) bezahlt werden. Auf der Rechnung muss "TMC" eingetragen sein. Die rote Durchschrift der Rechnung ist bei Herrn Dr. Wutz abzugeben.

### **Protokolle:**

- Die Protokolle müssen enthalten: Name, Vorname; Matrikelnr., E-Mail-Adresse
- Alle durchgeführten Versuche müssen protokolliert sein mit den Punkten: Versuchsbeschreibung; Beobachtung; Ergebnis und Interpretation
- Die Interpretation enthält den entsprechenden chemischen Hintergrund (Theorie), und ggf. Reaktionsgleichungen, Strukturformeln, Reaktionsmechanismen etc.
- Das Protokoll muss insgesamt individuell erstellt sein, d. h., es dürfen keine Textteile oder Abbildungen aus anderen Protokollen oder dem Internet übernommen werden.
- Rechnungen müssen vollständige Formeln und Größen korrekten Einheiten haben.
- Bei chemischen Synthesen muss die Ausbeute berechnet werden. Bei quantitativen Analysen muss die Ansage mit dem tatsächlichen Wert verglichen werden. In beiden Fällen muss eine Fehlerbetrachtung vorgenommen werden.
- Relevante R- und S-Sätze für Edukte und Produkte als Nummern zum jedem Versuch angeben. Gesamtliste der relevanten R- und S-Sätze im Anhang

Weitere Informationen zum Erstellen des Protokolls finden Sie unter:

<http://www.chemie.uni-hamburg.de/studium/module/c82/anleitung.html>

Es werden 8 Teilprotokolle erstellt entsprechend der 8 Seminarthemen (siehe unten). Die Protokolle werden jeweils begleitend zum Praktikum erstellt, sobald ein Versuch bzw. ein Themenkomplex beendet ist, und sind innerhalb einer Woche bei Dr. Wutz abzugeben.

Sie werden per E-Mail oder vom Assistenten informiert, ob Änderungen vorzunehmen sind. Die korrigierte Fassung ist mit der 1. Fassung zusammen einzureichen. Spätestens 6 Wochen nach Praktikumsende müssen alle Protokolle testiert sein.

Der Text muss mit Computer erstellt sein, Reaktionsgleichungen, -mechanismen und Strukturformeln können von Hand sein (leserlich!).

### **Abschlussgespräch:**

Nachdem die Testate aller Protokolle vorliegen und evtl. Glasbruch ersetzt ist, vereinbaren Sie innerhalb von 2 Monaten eine Termin für das Abschlussgespräch mit dem Praktikumsleiter Dr. Wutz. In dieser mündlichen Prüfung wird der Stoff der Vorlesung und des Seminars „Grundlagen der Chemie“, des Praktikumsseminars sowie des Praktikumskripts abgefragt. Das Protokoll ist zum Abschlussgespräch mit zu bringen.

Teilnehmer eines Diplomstudiengangs erhalten nach bestandem Abschlussgespräch einen Schein. Bei Teilnehmern eines Bachelorstudiengangs wird das Abschlussgespräch benotet. Diese Note geht zu 40% in die Note des Moduls 82c ein.

# 1. Säure - Base

- V.1.1. Säure-Base-Titration
- V.1.2. Herstellung einer 0,1 N Säure aus einer 6 N Säure und Bestimmung der Normalität
- V.1.3. Titration von Natronlauge mit 0,1 N HCl (Ansage!)
- V.1.4. Natriumcarbonat (Ansage!)
- V.1.5. Quantitative Analyse von Phosphorsäure (Ansage!)
- V.1.6. Pufferwirkung einer Essigsäure/Natriumacetat-Lösung

# 2. Reduktion - Oxidation

- V.2.1. Oxidimetrische Titration von Natriumoxalat mit 0,1 N  $\text{KMnO}_4$  (Ansage!)
- V.2.2. Titration von  $\text{KIO}_3$  mit 0,1 N Natriumthiosulfat (Ansage!)
- V.2.3. Bestimmung der Atommasse von Zink (Gruppenversuch!)
- V.2.4. Katalysatorversuch:  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zerfall
- V.2.5. Symproportionierung von  $\text{MnO}_4^-$  mit  $\text{Mn}^{2+}$
- V.2.6. Darstellung von  $\text{Cl}_2$  durch Oxidation von HCl mit  $\text{PbO}_2$
- V.2.7. Disproportionierung von Jod in NaOH
- V.2.8.  $\text{H}_2\text{O}_2$  als Reduktions- und Oxidationsmittel

# 3. Elektrochemie

- V.3.1. Leitfähigkeit
- V.3.2. Daniell-Element, Konzentrationskette
- V.3.3. Elektrolyse einer Lösung von Kupfersulfat (Ansage!)
- V.3.4. Colorimetrie von Kupfersulfat (Gruppenversuch!)

# 4. Atombau und chemische Bindung

- V.4.1. Löslichkeit von Eisenrhodanid
- V.4.2. Löslichkeit von Kaliumpermanganat

# 5. Massenwirkungsgesetz; Löslichkeitsprodukt

- V.5.1. Eisenrhodanid
- V.5.2. Löslichkeit von Sulfaten
- V.5.3. Reaktion von Atemluft mit Calciumhydroxid-Lösung

# 6. VII. Hauptgruppe

- V.6.1. Darstellung von HCl
- V.6.2. Halogenidnachweise

# 7. VI. Hauptgruppe

- V.7.1. Nachweis von Wasserstoffperoxid
- V.7.2. Nachweisreaktionen

## 8. V. Hauptgruppe

- V.8.1. Nitratnachweise
- V.8.2. Phosphat-Nachweise
- V.8.3. Nachweis von Phosphaten im Waschpulver und Blumendünger
- V.8.4. Ammonium-Nachweis

## 9. IV. Hauptgruppe

- V.9.1. Darstellung von CO
- V.9.2. Darstellung von  $\text{SiO}_2$ -Sol und -Gel
- V.9.3. Leuchtprobe auf Zinn

## 10. I., II. und III. Hauptgruppe

- V.10.1. Darstellung von Borsäuretrimethylester  $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$
- V.10.2. Verhalten von metallischem Aluminium gegenüber Säuren und Basen

## 11. Übergangsmetalle und Komplexchemie

- V.11.1. Komplexometrische Bestimmung von Zink (Ansage!)
- V.11.2. Nachweis von  $\text{CN}^-$  durch Berliner-Blau-Reaktion
- V.11.3. Komplexbildung
- V.11.4. Nachweis von  $\text{Ni}^{2+}$  als Nickeldiacetyldioxim
- V.11.5. Nachweis von  $\text{Zn}^{2+}$  als Rinmannsgrün

## 12. Energieeffekte

- V.12.1. Schwefelsäure + Wasser
- V.12.2. Ammoniumchlorid + Wasser
- V.12.3. Calciumchlorid + Wasser
- V.12.4. Umkristallisierung

## 13. Wasseruntersuchungen

- V.13.1. Sauerstoffbestimmung im Wasser
- V.13.2. Wasserhärtebestimmung

## 14. Anorganische Präparate

- V.14.1. Darstellung von CuCl
- V.14.2. Kupfer(II)-acetylacetonat
- V.14.3. Hexaamminnickel(II)-chlorid

## 15. Organische Chemie

- V.15.1. Cyclohexan/Cyclohexen + Brom
- V.15.2. Silberspiegel
- V.15.3. Seifen
- V.15.4. Glucose + Fehlingsche Lösung
- V.15.5. Diethylamin (Abzug!)
- V.15.6. Nylon-Faser
- V.15.7. Diazotierung, Kupplung (Gruppenversuch!)

## 16. Qualitative Analysen

- V.16.1. Rundfilterchromatographie
- V.16.2. Ionenaustauscher
- V.16.3.1. Vorversuche zur Spektroskopische Salzanalyse
- V.16.3.2. Spektroskopische Analyse (Ansage!)
- V.16.4.1. Vorversuche zur Halogenidanalyse
- V.16.4.2. Halogenidanalyse (Ansage!)
- V.16.5.1. Vorversuche zum  $\text{H}_2\text{S}$ - /  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Trennungsgang (Fällung von Metallsulfiden)
- V.16.5.2. Trennung der  $\text{H}_2\text{S}$ - und der  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Gruppe (Ansage!)
- V.16.6. Analyse eines Salzgemisches (Ansage!)

## Seminare/Teilprotokolle:

1.	Termin	Uhrzeit	Thema	Versuche
2.	Mo. 02.03.	09:00 h	Säure-Basen	Kap. 1
3.	Di. 03.03.	09:00 h	RedOx + Elektrochemie	Kap. 2 + 3
4.	Do. 05.03.	09:00 h	Atombau + Massenwirkungsgesetz	Kap. 4 + 5
5.	Mo. 09.03.	09:00 h	VII./VI./V. Hauptgruppe	Kap. 6,7,8
6.	Mi. 11.03.	09:00 h	I.-IV. HG; Übergangsmetalle	Kap. 9, 10,11
7.	Fr. 13.03.	09:00 h	Energieeffekte + Wasseruntersuchungen+ Anorganische Präparate	Kap. 12,13,14
8.	Di. 17.03.	09:00 h	Organische Präparate	Kap. 15
9.	Do. 19.03.	09:00 h	Qualitative Analysen	Kap. 16

Bereiten Sie sich für die Seminare vor, indem Sie sich mit der Theorie des jeweiligen Themenkomplexes vertraut machen anhand der Stichworte zu Beginn jedes der folgenden Kapitel.

# 1) Säure-Base

## Theorie:

*Arrhenius-, Brönsted-, Lewis-Konzept; Protolyse, Autoprotolyse von  $H_2O$ ; Stärke von Säuren und Basen; Säure-Base-Gleichgewichte, Dissoziationsgrad, pH-Wert, Puffer, Ampholyt, Ionenprodukt, Molarität; Titrationskurven, Endpunktsanzeige, Farbindikatoren; Bürette.*

## Versuche:

### **V.1.1. Säure-Base-Titration**

- Berechnen Sie die pH-Werte folgender Lösungen (Annahme: vollst. Dissoziation)  
 $0,1 \text{ M HCl}$ ;  $0,1 \text{ M NaOH}$ ;  $1 \text{ M HCl}$ ;  $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ;  $2 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ;  $3,5 \cdot 10^{-2} \text{ M NaOH}$ ;  
 $10^{-8} \text{ M HCl}$
- Konstruieren Sie die Titrationskurve der Titration von  $10 \text{ mL } 0,1 \text{ M HCl}$  mit  $0,1 \text{ M NaOH}$  unter Vernachlässigung der Volumenzunahme (Wertetabelle; graphische Auftragung auf mm-Papier).
- Erläutern Sie am Beispiel der Titration von  $\text{NaOH}$  mit  $0,1 \text{ M HCl}$  (siehe V.1.3.a), wie Sie vorzugehen gedenken, nachdem Sie den Maßkolben erhalten haben.

### **V.1.2. Herstellung einer $0,1 \text{ M}$ Säure aus einer $6 \text{ M}$ Säure und Bestimmung der Molarität**

- Stellen Sie aus  $6 \text{ M}$  Salzsäure mit der berechneten Menge dest. Wasser  $1 \text{ L}$  einer  $0,1 \text{ M}$  Salzsäure in einem  $1000 \text{ mL}$ -Maßkolben her.
- Titration von  $20 \text{ mL}$  einer genau  $0,1 \text{ M}$  Natronlauge im Erlenmeyerkolben mit der hergestellten etwa  $0,1 \text{ M}$  Salzsäure gegen Tashiro (3-5 Tropfen) nach Auffüllen mit dest.  $H_2O$  bis etwa zur  $100 \text{ mL}$  Markierung. Berechnung der Molarität.

### **V.1.3. Titration von Natronlauge mit $0,1 \text{ M HCl}$ (Ansage!)**

- Eichkolben beim Assistenten anfordern; zur Eichmarke auffüllen.
- Titration der Analyse aus dem Kolben (Ablauf analog zu V.1.2.b) mit der in V.1.2. eingestellten  $0,1 \text{ M HCl}$  gegen Tashiro als Indikator.
- Konduktometrische Titration:  
Es werden  $20 \text{ mL}$  der erhaltenen Probe so mit Wasser aufgefüllt, dass die Konduktometerzelle vollständig eintaucht. Man gibt in  $1 \text{ mL}$ -Schritten  $0,1 \text{ M HCl}$  hinzu und misst jeweils die Leitfähigkeit. Achten Sie darauf, dass in der Messzelle und im Becherglas gleiche Konzentrationen herrschen. Auftragung  $1/R$  gegen  $\text{mL}$  (mm-Papier); Erklärung der Leitfähigkeitsänderungen.

**Ansage** (Grundlage der Ansage: die Messergebnisse aus b) und c)):  
Wie viel  $\text{mg NaOH}$  waren im Kolben vorhanden?

---

### V.1.4. Titration von Natriumcarbonat mit 0,1 M HCl (Ansage!)

- a) Von der  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung werden jeweils 20 mL-Äquivalente titriert. In einem 250 mL Erlenmeyerkolben wird eine Probe mit dest.  $\text{H}_2\text{O}$  auf 100 mL aufgefüllt, mit 2 Tropfen Phenolphthaleinlösung versetzt und bis zur Entfärbung mit 0,1 M HCl titriert.
- b) Eine andere Probe wird in einem Erlenmeyerkolben (250 mL Weithals) auf 100 mL mit dest.  $\text{H}_2\text{O}$  aufgefüllt, mit 3 Tropfen Tashirolösung versetzt und mit der Säure bis zur Graufärbung titriert. Die Probe wird 2-3 Minuten aufgeköcht und erneut bis zum Umschlag titriert. Warum muss aufgeköcht werden?

In welchem Verhältnis stehen die zwei Titrationsergebnisse a) und b)? Erklärung hierfür?

- c) Man löse eine Spatelspitze  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in dest. Wasser auf und bestimme mit pH-Papier den pH-Wert. Deutung?

### V.1.5. Quantitative Analyse von Phosphorsäure (Ansage!)

- a) Von der Phosphorsäure-Lösung werden jeweils aliquote Teile von 20 mL potentiometrisch bestimmt. In einem 400 mL Becherglas wird die Probe mit dest. Wasser so weit aufgefüllt, dass die Kalomel-Einstabmesskette bis knapp zur Hälfte in die Lösung eintaucht und diese noch gut gerührt werden kann. Man titriert in 0,5 mL-Schritten mit einer 0,1 M Natronlauge bis die dritte Stufe der Titrationskurve deutlich überschritten ist. Graphische Auswertung mV gegen mL. Erklären Sie das Prinzip der Potentiometrie. Erklären sie den Zusammenhang Redoxpotential/pH-Wert.

**Ansage** (Grundlage der Ansage: die Messergebnisse aus a): Wie viel mg Phosphorsäure waren im Kolben vorhanden?

- b) Bestimmung der Phosphorsäure in Cola:

100 mL Cola werden kurz zum Sieden erhitzt und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Hiervon werden 50 mL abpipettiert, im Erlenmeyerkolben mit dest. Wasser auf 150 mL ergänzt und mit der 0,1 M Natronlauge potentiometrisch titriert. Wie viel Phosphorsäure ist in 1 L Cola?

### V.1.6. Pufferwirkung einer Essigsäure/Natriumacetat-Lösung

2 Reagenzgläser werden mit je 15 mL dest. Wasser gefüllt; 2 weitere mit je 15 mL einer Mischung aus gleichen Volumenanteilen einer 1 M Essigsäure und einer 1 M Natriumacetat-Lösung. In alle Lösungen gibt man je 2-3 Tropfen Thymolblaulösung als Indikator (die Pufferwirkung ist auch deutlich mit Universal-Indikatorpapier zu erkennen). In die ersten beiden Proben (Wasser und Pufferlösung) gibt man jeweils einen Tropfen HCl und in die anderen einen Tropfen NaOH. Farbänderung? Erklärung? Bedeutung der Indikatoren? Henderson-Hasselbach-Gleichung? pKs-Werte?



## 2) Reduktion - Oxidation

### Theorie:

*Oxidation und Reduktion als Elektronenübergänge, Oxidationszahl, Redoxgleichungen, Oxidationsmittel, Reduktionsmittel, Redoxpotentiale, Disproportionierung, Symproportionierung.*

### Versuche:

#### **V.2.1. Oxidimetrische Titration von Natriumoxalat mit 0,02 M $\text{KMnO}_4$ (Ansage!)**

Lösung im Kolben mit dest. Wasser bis zum Eichstrich auffüllen und gut umschütteln; 20 mL-Gänge abpipettieren. Die Lösung im 250 mL Erlenmeyerkolben (Weithals) mit dest.  $\text{H}_2\text{O}$  auf 100 mL auffüllen, mit 5 mL 3 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzen und auf ca.  $80^\circ\text{C}$  erwärmen. 5-6 Tropfen  $\text{Mn}^{2+}$ -Lösung ( $\text{MnCl}_2$ ) zusetzen und unter Umschütteln bzw. Rühren mit 0,02 M Kaliumpermanganat-Lösung titrieren bis zur ersten schwachen Rosafärbung, die bestehen bleibt. Gleichung? Warum Erwärmung? Warum Zugabe von  $\text{Mn}^{2+}$ ? Warum ist kein Indikator nötig?

**Ansage:** Wie viel mg  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  befanden sich im Kolben?

#### **V.2.2. Titration von $\text{KIO}_3$ mit 0,1 M Natriumthiosulfat (Ansage!)**

Den Eichkolben mit Wasser bis zur Eichmarke auffüllen und gut umschütteln. 20 mL der zu bestimmenden Iodatlösung werden im 250 mL Erlenmeyerkolben mit dest. Wasser auf ca. 100 mL ergänzt. Dann werden 5-7 mL 0,5 M Kaliumiodidlösung (Überschuss) und ca. 5 mL 6 M Salzsäure hinzugefügt. Da Protonen verbraucht werden, muss die Lösung genügend angesäuert werden (Reaktionsgleichung!). Nachdem die Lösung gut durchmischt wurde, wird mit 0,1 M Natriumthiosulfatlösung titriert. Wenn die Iodlösung nur noch gelb gefärbt ist, gibt man ca. 1-2 mL Stärkelösung hinzu und titriert die nunmehr dunkelblaue Lösung bis zur völligen Entfärbung. Warum Zugabe von KI? Struktur von  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  und  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ ?

**Ansage:** Wie viel mg  $\text{KIO}_3$  befanden sich im 100 mL-Kolben?

#### **V.2.3. Bestimmung der Atommasse von Zink (Gruppenversuch)**

Apparatur: Y-Rohr, 500 mL-Spritzflasche mit Holzgriff und 2 abgewinkelten Glasrohren, Glasspitze, Quetschhahn, 600 mL-Becherglas, durchbohrte Stopfen und Schlauchverbindungen.

In den einen Schenkel des Y-Rohrs gibt man eine genau abgewogene Zinkgranalie (ca. 0,5 g), in den anderen ein Gemisch aus 4 mL konz. Salzsäure und 12 mL 6 M Salzsäure. Die Spritzflasche wird bis ca. 2 cm unter den Rand mit dest. Wasser gefüllt und der Gummistopfen mit den Winkelrohren wird eingesetzt. Das bis zum Boden der Spritzflasche reichende Glasrohr mit Schlauch und Einweg-Pipette (kurz) muss vollkommen mit Wasser gefüllt sein. Hierfür nimmt man den Stopfen, der auf das Y-Rohr kommt in die

-----

hohle Hand und pustet hinein bis aus der Pipette Wasser herausläuft. Während die Spitze danach in ein 250 mL Becherglas mit Wasser taucht, stellt man dadurch Druckausgleich her, dass man das Becherglas hebt, bis der Flüssigkeitsspiegel so hoch ist wie der in der Spritzflasche (warum?). Der Quetschhahn wird geschlossen, die Spitze in ein **leeres, gewogenes** 600 mL Becherglas gehängt, der Quetschhahn geöffnet und die Säure zum Zink gegossen. Durch den entwickelten Wasserstoff wird Wasser aus der Flasche verdrängt, welches im Becherglas aufgefangen wird, wobei die Spitze stets unter dem Wasserspiegel sein muss. Nachdem das Zink aufgelöst ist (ca. 20 Minuten), stellt man wie oben Druckausgleich her, wägt die verdrängte Wassermenge und berechnet das Äquivalentgewicht des Zinks.

#### V.2.4. Katalysatorversuch: $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zerfall

Zu einigen mL  $\text{H}_2\text{O}_2$  gibt man Braunstein ( $\text{MnO}_2$ ). Beobachtung?

#### V.2.5. Symproportionierung von $\text{MnO}_4^-$ mit $\text{Mn}^{2+}$

Zu einer alkalischen Lösung von  $\text{KMnO}_4$  gibt man einige Tropfen wässriger  $\text{MnCl}_2$ -Lösung. Reaktionsgleichung?

#### V.2.6. Darstellung von $\text{Cl}_2$ durch Oxidation von $\text{HCl}$ mit $\text{PbO}_2$

In einem Reagenzglas gibt man zu einer Spatelspitze  $\text{PbO}_2$  1-2 mL konz.  $\text{HCl}$  hinzu und erwärmt leicht unter dem Abzug. In das Reagenzglas hält man angefeuchtetes pH-Papier und weist das gebildete Chlor aufgrund seiner Bleichwirkung nach. Reaktionsgleichung?

#### V.2.7. Disproportionierung von Jod in $\text{NaOH}$

Einige Körnchen Jod werden in sehr verdünnter  $\text{HCl}$  gelöst und tropfenweise mit  $\text{NaOH}$  versetzt, bis Reaktion eintritt. Danach wird langsam wieder angesäuert. Beobachtungen? Reaktionsgleichungen?

#### V.2.8. $\text{H}_2\text{O}_2$ als Reduktions- und Oxidationsmittel

a) Reaktion mit  $\text{KMnO}_4$ -Lösung im sauren Milieu. (6 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ )

b) Reaktion mit  $\text{KI}$ -Lösung im schwach sauren Milieu. (Essigsäure 1M)

### 3) Elektrochemie

#### Theorie:

*Elektrolytische Leitung, Faraday-Gesetze, Elektrolytische Leitfähigkeit, Galvanische Zellen, Elektromotorische Kraft, Redoxpotential, Konzentrationseinflüsse, Elektrodenpotential, Elektrolyse.*

#### Versuche:

##### V.3.1. Leitfähigkeit

Man taucht die Leitfähigkeitsmesszelle in:

- a) entsalztes Wasser
- b) Leitungswasser
- c) wässrige Glucose-Lösung
- d) wässrige NaCl-Lösung

und misst die Leitfähigkeit mit einem Konduktometer. Prüfen Sie, ob die Leitfähigkeit konzentrations- und temperaturabhängig ist und erklären Sie die Messwerte.

##### V.3.2. Daniell-Element, Konzentrationskette

250 mL Bechergläser werden mit je 200 mL vorbereiteter 1 M Lösungen von  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  gefüllt. **(Nach Gebrauch werden diese Lösungen, nicht aber die KCl-Lösung, in die Vorratsflaschen zurückgegossen!).** Mit einem mit gesättigter KCl-Lösung gefüllten Stromschlüssel (mit Wattepfropfen verschlossen) verbindet man die beiden Lösungen und schließt die Drähte nach Eintauchen der Elektrodenbleche an das Voltmeter an. (Auf richtige Polung achten!). Wie hoch ist die abgelesene Spannung? Erklärung? Weiter sollen Sie die Spannung zwischen einer 1 M  $\text{CuSO}_4$ -Lösung und einer 0,01 M  $\text{CuSO}_4$ -Lösung messen.

##### V.3.3. Elektrolyse einer Lösung von Kupfersulfat (Ansage!)

Platinnetz-Elektrode beim Assistenten holen und **auswiegen**. Elektroden in das Gerät einsetzen und 40 mL der Probelösung werden in einem 250 mL-Becherglas (hoch) mit dest. Wasser soweit verdünnt, dass die Platinnetz-Elektrode etwa zu 4/5 eintaucht. Nun werden tropfenweise 2 mL konz. Schwefelsäure (etwa 1,5 Pipetten) zugegeben. Die Lösung wird auf ca. 70°C (Heizung Stufe 3, nach 5 min auf 1 runterstellen) erwärmt. Unter leichtem Rühren wird mit max. 2,5 Volt elektrolysiert. Nach ca. 1 h wird, wenn die Lösung farblos erscheint, etwas dest. Wasser hinzugegeben. Scheidet sich kein Kupfer mehr an der Elektrode ab, wird die Elektrolyse abgebrochen, die Elektrode nacheinander mit dest. Wasser und Ethanol gespült, getrocknet (Druckluft) und ausgewogen. Die Reinigung der Elektrode erfolgt mit konz.  $\text{HNO}_3$ , hinterher wird mit Leitungswasser und dest. Wasser ab gespült und mit Ethanol zum Trocknen gespült. Reaktionsgleichungen (Anode/Kathode)?

**Ansage:** Wie viel mg Kupfer befanden sich in der Lösung?

---

### V.3.4. Colorimetrie von Kupfersulfat (Gruppenversuch)

In je einen 100 mL Messkolben werden jeweils 10, 15, 20, 25 mL einer 0,02 M Kupfersulfat-Eichlösung und 12 mL 6 M Ammoniaklösung gegeben und die Kolben mit dest. Wasser auf 100 mL aufgefüllt. Für den Nullabgleich des Colorimeters wird eine mit dest. Wasser gefüllte Küvette in den Küvettenschacht gestellt und dann die Anzeige genullt. Zur Aufnahme der Kalibrierkurve werden nach dem Nullabgleich die nach obiger Beschreibung hergestellten und jeweils in Küvetten überführten Eichlösungen bei 580 nm vermessen. Nach der Auftragung der jeweiligen Extinktion gegen den Gehalt an  $\text{Cu}^{2+}$  (mg/l) sollte sich gemäß dem Lambert-Beerschen Gesetzes eine Gerade ergeben.

Zur Vermessung der Probe werden aus dem Analysenkolben aus V.3.3. 3 mL Kupfersulfatlösung und 12 mL 6 M Ammoniaklösung in einen weiteren Messkolben gegeben und auf 100 mL aufgefüllt, in eine Küvette gefüllt und ebenfalls vermessen. Der Gehalt an  $\text{Cu}^{2+}$  wird mit Hilfe der erstellten Kalibriergeraden ermittelt.

Das Ergebnis wird mit dem in V.3.3. durch die Elektrolyse ermittelten Wert verglichen und diskutiert.

## 4) Atombau und chemische Bindung

### Theorie:

*Ordnungszahl, Proton, Neutron, Elektron, Radioaktivität, Isotope,  $^{14}\text{C}$ -Methode, Bohrsches Atommodell, Grundlagen der Wellenmechanik (nur für Physiker), Periodensystem, Quantenzahl, Pauli-Prinzip, Energieniveauschema, Hundzsche Regel, Edelgase, Hauptgruppen-elemente, Übergangselemente, Ionische Bindung, Kovalente Bindung, Oktettregel.*

### Versuche:

#### V.4.1. Löslichkeit von Eisenrhodanid

Versuche mit Ether nur im Abzug!!  
Keine offenen Flammen in der Nähe!!

Zu 1 mL einer verdünnten  $\text{FeCl}_3$ -Lösung (1 mL  $\text{FeCl}_3$ -Lösung auf 100 mL mit dest. Wasser auffüllen) wird 1 mL  $\text{KSCN}$ -Lösung und 2 mL  $\text{H}_2\text{O}$  gegeben und mit 4 mL Ether ausgeschüttelt. Anschließend wird die etherische Phase abgetrennt und der Vorgang mit weiteren 4 mL Ether wiederholt. Farbbeobachtung? Erklärung? Bindungstyp?

#### V.4.2. Löslichkeit von Kaliumpermanganat

Mit einer wässrigen Lösung von  $\text{KMnO}_4$  wird das Ausschütteln mit Ether entsprechend V.4.2. wiederholt. Beobachtung? Erklärung?

---

## 5) Massenwirkungsgesetz; Löslichkeitsprodukt

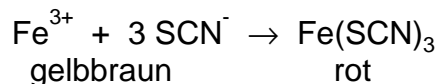
### Theorie:

*Chemisches Gleichgewicht, Massenwirkungsgesetz, Löslichkeitsprodukt, Dissoziationsgleichgewicht, Fällungsreaktionen.*

### Versuche:

#### V.5.1. Eisenrhodanid

Nach folgender Gleichung stellt man sich eine rote, wässrige Lösung von Eisenrhodanid her:



(2 Tropfen  $\text{FeCl}_3$ -Lösung werden zu einer Lösung aus 10 mL dest. Wasser und 7-8 Tropfen  $\text{KSCN}$ -Lösung gegeben).

- Verdünnen von ca. 1 mL der roten, wässrigen Lösung bis zur Gelbfärbung (Warum Gelbfärbung?)  
Ca. 1 mL der gelben Lösung wird in 2 Reagenzgläser gegeben. Zu Nr.1 wird 1 Tr.  $\text{FeCl}_3$ -Lösung gegeben. Zu Nr.2 werden einige Tropfen einer  $\text{KSCN}$ -Lösung gegeben. Farbbeobachtung? Erklärung?
- Man erwärme ein Reagenzglas, das eine schwach rot gefärbte Lösung enthält. Beobachtung? Erklärung? Ist die Reaktion von links nach rechts endotherm oder exotherm?
- Man gebe zu einer roten, wässrigen  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ -Lösung wässrige  $\text{MgSO}_4$ -Lösung, bis die Lösung schwach rosa gefärbt ist. Einen anderen Teil der roten Lösung verdünnt man mit Wasser auf das gleiche Volumen. Farbvergleich, Beobachtung, Erklärung?
- Zu einer roten, wässrigen  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ -Lösung gibt man einige Spatelspitzen Natriumfluorid. Entfärbung durch "Maskierung". (siehe auch Komplexbildung).

#### V.5.2. Löslichkeit von Sulfaten

Man löst jeweils 0,8 g  $\text{MgSO}_4$  und  $\text{CaCl}_2$  in 10 mL Wasser auf, gibt die beiden Lösungen zusammen und beobachtet das Verhalten der Mischung. Man filtriert ab und gibt zu 5 mL des Filtrats eine Lösung von 1 g  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  in 5 mL Wasser. Erklärungen?

#### V.5.3. Reaktion von Atemluft mit Calciumhydroxid-Lösung

- In einem Reagenzglas stellt man sich eine  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung her (ein Spatellöffel  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  in 5 mL Wasser, filtrieren, dann 5 mL Wasser zugeben). Über eine saubere Pasteurpipette wird vorsichtig Atemluft eingeblasen. Nach längerem Einblasen (weshalb längere Zeit?) wird die Lösung erhitzt. Beobachtungen?
- In einem Reagenzglas übergießt man ein kleines Stück Marmor (was ist das?) mit ca. 3 mL 2 M  $\text{HCl}$ , dann wird sofort ein mit  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung (ein Spatellöffel  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  in 5 mL Wasser, filtrieren, dann 5 mL Wasser zugeben) gefülltes Gärröhrchen aufgesetzt. Neben dem Verhalten der Lösung sollte man auch den pH-Wert verfolgen. Beobachtungen?

Erklären Sie die Beobachtungen (Reaktionsgleichungen).

## 6) VII. Hauptgruppe

### Theorie:

*Gruppeneigenschaften (Oxidationsstufen, Dissoziationsenergie, Metallcharakter, Schmelzpunkt, Siedepunkt, Farbe, typisches Halogen), Darstellung der Elemente, Wasserstoffbrückenbindung.*

### Versuche:

#### V.6.1. Darstellung von HCl

Versuch unter dem Abzug durchführen!!

Eine Spatelspitze NaCl wird in einem Reagenzglas mit einigen Tropfen konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzt. Die aufsteigenden Nebel von Chlorwasserstoff werden mit feuchtem Indikatorpapier sowie mit  $\text{NH}_3$ -Dämpfen nachgewiesen.

#### V.6.2. Halogenidnachweise

- $\text{Br}^-$ - und  $\text{I}^-$ -haltige Lösungen werden mit Chlorwasser (**Abzug!**) versetzt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Was geschieht bei großem Chlorwasser-Überschuss? Beobachtungen? Erklärungen? Reaktionsgleichungen?
- Festes KBr und KI werden mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzt und erwärmt (**Abzug!**). Beobachtungen? Erklärungen? Reaktionsgleichungen?

---

## 7) VI. Hauptgruppe

### Theorie:

*Gruppeneigenschaften, Ozon, O<sub>2</sub>-Biradikalcharakter, Wasser, Wasserstoffperoxid, Schwefel, Doppelbindungsregel, Schwefelwasserstoff, Schwefeloxide.*

### Versuche:

#### **V.7.1. Nachweis von Wasserstoffperoxid (Abzug f. org. Lösungsmittel)**

- Nachweis mit Titanylsulfat: Einige Tropfen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mit einem Tropfen 3 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 5 Tropfen TiOSO<sub>4</sub>-Lösung versetzen.
- Nachweis mit Dichromat: Die kalte HNO<sub>3</sub>-saure K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Lösung wird mit 1 mL Ether überschichtet und mit einigen Tropfen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> versetzt und sofort umgeschüttelt (weil Etherzusatz?). Reaktionsgleichungen?

#### **V.7.2. Nachweisreaktionen**

- SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> mit Ba<sup>2+</sup>
- SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> mit Säuren (6 M Schwefelsäure)
- SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> mit verd. Kaliumpermanganatlösung
- S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> durch Zersetzung mit Säuren (3 M Schwefelsäure)
- S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> mit Silbernitrat im Überschuss

(Hierfür suche man sich entsprechende Salze/Lösungen aus den Laborkästen.)

---

## 8) V. Hauptgruppe

### Theorie:

*Gruppeneigenschaften, Ammoniak, Haber-Bosch-Verfahren, wasserähnliche Lösungsmittel, Salpetersäure, Scheidewasser, Königswasser, Phosphide, Phosphoroxide, Phosphorsäure, (Meta-, Polyphosphate).*

### Versuche:

#### **V.8.1. Nitratnachweis**

Ringprobe: 3 Tropfen 6 M  $\text{HNO}_3$  werden mit 6 mL  $\text{H}_2\text{O}$  verdünnt. Nach Zugabe von 10 Tropfen einer frisch angesetzten Ammoniumeisen(II)sulfatlösung (ca. 1,5 g in 5 mL  $\text{H}_2\text{O}$ ) wird umgeschüttelt. Diese Lösung wird vorsichtig mit 3 mL konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unterschichtet. An der Phasengrenze entsteht langsam ein brauner Ring.

#### **V.8.2. Phosphat-Nachweise**

- a) Als Magnesiumammoniumphosphat im ammoniakalischen Medium:  
In 15-17 mL Wasser werden 2 Tr.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung (20%ig), 6 Tr. 0,5 M  $\text{MgCl}_2$ -Lösung und 1 Tr. konz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  mit ca. 8-10 Tr. 3 M Ammoniak bis zur leichten Trübung versetzt. Das Magnesiumammoniumphosphat fällt kristallin aus.
- b) Mikroskopische Untersuchung einer verdünnten Lösung

#### **V.8.3. Nachweis von Phosphaten im Waschpulver und Blumendünger (Abzug!)**

- a) Wenig Waschpulver, bzw. einige Tropfen Düngemittel, wird jeweils im Reagenzglas vorgelegt, vorsichtig mit 2 mL konz. Salpetersäure versetzt und erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung äußerst vorsichtig (!) mit  $\text{NH}_3$  neutralisiert, anschließend schwach alkalisch (!) gemacht und gegebenenfalls zentrifugiert. Im Zentrifugat kann dann auf Phosphat geprüft werden.
- b) als  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  (siehe Jander-Blasius)

#### **V.8.4. Ammonium-Nachweis**

Man überschichtet im Reagenzglas ein NaOH-Plätzchen mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung (Vorsicht, Wärmeentwicklung). Nachweis mit feuchtem Indikatorpapier im Gasraum.



---

## 9) IV. Hauptgruppe

### Theorie:

*Gruppeneigenschaften, Kohlenstoff (Diamant, Graphit, Ruß, Aktivkohle), Kohlenstoffoxide, "Kohlensäure", Carbonate, Carbide, Silizium, Silikate, Vorkommen, Zinnpest, Effekt des inneren Paares, Blei, Strahlenschutz, Mennige, Bleiakku.*

### Versuche:

#### **V.9.1. Darstellung von CO (Abzug!)**

Ca. 1 g Oxalsäure wird in einem Reagenzglas mit 5 mL konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzt und in der Flamme des Bunsenbrenners vorsichtig erwärmt. Das entstehende Gas wird an der Flamme des Bunsenbrenners entzündet.

#### **V.9.2. Darstellung von $\text{SiO}_2$ -Sol und -Gel**

In einem Reagenzglas werden 2 mL 6 M HCl und 4 mL Wasserglas (Natriumsilikat) 30% gemischt. Verwendete Glasgeräte (außer Reagenzglas) müssen sofort gründlich gespült werden, da sonst die Glasoberfläche angeätzt wird (Glasbruch!). Die Lösung muss sauer reagieren.

Die Lösung im Reagenzglas wird im siedenden Wasserbad 10-15 min erhitzt und wieder abgekühlt. Die Lösung erstarrt zu einem Gel.

Erklärung der Sol-Gel Bildung?

#### **V.9.3. Leuchtprobe auf Zinn**

Eine kleine Spatelspitze Zinnsalz wird in eine Porzellanschale gegeben, eine Zinkgranalie und 5 mL 6 M HCl hinzugefügt. Ein mit kaltem (!) Wasser oder Eiswasser gefülltes sauberes (außen!) Reagenzglas wird zuerst in die Lösung getaucht und danach in die Bunsenbrennerflamme. Beobachtung?

---

## 10) I., II. und III. Hauptgruppe

### Theorie:

*Gruppeneigenschaften, Metallische Bindung, Hydride, Schrägbeziehung, Struktur von  $\text{BeCl}_2$ , Kalk, Mörtel, Abbinden, Elektronenmangelverbindung, Darstellung von Aluminium, Struktur von  $\text{AlCl}_3$ .*

### Versuche:

Siehe auch die Versuche V.5.2. „Löslichkeit von Sulfaten“ und V.5.3. „Reaktion von Atemluft mit  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung“!

#### **V.10.1. Darstellung von Borsäuretrimethylester $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ (Abzug!)**

Einige Kristalle Borsäure werden in einem Reagenzglas mit etwa 2 mL Methanol versetzt. Vorsichtig werden hierzu 0,5 mL konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gegeben und die Mischung anschließend zum Sieden erhitzt. Die abziehenden Gase werden mit der Bunsenflamme entzündet. Struktur?

#### **V.10.2. Verhalten von metallischem Aluminium gegenüber Säuren und Basen**

Kleine Stücke von blankem Aluminiumblech werden in einem Reagenzglas I) in 2 M HCl und II) in 2 M NaOH gegeben. Nach etwa 15 Minuten Reaktionszeit wird die überstehende Lösung in ein sauberes Reagenzglas abgegossen und im Falle I) mit wenig NaOH, im Falle II) mit wenig HCl flockiges  $\text{Al}(\text{OH})_3$  ausgefällt.

---

# 11) Übergangsmetalle und Komplexchemie

## Theorie:

*Elektronenkonfiguration, Liganden (einzähnig, mehrzähnig), EDTA, Chelat-Liganden, Komplexgleichgewichte, Stabilitätskonstante, Kristallfeldtheorie (Aufspaltung der d-Elektronen, Farbe!).*

## Versuche:

Siehe auch Versuch V.5.1. d) „Maskierung von Eisenrhodanid“

### V.11.1. Komplexometrische Bestimmung von Zink (Ansage!)

Den Probekolben mit dest.  $\text{H}_2\text{O}$  bis zur Markierung auffüllen. 20 mL der zu titrierenden Zinklösung werden auf etwa 100 mL mit dest. Wasser verdünnt. Darauf werden eine Indikator-Puffertablette und nach deren Lösen 1-2 mL konz.  $\text{NH}_3$ -Lösung hinzugesetzt. Dann wird mit 0,01 M Titriplex-III-Lösung bis zum Farbumschlag nach grün titriert.

1 mL 0,01 M Titriplex III-Lösung entspricht 0,6537 mg Zn. Struktur des Zn-Komplexes?

**Ansage:** Wie viel mg Zn befanden sich im Kolben?

### V.11.2. Nachweis von $\text{CN}^-$ durch Berliner-Blau-Reaktion (Abzug!)

In einem Reagenzglas werden 15 mL Wasser mit 5 Tropfen 10%iger KCN-Lösung versetzt. Dazu kommen 5 Tropfen 10 %ige  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ -Lösung. Wird die Lösung mit 3 Tropfen 6 M Salzsäure angesäuert (ein gelbbrauner Niederschlag löst sich wieder auf) und mit 3 Tropfen  $\text{FeCl}_3$ -Lösung versetzt, so bildet sich langsam ein flockiger blauer Niederschlag. Reaktionsgleichung? Struktur des Komplexes?

**(Entsorgung in den  $\text{CN}^-$ -Abfallkanister!!)**

### V.11.3. Komplexbildung

- Eine Lösung von  $\text{CuSO}_4$  in Wasser wird auf 3 Reagenzgläser verteilt und je eines mit gleichen Mengen  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  bzw.  $\text{HCl}$  (jeweils konz.) versetzt.
- Einige Kristalle  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  werden auf einer Magnesiumrinne langsam erhitzt.
- Ca. 100 mg  $\text{FeCl}_3$  werden mit 1 mL konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erwärmt und vorsichtig in ca. 100 mL Wasser gegeben. Versetzen Sie je 10 mL der Lösung mit Lösungen von  $\text{NaF}$ ,  $\text{KSCN}$ , Natriumacetat und eventuell weiteren Salzen.
- Zu 10 mL Wasser werden einige Tropfen rotes Blutlaugensalz-Lösung [ $\text{K}_3(\text{Fe}(\text{CN})_6$ )] gegeben. Anschließend wird der Nachweis auf Eisen mit  $\text{KSCN}$  durchgeführt.

- e) 0,1 g Kaliumaluminiumsulfat wird in 10 mL Wasser aufgelöst und die klare Lösung auf zwei Reagenzgläser verteilt. Es wird der Nachweis auf Aluminium (stark verdünnte NaOH) und auf Sulfat (mit Bariumchlorid) durchgeführt.

#### **V.11.4. Nachweis von $\text{Ni}^{2+}$ als Nickeldiacetyldioxim**

Siehe Jander-Blasius

Beobachtung, Reaktionsgleichung, Komplexstruktur?

#### **V.11.5. Nachweis von $\text{Zn}^{2+}$ als Rinmannsgrün**

Auf einer Magnesiumrinne wird festes Zinksulfat mit etwas verd.  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung befeuchtet und in der Oxidationszone der Flamme des Bunsenbrenners erhitzt.

---

## 12) Energieeffekte

### Theorie:

*Reaktionsenthalpie, exotherm, endotherm, Heß'scher Satz, Entropie, Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit.*

### Versuche:

#### **V.12.1. Schwefelsäure + Wasser**

Man gebe vorsichtig (Schutzbrille!!) 2,5 mL konz. Schwefelsäure in 30 mL Wasser und messe die auftretende Temperaturdifferenz beim Lösevorgang. Gibbs-Helmholtz-Gleichung? Entropie?

#### **V.12.2. Ammoniumchlorid + Wasser**

Man löse 4,5 g Ammoniumchlorid in 30 mL Wasser auf und messe wie in V.12.1. die auftretende Temperaturdifferenz.

#### **V.12.3. Calciumchlorid + Wasser**

Mit 4,5 g Calciumchlorid wird entsprechend V.12.2. verfahren.

#### **V.12.4. Umkristallisation (Abzug!) (Gruppenversuch)**

5g der verunreinigten Benzoesäure werden in einem Becherglas, unter Rühren, in 100mL Wasser gegeben und auf 80°C erwärmt. Die Suspension versetzt man nun solange mit 2M Natronlauge, bis sich alles gelöst hat. Anschließend gibt man 0,5g Aktivkohle dazu und rührt 5min lang, bei 80°C, weiter. Die Lösung wird abfiltriert und auf Raumtemperatur abgekühlt. Danach fällt man die Benzoesäure mit 6M Salzsäure wieder aus. Nun wird über eine Nutsche abgesaugt und die gereinigte Benzoesäure bei 80°C im Trockenschrank bis zur Massenkonstanz getrocknet. Zum Schluss wird von der gereinigten Benzoesäure der Schmelzpunkt bestimmt und mit dem Literaturwert verglichen.

## 13) Wasseruntersuchungen

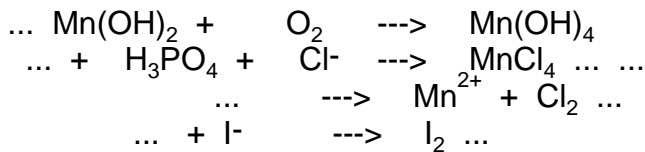
### Theorie:

*Löslichkeit von Gasen in H<sub>2</sub>O (physikalisch, chemisch), Temperatureinfluss auf die Löslichkeit, Gesamthärte, Carbonathärte.*

### Versuche:

#### V.13.1. Sauerstoffbestimmung im Wasser

Die mitzubringende Wasserprobe wird in einem 250 mL Erlenmeyerkolben (Enghals) bis ca. 3 cm unter den Kolbenrand eingefüllt. Das Volumen des Wassers wird mit einem Messzylinder genau bestimmt. Dann werden 3 mL Mangan(II)-chlorid-Lösung und 3 mL kaliumiodidhaltige Natronlauge hinzugefügt. Der Kolben wird rasch so verschlossen, dass unter dem Gummistopfen keine Luftblasen vorhanden sind. Der Kolben wird umgeschüttelt und nach dem Absetzen des Niederschlages ca. 100 mL der klaren überstehenden Lösung abgegossen, ohne dass dabei Niederschlag verloren geht. Nach Zusatz von 2 mL Phosphorsäure wird 10 Minuten im Dunkeln stehengelassen und dann der Kolben umgeschüttelt. Falls sich der Niederschlag nicht vollständig aufgelöst hat, wird etwas mehr Phosphorsäure hinzugegeben. Das ausgeschiedene Jod wird mit 0,01 M Thiosulfatlösung titriert. Wenn die Flüssigkeit gegen Ende der Titration hellgelb geworden ist, wird ca. 1 mL Stärkelösung hinzugegeben. Bei der Bestimmung laufen nacheinander folgende Reaktionen ab:



Vervollständigen Sie die Redoxgleichungen und geben Sie an, wie viel Sauerstoff Ihre Wasserprobe im Liter enthielt.

#### V.13.2. Wasserhärtebestimmung

a) Bestimmung der Carbonathärte (acidimetrisch): 50 mL der Wasserprobe werden mit 3 Tropfen Tashirolösung versetzt und mit 0,02 M Salzsäure titriert. 1 mL 0,1 M HCl entspricht 2,8 mg Calciumoxid. Reaktionsgleichung? Wodurch wird die Wasserhärte verursacht?

b) Gesamthärtebestimmung (komplexometrisch): 50 mL des zu untersuchenden Wassers (eigene Probe mitbringen; z.B. Leitungswasser, Flusswasser, Teichwasser, etc.) werden in einen 250 mL Erlenmeyerkolben gegossen und eine Indikatorpuffertablette darin durch Rühren gelöst. Nach Zugabe von 1-2 mL konz. Ammoniak wird mit 0,01 M Titriplexlösung titriert. Der Äquivalenzpunkt ist erreicht, wenn die rote Farbe über grau nach grün umschlägt. (Sollte im Verlauf der Titration die rote Farbe verschwunden und in schmutziggelb übergegangen sein, so muss eine weitere Indikatorpuffertablette hinzugefügt werden.) Bei dieser Meßmethode wird eventuell im Wasser enthaltenes Magnesium mittitriert. 1 Mol Titriplex entspricht 1 Mol Calcium. Wie viel CaO enthielt Ihre Wasserprobe in 100 mL? Reaktionsgleichung? Struktur von Titriplex? Warum muss gepuffert werden, welches Puffersystem wird verwendet?

---

## 14) Anorganische Präparate

Von den nachstehend aufgeführten Präparaten soll eines nach Einteilung durch den Assistenten hergestellt werden. Vor der praktischen Ausführung sollte die Reaktionsgleichung, die eingesetzte Menge der Ausgangsstoffe sowie der genaue Versuchsaufbau und die Versuchsdurchführung mit dem Assistenten besprochen werden.

### V.14.1. Darstellung von CuCl (Abzug!)

10 g  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  werden in 25 mL Wasser gelöst. Man gibt 5 g NaCl hinzu und löst weitgehend auf. Anschließend werden 25 mL konz. HCl dazugegeben und gut umgeschüttelt. Nach Zugabe von 4 g Cu-Pulver wird 20 Minuten auf dem Wasserbad erhitzt. Dabei bildet sich ein löslicher Chlorokomplex des Cu(I). Durch einen Büchnertrichter saugt man die Reaktionsmischung in ca. 200 mL  $\text{SO}_2$ -Wasser, wobei weißes CuCl ausfällt. Der Niederschlag wird abgesaugt und mit  $\text{SO}_2$ -Wasser und Alkohol gewaschen. Welche Farben treten während des Versuches auf? Ausbeute?

### V.14.2. Kupfer(II)-acetylacetonat (Abzug!)

3 g Kupfer(II)-sulfatpentahydrat werden in 30 mL dest. Wasser durch leichtes Erwärmen gelöst. In diese Lösung gibt man eine Lösung von 1 mL Acetylaceton in 5 mL Ethanol und lässt abkühlen. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser auf der Nutsche gewaschen und aus ca. 150 mL Ethanol auf dem Wasserbad umkristallisiert. Ausbeute?

### V.14.3. Hexaamminnickel(II)-chlorid

Eine konzentrierte Lösung von 3,4 g  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in 1 mL dest. Wasser wird mit 12 mL konz. Ammoniaklösung versetzt, im Eiswasserbad gekühlt und die beginnende Ausscheidung von feinkristallinem  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  durch Zusatz von 0,7 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  vervollständigt. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit konz. Ammoniak und Alkohol gewaschen. Ausbeute?

---

## 15) Organische Chemie

### Theorie:

*Elektronenkonfiguration des Kohlenstoffs, Hybridisierung, Doppelbindung, cis/trans-Isomerie, Dreifachbindung, Säurecharakter des Acetylens, konjugierte Doppelbindungen (Butadien), Mesomerie, Benzol, Optische Aktivität, Reaktionstypen (Addition, Eliminierung, Substitution, Kondensation); Säurecharakter (Essigsäure, Phenol, Ethanol), funktionelle Gruppen, einfache Moleküle, Veresterung (MWG), Diazotierung und Kupplung, elektrophile und nukleophile Substitutionsmechanismen.*

### Versuche:

#### **V.15.1. Cyclohexan/Cyclohexen + Brom**

In 2 kleine Reagenzgläser werden jeweils etwa 1 mL Cyclohexan und Cyclohexen gegeben. Beide Proben werden tropfenweise mit einer Lösung von Brom in Eisessig versetzt. Beobachtung? Erklärung? Reaktionsmechanismus?

#### **V.15.2. Silberspiegel**

In einem fettfreien Reagenzglas verdünne man 2 mL Silbernitrat-Lösung mit 10 mL H<sub>2</sub>O, gebe unter Schütteln 2 Tr. 6 M NaOH (Niederschlag) und dann ca. 7 Tr. konz. NH<sub>3</sub> bis zur klaren Lösung hinzu. Nach Zugabe von ca. 1 mL 10%iger Kaliumnatriumtartratlösung (Seignettesalz) und Schütteln wird das Reagenzglas im 250 mL Becherglas bei 60-70°C im Wasserbad erwärmt. Es scheidet sich langsam ein Silberspiegel an der Wand des Reagenzglases ab.

#### **V.15.3. Seifen**

Man gebe eine Spatelspitze Stearinsäure in 3 mL verd. NaOH und erhitze zum Sieden. Die Stearinsäure löst sich; beim Erkalten kristallisiert das Natriumsalz aus. Gibt man zu einem Teil der heißen Lösung 3 mL Kalkwasser, so fällt Calciumstearat aus. Beim Schütteln schäumt nur die Lösung des Natriumsalzes. Erklärung?

#### **V.15.4. Glucose + Fehlingsche Lösung**

In einem Reagenzglas löse man 1-2 Spatelspitzen Glucose in ca. 10 mL Wasser. Nach Zugabe von jeweils 1,5 mL Fehlingsche Lösung I und II erwärme man das Reagenzglas im Wasserbad (Becherglas 250 mL, hohe Form) auf 60-70°C. Beobachtung? Woraus besteht Fehlingsche Lösung? Erklärung? Reaktionsgleichung? Chemische Struktur von D-Glucose (Fischer-Projektion)?

#### **V.15.5. Diethylamin (Abzug!)**

Zu 2 mL Wasser gibt man 0,5 mL Diethylamin; die Lösung reagiert stark alkalisch (Indikatorpapier). Auch in der Dampfphase lässt sich die flüchtige Base mit feuchtem Indikator-



papier nachweisen. Versetzt man die Lösung aber mit 5 mL verd. HCl, so ist beim Erhitzen kein Diethylamin mehr nachzuweisen. Erklärung?

### V.15.6. Nylon-Faser

Lösung A: 0,4 g Natriumhydroxid-Plättchen werden in 20 mL dest. Wasser gelöst. Dazu werden nun 1,2 g Hexandiamin gegeben und gut gemischt.

Lösung B: 0,3 mL (0,4 g) Sebacinsäuredichlorid (Decandisäuredichlorid) werden mit 20 mL Heptan gut gemischt.

Für den Versuch werden nun 20 mL der Lösung A in einem 100 mL Becherglas vorgelegt. Diese wässrige Phase wird nun vorsichtig mit 20 mL Lösung B überschichtet (langsam an der Innenwand des schräg gehaltenen Glases herunter laufen lassen). An der Grenzschicht der beiden Lösungen bildet sich Polymer, das mit einem Glasstab oder Pinzette als endloser Nylon-Faden herausgezogen werden kann. Mit einer geeigneten Haspel kann der Faden aufgerollt werden.

### V.15.7. Diazotierung, Kupplung (Gruppenversuch)

Auswahl einer Kupplungsreaktion durch den Assistenten

**Berechnen Sie zunächst die einzusetzenden Mengen an Chemikalien!**

Ansatzgröße: **10 mmol**

**Azofarbstoffe und Hydrazone:**

#### a) Darstellung von 4-Dimethylamino-azobenzen-4'-sulfonsäure

Diazokomponente: Sulfanilsäure (4-Aminobenzolsulfonsäure)

Kupplungskomponente: N,N-Dimethylanilin

Farbe der Lösung: rot (im Sauren), gelb (im Alkalisch)

Ausbeute ca. 80 %

**Darstellung einer Diazoniumsalz-Lösung aus Sulfanilsäure:**

In einem Kolben oder Becherglas löst man 10 mmol Sulfanilsäure in 30 mmol halbkonz. HCl. Unter kräftigem Rühren und Kühlen (Eis-Kochsalz-Mischung oder Eis) bei einer Temperatur unter 5 °C wird zu dieser Lösung 10 mmol einer 2,5 molaren wässrigen Natriumnitritlösung langsam zugegeben, wobei die Temperatur nicht über 5 °C steigen darf.

Gegen Ende der Zugabe der Nitritlösung prüft man mit Jodidstärkepapier durch Blaufärbung auf freie salpetrige Säure. Man gibt solange Nitritlösung zu, bis der Nachweis 5 Minuten nach Zugabe noch positiv ausfällt. *Warum?*

Die überschüssige salpetrige Säure wird durch wenig Harnstoff beseitigt, da sie bei weiteren Umsetzungen stören kann.

Tritt bei der Auflösung des Amins in der HCl eine Konzentrationsfällung ein oder lässt sich das Amin nicht vollständig in das Salz überführen, diazotiert man unter Rühren in Suspension. Eine möglichst feinkristalline Suspension erhält man durch Lösen des Salzes in der Hitze und rasches Abkühlen unter intensivem Rühren. Da die heterogene Reaktion langsamer verläuft, ist eine gute Durchmischung notwendig.

## Arbeitsvorschrift für die Azokupplung

### Kupplung in schwach saurer Lösung (mit Aminen)

Zu einer Lösung von 10 mmol der Kupplungskomponente in 10 mmol 1 M HCl lässt man bei 5 bis 10 °C eine aus 10 mmol Amin dargestellte Diazoniumsalzlösung unter Kühlen und Rühren langsam zufließen.

Aus der sauren Farblösung wird der Farbstoff mit Natriumacetatlösung bzw. Neutralisation mit Soda und/oder Aussalzen mit Kochsalz als Farbsalz abgeschieden. Zum Aussalzen wird die Farbstofflösung auf 60 bis 80 °C erwärmt und unter Rühren langsam (!) mit maximal 20 g fein gepulvertem Kochsalz je 100 mL Lösung versetzt. Je nach Löslichkeit kann man aus wenig Wasser oder einem Wasser-Alkohol-Gemisch umkristallisiert werden.

*Welcher Farbstoff wurde hergestellt? Reaktionsmechanismus?*

### b) Darstellung von 2-Hydroxynaphthalen-1-azobenzen-4'-sulfonsäure Dinatriumsalz ( $\beta$ -Naphtholorange)

Diazokomponente: Sulfanilsäure (4-Aminobenzolsulfonsäure)

Kupplungskomponente:  $\beta$ -Naphthol (2-Naphthol)

Farbe der Lösung: orange

Ausbeute: ca. 80 %

### Allgemeine Darstellung einer Diazoniumsalz-Lösung aus Sulfanilsäure:

In einem Kolben oder Becherglas löst man 10 mmol Sulfanilsäure in 30 mmol halbkonz. HCl. Unter kräftigem Rühren und Kühlen (Eis-Kochsalz-Mischung oder Eis) bei einer Temperatur unter 5 °C wird zu dieser Lösung 10 mmol einer 2,5 molaren wässrigen Natriumnitritlösung langsam zugegeben, wobei die Temperatur nicht über 5 °C steigen darf.

Gegen Ende der Zugabe der Nitritlösung prüft man mit Jodidstärkepapier durch Blaufärbung auf freie salpetrige Säure. Man gibt solange Nitritlösung zu, bis der Nachweis 5 Minuten nach Zugabe noch positiv ausfällt. *Warum?*

Die überschüssige salpetrige Säure wird durch wenig Harnstoff beseitigt, da sie bei weiteren Umsetzungen stören kann.

Tritt bei der Auflösung des Amins in der HCl eine Konzentrationsfällung ein oder lässt sich das Amin nicht vollständig in das Salz überführen, diazotiert man unter Rühren in Suspension. Eine möglichst feinkristalline Suspension erhält man durch Lösen des Salzes in der Hitze und rasches Abkühlen unter intensivem Rühren. Da die heterogene Reaktion langsamer verläuft, ist eine gute Durchmischung notwendig.

### Kupplung in alkalischer Lösung (mit Phenolen)

Zu einer Lösung von 10 mmol des Phenols in 20 mmol 2 M NaOH lässt man bei 5 bis 10 °C die Lösung von 10 mmol diazotiertem Amin langsam unter Rühren zufließen.

Man kontrolliert den pH-Wert der Lösung mit Indikatorpapier und setzt gegebenenfalls weitere Base in Form von Soda zu, damit die Lösung stets alkalisch bleibt. Das Fällen des Farbstoffes wird durch Aussalzen mit Kochsalz vervollständigt. Er wird durch Waschen mit Eiswasser gereinigt.

*Welcher Farbstoff wurde hergestellt? Reaktionsmechanismus?*

## 16) Qualitative Analysen

Siehe Jander/Blasius

### V.16.1. Rundfilterchromatographie

Es werden selbst mitgebrachte Blätter verkleinert ...

In die Mitte eines runden Blattes Filterpapier wird ein kleines Loch gedrückt. Mit einer feinen Pipette wird ein Farbstoffgemisch in 3 kleinen Flecken aufgetragen, ca. 1 cm vom Mittelloch entfernt. Das Filterpapier wird auf ein Uhrglas gelegt, in dem sich etwas Lösungsmittel befindet und mit einem gleichgroßen Uhrglas abgedeckt. Nach einigen Minuten steckt man einen kurzen, aus Filterpapier gewickelten Docht so durch das Mittelloch, dass er in das Lösungsmittel eintaucht, und deckt wieder ab. Kurz bevor die Lösungsmittelfront den Rand des Filterpapiers erreicht, nimmt man es heraus, entfernt den Docht, markiert die Front und trocknet an der Luft. Notieren Sie die Reihenfolge der Farbstoffe mit mindestens 5 verschiedenen Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen. Wie viel Farbstoffe enthielt das Gemisch? Chromatographische Trennmethode? Bitte die Chromatogramme ins Protokoll einkleben!

### V.16.2. Ionenaustauscher

- Wattepfropfen auf den Grund der Ionenaustauschersäule legen, Säule mit Kationenaustauschergel füllen (danach dürfen keine Luftblasen in der Säule erkennbar sein). Ferner darf die Säule während des gesamten Versuches nicht trocken laufen.
- Kationenaustauscher regenerieren:  
Ca. 50 mL 2 M HCl tropfenweise durch die Säule laufen lassen (1-2 Tr./Sekunde). Dann mit einer ausreichenden Menge dest. Wasser nach waschen, bis ein Tropfen des Eluats auf pH-Papier keine deutlich saure Reaktion zeigt (pH 6). Das Wasser bis zum oberen Rand des Ionenaustauschers auslaufen lassen.
- 2 Tropfen  $\text{FeCl}_3$ -Lösung auf die Säule tropfen, einlaufen lassen bis zum oberen Rand des Ionenaustauschers und mit etwa 20 mL dest. Wasser nachspülen (1 Tr./Sekunde). Das Eluat ist in einem sauberen Becherglas aufzufangen und mit pH-Papier auf  $\text{H}^+$  und mit KSCN-Lösung auf  $\text{Fe}^{3+}$  zu prüfen. Wie lassen sich die Beobachtungen erklären? Chemische Struktur eines Ionenaustauscherharzes?

---

### V.16.3. bis V.16.6. (Ansagen!)

Für diese Versuche insbesondere Trennungsgänge sind folgende Anmerkungen zu beachten:

- I. **Entsorgung: Solange die Zusammensetzung der Analysesubstanz nicht bekannt ist, Abfälle in den Behälter für *nittrathaltige Salzgemische* werfen (pH-Wert überprüfen und gegebenenfalls ansäuern). - Auf keinen Fall in den Ausguss!**
- II. **Sicherheit: Die Versuche müssen vorwiegend unter dem Abzug durchgeführt werden!**

#### III. Allgemeine Vorschriften:

1. Substanzen (Niederschläge) vollständig lösen (u. U. erwärmen)
2. Kennzeichnung der Reagenz- bzw. Zentrifugengläser (Vertauschungsgefahr).
3. Nach Zugabe von Säuren bzw. Basen immer den pH-Wert kontrollieren.
4. Vollständiges Ausfällen von Niederschlägen durch wiederholtes Behandeln der klaren Filtrate mit den Fällungsmitteln (Löslichkeitsprodukte!).
5. Niederschläge durch Zentrifugieren abtrennen (Filtrieren nur zum Abtrennen störender Feststoffreste aus den Filtraten)
6. Zentrifugieren: mind. 3 Min., langsam abbremsen, abdekantieren vom Feststoff
7. Niederschläge gründlich mit dest. Wasser waschen.
8. Hinweise zu den einzelnen Nachweisen und zum Trennungsgang im *Jander/Blasius* beachten.

#### IV. Lösungsversuche:

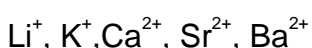
Nach gutem Durchmischen der Analysesubstanz Lösungsversuche: Zuerst in H<sub>2</sub>O, erwärmen. Wenn unlöslich, nacheinander verd. HCl, konz. HCl, verd. HNO<sub>3</sub>, konz. HNO<sub>3</sub> oder Königswasser probieren. Durch Erwärmen lässt sich die Löslichkeit beträchtlich steigern. Etwaige unlösliche Rückstände mit dem Assistenten diskutieren.

### V.16.3.1 Vorversuche zur Spektroskopische Salzanalyse

Hinweise zur Theorie siehe Kap.4 „Atombau und chemische Bindung“

Das Handspektroskop wird am Stativ (Spalt nach vorn) eingespannt und auf den heißen Teil der Bunsenbrennerflamme gerichtet (Raumbeleuchtung ausschalten; Black Box! Gas- und Luftzufuhr des Bunsenbrenners voll aufdrehen; die heißeste Zone befindet sich oberhalb des blauen Flammenkegels). Die Hell-Dunkel-Einstellung erfolgt durch Drehen des Drehringes am Spektroskop (Einstellung der Spaltbreite); während die Schärfeneinstellung durch Ein- bzw. Ausfahren des Tubus vorgenommen wird.

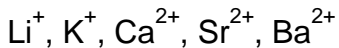
Ein Magnesiastäbchen wird im heißen Flammenteil ausgeglüht, dabei werden Helligkeit und Schärfe so eingestellt, dass nur noch die gelbe Na-Linie (sie ist mehr oder weniger stark ausgeprägt und immer zu sehen!) scharf zu sehen ist. Das heiße Magnesiastäbchen wird in die mit konz. HCl angefeuchtete Probensubstanz eingetaucht und anschließend in die heiße Flamme gehalten. Die Flammenfärbung und die Spektrallinien sind zu beobachten. Erklärung für das Auftreten von Spektrallinien? Untersucht werden sollen folgende Kationen:



### 16.3.2 Spektroskopische Analyse (Ansage!)

Die Analyse kann die folgenden Kationen enthalten und ist entsprechend V.16.3.1. zu lösen. Möglicherweise müssen Calcium, Barium und Strontium entsprechend des Ether-Ethanol-Verfahrens (siehe Jander-Blasius) getrennt werden.

**Ansage:** Welche(s) Kation(en) enthält Ihre Probe?



### V.16.4.1 Vorversuche zur Halogenidanalyse

Hinweise zur Theorie siehe Kap.5 „Massenwirkungsgesetz; Löslichkeitsprodukt“

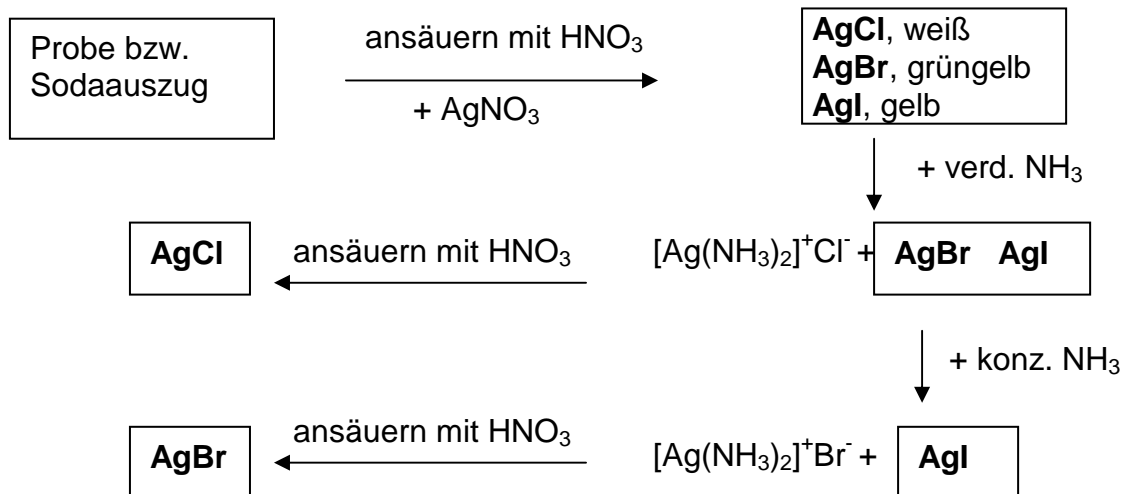
a) Aus leicht  $\text{HNO}_3$ -saurer Lösung von  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KBr}$  und  $\text{KI}$  werden mit  $\text{AgNO}_3$ -Lösung die Silberhalogenide ausgefällt und abzentrifugiert. Wie verhalten sich die Niederschläge gegen verd.  $\text{NH}_3$ , konz.  $\text{NH}_3$  und verd.  $\text{KCN}$ -Lösung (Abzug!!)? Reaktionsgleichungen? Warum sauer? Warum  $\text{HNO}_3$ ?

b) Anschließend wird mit  $\text{HNO}_3$  angesäuert (Abzug!!). Beobachtungen? Erklärungen? Reaktionsgleichungen?

### V.16.4.2 Halogenidanalyse (Ansage!)

Die Analyse enthält ein bis drei der folgenden Halogenidionen:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  und ist entsprechend V.16.4.1 und V.6.2.b),c) zu lösen.

**Ansage:** Welche Anionen enthält Ihre Probe?



---

### V.16.5.1. Vorversuche zum H<sub>2</sub>S- / (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S-Trennungsgang (Fällung von Metallsulfiden)

Hinweise zur Theorie siehe Kap.5 „Massenwirkungsgesetz; Löslichkeitsprodukt“

Da H<sub>2</sub>S sehr giftig ist, müssen sämtliche Arbeiten im Zusammenhang mit diesem Versuch unter dem Abzug ausgeführt werden (auch Reinigen der Reagenzgläser!). **VORSICHT: Bereits nach kurzer Einwirkungszeit erfolgt eine Desensibilisierung der Geruchsnerve, d.h. der charakteristische Geruch nach faulen Eiern wird nicht mehr wahrgenommen!**

H<sub>2</sub>S-Entwicklungsapparatur: in ein Reagenzglas wird eine H<sub>2</sub>S-Pille (Paraffin-Schwefel-Gemisch) gegeben, darüber wird ein Wattestopfen gelegt, dann wird der Stopfen des Einleitungsrohrs aufgesetzt. Das Reagenzglas wird in die Brennerflamme gehalten; es bildet sich H<sub>2</sub>S-Gas, solange erhitzt wird.

Gefällt werden sollen die Sulfide folgender Metalle:

Sb, Pb, Cu, Ni, Co, Fe, Mn, Zn

Die Fällung der Metallsulfide erfolgt durch Einleiten von H<sub>2</sub>S in Lösungen der entsprechenden Metallsalze. Dabei wird zunächst in schwach saurer Lösung (2 M) H<sub>2</sub>S eingeleitet (warum?). Falls im Säuren keine Niederschlagsbildung erfolgt, wird die Lösung mit NH<sub>3</sub>-Wasser alkalisch gemacht und erneut H<sub>2</sub>S eingeleitet. Farben der Metallsulfide? Wie stark ändert sich die S<sup>2-</sup>-Konzentration beim Übergang vom sauren zum alkalischen Milieu? MWG, Lp der Sulfide?

### V.16.5.2 Trennung der H<sub>2</sub>S- und der (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S-Gruppe (Ansage!)

Die Analyse enthält zwei der folgenden Kationen:

Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Sb<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+/3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>.

Die Analyse ist unter Berücksichtigung von V.5.2. mit Hilfe des Trennungsganges (siehe Anhang) zu lösen.

**Ansage:** Welche Kationen enthält Ihre Probe?

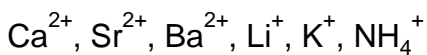
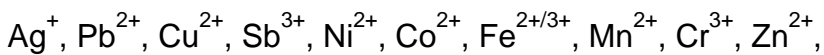
---

### V.16.6. Analyse eines Salzgemisches (Ansage!)

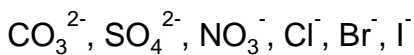
**Beachten Sie die Hinweise zu: Entsorgung, Sicherheit, allgemeine Vorschriften und Lösungsversuche S. 28!**

Das Salzgemisch besteht aus maximal 5 Kationen und 3 Anionen und ist nach dem Trennungsgang (siehe Anhang Analytik) zu lösen. Zum sicheren Nachweis sollten Sie - wenn nötig - zusätzliche Reaktionen durchführen (siehe Jander-Blasius). Denken Sie bitte daran, dass einige Ionen sich bei Nachweisen stören können und dass daher eine sorgfältige Trennung äußerst wichtig ist. Im Protokoll bitte die Reaktionsgleichungen im Anhang Analytik "Trennungsgang der Kationen" aufführen.

Mögliche Kationen:



Mögliche Anionen:



**Ansage:** Welche Kationen und Anionen enthält Ihre Probe?

## A) Anhang Analytik

### Anionennachweise

1) Aus der Ursubstanz werden nachgewiesen:  $\text{CO}_3^{2-}$

$\text{CO}_3^{2-}$ : mit verdünnter HCl ansäuern, eventuell erwärmen, das mit  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  gefüllte Gärröhrchen schnell aufsetzen, weißer Niederschlag von  $\text{CaCO}_3$ .

2) Aus dem Sodauszug werden nachgewiesen:

$\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,

Sodauszug: Ca. 0,1 g der Ursubstanz wird im Becherglas mit der zwei- bis dreifachen Menge Soda in 10-20 mL dest. Wasser aufgeschlämmt und 10 min gekocht. Es wird filtriert und im Filtrat nach Ansäuern mit der entsprechenden Säure auf die Anionen geprüft. Die bei den Anionennachweisen eventuell störenden Kationen bleiben auf dem Filter als schwerlösliche Carbonate oder Hydroxide zurück.

$\text{SO}_4^{2-}$ : Ansäuern mit verdünnter HCl, mit  $\text{Ba}^{2+}$  fällt weißes feinkristallines  $\text{BaSO}_4$  aus.

$\text{NO}_3^-$ :

- Ansäuern mit verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , versetzen mit frisch angesetzter Ammoniumeisen(II)sulfat-Lösung, vorsichtig unterschichten mit konz  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , brauner Ring von  $[\text{Fe}(\text{NO})]^{2+}$ .
- mit NaOH und Zn-Pulver vorsichtig kochen, Nachweis des  $\text{NH}_3$  durch Geruch oder feuchtes pH-Papier.

$\text{Cl}^-$ : Ansäuern mit verdünnter  $\text{HNO}_3$ , mit  $\text{Ag}^+$  als weißes AgCl.

$\text{Br}^-$ :

- Ansäuern mit verdünnter  $\text{HNO}_3$ , mit  $\text{Ag}^+$  als hellgelbes AgBr.
- Ansäuern mit verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , mit Chlorwasser als braunes  $\text{Br}_2$  oder weingelbes  $\text{BrCl}$  in der Chloroformphase.

$\text{I}^-$ :

- Ansäuern mit verdünnter  $\text{HNO}_3$ , mit  $\text{Ag}^+$  als gelbes AgI.
- Ansäuern mit verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , mit Chlorwasser als violettes  $\text{I}_2$ . ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{J}^-$ : gemäß der Halonenidanalyse V.16.4.)



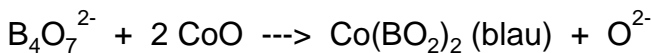
## Vorproben auf Kationen

### Vorproben aus der Ursubstanz

**Flammenfärbung und Spektralanalyse** (siehe V.4.1.):  
(Mit ausgeglühten Magnesiastäbchen arbeiten!)

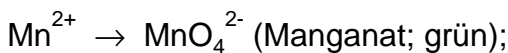
Kation	Flammenfärbung	Spektrallinien
Li	rot	1 rote (stark)
Na	gelb	1 gelbe (stark)
K	violett	2 rote (links außen, schwach)
Ca	ziegelrot	1 rote, 1 grüne, beide im gleichen Abstand zur Na-Linie
Sr	rot	1 rote, 1 blaue (schwach)
Ba	hellgrün	mehrere grüne (schwach)
Cu	grün-blau	mehrere grüne

**Boraxperle:** Kleine Menge von Borax auf kleines Uhrglas schütten. Spitze eines Magnesiastäbchens in heißer Flamme glühen, heiße Spitze in viel Borax tauchen, in der Flamme zu einer Perle schmelzen, heiß in wenig Ursubstanz tauchen, unter Drehen des Stäbchens um Längsachse in Flamme glühen. Folgende Reaktion läuft mit Kobalt ab:



Andere Metallkationen können die Boraxperle anders färben!

**Oxidationsschmelze:** Substanz auf Magnesianrinne mit insgesamt dreifacher Menge von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{KNO}_3$  (1:1) vermischen und vorsichtig (spritzt!) in der heißen Flamme aufschmelzen.



nach Ansäuern mit verdünnter Essigsäure entstehen Permanganat und Braunstein (*Reaktionsgleichungen [1] und [2]?*)

(Der Vergleich mit einer Blindprobe kann erforderlich sein.)

### Nachweis aus der Ursubstanz

Die Vorproben aus der Ursubstanz (Marsh'sche Probe, Spektralanalyse) können bereits als Nachweis dienen.

**$\text{NH}_4^+$ :**

Ursubstanz mit NaOH-Plätzchen im Mörser verreiben, Nachweis des  $\text{NH}_3$  durch Geruch oder feuchtes pH-Papier.

### Nachweis aus Sodauszug

**$\text{K}^+$ :** mit Kalignost  $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ ; Achtung:  $\text{NH}_4^+$  stört!

### Trennungsgang der Kationen

Gehen Sie im Trennungsgang nach dem folgenden Schema vor, unter zu Hilfenahme der jeweiligen Nachweise aus vorherigen Versuchen des Skriptes und des *Jander/Blasius*!

### Lösungsversuche:

Nach gutem Durchmischen der Analysesubstanz Lösungsversuche: Zuerst in  $H_2O$ , erwärmen. Wenn unlöslich, nacheinander verd.  $HCl$ , konz.  $HCl$ , verd.  $HNO_3$ , konz.  $HNO_3$  oder Königswasser probieren. Durch Erwärmen lässt sich die Löslichkeit beträchtlich steigern. Etwaige unlösliche Rückstände mit dem Assistenten diskutieren.

### HCl-Gruppe

Lösung mit verd. Salpetersäure ansäuern und mit konz.  $HCl$  versetzen.  
Bei Anwesenheit von  $Ag^+$ ,  $Pb^{2+}$  fallen aus:

<b>AgCl</b> weiß	<b>PbCl<sub>2</sub></b> weiß
Niederschlag mit heißem Wasser aufschlämmen <b>AgCl</b>	Wasser aufschlämmen $Pb^{2+}$
Niederschlag mit 1 N Ammoniak versetzen ( <i>Reaktionsgleichung</i> [3]) $\Rightarrow [Ag(NH_3)_2]^+$	Lösung bis fast zur Trockene eindampfen Und abkühlen lassen
Lösung mit $HCl$ ansäuern (pH-Wert)  $\Rightarrow$ <u>Nachweis:</u> <b>AgCl</b> (weiß)	<u>Nachweis:</u>  a) <b>PbCl<sub>2</sub></b> -Nadeln b) $H_2SO_4$ : <b>PbSO<sub>4</sub></b>

In der Lösung **A** bleiben: Elemente der  $H_2S$ -,  $(NH_4)_2S$ - und der löslichen Gruppe.

### Nachweise (siehe auch Jander-Blasius):

$Ag^+$ : Lösung vorsichtig mit konz.  $HCl$  versetzen. Bei Anwesenheit von  $Ag^+$ -Ionen fällt weißes  $AgCl$  aus.

$Pb^{2+}$ : a) Beim Abkühlen der Lösung fallen aus nicht zu verdünnter Lösung  $PbCl_2$ -Nadeln aus (Mikroskop)  
b) Lösung mit  $H_2SO_4$  versetzen: Bei Anwesenheit von  $Pb^{2+}$ -Ionen fällt weißes  $PbSO_4$  aus.

## H<sub>2</sub>S-Gruppe

In die auf ca. 60°C angewärmte, nicht zu salzsaure Lösung **A** der HCl-Gruppe (evtl. verdünnen) H<sub>2</sub>S einleiten. Es fallen aus:

In Lösung **B** bleiben: Elemente der (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S- und folgender Gruppen.

<b>PbS</b> schwarz	<b>CuS</b> schwarz	<b>Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub></b> orange
Niederschlag mit gelbem (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>x</sub> 10 min. bei ca. 40 - 50°C aufschlämmen (RG [4])		
<b>PbS</b>	<b>CuS</b>	<b>SbS<sub>4</sub><sup>3-</sup></b>
Niederschlag mit HNO <sub>3</sub> (1 Teil konz. HNO <sub>3</sub> + 2 Teile H <sub>2</sub> O) bei mäßiger Wärme behandeln		Lösung mit konz. HCl ansäuern. Neben <b>S</b> fällt aus:
<b>Pb<sup>2+</sup></b>	<b>Cu<sup>2+</sup></b>	<b>Sb<sub>2</sub>S<sub>5</sub></b> orange
Lösung mit H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> eindampfen, bis Nebel entstehen. Nach Abkühlen mit wenig verd. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> verdünnen.		Niederschläge mehrere Minuten mit konz. HCl kochen: <b>Sb<sup>3+</sup></b>
<b>PbSO<sub>4</sub></b> weiß	<b>Cu<sup>2+</sup></b>  <u>Nachweis:</u> [Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup> blau	HCl-Überschuss abdampfen, Eisennagel in Lösung halten. <b>Sb</b>  <u>Nachweis:</u> <b>Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub></b> orange (Reaktionsgl.[5])

### Nachweise (siehe auch Jander-Blasius):

**Pb<sup>2+</sup>**: Der ausgefallene, weiße Niederschlag ist der Nachweis für Pb<sup>2+</sup>.

**Cu<sup>2+</sup>**: Nach Abtrennen des evtl. gebildeten PbSO<sub>4</sub>Lösung mit konz. NH<sub>3</sub> ammoniakalisch machen (pH-Wert). Anwesendes Cu<sup>2+</sup> lässt sich durch den blauen Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup>-Komplex nachweisen.

**Sb<sup>3+</sup>**: Das abgeschiedene **Sb** mit konz. HCl lösen, mit gleichen Volumen Wasser verdünnen und in die Lösung H<sub>2</sub>S einleiten. Ein oranger Niederschlag entsteht, wenn Sb<sup>3+</sup> anwesend ist.

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

Salzsaure Lösung **B** erwärmen, ammoniakalisch machen (pH-Wert kontrollieren), in die warme Lösung H<sub>2</sub>S einleiten (bei Zimmertemperatur gehen die Niederschläge kolloidal in Lösung). Es fallen aus (*Reaktionsgleichungen* [6]):

Ni <sub>2</sub> S <sub>3</sub> /NiS schwarz	Co <sub>2</sub> S <sub>3</sub> /CoS schwarz	FeS schwarz	MnS rosa	ZnS weiß
Niederschläge mit kalter 2 M HCl 5 min. aufschlämmen ( <i>Reaktionsgl.</i> [7])				
Ni <sub>2</sub> S <sub>3</sub> /NiS	Co <sub>2</sub> S <sub>3</sub> /CoS	Fe <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>
Niederschlag in verd. Essigsäure mit einigen Tropfen 30%igem H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> lösen ( <i>Reaktionsgleichungen</i> [8])		Mit einigen Tr. konz. HNO <sub>3</sub> oxidieren, mit 6 M NaOH neutralisieren, <u>in 1:1 Mischung</u> von 30%iger NaOH-Lsg. und 3%igem H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> einfließen lassen ( <i>Reaktionsgleichungen</i> [9])		
Ni <sup>2+</sup> grün	Co <sup>2+</sup> rosa	Fe(OH) <sub>3</sub> braun	MnO(OH) <sub>2</sub> braun-schwarz	[Zn(OH) <sub>3</sub> ] <sup>-</sup> farblos
Evtl. ausgefallenen Schwefel abtrennen. Lösung auf wenige mL eindampfen, auf Ni <sup>2+</sup> und Co <sup>2+</sup> nebeneinander prüfen.		In HCl lösen und kochen ( <i>Reaktionsgleichung</i> [10])	Mit Essigsäure ansäuern (pH-Wert prüfen)	
<u>Nachweise:</u> a) Boraxperle (Co) b) NH <sub>3</sub> + Diacetylgyloxim (=Dimethylglyoxim) (Ni)		<u>Nachweise:</u> a) Berliner Blau (Fe) b) KSCN (Fe) c) NaOH, Oxidationsschmelze (Mn)	mit Natriumacetat abpuffern; H <sub>2</sub> S einleiten: <b>ZnS</b> (weiß) Lösen in verd. HCl: K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> ( <i>Reakt.gl.</i> [11]) .	

### Nachweise (siehe auch Jander-Blasius):

Co<sup>2+</sup>: Siehe Vorproben; borax-Perle. Bei Anwesenheit von Co<sup>2+</sup> Blaufärbung.

Ni<sup>2+</sup>: Lösung mit verd. NH<sub>3</sub> + Diacetyldioxim versetzen. Rotes Komplexsalz weist anwesendes Ni<sup>2+</sup> nach.

Fe<sup>3+</sup>: a) Einen Teil der Lösung mit K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> versetzen ⇒ Berliner Blau.

b) Einen Teil der Lösung mit Wasser verdünnen und mit KSCN versetzen. Eine Rotfärbung entsteht bei anwesendem Fe<sup>3+</sup> (leichte Rotfärbung reicht nicht als Nachweis). Siehe auch Versuch 5.1.

Mn<sup>2+</sup>: Einen Teil der Lösung mit verd. NaOH versetzen, Niederschlag abfiltrieren und damit Oxidationsschmelze durchführen. Siehe Vorproben.

Zn<sup>2+</sup>: Neben dem entstehenden ZnS-Niederschlag zeigt nach dessen Auflösung in wenig verd. HCl auch das Ausfallen eines weißen Niederschlages mit K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> die Anwesenheit von Zn<sup>2+</sup> an.

---

## **Spektroskopische Identifizierung**

Die Lösung **C** der  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Gruppe mit HCl ansäuern, fast bis zur Trockene eindampfen und in leicht salzsaurem Wasser aufnehmen. Die Lösung kann folgende Ionen enthalten:



Die Ionen können anhand der Flammenfärbung bzw. der Spektrallinien nebeneinander identifiziert werden. (siehe Versuch V.4.1.). Erdalkalimetalle können als Sulfate abgetrennt werden (siehe Jander-Blasius).