



Arbeitsvorschriften

Gravimetrie und Maßanalyse

QUANTITATIVES ANALYTISCHES PRAKTIKUM (LVA 164.249)

Andreas LIMBECK
(unter Mitwirkung von Josef RENDL)

Institut für Chemische Technologien und Analytik
Fachbereiche für Instrumentelle Analytische Chemie und Umwelt- und Prozessanalytik

Inhalt

1 GRUNDOPERATIONEN	2
1.1 REINIGUNG UND TROCKNUNG VON GLASGERÄTEN	2
1.2 HOMOGENISIEREN	3
1.3 GERÄTE FÜR DIE VOLUMSBESTIMMUNG	3
1.4 ERHITZEN VON LÖSUNGEN	5
1.5 ABFILTRIEREN VON NIEDERSCHLÄGEN	6
1.6 TROCKNEN / VERASCHEN /GLÜHEN.....	8
1.7 WÄGEN	9
1.8 FEHLERBETRACHTUNG – SIGNIFIKANZ DER STELLEN.....	10
1.9 GRUNDOPERATIONEN- FAQ	11
2 ARBEITSVORSCHRIFTEN QUANTITATIVER ÜBUNGSTEIL.....	12
2.1 GRAVIMETRISCHE NICKELBESTIMMUNG	12
2.2 GRAVIMETRISCHE EISENBESTIMMUNG.....	15
2.3 OXIDIMETRISCHE CHROMAT-BESTIMMUNG.....	18
2.4 ACIDIMETRISCHE PHOSPHORSÄUREBESTIMMUNG	19
2.5 KOMPLEXOMETRISCHE KALZIUM-MAGNESIUM-BESTIMMUNG.....	23
2.6 CHLORID-BESTIMMUNG DURCH FÄLLUNGSTITRATION	25
3 PROTOKOLL-ERSTELLUNG	29
4 ANTWORTEN ZU DEN FAQ	32

1 GRUNDOPERATIONEN

Im Rahmen dieses Praktikums sollen unterschiedliche Gebiete der quantitativen analytischen Chemie abgedeckt werden. Obwohl bei jedem der Übungsbeispiele ein anderer Schwerpunkt gesetzt wurde, sind manche Arbeitsschritte immer wieder durchzuführen. Als Beispiel sei das Abmessen von Substanzmengen, das Filtrieren von Niederschlägen und nicht zuletzt das Reinigen des Platzinventars genannt. In den folgenden Abschnitten sollen diese Grundoperationen vorgestellt und erklärt werden, häufige Fehlerquellen werden aufgezeigt. In diesem Zusammenhang sei besonders darauf hingewiesen, dass das Ergebnis jeder Analyse maßgeblich von den einzelnen Arbeitsschritten beeinflusst wird. Eine noch so sensible analytische Methode kann nicht die Fehler ausgleichen, die z.B. aufgrund von verunreinigten Gefäßen entstehen!

Um die praktische Durchführung zu erleichtern, stehen zu den wichtigsten Grundoperationen Lehrfilme zur Verfügung, die den Umgang mit den Geräten veranschaulichen. Diese können im Internet unter

<http://www.epina.at/quantprakt>

angesehen werden.

1.1 REINIGUNG UND TROCKNUNG VON GLASGERÄTEN

Wesentliche Voraussetzung für eine erfolgreiche Analyse ist neben einer ordentlichen und gewissenhaften Arbeitsweise auch die Benutzung saubererer Geräte und Reagenzien. Zur Reinigung von Glasgeräten wird folgende allgemeine Vorgangsweise empfohlen. In einen ersten Schritt werden Reagenzgläser (Eprovetten), Bechergläser und andere Glasgeräte zuerst entleert und dann mit Leitungswasser ausgespült. Anschließend werden die Gefäße mit der Bürste gereinigt, zweimal mit Leitungswasser gewaschen und abschließend einmal mit destilliertem oder entionisiertem Wasser (Deionat) ausgespült.

Bei Pipetten, Büretten und anderen auf Auslauf geeichten Messgeräten für die Abmessung definierter Volumina dürfen bei Entleerung an den Gefäßwänden keine Tropfen „hängen“ bleiben. Ist das der Fall, so müssen diese Geräte entfettet werden. Dazu benutzt man zuerst am besten eine heiße Tensidlösung (Mischung aus etwas Geschirrspülmittel mit heißem Wasser) und wäscht dann mit Wasser nach. Hartnäckige Verunreinigungen (z.B. Fett) können durch Behandlung mit Chromschwefelsäure (1 Teil gesättigte Kaliumdichromat-Lösung mit 5 Teilen konzentrierter Schwefelsäure versetzen) entfernt werden, im Rahmen der quantitativen Übungen ist dies jedoch nicht erforderlich.

Glasgeräte sollte man nie mit einem Tuch trocken wischen, da sie dadurch wieder verunreinigt werden. Meist ist eine vollständige Trocknung aber gar nicht erforderlich; es reicht, die Geräte mit der Öffnung nach unten auf ein sauberes Abtropftuch zu stellen bzw. auf ein Abtropfbrett zu hängen. Gereinigte Reagenzgläser werden im Eprovettengestell mit der Öffnung nach unten aufbewahrt (abtropfen!). Zur schnellen Trocknung kann auch ein Trockenschrank benutzt werden.

1.2 HOMOGENISIEREN

Da für die Analyse in der Regel nur ein Teil der verfügbaren Probe (Aliquot) eingesetzt wird, muss die Probe mit ausreichender Homogenität – das bedeutet gut durchgemischt vorliegen. Bei vielen Proben ist diese für die Analyse wichtige Voraussetzung nicht erfüllt, daher ist ein „Homogenisieren der Probe“ erforderlich.

Feststoffgemische (in erster Linie Salze) werden in der Reibschale mit dem Pistill zerkleinert und durch gleichmäßiges Verreiben homogenisiert. Dabei sind folgende Punkte zu beachten:

- Reibschale max. zu einem Drittel füllen, da sonst die Bearbeitung der Festsubstanz mit dem Pistill schwierig wird
- an der Reibschalenwand anhaftende Teile der Substanz immer wieder mit einem Glasstab oder einer Spatel herunterkratzen, da sonst nur eine teilweise Homogenisierung der Probe möglich ist
- Die in diesem Praktikum zu untersuchenden Feststoffproben sind ausreichend homogen, für die Durchführung der Analysen ist daher lediglich eine Überführung der Proben in für die einzelnen Bestimmungen geeignete Lösungen erforderlich.

Das Mischen von Flüssigkeiten bzw. das Auflösen von Feststoffen in Lösungsmitteln erfolgt prinzipiell durch intensives Gegeneinander bewegen der beiden Phasen. Dies kann am einfachsten durch dosiertes Schütteln mit der Hand erreicht werden. Dazu hält man z.B. das zu ca. 1/3 volle Reagenzglas mit einer Hand steif fest und zupft mit der anderen Hand schnell und fest daran (auch schnelles Schlagen mit zwei Fingern ist möglich). Hilfreich kann auch ein Glasstab oder ein ähnlicher Rührgegenstand eingesetzt werden.

Die im Rahmen des quantitativen Übungsteils zu untersuchenden Probelösungen müssen nach dem Auffüllen des Messkolbens mit deionisiertem Wasser ebenfalls homogenisiert werden. Dazu ist es ausreichend, den mit einem Stopfen gut verschlossenen Kolben mehrmals umzudrehen und zu schütteln, die in dem Kolben enthaltene Luftblase führt zu einer guten Durchmischung. Falls die Probelösung vor der ersten Aliquot-Entnahme nicht ausreichend gemischt wurde, kann die Analyse stark schwankende Ergebnisse liefern, im Extremfall kann das ein falsches Analysenergebnis zur Folge haben.

1.3 GERÄTE FÜR DIE VOLUMSBESTIMMUNG

In der analytischen Chemie haben verschiedene Geräte für die Abmessung oder Zudosierung von exakt bestimmten Flüssigkeitsmengen Eingang gefunden. Je nach Anforderung können diese aus verschiedenen Materialien gefertigt sein (z.B. Glas oder Kunststoff). Die meisten Geräte sind in unterschiedlichen Größen erhältlich, sodass ein breiter Volumenbereich von einigen μL bis zu einigen L abgedeckt werden kann. Innerhalb des Grundpraktikums werden folgende Glasgeräte für die Volumsbestimmung von Flüssigkeiten verwendet:

- * Mess- und Vollpipetten
- * Messzylinder
- * Messkolben
- * Büretten
- * Kolbenhubpipette

Alle Volumsmessgeräte werden vom Hersteller nach festgelegten Normen justiert (eingestellt). Diese Justierbedingungen sind auf den einzelnen Geräten vermerkt. Erfolgt die Verwendung der Geräte unter anderen Bedingungen (z.B. bei anderer Temperatur), so kann es zu deutlichen Abweichungen zwischen dem angeführten Sollvolumen und dem tatsächlichen Volumen kommen.

Verwendung von Vollpipetten (siehe auch Online- Lehrfilm)

- Pipette auf Sauberkeit und intakte Spitze prüfen
- Flüssigkeit bis ca. 1 cm über die Marke aufsaugen und Pipette mit Zeigefinger verschließen
- Pipette außen mit saugfähigem Papier reinigen
- aus der senkrecht gehaltenen Pipette Flüssigkeit durch leichtes Heben des Fingers auf die gewünschte Marke ablaufen lassen und Spitze abstreifen
- Pipette an die Innenwand des für die weitere Durchführung benötigten Gefäß halten
- Flüssigkeit an der Gefäßwand entlang ablaufen lassen, dabei während des Entleerens die Pipette einmal um die Längsachse drehen
- Wartezeit für das Auslaufen der Pipette einhalten (ca. 30 s)
- Pipettenspitze unter leichtem Drehen an der Gefäßwand einmal abstreifen – nicht ausblasen!

Beim Pipettieren ist unbedingt eine Pipettierhilfe- zum Beispiel ein Peleusball- zu verwenden! Dies gilt besonders für aggressive oder giftige Flüssigkeiten (z.B. starke Säuren, Probelösung für die Chromatbestimmung).

Gebrauch von Messkolben

- Gefäß inklusive Stopfen reinigen (Sauberkeit)
- Aufzulösende oder zu verdünnende Substanz einfüllen
- mit Lösungsmittel etwa bis zur Hälfte auffüllen und durch Schwenken feste Substanz auflösen bzw. flüssige Reagenzien/Proben verdünnen
- mit Lösungsmittel bis ca. 2 cm unter die Marke auffüllen
- Messkolben samt Inhalt möglichst auf Justiertemperatur bringen
- mit Lösungsmittel tropfenweise auf die Marke einstellen (Meniskus)
- Lösung durch Schütteln gut durchmischen (s. Kapitel 1.2)

Gebrauch der Bürette (siehe auch Online- Lehrfilm)

Vorbereitung:

- Bürette senkrecht montieren
- Bürette auf Sauberkeit und intakte Hahnspitze überprüfen
- Hahnküken muss sich leicht drehen lassen
- Bürette mit dem Reagens spülen
- Bürette bis über die 0 – Marke auffüllen und auf evtl. vorhandene Luftblasen kontrollieren (speziell den Hahn!)
- Reagenzlösung bis zur 0 – Marke ablaufen lassen und den Tropfen an der Hahnspitze abstreifen

Titration:

- Reagenzlösung durch Öffnen des Hahnes in den Titrierkolben ablaufen lassen
- Gegen Ende der Titration Reagenz nur mehr tropfenweise zusetzen.

- An der Bürettenspitze hängende Tropfen gehören bereits zum titrierten Volumen, d.h. eventuell mit destilliertem Wasser in den Titrierkolben spülen.
- Nach Schließen des Hahnes Nachlaufzeit beachten und Volumen ablesen
- In den meisten Fällen ist rasches Titrieren von Vorteil; daher wird zuerst eine grobe Bestimmung vorgenommen, bei der man einerseits Kenntnis über den ungefähren Titerverbrauch bekommt, andererseits kann man sich mit dem gewählten Indikator (Farbe am Umschlagspunkt, davor und danach) vertraut machen. Das Ergebnis dieser ersten Bestimmung ist erwartungsgemäß wenig genau und sollte nicht ins Endergebnis mit einbezogen werden. Nun kann der Verbrauch in den weiteren Titrationen genau bestimmt werden, indem in einem Schritt bis knapp vor den zu erwartenden Umschlagspunkt titriert wird (ca. 1 bis 1,5mL davor). Anschließend werden kleine Portionen zugegeben, um den Äquivalenzpunkt genau zu treffen.

Gebrauch der Kolbenhubpipette:

siehe die entsprechenden Lehrfilme unter: <http://www.epina.at/quantprakt>

1.4 ERHITZEN VON LÖSUNGEN

Das wichtigste Gerät zum Erwärmen von Flüssigkeiten und festen Proben ist im analytischen Labor der Brenner. Nach der Art der Luftzuführung werden verschiedene Brennertypen unterscheiden (z.B. Bunsenbrenner oder Teclubrenner). Weiters lassen sich nach dem einstellbaren Verhältnis Luft zu Brenngas verschiedene Flammentypen mit unterschiedlichen Temperaturen unterscheiden:

- Leuchtende Flamme: Hier ist die Luftzufuhr so weit wie möglich reduziert, die Flamme ist durch glühenden Kohlenstoff gelb gefärbt. Die leuchtende Flamme ist eine Reduktionsflamme.
- Rauschende Flamme: Die Luftzufuhr ist auf den maximal möglichen Wert eingestellt. Die Flamme erscheint blassblau mit einem inneren und einem äußeren Kegel. Der innere, heller gefärbte Kegel wirkt reduzierend und hat eine Temperatur von etwa 500°C (Reduktionszone). Der äußere Kegel ist dunkler blau gefärbt, wirkt oxidierend und hat eine Flammentemperatur von etwa 1000°C (Oxidationszone). Knapp oberhalb der Spitze des inneren Kegels befindet sich die heißeste Stelle der Flamme mit ca. 1200°C (Schmelzzone).

Kleinere Flüssigkeitsmengen können direkt im Reagenzglas über dem Brenner erhitzt werden. Es ist jedoch zu beachten:

- Reagenzglas mit Gummifingern (aufgeschnittene Gummischläuche, die über Daumen und Zeigefinger gestülpt werden), Epruvettenhalter oder Stoffmanschette angreifen
- Epruvette schräg halten, möglichst nicht in Richtung nahe stehender Personen
- Reagenzglas immer durch die rauschende Flamme hin und her bewegen, schütteln und nie längere Zeit in der Flamme belassen, da es sonst zu einen Siedeverzug kommen kann, bei dem die heiße Flüssigkeit aus der Epruvette schießt!

Größere Flüssigkeitsmengen werden im Becherglas oder Erlenmeyerkolben erhitzt. Als Unterstellfläche bei Verwendung eines Brenners dient ein Drei- oder Vierfuß mit Keramiknetz oder Ceranplatte. Die mit dem Brenner zu erwärmenden Gegenstände sollen

sich immer im Bereich der Schmelzzone und nie im inneren Flammenkegel befinden. Um gefährliche Siedeverzüge zu vermeiden, legt man beim Erhitzen im Becherglas meist einen dünnen Glasstab ein. Siedesteine oder Glaskugeln erfüllen diesen Zweck ebenso. Beim Rühren mit Glasstäben in Glasgefäßen soll ein Berühren der Gefäßwand vermieden werden, da in den dabei entstehenden Kratzspuren bevorzugt Schmutz hängen bleibt.

1.5 ABFILTRIEREN VON NIEDERSCHLÄGEN

Im Rahmen von gravimetrischen Untersuchungen ist es notwendig, den gefällten Niederschlag von der Restlösung abzutrennen, üblicherweise wird dieser Trennschritt mit Hilfe unterschiedlicher Techniken für die Filtration von Lösungen bewerkstelligt. Bei der Durchführung solcher Filtrationen sind eine richtige Arbeitstechnik und die Verwendung geeigneter Filter von besonderer Bedeutung, da unsachgemäße Ausführungen große Zeitverluste zur Folge haben können.

Filtration unter Normaldruck

Die gebräuchlichste Möglichkeit der Filtration besteht in der Verwendung eines Analysentrichters, der mit Hilfe eines Trichterringes an einem Stativ befestigt wird. Als Filtriermittel werden dabei meist Rundfilter aus Papier verwendet. Sie müssen vor dem Einlegen in den Trichter zweimal gefaltet werden. Der gefaltete Filter wird nun so in den Trichter eingelegt und mit Lösungsmittel (meist Wasser) benetzt, dass der obere Rand des Filters zwar luftdicht an der Trichterwand anliegt, das gefaltete Filter jedoch im Trichter hängt. Dadurch bildet sich im Trichterbereich eine „hängende Flüssigkeitssäule“, die eine gewisse Saugwirkung erzeugt und dadurch die Filtration beschleunigt. Von Bedeutung ist auch die Wahl des richtigen Filterpapiers. Für quantitative Untersuchungen sollten Papierfilter aus aschefreiem Spezialpapier verwendet werden. Darüber hinaus ist zu beachten, dass Papierfilter mit verschiedenen Porengrößen angeboten werden, welche durch Farbkennzeichnungen erkennbar sind.

Blaubandfilter	feinporig	(z.B. für BaSO_4)
Weißbandfilter	mittelgrobporig	(z.B. für $\text{Al}(\text{OH})_3$)
Schwarzbandfilter	grobporig	(z.B. für $\text{Fe}(\text{OH})_3$)

Die Filtrationsdauer nimmt mit abnehmender Porengröße stark zu. Es ist daher empfehlenswert, einen dem Charakter des Niederschlags entsprechenden Filter auszuwählen (feinkörnig → Blaubandfilter; flockig oder grobkörnig → Schwarzbandfilter).

Für eine erfolgreiche Filtration sollte man generell zuerst immer den Niederschlag (=Feststoff) im für die Fällung benutzten Becherglas absitzen lassen, dann die überstehende Flüssigkeit durch den Filter abgießen (Dekantieren), und erst zum Schluss den Niederschlag abfiltrieren. Darüber hinaus sollte man folgende Punkte beachten:

- Trichterdurchmesser bzw. Filterdurchmesser richtet sich nach der Menge des Niederschlags, nicht nach dem Lösungsvolumen!
- der Rand des eingelegten Filters darf nicht über den Trichterrand stehen
- der Trichterbereich soll an der Wand des Auffanggefäßes anliegen, aber nicht in das Filtrat (= Flüssigkeit im Auffanggefäß) eintauchen

- Filter muss vor Beginn der Filtration mit dem Lösungsmittel benetzt werden!
- Probelösung (inklusive Niederschlag) soll immer möglichst heiß filtriert werden, da bei erhöhter Temperatur die Flüssigkeit eine geringere Viskosität (Zähigkeit) besitzt und die Filtration dadurch beschleunigt wird
- Flüssigkeitsstrahl mit einem Glasstab an den Rand des Trichters dirigieren
- Flüssigkeitsspiegel im Trichter nicht über den Filterrand hinaus ansteigen lassen
- während der Filtration Filter nicht trocken laufen lassen
- um die Effektivität des Waschschritts zu verbessern, wird empfohlen vor jeder Zugabe von neuer Waschflüssigkeit die Lösung im Trichter fast ganz abfließen lassen

Filtration unter verminderten Druck

Geräte für die Filtration unter vermindertem Druck wie Glassintertiegel, Nutschen (Büchnertrichter) oder Porzellanfiltrertiegel werden entweder direkt (bei Nutschen) oder mit einer Absaugtülle (bei Tiegeln) auf eine Saugflasche aufgesetzt. Mit Hilfe eines passenden Gummiringes wird dieser Übergang luftdicht verschlossen und die Saugflasche mit der Vakuumpumpe verbunden.

Im Rahmen des Praktikums werden für die Filtration unter vermindertem Druck Membranpumpen eingesetzt. Der apparative Aufbau ist in der nachstehenden Abbildung 1 dargestellt, für die praktische Durchführung ist von der Armatur am Arbeitsplatz die Schutzkappe zu entfernen und das andere Ende des an der Waschflasche befindlichen Schlauches aufzusetzen. Für die Inbetriebnahme der Pumpe ist der am Kopf des Tisches befindliche grüne Schalter 1 zu betätigen, anschließend sind Ventil und Hahn der Armatur am Arbeitsplatz zu öffnen.



Abbildung 1: Apparativer Aufbau für eine Filtration unter vermindertem Druck

Um die Lebensdauer der verwendeten Membran-Pumpen nicht unnötig zu verkürzen, sollen folgende Punkte berücksichtigt werden:

- wenn sich im Rückschlagkolben Flüssigkeit befindet, ist diese bei abgeschalteter Pumpe sofort zu entfernen und der Kolben mit Wasser zu reinigen (s. Abbildung 2)
- das Ansammeln von großen Flüssigkeitsmengen in der Waschflasche ist zu vermeiden. Bei vermindertem Druck kommt es zum Verdampfen von leichtflüchtigen Komponenten (Alkohol, NH_3 , HCl), welche die mechanischen Teile der Pumpe angreifen. Außerdem wird kein gutes Vakuum erhalten, die Filtration dauert länger.
- Nach erfolgreicher Filtration wird zum Schutz der Pumpe zuerst Ventil und Absperrhahn der Armatur geschlossen, und erst dann das Vakuum im System aufgehoben, indem vorsichtig der Schlauch von der Waschflasche abgezogen wird. Erst dann wird die Pumpe im Kasten abgeschaltet. Nach dem Abziehen des Schlauches von der Armatur ist die Schutzkappe wieder aufzusetzen.



Abbildung 2: Position des Rückschlagkolbens

Glassintertiegel werden meist dann verwendet, wenn der Niederschlag nur mehr getrocknet wird und dann direkt ausgewogen werden kann (Fällungsform = Wägeform). Zu beachten ist, dass es auch hier unterschiedliche Porengrößen der Glassinterplatten gibt: G0 für sehr grobe Niederschläge bis G4 für sehr feine Niederschläge, die dazwischen liegenden Porengrößen sind entsprechend abgestuft.

1.6 TROCKNEN / VERASCHEN / GLÜHEN

Bei manchen Bestimmungen genügt es, den mit einem Glasfilterdiegel abgetrennten Niederschlag durch Trocknen in seine Wägeform überzuführen. Die Trocknung kann zum Beispiel in Vakuum, im Exsikkator mit geeigneten Trockenmitteln oder bei Substanzen, die nicht wärmeempfindlich sind, in einem Trockenschrank oberhalb 100°C erfolgen.

In sehr vielen Fällen muss der Niederschlag allerdings in einem Platin- oder Porzellantiegel gegläht werden, um in die Fällungsform in eine geeignete Wägeform überzuführen. Die Höhe der Temperatur und die Dauer des Glühvorganges bis zur *Gewichtskonstanz* hängen von der Substanz ab. Einzelheiten müssen der jeweiligen Arbeitsvorschrift entnommen werden.

Wird bei der Filtration ein Papierfilter verwendet, wie zum Beispiel bei der Filtration eines sehr feinkristallinen Niederschlags wie BaSO₄, so muss das Papier vor dem Glühen verascht werden. Man kann dies getrennt von der Hauptmenge des Niederschlags durchführen (z. B. über einem Porzellantiegel an einem Platindraht). Im Allgemeinen bringt man jedoch das Filterpapier mit Inhalt in einen Porzellantiegel, trocknet Papier und Inhalt sorgfältig, um ein Verspritzen der Substanz zu vermeiden, und erhitzt den Tiegel in einem sog. Muffelofen langsam auf höhere Temperaturen. Ab einer bestimmten Temperatur verbrennt das Papier zu Asche. Anschließend wird der Tiegel mit einem Deckel verschlossen und entsprechend der Vorschrift gegläht.

Gewichtskonstanz

Oft genügt es nicht die Auswaage einer gravimetrischen Bestimmung nur einmal zu bestimmen, um Gewichtskonstanz zu erreichen muss in der Regel die Wägeform mehrmals getrocknet bzw. gegläht und gewogen werden. Der Grund dafür ist das letzte Reste an Feuchte bzw. organischem Material (z.B. Filterpapier) nicht in einem Schritt vollständig verflüchtigt werden können. Grundsätzlich spricht man von Gewichtskonstanz, wenn zwischen zwei aufeinanderfolgenden Durchgängen an Trocknen bzw. Glühen und anschließendem Wägeschritt keine oder nur sehr geringe Abweichungen in den Auswaagen erzielt wurden. Ist die Abweichung größer als ein tolerierter Fehler (z.B. $\pm 0,2$ mg) so ist der Vorgang zu wiederholen. Wichtig ist in diesem Zusammenhang die Einhaltung eines exakten Wägeprotokolls.

1.7 WÄGEN

Je nach Belastbarkeit und Empfindlichkeit unterscheidet man verschiedene Typen von Waagen (z.B. Technische Waagen und Mikrowaagen). Im analytischen Grundpraktikum werden Präzisionswaagen (= Vorwaage oder Tarawaage) und analytische Waagen benutzt. Die Vorwaage dient zum Einwiegen mehrerer Gramm einer Substanz, z.B. zur Herstellung einer Lösung usw., für die keine ganz exakte Massenbestimmung nötig ist. Die Präzisionswaage wird bei den gravimetrischen Bestimmungen für das Auswägen der getrockneten Niederschläge bzw. geglähten Rückstände verwendet.

Wägevorgang bei analytischen Waagen mit digitaler LED – Anzeige (siehe auch Online-Lehrfilm: <http://www.epina.at/quantprakt>)

- TARA – Taste drücken (Anzeige stellt sich auf null).
- Wägegut auflegen und Gewicht ablesen.
- Soll eine Einwaage in ein Gefäß (Becher – oder Uhrglas) durchgeführt werden, so wird das entsprechende Gefäß auf den Waagteller gestellt und anschließend wie oben beschrieben die TARA – Taste gedrückt.

Bei der Durchführung der Wägung sind folgende Punkte zu beachten:

- Das Wägegut muss Raumtemperatur haben, wenn es auf die Waage gebracht wird (mindestens 20 min. im Exsikkator temperieren).
- Tiegel auf die Mitte der Waagschale platzieren.
- Während des Wägevorgangs Luftzug und Erschütterungen vermeiden (Seitenfenster der Waage schließen, nicht am Waagtisch anstoßen).
- Waage immer peinlich sauber halten; eventuelle Verunreinigungen sofort mit einem Pinsel oder einem Tuch entfernen!
- nach Beendigung des Wägevorgangs Waage in die Nullstellung bringen

Darüber hinaus sind bei der Verwendung von Analysenwaagen folgende Regeln einzuhalten:

- Substanzen dürfen nie direkt auf die Waagschale aufgebracht werden, sondern werden in Wägeschiffchen oder geeigneten Döschen abgewogen. Das Abfüllen der Substanzen erfolgt dabei außerhalb der Waage!
- Die zu wägenden Gegenstände (in der Regel Tiegel) werden nicht direkt mit den Fingern sondern mittels Pinzette oder Tiegelfange aufgelegt.

Wägeprotokoll

Um Mithilfe von gravimetrischen Untersuchungen zufriedenstellende Ergebnisse erzielen zu können, muss bei der Durchführung der einzelnen Wägeschritte der Einfluss des Auftriebs berücksichtigt werden. Im Unterschied zu einer exakten Absolut-Wägung welche eine Korrektur des Auftriebs erfordert, kürzt sich der Auftriebsfehler bei Differenz-Wägungen heraus. Voraussetzung dafür ist jedoch eine Bestimmung von Leergewicht und Auswaage unter identen Bedingungen, das bedeutet der Tiegel muss immer nach derselben Abkühlzeit (z.B. 20 Minuten) gewogen werden, damit ein vergleichbarer Einfluss des Auftriebs (bedingt durch die Restwärme des Tiegels) gegeben ist.

1.8 FEHLERBETRACHTUNG – SIGNIFIKANZ DER STELLEN

Bei jeder Messung treten grundsätzlich Fehler auf. Diese sind auf die Messgenauigkeit der verwendeten Geräte, der Messmethode und der individuellen Sorgfalt des Analytikers zurückzuführen. Fehler sind stets absolute Zahlen, da man ihr Vorzeichen nicht kennt. Ihre Angabe besagt nicht, dass ein Ergebniss falsch sein muss, sondern nur um diesen Beitrag falsch sein kann.

Grobe Fehler wie zum Beispiel durch falsches ablesen oder verrechnen bei der Auswertung verursacht, lassen sich mit entsprechender Sorgfalt bei der Durchführung vermeiden. Durch Wiederholung der Messung lassen sie sich solche Fehler oft erkennen. Systematischen Fehlern kann man dagegen nur schwer ausweichen, da man ihre Ursachen nicht kennt, und auch aus der Messung nicht unbedingt auf sie schließen kann. Wenn zum Beispiel eine Waage auf Grund einer schlechten Kalibrierung einen Unterbefund für die Auswaage liefert, so wird das Ergebnis auch bei noch so guter manueller Durchführung der Analyse nie richtig sein. Zufällige Fehler streuen unregelmäßig um einen Mittelwert und sind das eigentliche Gebiet der Fehlerrechnung. Diese können nur durch mehrfach ausgeführte Analyse und/oder der Erfahrung des Analytikers erkannt und behoben werden - deshalb ist bei jedem Übungsbeispiel zumindest eine Dreifachbestimmung durchzuführen.

Um die bei der Analyse der Probe aufgetretenen Fehler im Ergebnis zu berücksichtigen, wird üblicherweise nicht nur der erzielte Mittelwert sondern auch die erzielte Standardabweichung als Maß für die Streuung der Werte angegeben. Häufig wird auch der Vertrauensbereich (Konfidenzintervall) verwendet, das ist der Bereich der den wahren Parameter der Grundgesamtheit mit einer vorgegebenen Wahrscheinlichkeit einschließt.

Neben der Fehlerbetrachtung ist bei der Abgabe des Ergebnisses auch die Anzahl der signifikanten Stellen zu berücksichtigen. Unter „signifikanten Stellen“ versteht man jene Stellen im erzielten Ergebnis, welche aufgrund der Anzeige des Messgeräts mit Sicherheit bekannt sind. Als Grundregel gilt: Kein Ergebnis kann genauer sein als das zur Verfügung stehende Messgerät. Wird zum Beispiel eine Analyse auf einer Waage erstellt, die auf 0,1 mg genau wiegt, so ist das erzielte Auswaage „nur“ auf +/- 0,1 mg exakt (Rundung bei schwankender Anzeige). Die Abgabe eines übergenaues Ergebnisses - zum Beispiel ein durch Mittelung der Einzelergebnisse bestimmter Gehalt von 36,478642 % des zu bestimmenden Analyten in der Probe - ist somit unsinnig, denn die mit der benutzen Analysen-Waage erzielte Anzahl an signifikanten Stellen ist wesentlich geringer. Bei einer fiktiven Auswaage von z.B. 87,6 mg sollte das End-Ergebnis daher nur auf die bekannte Anzahl an Stellen angegeben werden – im zuvor angeführten Beispiel ist der Gehalt also mit drei Stellen anzugeben – z.B. 36,5 %. Im Rahmen der Auswertung – also bei allen Zwischenrechnungen - sollte dagegen mit möglichst vielen Stellen weiter gerechnet werden, da durch vorzeitiges Runden sogenannte Rundungsfehler weitergetragen werden.

1.9 GRUNDOPERATIONEN- FAQ

Nun soll anhand einiger häufig gestellter Fragen das Verständnis für die Grundoperationen vertieft werden. Die Antworten auf alle FAQs sind in Kapitel 4 zu finden.

- Beim Wägen eines getrockneten Glassintertiegels steigt die Anzeige der Waage ständig zu höheren Werten, wann ist die „richtige“ Masse erreicht?
- Beim Wägen eines frisch gewaschenen kleinen Becherglases/Wägedöschens sinkt die Anzeige der Waage kontinuierlich!
- Wann ist bei einer gravimetrischen Bestimmung die Gewichtskonstanz erreicht?
- Der Niederschlag der Nickel- Bestimmung ist durch den Glassintertiegel durchgelaufen!
- Die Filtration des Nickel- Niederschlages geht nur äußerst langsam voran ...
- Für das Einreichen der Probe zur oxidimetrischen Chromat- Bestimmung habe ich einen Kolben, der zwar sauber, aber innen nicht trocken ist. Kann ich trotzdem einreichen?
- Für das Einreichen der Probe zur gravimetrischen Eisen- Bestimmung habe ich nur ein Wägedöschen, das zwar sauber, aber innen nicht trocken ist. Kann ich trotzdem einreichen?
- Ich erhalte bei jeder Titration/Fällung höhere Konzentrationen!
- Nach dem Reinigen der Bürette sind innen noch immer Wassertropfen, wie kann man die Bürette rasch trocknen?
- Beim Auffüllen eines Messkolbens bis zur Marke wurde zu viel deionisiertes Wasser zugegeben. Kann die Probe trotzdem untersucht werden?
- Die Salzsäure ist rosa verfärbt!

2 ARBEITSVORSCHRIFTEN QUANTITATIVER ÜBUNGSTEIL

2.1 GRAVIMETRISCHE NICKELBESTIMMUNG

Die Probe für die Nickelbestimmung wird in flüssiger Form ausgegeben, daher ist für diese Übung ein sauberer 250 mL Messkolben einzureichen. Nach Erhalt der Probe ist der Kolben mit deionisiertem Wasser bis zur Marke aufzufüllen und die Lösung zu homogenisieren. Für die Analyse wird ein Aliquot von 25 ml Probe in einem 400 ml Becherglas mit etwa 1 ml konzentrierter HCl (ca. 20 Tropfen) versetzt, und mit deionisiertem Wasser auf ein Volumen von etwa 150 ml verdünnt. Anschließend wird die Lösung mit der Brennerflamme bis fast zum Sieden erhitzt. Nach der langsamen Zugabe des Fällungsreagens (Achtung Siedeverzug möglich) wird unter leichtem Rühren konzentrierte Ammoniak-Lösung zugetropft, bis etwa die Mitte des Pufferbereiches erreicht wird: bei diesem pH Wert von etwa 9 entsteht der seidig rote Nickelniederschlag.

Um den für die Fällung des Nickels optimalen pH-Wert zu erreichen, wird für die Durchführung folgende Vorgangsweise empfohlen. Nachdem der genaue Gehalt an Säure in der Probelösung nicht bekannt ist, kann die für das Einstellen eines pH-Werts von 9 erforderliche Menge an Ammoniak nicht berechnet werden. Alternativ lässt sich der benötigte pH-Wert aber sehr leicht auf nass-chemischem Wege durch Herstellung eines Puffers realisieren. Zunächst wird durch die Zugabe von Ammoniak die in der Probelösung enthaltene Salzsäure unter der Bildung von Ammoniumchlorid neutralisiert. Während der Ammoniak-Zugabe kann an der Eintropf-Stelle lokal bereits der Nickel-Niederschlag entstehen, solange in der Lösung aber noch ein Säureüberschuss (und damit saurer pH-Wert) vorliegt, muss sich dieser Niederschlag bei ausreichender Durchmischung wieder auflösen. Erst wenn die Salzsäure vollständig zu Ammoniumchlorid umgesetzt wurde (welcher pH-Wert liegt dann vor ???), bleibt der entstandene Nickel-Niederschlag bestehen. Allerdings ist die Fällung unter diesen Bedingungen noch nicht vollständig, um eine quantitative Fällung zu erreichen ist basisches Milieu und ein Überschuss an Fällungsreagenz notwendig. Diese Vorgaben können durch die Zugabe exakt jenes Volumens an Ammoniaklösung erreicht werden, welches im vorangegangenen Arbeitsschritt für das Neutralisieren der Salzsäure benötigt wurde. Nachdem die in der Probelösung enthaltene Säure bereits vollständig umgesetzt wurde, kann der im zweiten Schritt zugesetzte Ammoniak nicht mehr zu Ammonium-Ionen reagieren, sondern bleibt in der Lösung als Base erhalten. Folglich entsteht ein Puffer-System in welchem Salz (Ammonium-Ion) und Base (Ammoniak) in nahezu gleichen Konzentrationen vorliegen, weshalb der pH-Wert der Lösung dem pK_s -Wert der verwendeten schwachen Base entspricht (siehe Theorie Puffergleichung). Sollten Salz und Base nicht mit einem Verhältnis von 1:1 vorliegen, so ändert sich der pH-Wert geringfügig. Grobe Abweichungen von pH 9 sind aber auszuschließen, denn für eine Verschiebung des pH-Werts um eine Einheit wäre ein Ammonium zu Ammoniak Konzentrationsverhältnis von 10:1 bzw. 1:10 erforderlich – Werte welche bei sorgsamer Durchführung ausgeschlossen werden können.

Nach Abschluss der Fällung wird zur Verbesserung der Filtrierbarkeit des Niederschlages das Becherglas mit einem Uhrglas abgedeckt und für ca. 30 Minuten langsam abkühlen gelassen (eventuell mit Papier einwickeln, um ein rasches Abkühlen zu vermeiden). Nachstehende Abbildung 3 zeigt das für die Durchführung benötigte Inventar.



Abbildung 3: Inventar zur Durchführung der Nickel- Fällung

Anschließend wird der noch warme Niederschlag durch einen D3 Glassintertiegel mit bekanntem Leergewicht abfiltriert, dazu ist der in Abbildung 1 (s. Grundoperationen) gezeigte apparative Aufbau zu verwenden. Für eine quantitative Bestimmung muss der Niederschlag vollständig in den Tiegel gebracht werden, im Becherglas anhaftende Reste können mit Hilfe des Gummiwischers und mehreren kleinen Portionen warmen Waschwassers in den Sintertiegel übergeführt werden. Anschließend muss der Niederschlag mit dem restlichen Waschwasser (in Summe etwa 100 ml Wasser) gewaschen werden, um das Fällungsreagens sowie die Bestandteile der Pufferlösung vollständig vom Niederschlag zu entfernen.

Nach dem Waschen wird der Niederschlag bei 110-120°C für ca. 2 Stunden im Trockenschrank getrocknet. Nach dem Abkühlen im Exsikkator kann der Tiegel gewogen werden. Das Trocknen und Wägen ist bis zur Gewichtskonstanz zu wiederholen. Aus der Differenz zum Leergewicht des Tiegels kann die Auswaage an Niederschlag bestimmt werden.

Reinigung des Glassintertiegels:

Den im Tiegel befindlichen Niederschlag kann man durch vorsichtiges Abheben des Kuchens mit der Spatel entfernen, verbleibende Reste löst man durch Zugabe von konzentrierter HCl (Abzug!). Am besten stellt man dafür den Filtertiegel in ein kleines Becherglas, befeuchtet die Fritte mit wenigen mL konzentrierter HCl und lässt die Säure einige Minuten einwirken (Diese Säure kann öfters zum Reinigen der Glassintertiegel wiederverwendet werden). Durch die Fritte werden nun etwa 100mL Wasser gesaugt, um Reste der Säure zu entfernen. Erst nach dem Ausspülen der Säure darf der Tiegel im Trockenschrank getrocknet werden. Für den Transport des gereinigten aber nassen Tiegels zu den Trockenschränken ist nicht der Exsikkator sondern ein sauberes Becherglas zu verwenden. Nach jeder Reinigung muss das Leergewicht des Tiegels erneut bestimmt werden.

Aus dem Ergebnis der ersten Bestimmung – die nur einen Richtwert für die Nickelkonzentration liefern soll - kann die richtige Reagensmenge für die nachfolgenden Analysen ermittelt werden. Der Reagensüberschuss sollte 30-50% betragen.

Reagens: 1%ige alkoholische Lösung = 1 g Diazetyldioxim in 100ml Lösung.

Zu beachtende Fehlerquellen:

Der Niederschlag ist in siedendem Wasser und besonders in Alkohol etwas löslich => der Niederschlag soll daher noch warm (handwarm) abfiltriert und mit warmem Wasser gewaschen werden.

Bei unzureichender Menge an Fällungsreagens oder bei falschem pH-Wert kann die Fällung unvollständig sein => daher in der abfiltrierten Lösung unbedingt auf Vollständigkeit der Fällung prüfen. Dies kann durch Kontrolle und eventueller Nachjustierung des pH-Wertes und/oder durch erneute Zugabe von Fällungsreagens erfolgen. Sollte sich dabei ein Niederschlag bilden, so war die Fällung unvollständig, die Analyse ist in den meisten Fällen zu wiederholen. Zum Überprüfen der Vollständigkeit der Fällung werden wenige Tropfen Fällungsreagens oder NH_3 in die Lösung gegeben. Bildet sich um die Tropfen herum kurzzeitig ein rosa Niederschlag, war die Fällung unvollständig.

Diazetyldioxim bildet in saurem Milieu auch mit Palladium einen kanarigelben Niederschlag. In ammoniakalischem Milieu entsteht mit zweiwertigem Eisen eine rote Lösung und mit Wismut ein gelber Niederschlag.

FAQ

- Wie heiß ist „fast bis zum Sieden“, bzw. stört es, wenn die Lösung wirklich zu Sieden beginnt?
- Wieviel Diacetyldioxim- Lösung ist zu verwenden?
- Wieviel konzentrierte HCl bzw. NH_3 ist zuzugeben, kann es auch zu viel sein?

2.2 GRAVIMETRISCHE EISENBESTIMMUNG

Übungsziel dieser Probe ist es, den Eisenanteil einer festen Substanz zu bestimmen, daher ist für diese Übung das gesäuberte und getrocknete Wägedöschen einzureichen.

Praktische Durchführung:

- Herstellen der Probelösung:

Etwa 500 mg der erhaltenen festen Probe werden in einem geeigneten Becherglas mit ungefähr 10 mL konzentrierter HCl (mit der Messur abmessen) versetzt. Bei der dadurch in Gang gesetzten Lösereaktion kann es zu einer intensiven Gasentwicklung und unter Umständen auch zur Bildung eines Schaumes kommen. Um ein Verluste an Probe zu vermeiden (z.B.: durch Verspritzen), muss das Becherglas mit einem Uhrglas abgedeckt werden. Sollte sich die Probe bei Raumtemperatur nur teilweise lösen, so muss nach dem Abklingen der zu Beginn vielleicht etwas heftigen Reaktion die Probelösung solange unter Rühren erwärmt werden, bis sich auch der letzte Rückstand vollständig aufgelöst hat. Die klare Probelösung wird anschließend mit destilliertem Wasser auf etwa 100 mL verdünnt, quantitativ in einen 250 ml Messkolben übergeführt und mit deionisiertem Wasser auf ein Volumen von 250 mL aufgefüllt. All diese Arbeitsschritte sind im Abzug durchzuführen, erst nach der Verdünnung der Salzsäure darf am Platz weitergearbeitet werden!

- Durchführung der Analyse:

50 mL der bereiteten Probelösung werden in ein 250 ml Becherglas pipettiert. Um eventuell noch vorhandenes Fe(II) zu oxidieren, gibt man mit der Tropfpipette ungefähr 5 Tropfen konz. HNO₃ zu und erhitzt kurz bis zum Sieden. Nach dem Verdünnen der Probelösung mit deionisiertem Wasser auf ein Gesamtvolumen von etwa 100 mL wird die Lösung erneut aufgeköcht. Das Becherglas wird von der Heizstelle genommen, anschließend wird bei annähernd Siedetemperatur unter leichtem Rühren mit Hilfe der Kunststoffpipette konz. NH₃ zugetropft bis die erste bleibende Trübung (Bildung von Eisenhydroxid) erreicht wird. An diesem Punkt ist die in der Probe enthaltene Menge an Säure nahezu vollständig neutralisiert, für eine quantitative Fällung des Eisens ist jedoch eine weitere Zugabe von konz. NH₃ erforderlich. In Analogie zur Nickel-Bestimmung ist für das Erreichen des optimalen pH-Werts von etwa 9 die Erzeugung eines Puffers erforderlich, wozu der Probelösung nochmals das Volumen an Ammoniaklösung zugesetzt werden muss, welches für das Neutralisieren der Säuremenge notwendig war. Dann wird die Lösung abermals aufgeköcht, bis sich der Niederschlag zusammengeballt hat – längeres Kochen ist jedoch unzulässig. Nach dem Absetzen des Niederschlags sollte die überstehende Flüssigkeit farblos sein.

Abschließend wird der noch warme Niederschlag durch einen Schwarzbandfilter entsprechend dem in Abbildung 4 gezeigten Aufbau abfiltriert. Dazu soll in einem ersten Schritt nur die klare, überstehende Lösung durch den Filter gegossen werden, erst wenn der Großteil der Lösung abgetrennt ist, soll mit der Filtration des Niederschlags begonnen werden. Während der Filtration soll der Filter nicht „leer laufen“, da sonst der Niederschlag schnell altert, wodurch die weitere Filtration verlangsamt wird. Mit einer heißen 1%-igen NH₄NO₃ – Lösung können letzte Reste des Niederschlags quantitativ aus dem Becherglas gespült werden. Im zweiten Schritt der Filtration muss der Niederschlag gewissenhaft mit mehreren Portionen der Ammonitrat-Lösung gewaschen werden (Waschflüssigkeit muss Cl-frei sein; Prüfung mittels Zugabe von AgNO₃-Lösung).



Abbildung 4: Experimentelle Anordnung für die Filtration des Eisen- Niederschlags

Abschließend wird der feuchte Filter inklusive Niederschlag in einem Porzellantiegel über dem Teclubrenner (Porzellandreieck) vorsichtig getrocknet (Filter soll nicht brennen! Tiegel schräg stellen!). Es muss besonders darauf geachtet werden, dass nicht zu stark erhitzt wird, solange der Filter noch feucht ist, da ansonsten der Tiegel zerspringen kann. Beim Veraschen des trockenen Filters ist besonders darauf zu achten, dass der Filter nicht zu brennen beginnt – daher ist auch dieser Arbeitsschritt mit entsprechender Vorsicht und unter ständiger Aufsicht (Beobachtung) durchzuführen. Abschließend wird der Rückstand im Muffelofen bis zur Gewichtskonstanz geglüht (mindestens für 30 Minuten). Der Aufbau für die Apparatur zum Veraschen und Glühen des Filters ist in Abbildung 5 dargestellt.

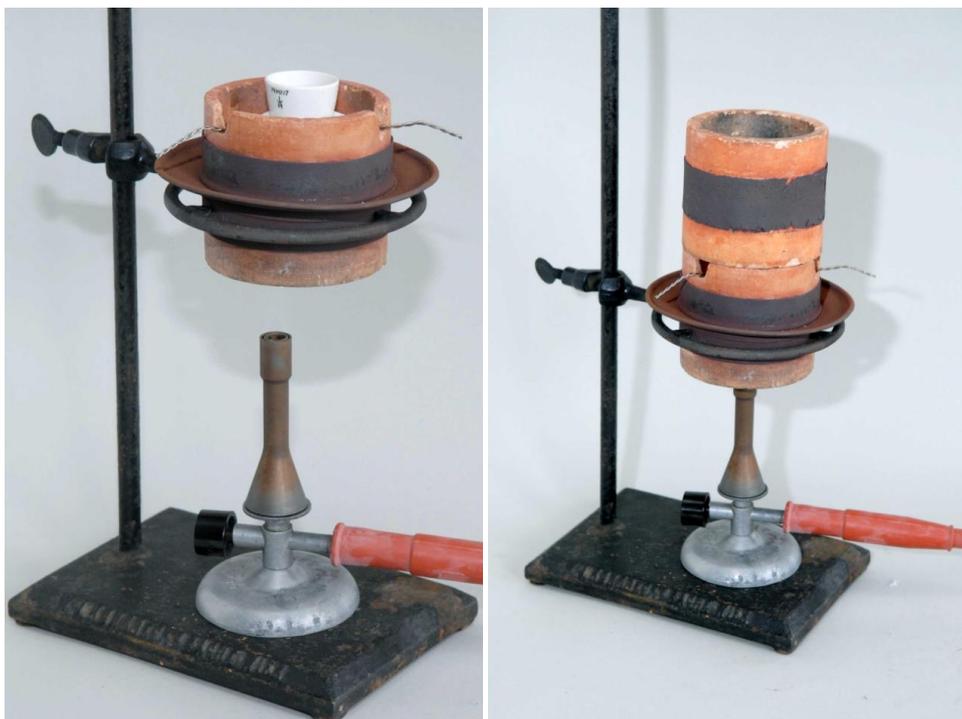


Abbildung 5: Veraschen und Glühen des Eisen- Niederschlags im Muffelofen

Zu beachtende Fehlerquellen:

Bei unzureichender Menge an Fällungsreagens kann die Fällung unvollständig sein => daher vor der Filtration in der überstehenden Lösung auf Vollständigkeit der Fällung prüfen.

Am Niederschlag adsorbierte Matrix kann durch unzureichendes Waschen mit Ammonnitrat-Lösung nicht vollständig entfernt werden => auf Grund erhöhter Auswaage ergibt sich ein Überbefund für den Eisengehalt der Probe.

Der Rückstand darf nicht bei zu hoher Temperatur geglüht werden, da sonst Fe_2O_3 zumindest teilweise in Fe_3O_4 umgewandelt werden kann.

FAQ

- Der Filter beginnt zu brennen!
- Warum ist längeres Kochen des gefällten Hydroxides nicht zu empfehlen?
- Wann ist der Tiegel gewichtskonstant geglüht?

2.3 OXIDIMETRISCHE CHROMAT-BESTIMMUNG

Die Probe für die Chromatbestimmung wird in einem sauberen 250 mL Messkolben eingereicht, für die Übung muss die ausgegebene Lösung mit deionisiertem Wasser bis zur Marke aufgefüllt werden.

In einer 250 ml Glasstoppeflasche (warum? – mögliche Verluste von Iod) werden 50 ml Wasser, 5 ml HCl, 25 ml Probelösung und 10 ml 1N KI-Lösung (für 10 mg Cr sind ca. 3 ml 1N KI-Lösung erforderlich) in der angegebenen Reihenfolge vermischt. Nach etwa 1 Minute wird das gebildete Iod mit 0,1N Thiosulfat-Lösung langsam und unter Umschütteln titriert. Eine Überblicks- Titration ist bei dieser Bestimmung besonders sinnvoll, da man sich von den auftretenden Farbänderungen der Lösung während der Titration am besten selbst ein Bild macht.

Bei der Umsetzung der Probelösung mit KI ändert sich die Farbe der Lösung, das orange $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ wird in grünes Cr^{3+} umgewandelt (Reaktionsgleichung?). Diese hellgrüne Färbung ist zu Beginn jedoch nicht erkennbar, weil die Farbe der Lösung von der Eigenfarbe des gebildeten Iods (bräunlich) bestimmt wird. Während der Titration wird die anfangs braune Lösung auf Grund der Reaktion des Iods mit Thiosulfat zunehmend heller (Reaktionsgleichung?). Diese Farbänderung ist jedoch für eine genaue Erkennung des Endpunkts nicht geeignet.

Um den exakten Äquivalenzpunkt bestimmen zu können, wird daher knapp vor dem Erreichen des Endpunkts eine Stärkelösung zugegeben, welche auch noch mit kleinsten Mengen an nicht umgesetztem Iod eine intensiv gefärbte blaue Einschlussverbindung bildet. Der Endpunkt der Titration ist erreicht, sobald die Farbe der Lösung von dunkelblau auf hellgrün umschlägt. Nun ist auch die Eigenfarbe von Cr^{3+} zu sehen, da das Iod vollständig umgesetzt wurde.

Stärkelösung: Eine Spatelspitze Stärke (erbsenkorngroße Menge) in einigen ml Wasser suspendieren (Reagenzglas), in 20-30 ml kochendes Wasser eingießen und vorsichtig kochen, bis die Lösung klar wird - täglich neu bereiten! Für die iodometrische Bestimmung benutzt man einige ml dieser Stärkelösung als Indikator.

Wie bereits im Leitfaden beschrieben ist das Ergebnis der Untersuchung (inklusive Vertrauensbereich) in der Form „Gehalt an Chrom in g/L“ anzugeben, und nicht wie der Name der Bestimmung vielleicht vermuten ließe als „Chromat“.

FAQ

- Warum wird die Stärkelösung nicht schon zu Beginn der Titration zugegeben?
- Wann ist der richtige Zeitpunkt, um die Stärkelösung zuzugeben?
- Wie viel Iod geht tatsächlich beim Öffnen der Flasche verloren?

2.4 ACIDIMETRISCHE PHOSPHORSÄUREBESTIMMUNG

Die Probe für die Phosphorsäurebestimmung wird ebenfalls in flüssiger Form ausgegeben, daher ist auch für diese Übung ein sauberer 250 mL Messkolben einzureichen, welcher nach Erhalt der Probe mit deionisiertem Wasser bis zur Marke aufzufüllen ist.

Bevor mit der Titration der Phosphorsäure begonnen werden kann, muss der Titer der für die Analyse benötigten NaOH (0,04N Natronlauge, welche aus einer ungefähr 0,1N NaOH hergestellt werden muss) gestellt werden. Dafür wird eine exakt abgewogene Menge an Kaliumhydrogenphthalat (Urtitersubstanz, $MG = 204,224 \text{ g/mol}$) im Wägedöschen eingewogen, quantitativ in einen Titrierkolben überführt und in etwa 15mL destilliertem Wasser gelöst. Als Indikator für die Bestimmung des Äquivalenzpunkts bei der Titration mit 0.04N NaOH dienen 1-2 Tropfen alkoholische Phenolphthalein- Lösung. Zu beachten ist, dass nur trockenes Salz eingewogen werden soll, dieses wird von den Laboranten bereitgestellt und muss stets im Exsiccator aufbewahrt werden. Die folgende Abbildung 6 zeigt das für das Stellen des Titers benötigte Inventar. Der Umschlag von Phenolphthalein erfolgt von farblos (sauer) zu leicht rosa (basisch). Die rechte Abbildung zeigt die Farbe der Lösung nach dem Umschlag (es wurde bewusst übertitriert, um für das Foto eine ausreichend intensive Farbe zu erhalten. Tatsächlich wäre ein ganz leichter violett-Ton optimal).

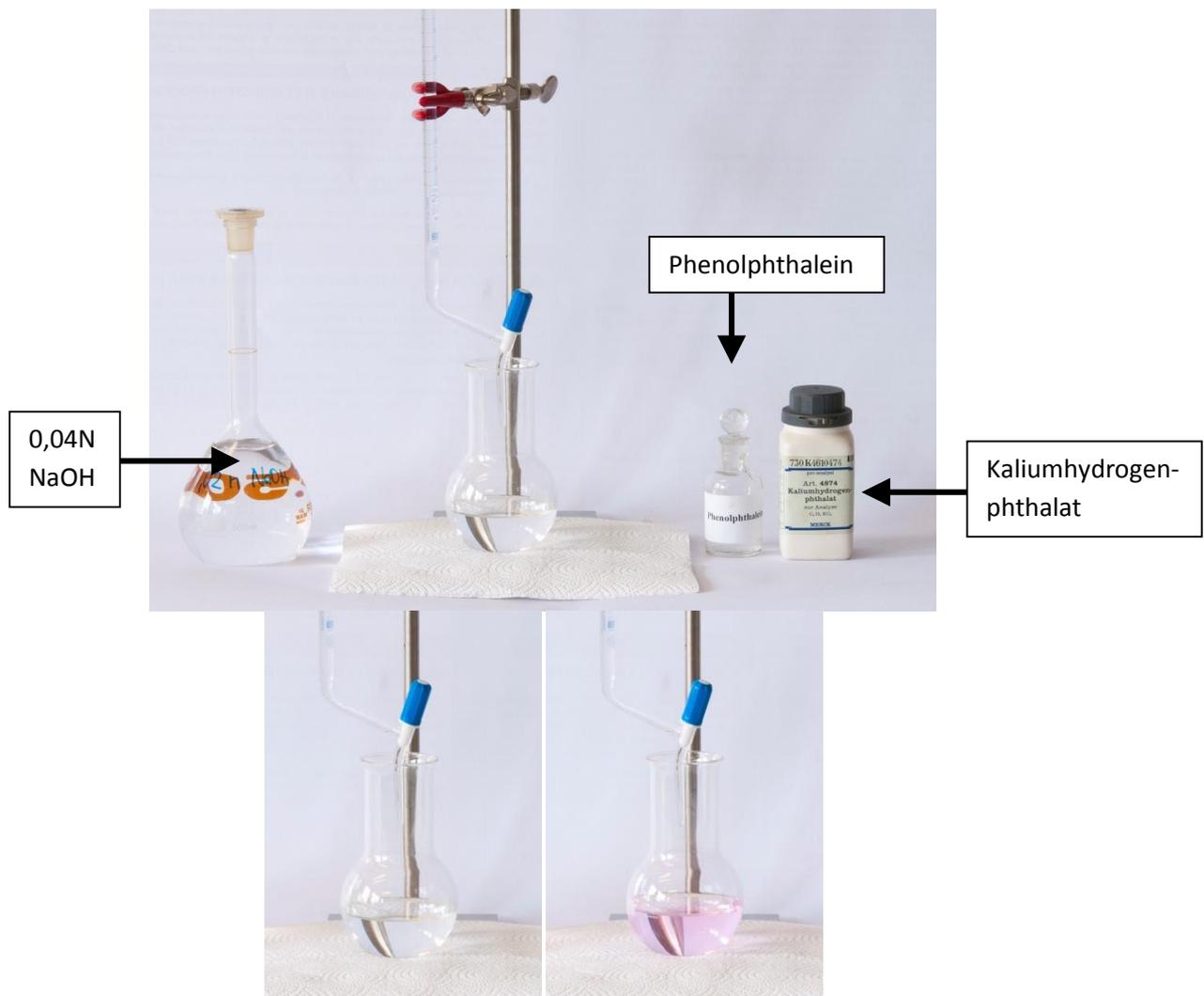


Abbildung 6: Aufbau zum Stellen der Natronlauge mit Kaliumhydrogenphthalat, Farbumschlag Phenolphthalein

Um einen Verbrauch von etwa 10mL 0,04N NaOH zu erzielen, wird eine Einwaage von etwa 80mg Kaliumhydrogenphthalat benötigt. Aus dem theoretischen Verbrauch und dem tatsächlich gemessenen Verbrauch lässt sich anhand der verwendeten Einwaage an Kaliumhydrogenphthalat die wahre Konzentration der Natronlauge bestimmen.

Für die Phosphorsäurebestimmung werden nun 25ml der gut homogenisierten Probelösung in einem 150ml-Becherglas mit Wasser verdünnt, bis das Glas ca. halbvoll ist. Die saubere Rührbohle lässt man vorsichtig an der Wand entlang in das Becherglas gleiten. Am Magnetrührer sollte das Glas zentriert aufgestellt werden und die Rührleistung langsam gesteigert werden, um ein Herausspringen der Rührbohle zu verhindern. Nun wird die pH-Elektrode in die Lösung getaucht, wobei besonders darauf zu achten ist, dass es zu keiner Berührung mit der Rührbohle kommt (Bruch der Elektrodenspitze!). Die Glaselektrode ist ohne der weißen Schutzhülle aus Kunststoff zu verwenden. Die Rührleistung sollte so gewählt werden, dass eine gute Durchmischung der Lösung möglich ist (maximal Stufe 4). Es ist jedoch darauf zu achten, dass keine Flüssigkeit verspritzt wird. Der apparative Aufbau ist in der nachstehenden Abbildung 7 dargestellt. Nach Gebrauch muss die Glaselektrode wieder in der mit Wasser oder Kaliumchlorid-Lösung gefüllten Kappe (verhindert das Austrocknen der Oberfläche und bietet Schutz gegen Bruch) aufbewahrt werden! Eine trockene Elektrodenoberfläche reagiert nur langsam auf pH- Änderungen und gibt unter Umständen falsche Resultate.

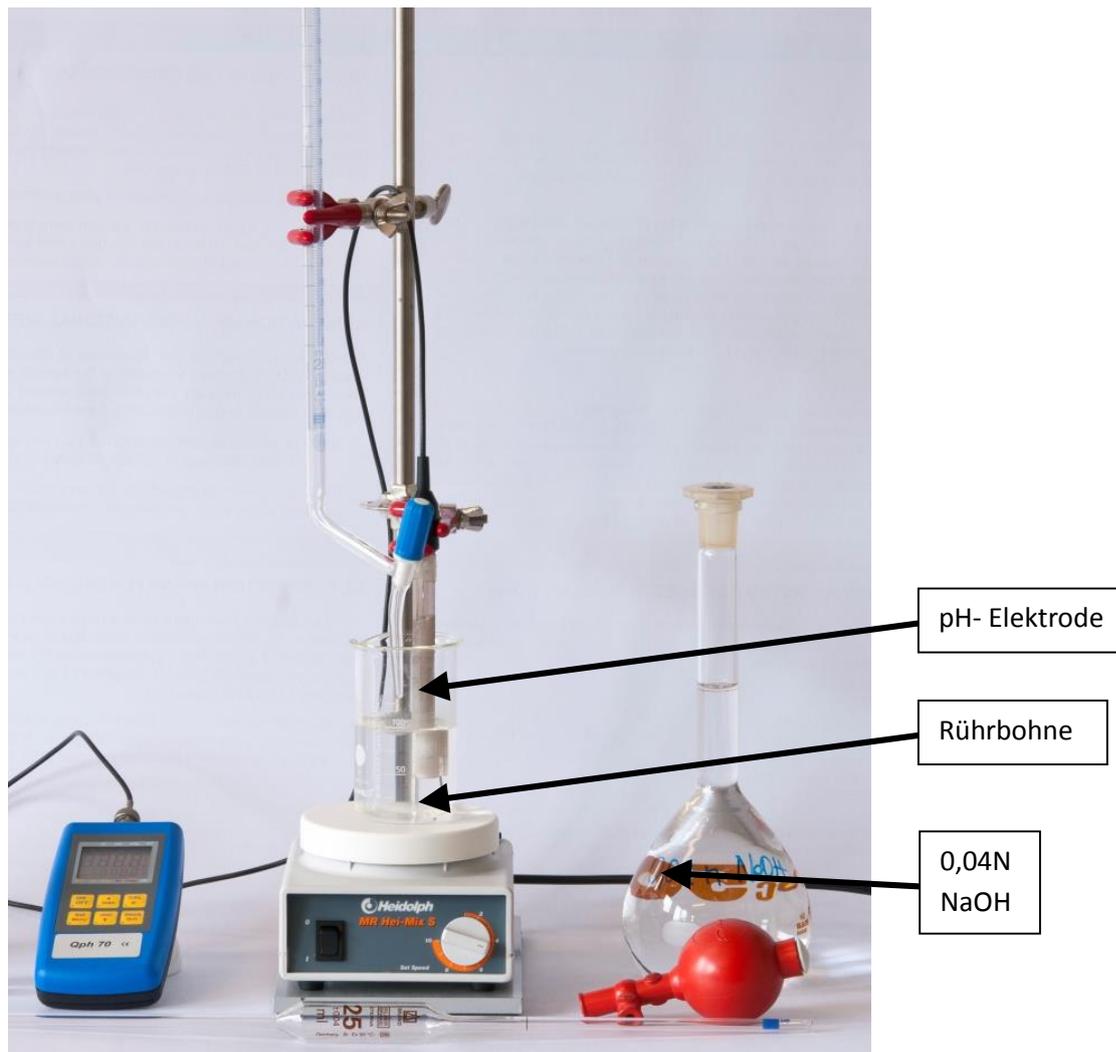


Abbildung 7: Apparativer Aufbau zur Phosphorsäure- Bestimmung

Nach Einschalten des pH-Meters titriert man die vorgelegte Phosphorsäure zügig mit der NaOH bis ca. 1,5ml vor dem zu erwartenden 1. Äquivalenzpunkt (ÄP). Das setzt natürlich eine erste orientierende Bestimmung voraus. Dann wird NaOH in exakten 0,1ml Portionen zugegeben (Bürettenspitze abspülen, nichts verspritzen, darauf achten, dass die abgelesene Menge tatsächlich der zugegebenen Menge entspricht). Man trägt die pH- und Verbrauchswerte in eine Tabelle ein. Auf diese Weise titriert man weiter, bis ca. 1,5 ml nach dem 1. ÄP. Genauso geht man beim 2. ÄP vor.

Nach Zugabe der 0,1ml-Portionen wartet man jeweils kurz, bis sich der angezeigte pH-Wert nicht oder nur mehr ganz langsam ändert. Dies dauert im Bereich um die Äquivalenzpunkte etwas länger. Die gesamte Titration (1. ÄP plus 2. ÄP) darf aber auf keinen Fall länger als 20 bis maximal 25 Minuten dauern (Warum?).

Würde man die erhaltenen Messdaten grafisch darstellen, wäre eine Bestimmung der beiden ÄP nur schwer möglich, da der Wendepunkt in der sigmoidalen Titrationskurve schlecht zu erkennen ist (s. Abbildung 7, kleine Abbildung). Deshalb wird die „Ableitung“ der Kurve gebildet, weil hier der Wendepunkt als Maximum deutlich hervortritt. Dafür werden die Δ pH-Werte berechnet und den Mittelwerten des jeweiligen Zugabeintervalles zugeordnet (siehe Tabelle 1). Der ÄP wird dann grafisch bestimmt. Dabei ist der gesamte Kurvenverlauf um den ÄP herum (ca. 1,5 ml davor und danach) und nicht nur der höchste Einzelwert zu berücksichtigen. (s. Abbildung 8, der ÄP liegt in diesem Beispiel zwischen den beiden höchsten Punkten).

Verbrauch [mL]	pH	Mittelwert Zugabeintervall [mL]	Δ pH
9,5	2,79		
9,6	2,86	9,55	0,07
9,7	2,94	9,65	0,08
9,8	3,04	9,75	0,10
9,9	3,16	9,85	0,12
10,0	3,35	9,95	0,19
10,1	3,60	10,05	0,25
10,2	4,24	10,15	0,64
10,3	4,71	10,25	0,47
10,4	4,92	10,35	0,21
10,5	5,08	10,45	0,16
10,6	5,20	10,55	0,12
10,7	5,32	10,65	0,12
10,8	5,38	10,75	0,06
10,9	5,45	10,85	0,07
11,0	5,52	10,95	0,07

Tabelle 1: Auswertung der Titration

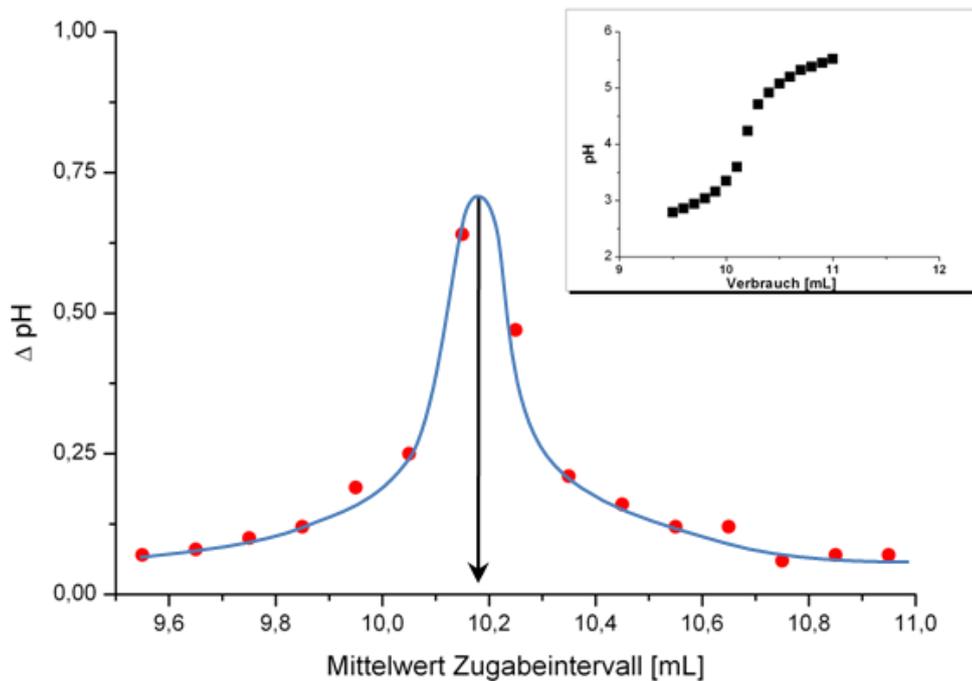


Abbildung 8: Auswertung der Ergebnisse

Der Verbrauch bis zum ersten ÄP entspricht dem ersten Proton der H_3PO_4 , die Differenz zwischen zweitem und erstem ÄP dem zweiten Proton der H_3PO_4 . Berechnen Sie das Ergebnis sowohl für den 1. als auch für den 2. Äquivalenzpunkt und wählen Sie daraus das korrekte Ergebnis als Endergebnis Ihrer Analyse aus.

Zu beachtende Fehlerquellen:

- Die Dauer für die Durchführung einer kompletten Titration (1. und 2. ÄP) sollte nicht mehr als maximal 20 Minuten betragen (Warum?). Es ist daher nicht bei jeder Zugabe auf eine konstante pH-Anzeige zu warten (die letzte Stelle wird immer etwas schwanken), da für die Auswertung nur die Änderungen zwischen den Zugaben von Bedeutung sind – in der Nähe des Umschlagpunktes ergeben sich bei Zugabe von 0,1 mL Lauge Änderungen von 0,2 und mehr pH-Einheiten, während im restlichen Titrationsbereich bei dieser Menge an Natronlauge die pH-Änderung deutlich unter 0,1 liegt. Diese deutlichen Sprünge sind auch mit einer möglicherweise nicht ganz exakten letzten Stelle der pH-Messung erkennbar.
- NaOH reagiert bei längerem offenem Stehen mit Luftkohlendioxid zu Karbonat. Eine solche Lauge führt zu größeren Verbräuchen beim 2. ÄP.
- Die Rührgeschwindigkeit sollte während der Titration nicht verändert werden. Ebenso dürfen die Einstellknöpfe für pH und mV/pH nicht verstellt werden.
- Die pH-Meter sind nicht geeicht (daher zeigen sie bei pH 7 nicht unbedingt den Wert 7,00 an!). Dies stellt aber kein Problem dar, weil für die Bestimmung der ÄP nur ΔpH und nicht die absoluten pH-Werte benötigt werden.

FAQ

- Die Anzeige des pH-Meters ändert sich auch nach langem Warten noch immer. Wie lange soll man warten?
- Ist es notwendig, Schritte von exakt 0,1 mL zu wählen, man könnte ja auch größere Intervalle nehmen, dann würde die Titration kürzer dauern?

2.5 KOMPLEXOMETRISCHE KALZIUM-MAGNESIUM-BESTIMMUNG

Im Rahmen dieser Übung erfolgt zuerst die Bestimmung des Ca- Gehaltes, anschließend wird in einer zweiten Analyse der Summengehalt an Ca und Mg bestimmt. Aus der Differenz dieser beiden Titrationsen kann der Mg- Gehalt berechnet werden. Eine Überblicks- Titration ist bei dieser Bestimmung ebenfalls sinnvoll, da man sich von den auftretenden Farbänderungen der Lösung während der Titration am besten selbst ein Bild macht.

Von der ausgegebenen Probelösung wird ein Aliquot von 25 ml mit deionisiertem Wasser auf etwa 100ml verdünnt und mit 2 ml 15%-iger Natronlauge und einer Spatelspitze Calconcarbonsäure- Indikatorverreibung versetzt. Unter diesen Bedingungen (welcher pH-Wert stellt sich dabei ein?) bleibt Ca^{2+} in Lösung während Mg^{2+} quantitativ als schwerlösliches $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ausfällt. Anschließend wird unter gutem Umschwenken die Probelösung mit 0,01 M Titriplex III-Lösung von violettrosa nach reinblau titriert.

Um auch den am Magnesiumhydroxid-Niederschlag adsorbierten Kalziumanteil zu erfassen, löst man nun den $\text{Mg}(\text{OH})_2$ Niederschlag durch Zugabe von Salzsäure wieder auf (5-10 ml 1:10 verdünnte HCl oder tropfenweise konz. HCl). Sollte sich beim Übergang des pH-Werts von stark basischem auf saures Milieu die Farbe der Lösung nicht ändern, so liegt bereits ein Überschuss an Komplexbildner vor - der Endpunkt der Titration ist überschritten. Wenn der Farbton der Lösung von blau wieder auf violettrosa wechselt, so ist die Titration noch nicht beendet weil sich noch freie Kalzium-Ionen in der Lösung befinden. Nach der erneuten Fällung des Mg^{2+} mit 15%iger Natronlauge (benötigtes Volumen ist vom eingesetzten Überschuss an Salzsäure beim vorangegangenen Löseschritt abhängig) muss dieser Rest an Kalzium noch mit Komplexbildner umgesetzt werden. Dafür sind in der Regel nur einige Tropfen Titriplex III-Lösung notwendig, weil die ursprünglich am Niederschlag adsorbierte Menge an Kalzium-Ionen sehr gering ist.

1 ml 0,01 M Titriplex III-Lösung 0,4008 mg Ca

Zur Bestimmung der Summe von Ca und Mg löst man eine Indikatorpuffertablette (enthält ErioT, inerten Farbstoff und Ammonchlorid) in etwas deionisiertem Wasser, versetzt die Lösung mit 1-2 ml konz. NH_3 (welcher pH-Wert stellt sich ein?), und schüttelt bis zum vollständigen Auflösen der Tablette.

Nun gibt man ein Proben-Aliquot von 25ml zu (die Lösung verfärbt sich auf rot/grau) und titriert mit 0,01 M Titriplex III Lösung bis zum Farbumschlag von rot nach grün mit schwach grauem Unterton. Aus dem Verbrauch für die Summenbestimmung und der zuvor durchgeführten Analyse auf den Ca-Gehalt lässt sich der Verbrauch für die Mg-Bestimmung berechnen.

1 ml 0,01 M Titriplex III-Lösung 0,2431 mg Mg

Zu beachtende Fehlerquellen:

Vor Zugabe der Probelösung sollte die Farbe des freien Indikators vorliegen: das ist grün mit schwach grauem Unterton. Verunreinigungen können schon hier eine Rotfärbung bewirken, die mit ganz wenig Titriplex eben wieder rückgängig gemacht werden kann (auf keinen Fall darf jedoch ein Überschuss an Titriplex zugegeben werden- warum?).

Ammonsalze stören bei der Ca-Bestimmung die Einstellung des erforderlichen stark alkalischen pH-Wertes. Man kann sie entweder durch Sublimation entfernen (Glühen in einer Pt-Schale), oder entsprechend mehr NaOH verwenden, um so den erforderlichen pH-Wert zu erreichen.

Titriplex III = Komplexon III = Äthylendiaminotetraessigsäure-Dinatriumsalz-Dihydrat
 $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$ MG 372,24 kann nach Trocknung bei $80^\circ C$ direkt als Ursubstanz eingewogen werden.

Der Indikator soll nur in Spuren eingesetzt werden, zu große Mengen können das Ergebnis der Titration verfälschen.

FAQ

- Nach der Fällung des $Mg(OH)_2$ ist die Lösung nach wie vor klar. Bedeutet das, es ist kein Mg in der Probe enthalten?
- Nach dem erneuten Fällen des $Mg(OH)_2$ ist die Lösung sofort wieder blau, ohne weitere Zugabe von Titriplex!
- Der Farbumschlag ist sehr schwer zu erkennen!

2.6 CHLORID-BESTIMMUNG DURCH FÄLLUNGSTITRATION

Eine wesentliche Voraussetzung für die Beständigkeit von Bauelementen aus Stahlbeton ist der Korrosionsschutz des Bewehrungsstahls. Durch Chlorid-Ionen kann die Passivschicht des Stahls lokal aufgehoben und so eine Voraussetzung für Korrosion geschaffen werden. Die Kenntnis der „Chloridkonzentration“ in der Zementphase von Beton ist daher für die Beurteilung der Qualität von Bauelementen und für die Einleitung möglicher Sanierungsmaßnahmen ein entscheidendes Beurteilungskriterium. Zur Ermittlung der Chloridkonzentration in der Zementphase von Beton wird in Österreich standardmäßig nach Normverfahren (EN 14629) vorgegangen. Die beschriebene Titration nach Vohlhard ist eine Methode zur quantitativen Bestimmung von Chlorid mittels Rücktitration und wird zur Argentometrie gezählt. Das Verfahren beruht auf der Fällung der in der Probe vorhandenen Chloridionen mit einem Überschuss an Silber-Ionen, wobei der schwer lösliche Silberchlorid Niederschlag entsteht. Wird für die Chlorid-Fällung eine bekannte Menge an Silbernitrat verwendet, so kann durch Rücktitration der überschüssigen Silber-Ionen mit Ammoniumthiocyanat auf die ursprünglich in der Probe enthaltene Menge an Chloridionen rückgeschlossen werden.

In dieser Übung soll der Chlorid-Gehalt einer Zementprobe entsprechend dem Normverfahren (EN 14629) ermittelt werden. Dazu wird die gemahlene Probe zunächst mit Salpetersäure aufgeschlossen, anschließend wird das freigesetzte Chlorid durch Zugabe einer definierten Menge an Silbernitrat-Lösung quantitativ gefällt. Der verbliebene Überschuss an nicht umgesetzten Silber-Ionen wird abschließend durch Titration mit einer Ammoniumthiocyanat-Lösung ermittelt. Diese Bestimmung beruht auf der Ausfällung des Schwerlöslichen Silberthiocyanats ($K_L = 6,84 \cdot 10^{-13} \text{ mol}^2/\text{l}^2$), als Indikator für die Anzeige des Endpunkts dient eine Eisen(III)-Salzlösung welche bei einem geringen Überschuss an SCN^- -Ionen zur Bildung von rotem Eisen(III)-Thiocyanat führt. Aus der Differenz zwischen der ursprünglich zugesetzten Menge an Silber-Ionen und der durch Titration bestimmten Menge an Silber-Ionen nach der Chloridfällung kann auf den Chlorid-Gehalt der Probe geschlossen werden.

Praktische Durchführung:

Um eventuell in der Probe enthaltene Feuchte zu entfernen, muss vor Beginn der Analyse die Probe getrocknet werden. Dazu wird die erhaltene Probe im Wägedöschen (ohne Deckel!) über Nacht im Trockenschrank bei einer Temperatur von 60°C getrocknet.

Für die Bestimmung des Chloridgehalts muss die feste Probe in eine Lösung übergeführt werden, dazu wird für jede Titration eine Einwaage von ungefähr 500 mg Zementprobe auf $\pm 0.1 \text{ mg}$ genau in einen Titrierkolben eingewogen, und nachher in der Hitze mit Salpetersäure umgesetzt. Für die praktische Durchführung wird in einem ersten Schritt mit Hilfe einer Analysenwaage das Gewicht des im Exsikkator auf Raumtemperatur (Auftrieb!)

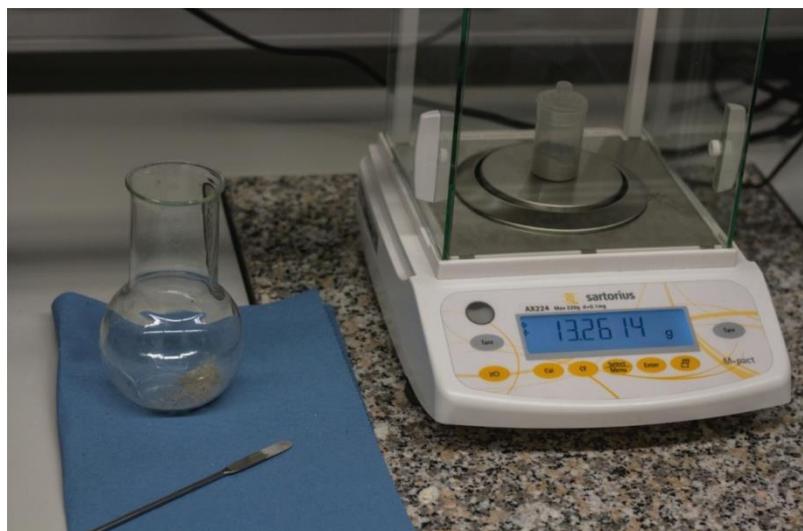


Abbildung 9: Einwaage der Probe

abgekühlten Wägedöschens inklusive der darin enthaltenen Probe bestimmt. In einem zweiten Schritt wird dann außerhalb der Waage mit Hilfe einer sauberen Spatel Probe aus dem Döschchen entnommen und in einen vorbereiteten Titrierkolben transferiert. Die Gewichts-Abnahme des Döschchens wird durch erneutes Abwägen bestimmt. Dieser Vorgang wird solange wiederholt bis die erforderliche Einwaage von ~ 500 mg erreicht wurde (siehe Abbildung 9). Die exakte Einwaage der Probe wird aus der Differenz zwischen dem Gewicht des Döschchens vor und nach der Entnahme der Zementprobe bestimmt (Prinzip der Differenzwägung). Diese Vorgangsweise ist notwendig um die Analysen-Waage vor unnötiger Überbelastung, Erschütterungen bzw. Verschmutzung zu schützen, wodurch einerseits die Genauigkeit der Wägung gewährleistet werden kann, andererseits aber auch die Lebensdauer der Waage verlängert werden kann.

Für das Lösen der im Titrier-Kolben vorgelegten Probe werden mit etwa 50 mL deionisiertes Wasser (Mensur verwenden) und ungefähr 5 mL konz. Salpetersäure zugesetzt, die Zugabe der Säure muss im Abzug unter Verwendung der Kunststoff-Tropfpipette erfolgen. Um das in der Probe enthaltene Chlorid vollständig in Lösung zu bringen muss die Mischung vorsichtig erwärmt und für mindestens drei Minuten gekocht werden. Achtung – die Zementprobe kann unter diesen Bedingungen nicht vollständig gelöst werden (warum?), im Titrierkolben wird daher immer ein ungelöster Rückstand verbleiben. Die apparative Anordnung für das Lösen der Probe bzw. das Aufkochen der Lösung ist in der nachstehenden Abbildung 10 dargestellt.

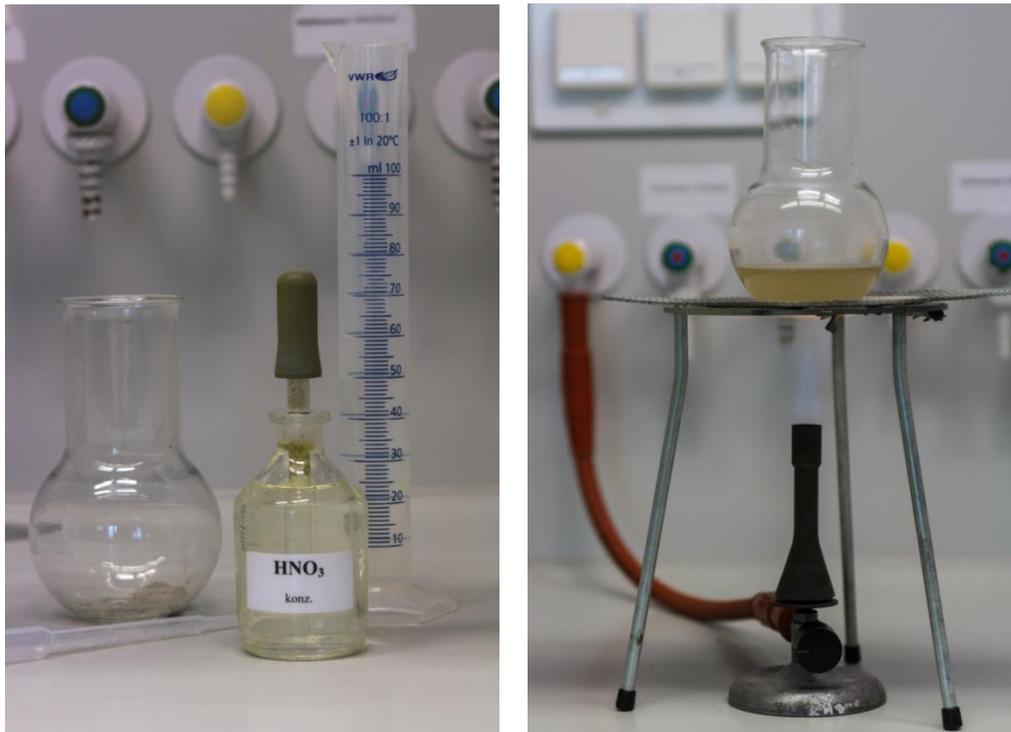


Abbildung 10: Lösen der Probe

Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Probelösung mit exakt 10 mL (Vollpipette verwenden) einer etwa 0,05 M Silbernitratlösung sowie zwei bis drei Tropfen Indikatorlösung versetzt. Als Indikator dient eine kalt gesättigte Lösung von Ammoniumeisen(III)-sulfat, welche mit ausgekochter Salpetersäure bis zum Verschwinden der Braunfärbung versetzt wird. Die Titration der Probelösung erfolgt mit 0,05 M Ammoniumthiocyanatlösung, während der Zugabe der Maßlösung soll der Titrierkolben ständig geschwenkt werden.

Während der Titration kann es bereits vor dem Erreichen des Äquivalenzpunkts zur Bildung von rotem Eisen(III)-Thiocyanat kommen, insbesondere an der Stelle wo das Ammoniumthiocyanat zugetropft wird. Durch ausgiebiges Schwenken kann eine bessere Durchmischung der Lösung erreicht werden, sodass lokale erhöhte Konzentrationen von SCN⁻ Ionen verhindert werden können, wodurch diese Färbung wieder verschwindet. Der Endpunkt der Titration ist erreicht sobald die Lösung eine schwach rötliche Färbung zeigt, welche auch nach kräftigem Durchmischen der Lösung bestehen bleibt. Vor dem Umschlagspunkt erscheint die Farbe der Lösung auf Grund des gebildeten Silber-Niederschlags weiß (Kolben 1), die Lösung selbst ist aber farblos. Sobald das Silber vollständig umgesetzt wurde, und erstmals freie SCN⁻ Ionen vorliegen, kann sich ein bleibender Eisen(III)-Thiocyanat Komplex bilden, wodurch die Lösung schwach rötlich gefärbt wird. Das erste Auftreten einer wahrnehmbaren und bleibenden Färbung der Lösung (zumindest für eine Minute) ist demnach als Umschlagspunkt zu werten. Erst bei einer deutlichen Übertitration ergibt sich eine Mischfarbe aus weißem Niederschlag und roter Lösung (Kolben 2), und nur bei einem massiven Überschuss an Titrant stellt sich in der gesamten Lösung die intensiv rote Farbe von Eisen(III)-Thiocyanat ein (Kolben 3).



Abbildung 11: Farbumschlag bei der Titration eines Reagenzien-Blindwerts

Um eventuelle Einträge an Chlorid zu korrigieren, welche von den verwendeten Chemikalien und Reagenzien verursacht werden können, ist die Bestimmung eines sogenannten Reagenzien-Blindwerts erforderlich. Dazu werden in Analogie zur Untersuchung der Zementprobe Titrationen von Lösungen durchgeführt, welche mit Ausnahme der Probe alle benutzten Reagenzien (Wasser, Salpetersäure, Silbernitratlösung und Indikator) in derselben Quantität enthalten. Wichtig diese Blindwert-Bestimmung kann auch zur Erkennung des Farbumschlags am Endpunkt der Titration verwendet werden, und sollte daher vor der Untersuchung der Zementprobe durchgeführt werden!

Für das Gelingen der Übung wird empfohlen Probenvorbereitung als auch Titration in einer Umgebung durchzuführen welche kein Chlorid enthält – Einträge an gasförmiger Salzsäure aus den Abzügen bzw. der Labor-Atmosphäre können zu einem Überbefund führen !!!

Auswertung:

Aus den Verbräuchen der einzelnen Titrationsen ist unter Berücksichtigung der verwendeten Einwaagen entsprechend der nachstehenden Gleichung der Chloridgehalt der Probe in Prozent zu berechnen.

$$m_{Cl} = \frac{V_0 - V_P}{m} \cdot f \cdot 3,545$$

m_{Cl}Massenanteil Chlorid [%]

V_0 Verbrauch an Thiocyanatlösung bei der Titration des Blindwerts [ml]

V_PVerbrauch an Thiocyanatlösung bei der Titration der Probe [ml]

meingewogene Masse Betonprobe [g]

fMolarität der Thiocyanatlösung [mol/l]

Entsprechend dieser Vorgangsweise sind mehrere Wiederhol-Bestimmungen durchzuführen, sodass anhand der erzielten Ergebnisse die Berechnung von Mittelwert und Vertrauensbereich ermöglicht wird.

3 PROTOKOLL-ERSTELLUNG

In der nachstehenden Aufstellung sind alle aus der Sicht des Analytikers wichtigen Punkte angeführt, welche bei der Erstellung eines Protokolls und damit der Dokumentation einer Analyse berücksichtigt werden sollten.

Allgemeines:

- Informationen zu dem Durchführenden (Name, Matr. Nr., Platznummer).
- Zeitverlauf (Ausgabe, Abgabe).
- Aufgabenstellung: Um welche Problemstellung handelt es sich? Wie war die Probe beschaffen und was war mit dieser zu tun (hier: was war zu analysieren?)?

Durchführung:

- Es soll kurz beschrieben werden wie die Analyse erfolgte, sodass diese nachvollzogen werden kann. Dabei gilt es die wichtigen Arbeitsschritte mit den entsprechenden Angaben zu verwendeten Reagentien (Volumina, Konzentrationen), eingestellten Temperaturen, verwendeten Geräten und Vorrichtungen etc. zu dokumentieren.
- Wenn chemische Reaktionen durchgeführt wurden und insbesondere, wenn diese die Grundlage der eigentlichen quantitativen Analyse waren, ist unbedingt eine korrekte Reaktionsgleichung anzugeben.
- Wenn Rechnungen durchgeführt werden so sind diese so darzustellen, dass diese leicht nachvollzogen werden können. So soll eine lückenlose Argumentationskette von den erhaltenen Messwerten bis zum letztendlich angegebenen Endergebnis gespannt werden.

Angabe der Ergebnisse

- Bei der Angabe des Ergebnisses soll der Analyt klar benannt und dessen Konzentration auf die argumentierbaren, signifikanten Stellen genau angegeben werden. Hier ist auch auf die korrekte Einheit zu achten.
- Bei Wiederholmessungen (das ist der Regelfall), ist die erhaltene Streuung im Endergebnis zu dokumentieren. Neben dem erhaltenen Mittelwert muss auch der dazugehörige Streubereich unter Angabe der angenommenen statistischen Sicherheit angeführt werden.

Zur Verdeutlichung der oben genannten Punkte ist ein Musterprotokoll angeführt.

Protokoll

GRAVIMETRISCHE CHLORID-BESTIMMUNG

Aufgabenstellung:

Bestimmung des Chlorid-Gehalts einer unbekanntes wässrigen Probe durch gravimetrische Fällung als schwerlösliches Silberchlorid in Gegenwart von Salpetersäure.

Bestimmung des Chlorid-Gehalts:

- Reaktionsgleichung: $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}$
- Durchführung:

Ein Aliquot von 50 mL Probelösung wurde mit 1 ml konz. Salpetersäure versetzt, und mit Wasser auf ein Gesamtvolumen von etwa 100 mL verdünnt. Anschließend wurde unter ständigem Rühren eine 0.1 M AgNO_3 -Lösung als Fällungsreagenz zugetropft, wobei sich ein weißer Niederschlag von AgCl bildete. Nach dem Prüfen auf Vollständigkeit wurde die Lösung inklusive Niederschlag kurz zum Sieden erhitzt, und über Nacht im Dunkeln auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach dem Abfiltrieren des Niederschlags durch einen G4 Glassintertiegel wurde der Niederschlag mit verdünnter Salpetersäure gewaschen und im Trockenschrank bei einer Temperatur von 130°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Für die Bestimmung der Chlorid-Konzentration der erhaltenen Probelösung wurden in Summe 5 Bestimmungen durchgeführt.

- Auswertung:

Die Auswaagen an AgCl wurden jeweils aus der Differenz zwischen dem Gewicht des Tiegels plus Niederschlag und dem zugehörigen Leergewicht bestimmt. Für die Berechnung der Einzel-Ergebnisse der durchgeführten Versuche wurden nachstehende Gleichungen verwendet, die erzielten Resultate sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

$$\text{Gravimetrischer Faktor: } f_{(\text{Cl}^-)} = M_{(\text{Cl}^-)} / M_{(\text{AgCl})} = 35.45 / (35.45 + 107.88) = 0.2473$$

$$\text{Masse Cl- im Aliquot: } m_{(\text{Cl}^-)} = m_{(\text{AgCl})} * f_{(\text{Cl}^-)}$$

$$\text{Gehalt in g/L: } c_{(\text{Cl}^-)} = m_{(\text{Cl}^-)} * 20$$

Versuch	1.Fällung	2.Fällung	3.Fällung	4.Fällung	5.Fällung
Auswaage (g)	0.2477	0.2512	0.2492	0.2528	0.2551
m(Cl ⁻) im Aliquot	0.0613	0.0621	0.0616	0.0625	0.0631
Chloridgehalt (g/L)	1.225	1.243	1.233	1.251	1.262

Tabelle 1: Ergebnisse der durchgeführten Chloridbestimmungen

Aus den Ergebnissen der 5 Einzelbestimmungen wurden unter Verwendung der nachstehenden Formeln die in Tabelle 2 angeführten Werte für Mittelwert, Standardabweichung und Streubereich der Analyse berechnet:

$$\bar{x}_{\text{arithm}} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n}$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

$$S = s * t_{(f,P)} \quad \text{wobei } f = n - 1 = 4 \text{ und } t_{(4,95\%)} = 2,776$$

Mittelwert (n=5) in g/L	1.2427
Standardabweichung (s) in g/L	0.0144
Streubereich (S ^{95%}) in g/L	0.0179

Tabelle 2: Statistische Kenngrößen der Analyse

Ergebnis der Untersuchung auf den Chlorid-Gehalt (mit einer stat. Sicherheit von 95%):

Die Konzentration an Cl⁻ in der Probe beträgt: 1.243±0.018 g/L

4 ANTWORTEN ZU DEN FAQ

1.7 Grundoperationen

- Beim Wägen eines getrockneten Glassintertiegels steigt die Anzeige der Waage ständig zu höheren Werten, wann ist die „richtige“ Masse erreicht?

Der Tiegel dürfte noch warm sein (wärmer als Raumtemperatur) und beim Abkühlen „schwerer“ werden- der Auftrieb geht beim kälter werden verloren. Deshalb alle Wägebehälter vorher auf Raumtemperatur bringen (bzw. bei Porzellan- Tiegeln: nach dem Glühen immer die gleiche Zeit warten, dann hat der Tiegel jedes Mal die gleiche Temperatur und den gleichen Auftrieb)

- Beim Wägen eines frisch gewaschenen kleinen Becherglases/ Wägedöschens sinkt die Anzeige der Waage kontinuierlich!

Das Becherglas/ Wägedöschen dürfte noch etwas feucht sein. Das Wasser verdunstet langsam, daher wird das Glas „leichter“.

- Wann ist bei einer gravimetrischen Bestimmung die Gewichtskonstanz erreicht?

Gewisse statistische Schwankungen der Anzeige sind normal, ein wirklich konstantes Ergebnis wird wahrscheinlich nie erhalten werden. Man sollte sich selbst ein Bild davon machen, welche Genauigkeit bei der Gewichtskonstanz notwendig ist: ausgehend von der erwarteten Auswaage kann man sich die Schwankung im Endergebnis ausrechnen und selber abschätzen, wann eine ausreichend konstante Masse erreicht ist.

- Der Niederschlag der Nickel- Bestimmung ist durch den Glassintertiegel durchgelaufen!

Die Fritte jedes Mal auf Risse bzw. Sprünge überprüfen. Nicht zu lange in konzentrierter Salzsäure stehen lassen, weil dadurch eventuell die Porosität zunehmen kann. Den richtigen pH bei der Fällung beachten (Details siehe Kapitel 2.1).

- Die Filtration des Nickel- Niederschlages geht nur äußerst langsam voran...

Darauf achten, dass alle Teile möglichst dicht schließen, wenn zu viel Flüssigkeit in der Waschflasche (oder im Rückschlagkolben!) steht, wird kein gutes Vakuum erreicht.

- Für das Einreichen der Probe zur oxidimetrischen Chromat- Bestimmung habe ich einen Kolben, der zwar sauber, aber innen nicht trocken ist. Kann ich trotzdem einreichen?

Ja. Die Probe soll ja anschließend mit Wasser zur Marke aufgefüllt werden. Wenn bereits vorher einige Tropfen darin sind, stört das nicht.

- Für das Einreichen der Probe zur gravimetrischen Eisen- Bestimmung habe ich nur ein Wägedöschen, das zwar sauber, aber innen nicht trocken ist. Kann ich trotzdem einreichen?

Nein. Von der festen Probe soll ein Aliquot abgewogen werden, das Ergebnis wird dann bezogen auf diese Masse angegeben. Wenn das Pulver nass wird, wiegt man zu wenig Substanz ein und man erhält tendenziell einen Unterbefund. Daher nur saubere, trockene Gefäße einreichen.

- Ich erhalte bei jeder Titration/Fällung höhere Konzentrationen!

Wichtig ist das Homogenisieren nach dem Auffüllen des Kolbens. Ansonsten werden sehr unterschiedliche Ergebnisse erhalten.

- Nach dem Reinigen der Bürette sind innen noch immer Wassertropfen, wie kann man die Bürette rasch trocknen?

Die saubere Bürette wird zweimal mit etwa 10mL des Titors gespült und anschließend bis zur Nullmarke aufgefüllt, sie sollte zu Beginn sauber sein, aber nicht unbedingt trocken.

- Beim Auffüllen eines Messkolbens bis zur Marke wurde zu viel deionisiertes Wasser zugegeben. Kann die Probe trotzdem untersucht werden?

Das Ergebnis würde auf alle Fälle zu niedrig ausfallen. Eine Möglichkeit zum Beheben von extrem überfüllten Messkolben besteht darin, die Lösung gut zu homogenisieren und mit Hilfe der Messpipette so viel homogenisierte (!) Lösung zu entfernen, bis die Lösung genau bis zur Marke steht (das entfernte Volumen x entspricht dem überfüllten Volumen). Das Ergebnis der Massanalyse wird dann nicht auf die z.B. 250mL des Kolbens bezogen, sondern auf das Volumen $250\text{mL} + x\text{ mL}$. Generell ist der Fehler, der beim Überfüllen entsteht richtig abzuschätzen: Wird extrem überfüllt (z.B. 1cm), entspricht das in Etwa 1mL, bezogen auf das Gesamtvolumen des Kolbens sind das weniger als 0,4%.

- Die Salzsäure ist rosa verfärbt!

Der Gründe dafür können vielfältig sein. Generell ist bei der Verwendung der allgemein zugänglichen Chemikalien (Säuren, Laugen, Titerlösungen...) mit größter Umsicht vorzugehen; um Kontaminationen zu vermeiden, dürfen Pipetten etc. unter keinen Umständen direkt in die Flaschen getaucht werden! Die ungefähr benötigte Menge Flüssigkeit wird in ein sauberes Becherglas geleert, aus dem dann das exakte Volumen pipettiert wird. Überschüssige Flüssigkeit sollte nicht zurückgegeben werden!

2.1

- Wie heiß ist „fast bis zum Sieden“, bzw. stört es, wenn die Lösung wirklich zu Sieden beginnt?

Wenn die Lösung kurz siedet (einige Sekunden) sollte nichts passieren. Bei längerem Kochen verflüchtigt sich allerdings die Salzsäure! Kurz vor dem Sieden der gesamten Lösung bilden sich am Boden des Becherglases bereits kleine Gasbläschen. Ist die Lösung zu heiß, löst sich der gebildete Niederschlag teilweise in der Lösung.

- Wieviel Diacetyldioxim- Lösung ist zu verwenden?

Bei der ersten, ungefähren Bestimmung ist davon auszugehen, dass die maximal mögliche Konzentration im Kolben enthalten ist (300mg Auswaage) und die Menge an Fällungsreagens ist darauf abzustimmen (30-50% Überschuss). Damit wird der ungefähre Gehalt der Probe ermittelt und für die folgenden genauen Bestimmungen die exakt bemessene Menge an Fällungsreagens zugegeben.

- Wieviel NH_3 ist zuzugeben, kann es auch zu viel sein?

Bei extremer Ammoniak- Zugabe kann ein kolloidaler Niederschlag gebildet werden, der mit dem Glassintertiegel nicht abfiltriert werden kann (filtrierte Lösung bleibt rot).

2.2

- Der Filter beginnt zu brennen!

Solange noch Filterpapier vorhanden ist, sollte vorsichtig und unter ständiger Beobachtung erhitzt werden. Sollte der Filter Feuer fangen, ist der Tiegel vorsichtig mit einem Uhrglas abzudecken, wodurch die Flamme erstickt. Vorsicht: durch die Hitze kann das Uhrglas springen, d.h. nur sehr kurz auf den Tiegel geben und nachher nach Möglichkeit nicht auf die kalte Tischplatte stellen. Auch die Tiegel sollten man kurz am Keramik- Dreieck abkühlen lassen, bevor man ihn mit der kalten Tiegelzange berührt.

- Warum ist längeres Kochen des gefällten Hydroxides nicht zu empfehlen?

Der Ammoniak verflüchtigt sich und der Niederschlag geht wieder teilweise in Lösung.

- Wann ist der Tiegel gewichtskonstant gegläht?
Hier gilt das gleiche, was bei der gravimetrischen Nickelbestimmung zum Thema Gewichtskonstanz erläutert wurde.

2.3

- Warum wird die Stärkelösung nicht schon zu Beginn der Titration zugegeben?

Dadurch entsteht sofort die tiefblaue Einschlussverbindung, die Lösung ist beinahe schwarz. Da sich der ÄP nicht durch ein langsames heller werden der Lösung „ankündigt“, wird in den meisten Fällen übertitriert.

- Wann ist der richtige Zeitpunkt, um die Stärkelösung zuzugeben?

Wenn die dunkle Lösung beinahe wieder die Farbe der eingereichten Probe bekommen hat.

- Wieviel Iod geht tatsächlich beim Öffnen der Flasche verloren?

Das könnte durch Titrieren einer Probe überprüft werden, die längere Zeit offen stehen gelassen wurde, ist aber nicht relevant. Generell sollte die Flasche möglichst wenig geöffnet werden, d.h. es wird eine Überblicks- Bestimmung vorgenommen und bei den genauen Titrationen bis knapp vor den erwarteten ÄP titriert.

2.4

- Die Anzeige des pH-Meters ändert sich auch nach langem Warten noch immer. Wie lange soll man warten?

Die Anzeige wird nie ganz konstant bleiben, wichtig ist jedoch, stets auf gleiche Art abzulesen. Es ist abzuwarten, bis sich der Wert nur mehr langsam ändert. Das Ergebnis wird aufgeschrieben, sobald der Wert für eine gewisse Zeit (einige Sekunden) konstant bleibt. Ob er sich danach weiter ändert ist irrelevant. Sollte die Anzeige des digitalen pH-Meters stark schwanken, ist die Batterie zu ersetzen (Laboranten).

- Ist es notwendig, Schritte von exakt 0,1 mL zu wählen, man könnte ja auch größere Intervalle nehmen, dann würde die Titration kürzer dauern?

Wird die Schrittweite zu groß gewählt, kann man den ÄP verpassen bzw. seine Lage nur abschätzen (wie bei der ersten ungefähren Titration). Kleinere Intervalle haben den Nachteil, dass die aus der Zugabe von wenig Natronlauge resultierende pH-Änderung ebenfalls sehr klein wird. Unter Umständen kann das zu Ungenauigkeiten aufgrund von Schwankungen der Anzeige führen, die sich bei kleineren pH-Änderungen stärker auswirken; außerdem dauert die Titration dann wahrscheinlich zu lange.

2.5

- Nach der Fällung des $Mg(OH)_2$ ist die Lösung nach wie vor klar. Bedeutet das, es ist kein Mg in der Probe enthalten?

Der Niederschlag ist sehr fein und die Menge sehr gering, d.h. ist er in den meisten Fällen nicht zu erkennen (eventuell ist im Gegenlicht eine leichte Trübung zu beobachten). Auf keinen Fall handelt es sich um einen voluminösen Niederschlag wie bei den gravimetrischen Analysen.

- Nach dem erneuten Fällen des $Mg(OH)_2$ ist die Lösung sofort wieder blau, ohne weitere Zugabe von Titriplex!

Entweder es wurde zuerst zu viel Titriplex zugegeben (Übertitriert), oder die am Niederschlag adsorbierte Analytmenge war sehr gering.

- Der Farbumschlag ist sehr schwer zu erkennen!

Besonders bei der Mg/ Ca Bestimmung sollte unbedingt zuerst eine ungefähre Titration durchgeführt werden, einerseits, um den Gehalt abschätzen zu können, andererseits um sich mit den Farben der Indikatoren vertraut zu machen. Ein weißes Papier als Hintergrund kann helfen, die Farbe der Lösung besser zu beurteilen.