

Teil A

Analytische Chemie, Quantitative Analyse

1	Einführung in die Analytische Chemie und in die Quantitative Analyse	3
2	Arbeitsgeräte für die Quantitative Analyse	11
3	Gravimetrische Verfahren	17
4	Titrimetrische Verfahren	43
5	Quantitative Trennungen von Ionengemischen	107
6	Elektroanalytische Methoden	123
7	Optische Methoden	157
8	Spektroskopie und Beugung	171
9	Gasanalyse	217
10	Chemische Materialkontrolle technischer Produkte	235

1 Einführung in die Analytische Chemie und in die Quantitative Analyse

Arbeitsabläufe in der Quantitativen Analyse ... 3 | Bewertung von Ergebnissen ... 5 | Physikalische und chemische Trennmethode ... 7 | Bestimmungsverfahren ... 8

1

Die vollständige Beurteilung einer Substanz ist nur bei Kenntnis von Art und Menge der in ihr enthaltenen Einzelkomponenten möglich. Die zahlreichen Untersuchungsmethoden der analytischen Chemie geben Antworten auf die Fragen: Was liegt vor? – Qualitative Analyse, Wie viel liegt vor? – Quantitative Analyse, Wie liegt etwas vor? – Strukturanalyse.

Insbesondere die quantitative Analyse bildet eine wesentliche Grundlage der Stoffbeurteilung, sodass ihr Anwendungsbereich in Wissenschaft und Technik keinesfalls auf nur chemisch orientierte Forschungsgebiete oder Industriezweige beschränkt ist. Grundlagen und praktische Anwendungen der wichtigsten quantitativen Analysenverfahren sollen im Folgenden behandelt werden. Viele der hier angegebenen klassischen, chemischen Analysemethoden sind heute durch moderne instrumentalanalytische Verfahren ersetzt worden. Aus didaktischen Gründen werden sie jedoch in diesem Lehrbuch weiterhin aufgeführt, da sie wesentliche Grundlagen und Gesetzmäßigkeiten vermitteln, die für die Ausbildung der Studierenden wichtig sind.

Die theoretischen Vorbemerkungen umfassen die Arbeitsabschnitte: Bewertungsgrundlagen, Trennmethode und Bestimmungsverfahren und stellen eine Zusammenfassung aus der Sicht des Analytikers dar. Anfänger ohne analytische Vorkenntnisse werden sich in der Regel zuerst mit den Grundlagen (► Kap. 2 usw.) bekannt machen.

1.1 Arbeitsabläufe in der Quantitativen Analyse

Bei der Durchführung einer quantitativen Untersuchung können die aufeinanderfolgenden Arbeitsabschnitte

- Probenahme
 - Probevorbehandlung (Auflösen oder Aufschluss, Teilung, Trennung)
 - Bestimmung
 - Berechnung und Interpretation des Analyseergebnisses
- unterschieden werden.

Eine fehlerhafte Probenahme kann auch die sorgfältigste weitere Arbeit entwerten. Die teilweise komplizierte Probenahme kann wegen ihres Umfangs hier nicht behandelt werden, zumal sie bei wertvollen Produkten ohnehin durch speziell geschulte und oft sogar

▣ **Tab. 1.1** Dolomit: Bestimmung des Ca- und Mg-Gehalts

Löseprozess:	$\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 + 4 \text{H}^+ \longrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{CO}_2$ 1 mmol Dolomit erfordert 4 mmol HCl, für 4 mmol also: $n(\text{HCl}) = 4 \cdot 4 \text{ mmol} = 16 \text{ mmol}$, das sind 8 mL 2 mol/L HCl oder 3,2 mL 5 mol/L HCl.
Lösung in 100-mL-Messkolben:	Säurekonzentration soll $c(\text{HCl}) = 0,2 \text{ mol/L}$ sein, d. h., es werden zusätzlich 0,2 mmol/mL · 100 mL = 20 mmol HCl benötigt, das sind 10 mL 2 mol/L HCl oder 4 mL 5 mol/L HCl Überschuss.
Praktische Auflösung:	Einwaage in 18 mL 2 mol/L HCl oder 7,2 mL 5 mol/L HCl direkt im Messkolben lösen und mit Wasser auf 100,0 mL auffüllen.
Neutralisation:	Ein aliquoter Anteil dieser Lösung, z. B. von 25,0 mL enthält $0,2 \text{ mmol} \cdot \text{mL}^{-1} \cdot 25 \text{ mL} = 5,0 \text{ mmol H}^+$ und wird durch 2,5 mL 2 mol/L NaOH neutralisiert.

vereidigte Probennehmer erfolgt. Es sollte aber beachtet werden, dass das Zerkleinern und Mischen sowie die Einwaage oder das Abmessen von Volumina bereits einfache Arbeitsvorgänge der Probenahme sind.

Sieht man von speziellen Untersuchungsmethoden wie etwa der direkten Spektralanalyse von Metallproben ab, so muss die Analysesubstanz im nächsten Arbeitsabschnitt mit einem geeigneten Lösemittel verdünnt werden. In der anorganischen Analyse wird als Grundkomponente aller Lösungen Wasser verwendet, dessen Eigenschaft durch Zusätze von bestimmten Stoffen ergänzt wird. So steigern Säurezusätze bis zu 2 mol/L HCl, H₂SO₄ oder HNO₃ vor allem die Acidität. Bei 5 mol/L zeigen sich neben einer weiter erhöhten Konzentration der Wasserstoffionen komplexbildende (HCl) oder oxidierende Eigenschaften (HNO₃; HClO₄; H₂SO₄). Eine oft wesentliche Verstärkung des Auflösungsvermögens erzielt man durch Zugabe von typischen Komplexbildnern wie Tartrat, Citrat, Oxalat und Fluorid. Neben den sauren kommen in einigen Fällen auch alkalische Lösemittel wie 2 oder 5 mol/L NH₃ bzw. NaOH in Betracht, die zu Ammin- oder Hydroxokomplexen führen können. Ganz allgemein sollte beim Auflösen beachtet werden, dass es zwangsläufig mit einer „Verunreinigung“ der ursprünglichen Probe durch Fremdstoffe einhergeht. Zur Vermeidung unkontrollierbarer Störungen der nachfolgenden Arbeitsoperationen ist daher eine dosierte Zugabe der Lösemittel wesentliche Voraussetzung für eine schnelle und zuverlässige Arbeitsweise. Dosierung und kontrolliertes Arbeiten gestalten sich besonders einfach, wenn die erforderlichen Stoffmengen n_i auf der Basis der Äquivalenzbeziehung abgeschätzt werden:

$$n(\text{X}) = c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2 \quad \text{erfordert} \quad n(\text{R}) = c_3 \cdot V_3 = c_4 \cdot V_4 = \dots$$

Als Einheit wählt man zweckmäßig mmol für die Stoffmenge, mmol/mL für die Konzentration, mL für das Volumen.

Zur Erläuterung soll folgendes Beispiel (▣ Tab. 1.1) dienen: In Dolomit mit der mittleren molaren Masse $m(\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3) = 184,401 \text{ g/mol}$ soll der Ca- und Mg-Gehalt in Gew.-% bestimmt werden; Einwaage von $730 \pm 30 \text{ mg}$ (ca. 4 mmol) Dolomit.

Einige Substanzen werden von den Lösemitteln nur sehr langsam oder gar nicht angegriffen. Sie müssen vor der eigentlichen Auflösung durch einen Aufschluss in eine lösliche

Form überführt werden. Bei den Aufschlüssen liegen die Temperaturen über 200 oder sogar 300 °C. Neben hochsiedenden Flüssigkeiten wie H_2SO_4 und H_3PO_4 verwendet man Salzschnmelzen mit oxidierendem, reduzierendem oder sulfidierendem sowie saurem oder alkalischem Charakter.

Dosierung und somit Kenntnis der Gesamtmenge und des Überschusses an Aufschlussmitteln sind neben Temperatur, Zeitdauer und Aufschlussgerät von entscheidender Bedeutung für den Erfolg. Auch der sich anschließende Löseprozess verlangt die Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen.

Wird eine Bestimmung durch Art und Menge der Begleitsubstanzen in einer Analysenprobe gestört, so muss zwischen dem Auflösen und der Bestimmung eine Trennung eingeschaltet werden. Zahlreiche prinzipiell mögliche Trennmethode werden in ► Kap. 1.3 aufgeführt. Der letzte Arbeitsabschnitt einer quantitativen Analyse ist die Bestimmung mit anschließender Berechnung, bei der aus einer Messgröße W die gesuchte Masse m oder die Konzentration c ermittelt wird. Hierzu bringt ► Kap. 1.4 die allgemeinen Grundlagen.

1.2 Bewertung von Ergebnissen

1

Vergleich, Auswahl und Bewertung verschiedener Analysenverfahren oder der dabei benutzten Bestimmungsverfahren sowie die richtige Beurteilung der Ergebnisse sind nur bei einer allgemeinen Festlegung der folgenden maßgebenden Begriffe möglich, von denen jedoch nur die ersten 4 näher behandelt werden sollen:

- Arbeitsbereiche,
- Selektivität,
- Fehler,
- Probemenge und Gehalt,
- Schwierigkeitsgrad,
- apparativer Aufwand,
- Zeitbedarf,
- Kosten.

Ein Analysenverfahren enthält mehrere Arbeitsabschnitte (► S. 3), bei denen die Arbeitstechnik weitgehend vom Untersuchungsgegenstand abhängt. Nur das Bestimmungsverfahren selbst ist ziemlich unabhängig davon, weil durch die Probenvorbehandlung auch verschiedenartige Probematerialien an die genau festgelegten Arbeitsbedingungen des Bestimmungsverfahrens angepasst werden. Daher kann z. B. ein einziges spektralphotometrisches Bestimmungsverfahren für Eisen mittels Bipyridin in Analysenverfahren für Blut oder Glas oder Leichtmetall eingesetzt werden, ohne dass die Arbeitstechnik geändert werden muss.

Jedes Bestimmungsverfahren hat einen begrenzten **Arbeitsbereich**. Im oben genannten Beispiel muss eine Mindestmenge Eisen vorliegen, andererseits darf aber eine Höchstmenge Eisen nicht überschritten werden, weil im Bestimmungsverfahren nur eine genau angegebene Menge Bipyridin zur Komplexbildung vorgesehen ist. Zweckmäßig gibt man für ein Bestimmungsverfahren den Stoffmengenarbeitsbereich an, nicht den Massen-, Volumen- oder Konzentrationsarbeitsbereich. Hierbei wird zuerst die größere Stoffmenge genannt, dann die kleinere. Die obere Grenze ist wichtiger, weil sie auf keinen Fall überschritten werden darf, da sonst das Bestimmungsverfahren wegen Reagenzmangel oder dergleichen versagt. Bei Überschreiten der unteren Grenze erhöht sich dagegen nur der Fehler der Bestimmung.

▣ **Tab. 1.2** Standardarbeitsbereiche

Benennung	Arbeitsbereich /mmol	Benennung	Arbeitsbereich / μ mol
Millimol-Verfahren 3	1000–100	Mikromol-Verfahren 3	1000–100
Millimol-Verfahren 2	100–10	Mikromol-Verfahren 2	100–10
Millimol-Verfahren 1	10–1	Mikromol-Verfahren 1	10–1

Umfasst der Stoffmengenarbeitsbereich glatte Zehnerpotenzen, spricht man von Standardarbeitsbereichen (▣ Tab. 1.2).

Analoge Benennungen und Arbeitsbereiche werden für Nanomol- 10^{-9} -, Picomol- 10^{-12} -, Femtomol- 10^{-15} - und Attomol- 10^{-18} -Verfahren benutzt.

Zuverlässige analytische Aussagen setzen 2 bis 4 Einzelbestimmungen voraus. Daher muss soviel Probesubstanz vorliegen, dass darin vom zu bestimmenden Stoff mindestens das Fünffache der unteren Arbeitsbereichsgrenze enthalten ist. Nach der für eine Analyse benötigten **Probesubstanzmasse** (Einwaage m_E) teilt man grob ein in Makroanalysenverfahren mit m_E über 100 mg, Halbmikroanalysenverfahren mit m_E zwischen 100 und 10 mg und Mikroanalysenverfahren mit m_E unter 10 mg.

Legt ein Analysenverfahren neben dem Bestimmungsverfahren auch die Einwaage fest, ist damit der Gehaltsbereich, den der zu bestimmende Stoff in der Probesubstanz besitzen darf, ebenfalls gegeben. Gehalte gibt man meist als Massenanteile, bzw. bei Gasen als Volumenanteile an, oft auch als Stoffmengenkonzentration (z. B. in mmol/L) oder Massenkonzentration (z. B. in mg/m³). Stoffe mit Anteilen über 0,1 (10 %) bezeichnet man als **Hauptbestandteile**, von 0,1 bis 0,001 (10 % bis 0,1 %) als **Nebenbestandteile**, darunter als **Spurenbestandteile**.

Jedes einzelne Ergebnis x_i einer Bestimmung bzw. Analyse weicht vom „wahren“ Wert mehr oder weniger ab. Als Ursache der Abweichung, des **Fehlers**, kommen in Betracht:

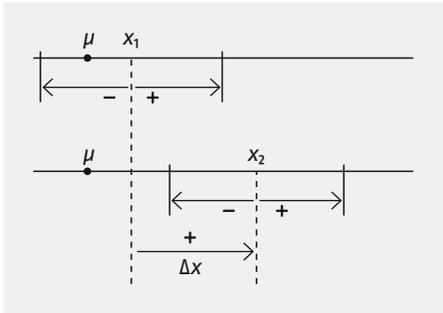
Arbeitsbedingungen: Einfluss der Änderung von Zustandsgrößen wie Druck, Temperatur, Volumen, Konzentration der Reagenzien und Fremdstoffe sowie von Wasch- und Trocknungsprozessen u. a. m.

Arbeitsgeräte: Beständigkeit des Materials, Ablesegenauigkeit, Fehler von Bauteilen und mangelnde Konstanz apparativer Größen.

Arbeitstechnik: Persönliche Fehler, deren Größe auch von Geschicklichkeit und Übung abhängig ist.

Nach der Art der Abweichung muss zwischen zufälligen Fehlern und systematischen Fehlern unterschieden werden. Bei eindeutig festgelegten Arbeitsbedingungen sind die **zufälligen Fehler** vom Willen des Beobachters unabhängige zweiseitige Abweichungen (Streuung). Der mit einem \pm -Symbol gekennzeichnete Streubereich gibt Aussagen über die Reproduzierbarkeit. **Systematische Fehler** sind einseitige Abweichungen, die im Gegensatz zur ersten Fehlergruppe vermeidbar oder zumindest eliminierbar sind. Die Ausschaltung der negativen oder positiven systematischen Fehler, d. h. von Unter- bzw. Überbefunden, ist für die Richtigkeit eines Ergebnisses von entscheidender Bedeutung. Der Aussagegehalt der Fehlerarten kann aus der ◉ Abb. 1.1 ersehen werden.

Fehler können absolut oder proportional zum Betrag des Ergebnisses auftreten, wobei absolute Fehler stets die Dimension des zugehörigen Ergebnisses (Stoffmenge, Masse, Vo-



○ **Abb. 1.1** Messergebnis x_1 „numerisch richtig“, da wahrer Wert μ im Bereich der zufälligen Fehler liegt. Messergebnis x_2 trotz gleicher Reproduzierbarkeit „numerisch falsch“, da durch systematischen Fehler Δx der wahre Wert μ nicht mehr im Bereich der zufälligen Fehler liegt.

lumen, Konzentration usw.) besitzen. Relative Fehler werden oft in Prozent angegeben und zur Vermeidung von Irrtümern ausdrücklich mit Rel.-% bezeichnet.

Typische systematische Absolutfehler sind z. B. Blindwerte (►S. 48) bei gravimetrischen und titrimetrischen Bestimmungen. Faktoren der Maßlösungen sind als Korrekturgrößen für systematische Relativfehler einzustufen. Viele Analysenverfahren besitzen „innere“ systematische Fehler, die nur durch eine Reihe von Modellanalysen oder Eichmessungen entdeckt werden und sodann bei praktischen Analysen Berücksichtigung finden müssen.

Der Einfluss von Fremdionen und Begleitsubstanzen auf das Analysergebnis wird durch den Begriff der **Selektivität** des Verfahrens beschrieben.

1.3 Physikalische und chemische Trennmethode

Besitzt ein Verfahren eine unzureichende Selektivität, so müssen die störenden Begleitstoffe vor der eigentlichen Bestimmung abgetrennt werden. Hierfür stehen zahlreiche Trennmethode zur Verfügung, unter denen eine zweckmäßige Auswahl zu treffen ist. □ Tab. 1.3 gibt einen Überblick.

Bei den **physikalischen Trennmethode** bleiben die Substanzen in chemischer Hinsicht unverändert. Unter den Methode nach dem Siebprinzip findet man die so geläufigen Arbeitsoperationen des Filtrierens, die für den Analytiker unentbehrlich sind. Als Beispiel für das Absetzprinzip seien das Dekantieren und das noch wirksamere Zentrifugieren als Ersatz für die oft langwierige Filtration genannt. Zu den thermischen Trennmethode gehören die fraktionierte Destillation und Kristallisation, ebenso das Trocknen und Glühen von Niederschlägen zur Entfernung letzter Lösemittelreste.

Bei den **physikalisch-chemischen Trennmethode** sind neben physikalischen auch chemische Vorgänge zu berücksichtigen. So treten bei der Löslichkeitstrennung Wechselwirkungen zwischen gelöstem Stoff und Lösemittel auf, die bis zu komplexähnlichen Verbindungen führen. Besondere Aufmerksamkeit verdienen Extraktionsmethode, die auf einer unterschiedlichen Stoffverteilung in zwei nicht bzw. begrenzt miteinander mischbaren Flüssigkeiten basieren. Geringer Zeitbedarf und Schwierigkeitsgrad bei großer Trennschärfe sind als wichtige Vorteile zu werten. Eine Weiterentwicklung der Extraktion findet man in den chromatographischen Methode, die besonders bei komplizierten Systemen und bei extrem kleinen Probemengen unersetzlich geworden sind. Bei den elektrochemischen Methode nutzt man die verschiedenen stoffspezifischen Abscheidungsspannungen oder die unterschiedlichen Wanderungsgeschwindigkeiten im elektrischen Feld aus.

▣ **Tab. 1.3** Überblick Trennmethode

Physikalische Methoden	1. Mechanische Trennung: Siebprinzip, z. B. Sieben und Filtrieren, sowie Absetzprinzip, z. B. Dekantieren, Zentrifugieren und Windsichten
	2. Thermische Trennung: Trennung bei verschiedenen Siede-, Sublimations- und Schmelzpunkten
Physikalisch-chemische Methoden	1. Löslichkeitstrennung: Kristallisation und Extraktion
	2. Chromatographische Trennung: Gas- und Flüssigkeitschromatographie
	3. Elektrophoretische Trennung: Zonenelektrophorese, Isotachophorese, Elektrophoretische Fokussierung
	4. Elektrochemische Trennung: Abscheidung durch Elektrolyse
Chemische Methoden	1. Trennung durch Fällung: Überführen in schwerlösliche Verbindungen
	2. Trennung über die Gasphase: Bildung von leicht flüchtigen Wasserstoff- und Halogenverbindungen usw.
	3. Trennung durch Ionenaustauscher: äquivalenter Ionenumtausch, Chromatographie an Ionenaustauschern

Bei den **chemischen Methoden** geht der Trennung eine Stoffumsetzung voraus. Die klassische Trennmethode beruht auf der Erzeugung schwerlöslicher Niederschläge und anschließender Filtration. Weniger zeitraubend und störanfällig arbeitet die Maskierung. Störende Begleitsubstanzen werden hierbei durch selektiv wirkende Komplexbildner so verändert, dass die Bestimmung durch sie nicht mehr beeinflusst wird. Einige Elemente lassen sich in Form von Wasserstoffverbindungen (HCl, AsH₃ usw.) oder als Halogenide (SiF₄, AsCl₃ usw.) leicht verflüchtigen und somit abtrennen. Als eine weitere Trennmethode bietet sich die Verwendung von Ionenaustauschern an, wobei eine Trennung von Kationen und Anionen in besonders einfacher Weise durchführbar ist. Weitere Einzelheiten und praktische Beispiele zu den wichtigsten Trennmethode werden in ► Kap. 5 vorgestellt.

1.4 Bestimmungsverfahren

Bestimmungsverfahren dienen zur quantitativen Ermittlung einer Stoffmenge $n(B)$, einer Masse $m(B)$ bzw. einer Konzentration c über eine Messgröße W , wobei $m(B)$ und W zumeist durch den einfachen linearen Zusammenhang

$$m(B) = [\lambda] \cdot W \quad \text{bzw.} \quad c = [\omega] \cdot W$$

miteinander in Beziehung stehen. Eine Erklärung der Faktoren $[\lambda]$ und $[\omega]$ wird weiter unten gegeben. Auf Grund der prinzipiellen Unterschiede in der Arbeits-, Mess- und Auswertetechnik unterscheidet man „klassische“ und „physikalische“ Analysenverfahren.

Als klassische Verfahren sind alle Methoden einzustufen, bei denen die Messgröße W als Masse (Auswaage = W) oder als Volumen (Maßvolumen = W) erhalten wird. So gehören in diese Gruppe die **Gravimetrie** mit ihren Teilgebieten der Fällung und der elektrolytischen Abscheidung schwerlöslicher Verbindungen (Elektrogravimetrie), aber auch die **Titrimetrie** mit den verschiedenen Indikationsmöglichkeiten durch visuell erkennbare Farbumschläge, durch Leitfähigkeitsänderungen (Konduktometrie) oder Änderungen des elektrischen Potentials einer Lösung (Potenziometrie). Auch die klassische Gasanalyse misst Volumenänderungen. Bei diesen Verfahren wird stets die gesamte in die Analyse eingehende Masse $m(B)$ umgesetzt und dadurch die Messgröße W erhalten. Die Errechnung von $m(B)$ aus der Auswaage in mg oder aus dem Volumen in mL erfolgt über Umrechnungsfaktoren $[\lambda]$, die in einfacher Weise aus bekannten molaren Massen der Elemente oder Verbindungen ableitbar sind.

Im Gegensatz hierzu erfasst die Messgröße W bei den physikalischen Verfahren eine konzentrationsabhängige Eigenschaft von vorbehandelten oder unbehandelten Lösungen, aber auch von Festkörpern, Gasen und Dämpfen. Konzentration bedeutet Stoffmenge pro Volumeneinheit, und es ist ein charakteristischer Vorteil dieser Verfahren, dass W aus einem beliebigen Anteil eines definierten Gesamtvolumens bestimmt werden kann. Die jeweilige Masse $m(B)$ in mg ergibt sich aus der primär erhaltenen Stoffmengenkonzentration durch Multiplikation mit dem Faktor

$$M \cdot V_M$$

| M molare Masse in mg/mmol | V_M Volumen des verwendeten Messkolbens in mL

Als Beispiele von Messgrößen seien die Extinktion E in der Photometrie (►S. 159), die Stufenhöhe h von Stromstärke-Spannungskurven in der Polarographie (►S. 146) und die Strahlungsintensität I in der Flammenphotometrie und quantitativen Spektralanalyse genannt. Der maßgebende Umrechnungsfaktor $[\omega]$ ist in seinem numerischen Wert entscheidend von den chemischen, physikalischen und apparativen Versuchsbedingungen abhängig. Er kann nicht theoretisch abgeleitet werden, sondern muss durch sorgfältige Eichmessungen mit bekannten vorgegebenen Konzentrationen c gemäß

$$[\omega] = \frac{c}{W}$$

ermittelt werden. Als Vorteile physikalischer Verfahren sind die Erfassung sehr kleiner Arbeitsbereiche, die oft sehr viel bessere Selektivität und ein geringerer Zeitbedarf hervorzuheben. Viele dieser Methoden erreichen aber nicht die Genauigkeit gravimetrischer oder titrimetrischer Verfahren. Die Durchführung verlangt besonders große Sorgfalt, um die zahlreichen systematischen Fehlerquellen zu vermeiden, deren Ursachen vielfach nur bei gründlichen apparativen Kenntnissen zu ermitteln sind.

3 Gravimetrische Verfahren

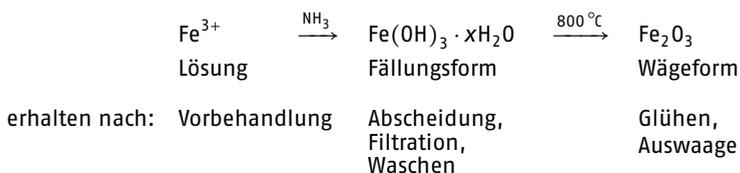
Einführung in die Gravimetrie ... 17 | Einzelbestimmung von Anionen ... 22 | Einzelbestimmung von Kationen ... 27

Die ersten wissenschaftlichen Arbeiten auf diesem Gebiet sind mit den Namen *M. H. Klaproth* (1743–1817) und *J. J. Berzelius* (1779–1848) verbunden. Letzterer befasste sich besonders mit der genauen Bestimmung der relativen Atommassen. Eine hervorragende Zusammenfassung der damaligen Ergebnisse findet sich im „Handbuch der analytischen Chemie“ (II. Band, 3. Aufl., Berlin 1834) von *Heinrich Rose* (1795–1864).

Die Gravimetrie erfordert gegenüber anderen Verfahren verhältnismäßig viel Zeit und weist einen hohen Schwierigkeitsgrad auf. Dieser Nachteil hat dazu geführt, dass gravimetrische Bestimmungen in den Betriebslaboratorien in wachsendem Maße durch schnellere titrimetrische oder physikalische Methoden ersetzt werden. Für viele wissenschaftliche Arbeiten ist die Gravimetrie wegen ihrer hohen Genauigkeit aber durchaus geschätzt, auch da sie eine Fülle notwendiger theoretischer und praktischer Kenntnisse vermittelt.

3.1 Einführung in die Gravimetrie

Bei gravimetrischen Verfahren werden die zu bestimmenden Ionen oder Moleküle unter genau festgelegten Arbeitsbedingungen in Form einer schwerlöslichen Verbindung (**Fällungsform**) abgeschieden, filtriert, gewaschen und durch Trocknen oder Glühen in eine definierte **Wägeform** überführt, z. B.:



Aus der ausgewogenen Masse $m(\text{B})$ in mg folgt nach $m(\text{B}) \cdot [\lambda] = m$, durch Multiplikation mit dem Umrechnungsfaktor $[\lambda]$ die Masse m an zu bestimmendem Element in mg, wobei

$$[\lambda] = \frac{\text{stöchiometrischer Koeffizient} \cdot \text{molare Masse der gesuchten Substanz}}{\text{molare Masse der Wägeform}}$$

Das heißt, im Beispiel ist

$$[\lambda] = \frac{2M(\text{Fe})}{M(\text{Fe}_2\text{O}_3)} = \frac{2 \cdot 55,847 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{159,692 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,69943$$

Der stöchiometrische Koeffizient, im obigen Beispiel gleich 2, berücksichtigt die verschiedene Anzahl der maßgebenden Atome in der Formeleinheit von gesuchter Substanz und Wägeform. Entsprechend der Genauigkeit der molaren Massen der Elemente reichen 4- oder besser 5-ziffrige numerische Werte für $[\lambda]$ aus, wobei vorstehende Nullen nicht gezählt werden. Der $[\lambda]$ -Wert ist mit dem theoretischen Massenanteil des zu bestimmenden Elements in der Wägeform identisch. Ein Massenanteil wird statt als echter Dezimalbruch oft in Prozent angegeben, z. B. $w(\text{Fe}) = 69,94 \%$. Dies entspricht der früher üblichen Angabe als Gehalt $H = 69,94 \%$ Massenanteil Eisen.

Zum besseren Verständnis der gravimetrischen Arbeitstechnik sollen zunächst die einzelnen Stufen theoretisch und praktisch erläutert werden.

3.1.1 Durchführung der Fällungsanalysen

Vorbehandlung

Vor Beginn der Fällung müssen die Bedingungen der Arbeitsvorschrift eingestellt und kontrolliert werden, wobei vor allem der pH-Wert, die Zusätze an Hilfsreagenzien, das Ausgangsvolumen und nicht zuletzt die richtige Oxidationsstufe des abzuscheidenden Elementes von Bedeutung sind.

Abscheidung

Die Fällung erfolgt, soweit nicht ausdrücklich anders vorgeschrieben, unter Rühren aus warmer oder sogar siedender Lösung durch Zutropfen des Fällungsreagenzes. Die Reagenzugabe wird nach Auftreten einer ersten Trübung kurzzeitig (5 Minuten) unterbrochen, um den Keimen Gelegenheit zum Wachsen zu geben. Bei Eintropfen der restlichen Reagenzmenge sollen die Keime zu größeren Partikeln zusammenwachsen und diffuse Trübungen verschwinden. Keimbildungs- und Wachstumsgeschwindigkeiten können sich bei den einzelnen Fällungen beträchtlich unterscheiden, worauf auch die Unterschiede der Eigenschaften der Niederschläge wie fein- oder grobkristallin, voluminös und schleimig zurückzuführen sind. Erwünscht sind kristalline Formen mit mittlerer Partikelgröße, die einerseits schnell filtriert und andererseits wirkungsvoll gewaschen werden können. Man nähert sich dem Idealzustand oft nur durch längeres Ausrühren unter Erwärmen oder Stehenlassen über Nacht. Schleimige Niederschläge verstopfen die Filterporen, absorbieren störende Fremdstoffe (► Band I, Kap. 10.3) und gehen während des Waschprozesses allzu leicht kolloidal in Lösung. Sehr grobe Kristalle lassen sich ausgezeichnet filtrieren, schließen aber häufig durch Waschen nicht mehr entfernbare Verunreinigungen ein. Zur Erzielung ausreichend reiner Abscheidungen kommt man bisweilen nicht ohne Umfällung aus. Hierzu werden Niederschlag und Lösung durch Filtrieren oder schneller durch Zentrifugieren und Abgießen der überstehenden Lösung getrennt. Nach Auflösen ist erneut nach Vorschrift zu fällen. Sehr vorteilhaft ist die „Abscheidung aus homogener Lösung“. Es sind dies Lösungen, denen das Fällungsreagenz unter Bedingungen zugesetzt wurde, bei denen noch keine Abscheidung eintritt. Die Fällung wird etwa durch langsames Erhöhen des pH-Wertes (Fällungen mit 8-Hydroxychinolin) oder durch thermische Zersetzung von inerten Reagenzverbindungen (Hydrolysefällungen, Fällungen von Sulfiden mit Thioacetamid) eingeleitet und gesteuert. Die Endprodukte zeichnen sich durch eine kompaktere Form und größere Reinheit aus.

Die Vollständigkeit einer Abscheidung wird durch die Löslichkeit und die Reaktionsgeschwindigkeit unter den vorgegebenen Versuchsbedingungen bestimmt. Besonders schnell verlaufen Reaktionen zwischen Kationen und Anionen (z. B. $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}$). Bei anderen Partnern wie Ionen und Molekülen oder ausschließlich Molekülen wird eine Umsetzung nur durch starkes Erhitzen über einen längeren Zeitraum erzwungen. Allgemein kann die Löslichkeit unter den speziellen Fällungsbedingungen nur als ein praktisch gemessener Wert (mg/mL oder $\mu\text{g/mL}$ bzw. molar) angegeben werden. Bei einfachen schwerlöslichen Salzen ist eine Abschätzung auch theoretisch über das bereits in ► Band I, Kap. 8.3.2 behandelte Löslichkeitsprodukt möglich; dies soll am Beispiel der Fällung von Chloridionen mit Silbernitrat gezeigt werden.

$$K_L = c(\text{Cl}^-) \cdot c(\text{Ag}^+) = 1,10 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2} \quad (20^\circ\text{C})$$

Bei einer Fällung von 0,5 mmol Cl^- (17,7 mg) mit insgesamt 2 mmol Ag^+ (10 mL 0,2 mol/L AgNO_3) in einem Endvolumen von $V_E = 150 \text{ mL}$ verbleiben rund 1,5 mmol Ag^+ in Lösung. Mit der entsprechenden Konzentration

$$c(\text{Ag}^+) = \frac{1,5 \text{ mmol}}{150 \text{ mL}} = \frac{0,0015 \text{ mol}}{0,15 \text{ L}} = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

errechnet sich die in Lösung verbleibende Stoffmenge Chloridionen nach

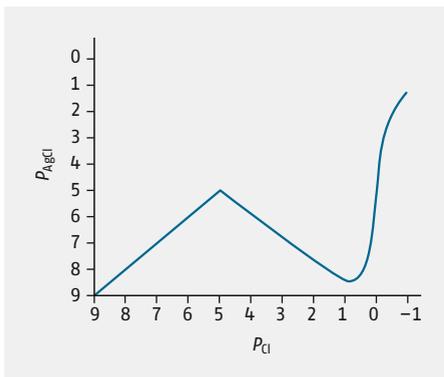
$$c(\text{Cl}^-) = \frac{K_L}{c(\text{Ag}^+)} = 1,10 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

zu $n(\text{Cl}^-) = c(\text{Cl}^-) \cdot V_E = 1,65 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \hat{=} m(\text{Cl}^-) = 58,497 \cdot 10^{-6} \text{ mg}$.

Wie ► Abb. 3.1 zeigt, liegt entsprechend dem Löslichkeitsprodukt ein Maximum der Löslichkeit von AgCl bei einer Konzentration $c(\text{Cl}^-) = 10^{-5} \text{ mol/L}$ vor. An diesem Punkt ist keines der beiden Ionen im Überschuss vorhanden, es gilt:

$$c(\text{Cl}^-) = c(\text{Ag}^+) = \sqrt{K_{L_{\text{AgCl}}}} = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad (20^\circ\text{C})$$

Die tatsächlich gelöste Menge wird aber meist sehr viel größer sein, da eine zusätzliche Kolloidbildung, unvollständige Gleichgewichtseinstellung, wachsende Löslichkeit durch Komplexbildung mit überschüssigem Reagenz und Verluste durch den Waschprozess keine Berücksichtigung finden.



► Abb. 3.1 Abhängigkeit der Löslichkeit des AgCl von der Cl^- -Konzentration in der Lösung

So geht z. B. bei der Fällung von Ag^+ mit Cl^- AgCl bei Konzentrationen $c(\text{Cl}^-) > 10^{-1}$ mol/L unter Komplexbildung ($[\text{AgCl}_2]^-$) teilweise wieder in Lösung (• Abb. 3.1).

In der • Abb. 3.1 sind als Konzentrationsmaß die p_{AgCl} - bzw. p_{Cl} -Werte aufgetragen; diese sind analog dem pH-Wert als der negative dekadische Logarithmus der Konzentration definiert. Es zeigt sich, dass die vollständigste Fällung von Ag^+ als AgCl bei einer Konzentration $c(\text{Cl}^-) = 10^{-1}$ mol/L erreicht wird. Ein größerer Cl^- -Überschuss ist nicht nur nutzlos, sondern sogar schädlich (Komplexbildung). Analoge Überlegungen gelten auch für andere Fällungsreaktionen.

Für den Fällungsprozess benötigt man sehr saubere und fettfreie Bechergläser (hohe Form), DreifüÙe mit Ceran[®]-Kochplatten und Brennern (oder elektrische Heizplatten) sowie Magnetrührer und Büretten bzw. Pipetten.

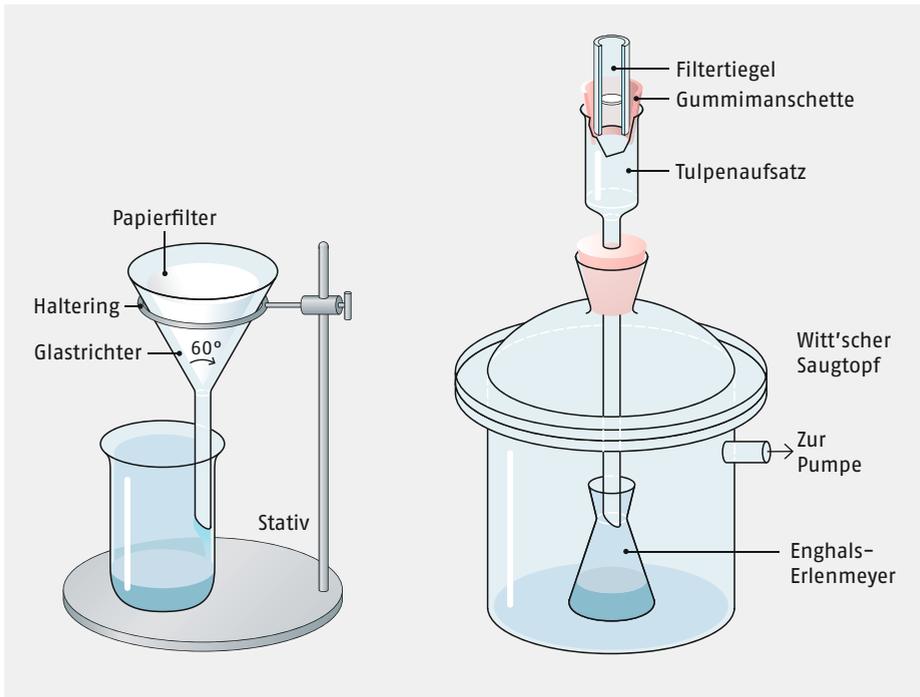
Filtration

Nach Absetzen des Niederschlages wird dieser durch dekantierende Filtration von der Lösung getrennt. Hierzu gieÙt man zuerst die überstehende Lösung bis auf einen geringen Rest durch ein geeignetes Filter und überführt nach Umschwenken anschließend weitgehend auch den Lösungsrest mit dem Niederschlag. Zur Vermeidung von Löslichkeitsverlusten ist es empfehlenswert, das klare Filtrat in einer sauberen Spritzflasche aufzufangen und in kleinen Portionen zum Ausbringen letzter im Becherglas verbliebener Niederschlagsreste zu verwenden. Man achte während der Filtration und des anschließenden Waschens darauf, dass der Niederschlag stets von einer Flüssigkeitshaut bedeckt bleibt, da andernfalls eine Verstopfung der Filterporen eintreten kann. Stark an der Gefäßwand haftende Niederschläge werden nach Bedecken mit Lösung vorsichtig durch eine Gummifahne abgestreift. Wird das Filter danach verascht, so kann man für die Überführung von Restmengen des Niederschlages auch Stückchen von quantitativen Filtern (s. unten) verwenden, mit denen man die Wand des Gefäßes abreibt und die dann dem Filtergut zugegeben werden. Bei Verwendung unsauberer Arbeitsgeräte kann Kleben und Kriechen des Niederschlages auftreten.

Das Filtriergerät besteht entweder aus Glastrichtern mit eingelegten Filterpapier oder Saugtöpfen bzw. Saugflaschen und Filtertiegeln. Entsprechende Anordnungen zeigt die • Abb. 3.2.

Quantitative Filter sind aschefrei, d. h. hinterlassen bei der stets erforderlichen Veraschung praktisch nur unwägbare Rückstände. Nach der Teilchengröße des Niederschlages richtet sich die zu verwendende Filterart. Voluminöse und grobkristalline Niederschläge werden durch weiche Filter (Schwarzband), solche mittlerer Körnung durch mittelharte (Weißband) und pulvrige bzw. feinkristalline Fällungen durch harte Sorten (Blauband) filtriert (Schwarz-, Weiß- und Blauband sind Handelsnamen von Sorten der Firma Schleicher & Schüll als Beispiel.). Mit den Abstufungen der mittleren Porengrößen 8, 6 und 2 μm wachsen die Filtrationszeiten bereits für reines Wasser etwa im Verhältnis 1 : 3 : 30. Bei einem harten Filter von 15 cm Durchmesser liegt die Zeit für 100 mL H_2O bei 5–7 Minuten. Die Wahl einer falschen Papiersorte macht die geleistete Vorarbeit wertlos und ist nur durch Wiederholung der Bestimmung zu korrigieren.

Darf das Filter aufgrund der Temperaturempfindlichkeit des Fällungsproduktes nicht verascht werden, kann aber das Fällungsprodukt durch Trocknen bis etwa 250 °C in eine definierte Wägeform gebracht werden, so lässt sich eine Filtration mit der in • Abb. 3.2 gezeigten Anordnung unter Verwendung von **Glasfiltertiegeln** einfacher und schneller durchführen. Für quantitative Arbeiten eignen sich Tiegel mit Fritten D 3 (relativ grob)



• **Abb. 3.2** Filteranordnungen, Witt'scher Saugtopf

und D 4. Bewährte Tiegelformen sind die Typen 63 a D 4 und die etwas größeren Tiegel 1 D 3 bzw. 1 D 4. Allgemein nimmt bei den Glasritten die Porengröße von D 1 zu D 4 hin ab ($D \hat{=}$ Duranglas; $G \hat{=}$ Geräteglas; auch Aufdruck Pyrexglas). Neben den Glasfiltertiegeln gibt es für höhere Nachbehandlungstemperaturen noch solche aus Quarz oder Porzellan. Bei den **Porzellanfiltertiegeln** hat A 1 die kleinsten, A 4 die größten Poren.

Man beginnt die Filtration durch Einfüllen von Lösung bis etwa zur halben Höhe und saugt den Tiegel durch einen gelinden Unterdruck (Wasserstrahlpumpe) an. Danach wird stetig filtriert, wobei Unterdruck und Durchlaufgeschwindigkeit aufeinander abzustimmen sind.

Der isolierte Niederschlag enthält noch Reste der Lösung mit ihren Bestandteilen. Man wäscht daher mit dosierten Mengen einer geeigneten Waschflüssigkeit durch Auftropfen aus einer Pipette. Die Waschlösungen enthalten vielfach Elektrolytzusätze, die eine Peptisation des Niederschlages verhindern sollen. Manchmal wird mit Ethanol, Aceton oder Ether nachgewaschen, um eine vereinfachte Nachbehandlung zu ermöglichen.

Nachbehandlung

Der gewaschene Niederschlag muss im letzten Arbeitsabschnitt in eine definierte luftstabile Wägeform überführt werden. Papierfilter sind hierzu in Porzellantiegeln zu veraschen und die Kohlereste zu verglühen. Die Anwendung von Papierfiltern bleibt damit auf glühbeständige Wägeformen wie Oxide und einige Pyrophosphate und Sulfate beschränkt. Da beim **Veraschungsprozess** Reduktion eintreten kann, ist eine weitere Nachbehandlung oft nicht zu umgehen. Durch Glühen bei bestimmten Temperaturen erreicht man Gewichtskonstanz.

Wägeformen mit organischen Anteilen oder wenig temperaturstabile Verbindungen müssen in jedem Fall im Filtertiegel gesammelt und durch **Trocknen** bei 105–140 °C von der Restfeuchtigkeit befreit werden. Zur Entfernung von fester gebundenem Kristallwasser sind Trocknungstemperaturen von 140–240 °C erforderlich. Eine schnelle, jedoch nicht immer anwendbare Möglichkeit ist das Durchsaugen von Luft nach Waschen mit leicht flüchtigen organischen Flüssigkeiten.

Im Allgemeinen wird zunächst 60 Minuten und danach in Intervallen von 30 Minuten bis zur Gewichtskonstanz getrocknet oder geglüht. Vor jeder Wägung müssen die Tiegel in einem Exsikkator auf Raumtemperatur abkühlen, was mindestens weitere 60 Minuten erfordert. Dabei ist zu beachten, dass das Leergewicht der Tiegel nur bei gleichartiger Trocken- oder Glühbehandlung zuverlässig konstant ist. Gewichtskonstanz bedeutet, dass die Unterschiede zweier aufeinanderfolgender Wägungen eine bestimmte Größe nicht überschreiten. Bei Verwendung der üblichen analytischen Waagen sollen die Auswaagen im Bereich von 100 bis höchstens 800 mg liegen. Bei Unterschieden von 0,1 mg und weniger kann die Nachbehandlung abgebrochen werden.

Die Reproduzierbarkeit gravimetrischer Bestimmungen ist bei sorgfältigem Arbeiten bemerkenswert gut. Der Selektivitätsgrad vieler gravimetrischer Bestimmungen ist relativ klein. Durch Einhaltung bestimmter pH-Werte oder Zusatz von Maskierungsmitteln können Störungen durch anwesende Fremdionen in begrenztem Umfang vermieden werden. Man kennt aber auch vereinzelt Verfahren mit fast spezifischem Charakter, z. B. die Ni-Bestimmung mit Dimethylglyoxim (► S. 41).

3.2 Einzelbestimmung von Anionen

Im Folgenden werden die gravimetrischen Bestimmungen von Cl^- , SO_4^{2-} und PO_4^{3-} beschrieben.

Bestimmung von Chlorid als Silberchlorid

Reaktionsprinzip: (► Band I, Nachweis [21]) Aus verdünnter salpetersaurer Lösung werden Chloridionen durch Zusatz von Silberionen als schwerlösliches Silberchlorid gefällt, das sich gut filtrieren lässt und nach dem Trocknen direkt gewogen werden kann.



Fällungs- und Wägeform: AgCl ; Farbe: weiß

$$K_L(20\text{ °C}) = c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-) = 1,1 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$$

Löslichkeit von AgCl : 0,14 mg (20 °C) und 2,2 mg (100 °C) in 100 mL H_2O , $1,4 \cdot 10^{-3}$ mg in 100 mL 10^{-3} mol/L AgNO_3 -Lösung.

Die Löslichkeit des Silberchlorids hängt weitgehend von der Fällungsbeschaffenheit (flockig, schwammig, kristallin), von der Anwesenheit von Ammonium- oder Alkalisalzen sowie von der Säurekonzentration der Probelösung ab. Silberchlorid fällt anfangs kolloidal (► Band I, Kap. 10.3) und ballt sich, sowie Ag^+ -Ionen in geringem Überschuss vorhanden sind, beim Erwärmen und kräftigem Rühren zusammen. Die Bestimmung von Cl^- -Ionen als Silberchlorid ist sehr genau und wurde daher zur Ermittlung von relativen Atommassen herangezogen.

Störende Ionen: Die Anionen Br^- , I^- , CN^- , SCN^- stören, da sie in gleicher Weise mit Ag^+ -Ionen schwerlösliche Fällungen ergeben. Schwermetallionen sind wegen evtl. Mitfällung vorher abzutrennen.

Verfahrensfehler: AgCl ist lichtempfindlich. Unter Einwirkung des Lichtes wird Silber ausgeschieden, das im AgCl kolloidal gelöst bleibt und es dunkel färbt. Da die Zersetzung nur an der Oberfläche erfolgt, genügt es, die Fällung vor hellem Licht zu schützen (Zusatz von Methylorange und Aufbewahren im Dunkeln). Weiter muss in einer schwefelwasserstofffreien Atmosphäre gearbeitet werden, damit keine Bildung von Ag_2S eintritt. Die Salpetersäurekonzentration ist klein zu halten, um eine Löslichkeitszunahme des Niederschlags, besonders in der Hitze, zu vermeiden. Andererseits soll die Säuremenge so bemessen sein, dass Fällungen von Phosphat und Carbonat nicht eintreten.

Arbeitsgeräte: 400-mL-Bechergläser (hohe Form); Rührwerk; Witt'scher Saugtopf; Porzellanfiltriertiegel A1 oder Glasfiltriertiegel 1 D4; 50-mL-Bürette; Uhrgläser; Pipetten; Heizplatte; Trockenschrank

Reagenzien: Fällungsreagenz 0,1 mol/L AgNO_3 (1,7 g AgNO_3 p. a. zu 100 mL gelöst); 2 mol/L HNO_3 (chloridfrei!); H_2O (chloridfrei!); Methylorange-Lösung (0,1 % wässrige Lösung); Waschflüssigkeit: 1 mL 2 mol/L HNO_3 und 200 mL H_2O

Arbeitsbereich: 2,0–0,5 mmol Cl (70,9–17,7 mg Cl)

Arbeitsvorschrift: Entsprechend dem Arbeitsbereich 10, 20 oder 25 mL neutrale Probelösung in ein Becherglas bringen, 1 mL HNO_3 zusetzen und mit H_2O auf 175 mL (Füllhöhe vorher mit Filzschreiber markieren) verdünnen (pH = 2–3). 10 Tropfen Methylorange-Lösung zugeben und unter ständigem Rühren langsam 25 mL AgNO_3 -Lösung aus einer Bürette eintropfen. Niederschlag absetzen lassen und überstehende Lösung mit ein paar Tropfen AgNO_3 -Lösung auf Vollständigkeit der Fällung prüfen. Unter ständigem Rühren bis nahe zum Sieden erhitzen und bei dieser Temperatur mit Uhrglas bedeckt bis zum Zusammenballen des Niederschlags belassen. Von der Heizplatte nehmen und im Dunkeln abkühlen lassen. Über Glasfiltriertiegel filtrieren und letzte Niederschlagsmenge mit 25 mL Waschflüssigkeit in den Tiegel bringen. 4–5-mal mit 20 mL Waschflüssigkeit und mit 10 mL kaltem H_2O waschen, bis das Filtrat Ag^+ -frei ist. Tiegel im Trockenschrank langsam auf 120–130 °C erhitzen und den Niederschlag bei dieser Temperatur bis zur Gewichtskonstanz trocknen. Auswaage $m(\text{AgCl})$ in mg.

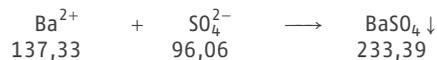
Anmerkung: Die Tiegelnreinigung erfolgt durch heiße 5 mol/L NH_3 -Lösung und nachfolgendes Säuberspülen mit heißem H_2O .

Berechnung:

$$\text{Umrechnungsfaktor } [\lambda] = \frac{M(\text{Cl})}{M(\text{AgCl})} = 0,24737$$

Bestimmung von Sulfat als Bariumsulfat

Reaktionsprinzip: (► Band I, Nachweis [110](#)) Aus schwach salzsaurer Lösung werden Sulfationen durch Zugabe von Bariumchloridlösung in der Siedehitze als Bariumsulfat gefällt und bestimmt.



Fällungs- und Wägeform: BaSO_4 ; Farbe: weiß

$$K_L(25\text{ °C}) = c(\text{Ba}^{2+}) \cdot c(\text{SO}_4^{2-}) = 1,1 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$$

Löslichkeit von BaSO_4 in 100 mL Lösemittel bei 20 °C siehe [Tab. 3.1](#)

Säure	Konzentration /mol/L	Löslichkeit von BaSO ₄ in 100 mL Lösung bei 20 °C/mg
HCl	0,1	1,0
	0,5	4,7
	1,0	8,9
	2,0	10,1
HNO ₃	2,0	17,0

▣ **Tab. 3.1** pH-
Abhängigkeit der
Löslichkeit von BaSO₄

Störende Ionen: Frischgefälltes Bariumsulfat hat die Eigenschaft, andere leicht lösliche Salze, z. B. BaCl₂, Ba(NO₃)₂, mitzureißen (Mitfällung). Dieser Effekt wird um so stärker, je höher die Konzentration der Fremdionen ist. An Anionen werden mitgefällt: Cl⁻, NO₃⁻, ClO₃⁻, PO₄³⁻, CrO₄²⁻ und MnO₄⁻. Während eine Cl⁻-Mitfällung durch sehr langsame Bariumchloridzugabe unter ständigem Rühren weitgehend vermieden werden kann, müssen NO₃⁻ und ClO₃⁻-Ionen auf jeden Fall durch mehrmaliges Abrauchen mit konz. Salzsäure entfernt werden. PO₄³⁻-Ionen werden durch Fällung, CrO₄²⁻- und MnO₄⁻-Ionen durch Reduktion und anschließende Ausfällung abgetrennt. Von den Kationen werden mitgefällt: Fe³⁺, Cr³⁺ und in starkem Maße Ca²⁺; sie sind vorher zu entfernen. Fe²⁺, Al³⁺, Mn²⁺, Na⁺, K⁺ und NH₄⁺ werden, sofern sie in kleiner Konzentration zugegen sind, in verd. Lösung nur schwach adsorbiert. Durch EDTA (►S. 95) können fast alle Kationen der Ionenladung +2 und +3 maskiert, oder durch Kationenaustauscher (►S. 65) entfernt werden.

Verfahrensfehler: Es muss in schwach saurer Lösung (pH = 2,0–2,5) gearbeitet werden, da die Löslichkeit von BaSO₄ mit steigender Säurekonzentration erheblich zunimmt (▣ Tab. 3.1). Bei Verwendung von Blaubandfilter zur Filtration kann das BaSO₄ bei hoher Temperatur leicht durch eingeschlossene Filterkohle reduziert werden.



Daher trocknet man zuvor das Filter mit dem Niederschlag und verascht es bei möglichst niedriger Temperatur bei vollem Luftzutritt.

Arbeitsgeräte: 400-mL-Bechergläser (hohe Form); Rührwerk; Witt'scher Saugtopf; Porzellanfiltertiegel A1 und Tiegelschuhe; 25-mL-Bürette; Uhrgläser; 5-mL-Pipette; Wasserbad oder Heizplatte; elektr. Muffelofen (800 °C); Trockenschrank

Reagenzien: 0,2 mol/L BaCl₂-Lösung (4,9 g BaCl₂ · 2 H₂O zu 100 mL gelöst); 2 mol/L HCl; 2 mol/L NH₃; pH-Papier

Arbeitsbereich: 1,5–0,3 mmol SO₄²⁻ (144,2–28,8 mg SO₄²⁻)

Arbeitsvorschrift: 20 bzw. 25 mL schwach saure Probelösung in ein Becherglas geben, 2–5 mL HCl zusetzen und mit H₂O auf 200 mL verdünnen und evtl. mit HCl oder Ammoniak auf pH = 2,0–2,5 bringen. Becherglas mit Uhrglas bedecken. Flüssigkeit zum Sieden erhitzen und unter ständigem Rühren langsam aus einer Bürette heiße BaCl₂-Lösung zutropfen. Von Zeit zu Zeit den Niederschlag absetzen lassen und überstehende Lösung mit 1–2 Tropfen Reagenzlösung prüfen, ob Fällung quantitativ ist. Die Lösung bleibt 2–3 h im bedeckten Becherglas bei 70–80 °C stehen (nicht kochen!). Noch einmal mit 1 Tropfen BaCl₂-Lösung die Vollständigkeit der Fällung kontrollieren. Dann dekantierend über Porzellanfiltertiegel filtrieren. Zum Aufbringen

letzter Niederschlagsmengen klares Filtrat verwenden. Mit je 5 mL heißem H₂O (Auftropfen durch Pipette) so lange waschen, bis die durchgelaufene Waschflüssigkeit Cl⁻-frei ist. Bei 600 °C den Niederschlag bis zur Gewichtskonstanz glühen (ca. 65 min). Auswaage $m(\text{BaSO}_4)$ in mg BaSO₄.

Anmerkung: Zur Filtration ist auch Blaubandfilter geeignet; s. dazu Abschnitt Verfahrensfehler. Die Reinigung der Filtrieriegel erfolgt durch warme konz. H₂SO₄ oder durch Kochen mit konz. Na₂CO₃-Lösung.

Berechnung:

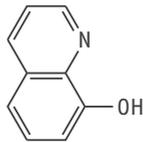
$$m(\text{SO}_4) = [\lambda] \cdot m(\text{BaSO}_4)$$

$$\text{Umrechnungsfaktor } [\lambda] = \frac{M(\text{SO}_4)}{M(\text{BaSO}_4)} = 0,41158$$

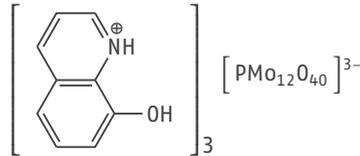
Bestimmung von Phosphat als 8-Hydroxychinolinium-12-molybdo-1-phosphat

Reaktionsprinzip: In stark saurer Lösung bilden Phosphationen mit Molybdationen ein gelbes Molybdophosphation (o Abb. 3.3).

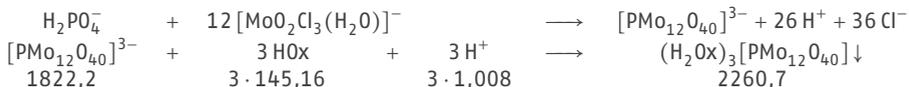
Dieses auch in stark HCl-haltiger Lösung aus Chloridomolybdationen entstehende Anion gibt mit 8-Hydroxychinolin (abgekürzt HOx oder einfach Oxin genannt) einen schwerlöslichen Niederschlag von Oxinium-12-molybdo-1-phosphat, der bei 160 °C getrocknet und in wasserfreier Form direkt gewogen wird.



8-Hydroxychinolin

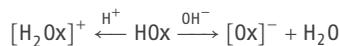


Oxinium-12-molybdo-1-phosphat



Der Niederschlag ist relativ grobkristallin und enthält nur 1,370 % P, sodass vor allem kleinere Phosphatmengen noch gut bestimmbar sind (Mikromol-Verfahren).

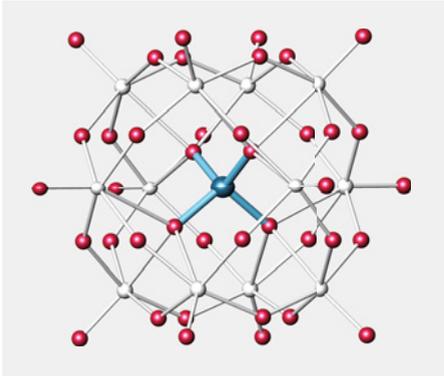
Fällungsform: $(\text{H}_2\text{Ox})_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$; Wägeform: $(\text{H}_2\text{Ox})_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$, Farbe: dunkelorange Oxin reagiert amphoter, d. h., es bildet sowohl mit Säuren als auch mit Basen Salze, in denen es entweder Kationen- (pH < 7) oder Anionencharakter (pH > 7) besitzt (nähere Angaben über Löslichkeit und Struktur von Oxin s. Bestimmung von Al als Al-Oxinat, ►S. 30).



Statt 8-Hydroxychinolin können auch andere organische Basen wie Chinolin verwendet werden.

Störende Ionen: AsO₄³⁻ und VO₄³⁻-Ionen sowie Kieselsäure geben nur in größerer Menge Niederschläge; diese Ionen werden am besten reduziert oder abgetrennt.

Verfahrensfehler: Das Fällungsreagenz ist nur kurze Zeit haltbar und muss vor Gebrauch durch Mischen zweier getrennter Lösungen A und B stets frisch hergestellt werden. Die Einzellsun-



○ **Abb. 3.3** Struktur des $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ -Anions (Mo = weiss, P = blau und O = rot)

gen A und B sind zu verwerfen, sofern sie Trübungen oder Bodensatz aufweisen. Die angegebene Mischungsfolge der Lösungen A und B ist unbedingt einzuhalten, um Niederschläge von $\text{MoO}_2(\text{Ox})_2$, MoO_3 etc. zu vermeiden.

Arbeitsgeräte: 400-mL-Bechergläser (hohe Form); 100-mL-Erlenmeyerkolben mit Schliffstopfen; Uhrgläser; Witt'scher Saugtopf; Glasfildertiegel 63 a G4 (notfalls 1 G4); Heizquelle; Rührwerk; Trockenschrank; 50-mL-Bürette, 20-mL-Pipette, 100-mL-Messzylinder; pH-Papier
Reagenzien: Das eigentliche Fällungsreagenz wird aus 2 getrennten Lösungen A und B gemischt.

Lösung A: 4,40 g Oxin in 10 mL 25%iger HCl lösen und mit 90 mL H_2O verdünnen

Lösung B: 21 g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ in 325 mL 25%iger HCl lösen, abkühlen und 40 mL H_2O zugeben

Mischung: Im Becherglas unter kräftigem Rühren zu 160 mL Lösung B langsam 40 mL Lösung A hinzufügen. Die vollkommen klare Reagenzlösung besitzt $c(\text{Mo}) = 0,24 \text{ mol/L}$, $c(\text{Oxin}) = 0,06 \text{ mol/L}$ und $c(\text{HCl}) \approx 5 \text{ mol/L}$ ($\text{pH} \approx 0$) (das Stoffmengenverhältnis $n(\text{Mo}) : n(\text{Ox})$ entspricht mit 4 : 1 dem Stoffmengenverhältnis dieser Komponenten im Komplex).

Waschflüssigkeit: 3 mL 5 mol/L NH_4NO_3 mit H_2O zu 100 mL verdünnen (oder 1,2 g NH_4NO_3 zu 100 mL lösen). 2 mol/L NaOH; 2 mol/L HCl; 25%ige HCl (ca. 7,7 mol/L) zur Reagenzherstellung.

Arbeitsbereich: 0,3–0,03 mmol PO_4^{3-} (28,5–2,9 mg PO_4^{3-})

Arbeitsvorschrift: Entsprechend dem Arbeitsbereich 10 oder 20 mL Probelösung in ein Becherglas bringen und mit H_2O auf 100 mL verdünnen (Füllhöhe vorher mit Filzschreiber markieren). Lösung mit NaOH-Lösung (bzw. HCl) auf $\text{pH} = 4-7$ einstellen und auf $70-75^\circ\text{C}$ erwärmen. Unter stetigem Rühren 40 mL frisch angesetztes Fällungsreagenz innerhalb von etwa 15 min aus einer Bürette zutropfen, sodann 30 min lang bei 70°C ausrühren und unter Erkalten 30 min lang absetzen lassen. Den Niederschlag über Glasfildertiegel dekantierend filtrieren. Letzte Niederschlagsreste mit aufgefangenem klarem Filtrat in den Tiegel bringen. Der Niederschlag wird durch Auftropfen mit insgesamt 10 mL Waschflüssigkeit und anschließend mit 2 mL klarem H_2O gewaschen. In Intervallen von 60 min bei 160°C bis zur Gewichtskonstanz (vgl. ►S. 28) trocknen. Der Niederschlag ist schwach hygroskopisch. Auswaage $m\{(\text{H}_2\text{Ox})_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]\}$ in mg.

Berechnung:

$$m(\text{PO}_4) = [\lambda] \cdot f_R \cdot m\{(\text{H}_2\text{Ox})_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]\}$$

$$\text{Umrechnungsfaktor } [\lambda] = \frac{M(\text{PO}_4)}{M\{(\text{H}_2\text{Ox})_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]\}} = 0,04201$$

$$f_R = 1,00258 \quad (\text{empirischer Korrekturfaktor})$$

4 Titrimetrische Verfahren

Einführung in die Titrimetrie ... 43 | Neutralisationsverfahren ... 49 |
 Redoxverfahren ... 68 | Fällungsverfahren ... 87 |
 Komplexbildungstitrationsen ... 93

Die Titrimetrie oder Maßanalyse wurde zuerst von *J. L. Gay-Lussac* (1788–1850) im Jahre 1830 in die analytische Chemie eingeführt. Hierunter versteht man ein quantitatives Verfahren, bei dem die Bestimmung einer unbekannt Menge eines gelösten Stoffes durch Zugabe einer geeigneten Reagenzlösung bekannten Gehaltes (Titerlösung) bis zur quantitativen Umsetzung (Reaktionsendprodukt oder Äquivalenzpunkt) erfolgt. Bei Kenntnis des chemischen Reaktionsablaufes kann aus dem Verbrauch und der Konzentration der Reagenzlösung die gesuchte Stoffmenge berechnet werden.

Gegenüber der Gravimetrie weisen die maßanalytischen Verfahren eine Reihe von Vorteilen auf. So tritt zum einen an die Stelle vieler Einzelwägungen die Volumenmessung (Bürettenablesung); die analytische Waage wird also nur noch zur Herstellung der Titerlösungen gebraucht. Zum anderen entfallen die zeitraubenden gravimetrischen Arbeitsgänge wie Filtrieren, Waschen, Trocknen und Glühen. Daher findet die Maßanalyse vor allem für Reihenuntersuchungen in der Betriebsanalyse ausgedehnte Verwendung.

Daneben darf jedoch nicht übersehen werden, dass es sich in der Titrimetrie sehr oft um nichtspezifische Reaktionen handelt. Man kann sie nur dann verwenden, wenn die qualitative Zusammensetzung des zu untersuchenden Minerals oder technischen Produktes bzw. der zu analysierenden Legierung genau bekannt ist, da die in gleicher Weise reagierenden Ionen vor der eigentlichen Bestimmung entweder durch Ausfällung, Destillation oder Komplexbildung entfernt werden müssen.

4.1 Einführung in die Titrimetrie

Die Ausführung titrimetrischer Bestimmungen ist an folgende Voraussetzungen gebunden:

1. Eindeutiger Reaktionsablauf mit schneller und quantitativer Umsetzung;
2. Herstellung von Maßlösungen mit einem über längere Zeit konstanten Titer;
3. Erkennbarkeit des Endpunktes der Titration.

Der Zusammenhang zwischen der gesuchten Masse $m(B)$ und dem verbrauchten Volumen V der Maßlösung kann aus den stöchiometrischen Verhältnissen der Reaktionsgleichung abgeleitet werden. Für die Umsetzung $x \cdot B + y \cdot R \rightleftharpoons B_xR_y$ mit B als Teilchen

(Molekül oder Ion) des zu bestimmenden Stoffes, R als Reagenzteilchen sowie x und y als stöchiometrischen Koeffizienten ergibt sich, dass ein Teilchen B auf y/x Reagenzteilchen R kommt. Für die Stoffmengen gilt dann die Gleichung

$$n(\text{B}) = \frac{x}{y} \cdot n(\text{R})$$

Oft wird in der Maßanalyse nicht auf Moleküle bzw. Ionen des Reagenz bezogen, sondern auf sogenannte Äquivalent-Teilchen, gedachte Bruchteile der tatsächlich vorliegenden Moleküle bzw. Ionen. Aus einem Reagenzteilchen R werden so z^* Äquivalent-Teilchen (R/z^*), von denen jedes nur noch ein einziges ersetzbares H-Atom enthält oder bei einer Redox-Reaktion nur ein einziges Elektron abgibt bzw. aufnimmt. Daraus ergibt sich für die Stoffmengengleichung (vgl. ► S. 71)

$$n(\text{B}) = \frac{1}{z^*} \cdot \frac{x}{y} \cdot n(\text{R}/z^*)$$

Ersetzt man jetzt $n(\text{B})$ und $n(\text{R}/z^*)$ anhand der Beziehung $n(\text{B}) = m(\text{B})/M(\text{B})$ bzw. $n(\text{R}/z^*) = V_t \cdot c(\text{R}/z^*)$ und löst nach $m(\text{B})$ auf, erhält man die Grundgleichung der Maßanalyse für die Bestimmung einer unbekanntenen Masse $m(\text{B})$:

$$m(\text{B}) = \frac{1}{z^*} \cdot \frac{x}{y} M(\text{B}) \cdot V_t \cdot c(\text{R}/z^*) = [\lambda] \cdot V_t$$

Der Umrechnungsfaktor $[\lambda]$ setzt sich nur aus bekannten Größen zusammen:

x/y Verhältnis der Umsetzungskoeffizienten vom gesuchten Stoff zu Reagenz,
 $c(\text{R}/z^*)$ Stoffmengenkonzentration der Maßlösung, bezogen auf Äquivalent-Teilchen, mmol/mL,
 z^* Äquivalenzahl; Zahl der reaktionsfähigen Teile in einem Reagenzmolekül,
 $M(\text{B})$ molare Masse des gesuchten Stoffes, mg/mmol,
 V_t verbrauchtes Volumen Maßlösung, mL.

Je nach Art der reagierenden Anteile des Reagenz sind folgende Untergruppen maßanalytischer Methoden zu unterscheiden:

Neutralisationstitrationen ($z^* =$ Zahl der reaktionsfähigen H^+ - oder OH^- -Ionen),
 Redoxstittationen ($z^* =$ Zahl aufgenommener oder abgegebener Elektronen),
 Fällungstittationen ($z^* =$ Zahl der reagierenden Verbindungsanteile),
 Komplexbildungstittationen ($z^* =$ Zahl der den Komplex bildenden Liganden).

Die auf Äquivalent-Teilchen bezogene molare Masse (Äquivalentmasse) hängt von den verschiedenen chemischen Umsetzungen und vom Reaktionstyp ab. Man erhält sie, indem man die molare Masse der ganzen Teilchen durch das sich aus der Reaktionsgleichung ergebende z^* dividiert (▣ Tab. 4.1).

Wie aus ▣ Tab. 4.1 hervorgeht, ergeben sich für dieselbe Verbindung, z. B. das Kaliumpermanganat, verschiedene Äquivalentmassen. Jedes Manganatom darin vermag in saurer Lösung 5 und in schwach alkalischer Lösung 3 Elektronen aufzunehmen. Für eine Lösung mit $c(\text{Äquivalent-Teilchen}) = 0,1 \text{ mol/L}$ benötigt man im ersten Fall:

$$\begin{aligned} M(\text{KMnO}_4/z^*) \cdot c(\text{KMnO}_4/z^*) &= 31,6 \text{ g/mol} \cdot 0,1 \text{ mol/L} \\ &= 3,16 \text{ g/L} \end{aligned}$$

□ **Tab. 4.1** Beispiele für maßanalytische Reaktionen

Titrationmittel	Teilreaktion	Äquivalentzahl z^*	Äquivalentmasse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Neutralisationstiteration			
HCl	$\text{HCl} \longrightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$	1	36,461
HIO_3	$\text{HIO}_3 \longrightarrow \text{H}^+ + \text{IO}_3^-$	1	175,91
H_2SO_4	$\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow 2 \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	2	49,037
H_3PO_4	$\text{H}_3\text{PO}_4 \longrightarrow \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	1	97,995
	$\text{H}_3\text{PO}_4 \longrightarrow 2 \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$	2	48,997
NaOH	$\text{NaOH} \longrightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$	1	39,997
$\text{Ba}(\text{OH})_2$	$\text{Ba}(\text{OH})_2 \longrightarrow \text{Ba}^{2+} + 2 \text{OH}^-$	2	85,671
Redoxiteration			
KMnO_4 (s.)	$\overset{+VII}{\text{MnO}_4^-} + 8 \text{H}^+ + 5 \text{e}^- \longrightarrow \overset{+II}{\text{Mn}^{2+}} + 4 \text{H}_2\text{O}$	5	31,607
KMnO_4 (alk.)	$\overset{+VII}{\text{MnO}_4^-} + 2 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{e}^- \longrightarrow \overset{+IV}{\text{MnO}_2} + 4 \text{OH}^-$	3	52,678*
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (s.)	$\overset{+VI}{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} + 14 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \longrightarrow \overset{+III}{2 \text{Cr}^{3+}} + 7 \text{H}_2\text{O}$	6	49,031
HIO_3 (s.)	$\overset{+V}{\text{IO}_3^-} + 6 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \longrightarrow \overset{-I}{\text{I}^-} + 3 \text{H}_2\text{O}$	6	29,318
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (s.)	$\overset{+III}{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} \longrightarrow 2 \overset{+IV}{\text{CO}_2}$	2	45,018
KI (s.)	$\overset{-I}{\text{I}^-} \longrightarrow \text{e}^- + \frac{1}{2} \overset{0}{\text{I}_2}$	1	166,003
Fällungstiteration			
AgNO_3	$\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \longrightarrow \text{AgCl} \downarrow$	1	169,873
Komplexbildungstiteration			
AgNO_3	$\text{Ag}^+ + 2 \text{CN}^- \longrightarrow [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	2	84,936

(s.) = in saurer Lösung;

(alk.) = in schwach alkalischer Lösung;

* = nicht gebräuchlich

im zweiten Fall:

$$\begin{aligned} M(\text{KMnO}_4/z^*) \cdot c(\text{KMnO}_4/z^*) &= 52,7 \text{ g/mol} \cdot 0,1 \text{ mol/L} \\ &= 5,27 \text{ g/L} \end{aligned}$$

Als weiteres Beispiel kann Iodsäure HIO_3 angeführt werden. Als Säure eingesetzt ist wegen $z^* = 1$ ihre Äquivalentmasse $M(\text{HIO}_3) = 175,91 \text{ g/mol}$. Dagegen resultiert bei Verwendung als Oxidationsmittel – Aufnahme von 6 Elektronen, d. h. $z^* = 6$ – eine Äquiva-

lentmasse $M(\text{HIO}_3/6) = 29,318 \text{ g/mol}$. Die Verwendung von Maßlösungen mit auf Äquivalent-Teilchen bezogenen Konzentrationen hat den Vorteil, dass alle gleichkonzentrierten Lösungen bei gleicher Umsetzungsart einander äquivalent sind. So entsprechen z. B. einander gleiche Volumina von Lösungen mit $c(\text{KMnO}_4/5) = 0,1 \text{ mol/L}$ und $c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/6) = 0,1 \text{ mol/L}$. 1 mL dieser Maßlösungen kann jeweils 0,1 mmol Elektronen aufnehmen. Äquivalenz besteht auch zu Oxalsäurelösung mit $c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/2) = 0,1 \text{ mol/L}$, sodass bei Mischung gleicher Volumina völliger Umsatz stattfindet.

Erwähnt werden muss, dass außer den stoffmengenbezogenen Lösungen in den Industrielaboratorien für Reihenuntersuchungen sehr oft „empirische“ Standardlösungen benutzt werden. Diese Lösungen sind so hergestellt, dass die bei der Titration verbrauchten Milliliter den gesuchten Wert direkt in Milligramm oder in Prozenten angeben. Weitere Einzelheiten zu den Titrationsarten bringen die Vorbemerkungen zu den folgenden Arbeitsvorschriften.

Die **Herstellung der Maßlösungen** kann nach 2 Methoden erfolgen, und zwar direkt oder indirekt.

Bei der direkten Methode wird von einer Substanz hoher Reinheit genau die $(k/z^*) \text{ mol}$ Reagenz B entsprechende Masse eingewogen ($k = 1$ oder $0,1$ usw.), in einen 1000-mL-Messkolben gegeben, gelöst und die Lösung bei 20°C zur Marke aufgefüllt. Man beachte hierbei unbedingt die Hinweise in ► Kap. 2.2 zum Gebrauch der Messgefäße.

Die gewöhnlich benutzte, indirekte Methode besteht darin, die erforderliche Masse nur ungefähr, aber unter Berücksichtigung des erfahrungsgemäß vorliegenden Gehalts an wirksamem Reagenz abzuwägen und in einem bestimmten Volumen Wasser zu lösen. Da die Konzentration der erhaltenen Maßlösung die erstrebte nur angenähert erreicht, muss durch eine Titration eine exakte Konzentrationsbestimmung – die „Titerstellung“ – vorgenommen werden. Hierzu benutzt man entweder als Titranten eine Lösung mit bekanntem Gehalt oder, wenn solche nicht zur Verfügung steht, die sog. „**Urtiter**“-**Substanzen**. Als Urtiter kommen nur Substanzen in Frage, die folgende Eigenschaften aufweisen:

- Sie müssen absolut rein und definiert zusammengesetzt sein.
- Sie müssen unbegrenzt haltbar und gegenüber der Atmosphäre indifferent, d. h. nicht hygroskopisch, nicht durch CO_2 veränderlich, nicht oxidierbar sein.
- Sie müssen mit der Maßlösung rasch und einheitlich reagieren.
- Sie müssen eine hohe Äquivalentmasse (auf Äquivalent-Teilchen bezogene molare Masse) haben, damit der Wägefehler klein bleibt.
- Sie müssen bei Verwendung als Maßlösung längere Zeit titerbeständig sein.

Näheres über die in der Maßanalyse gebräuchlichen Urtitersubstanzen und ihre Anwendungen wird in den speziellen Abschnitten berichtet.

Um das etwas umständliche Verfahren des Herstellens von Maßlösungen mit glattem Konzentrationswert zu vermeiden, werden in der Praxis vielfach Lösungen verwendet, deren erstrebte Konzentration nur angenähert erreicht ist. In solchen Fällen wird die Abweichung rechnerisch berücksichtigt, und zwar entweder durch eine entsprechende Angabe der Konzentration – z. B. $0,1021 \text{ mol/L}$ – oder durch einen besonderen Korrekturfaktor f_n . Dieser Faktor – auch als „**Normierfaktor**“ der Maßlösung bezeichnet – stellt die Zahl dar, mit dem das bei der Titration verbrauchte Volumen V der verwendeten Maßlösung multipliziert werden muss, um das normierte Volumen V_n zu erhalten, das bei Verwendung

einer Maßlösung mit glattem Konzentrationswert benötigt worden wäre (theoretisches Volumen):

$$V \cdot f_n = V_n \quad \text{bzw.} \quad f_n = \frac{V_n}{V}$$

Beispiel: Es seien $V = 20,43$ mL einer ungefähr $0,1$ mol/L enthaltenden Maßlösung mit einem Faktor $f_n = 1,021$ verbraucht worden. Die für dieselbe Titration notwendigen Milliliter einer Maßlösung mit genau $0,1000$ mol/L berechnen sich danach zu:

$$V_n = 20,43 \cdot 1,021 = 20,86 \text{ mL}$$

Unter den Namen „Titrisol“, „Fixanal“ usw. sind fertig abgepackte Reagenzmengen auch zu kaufen. Es handelt sich hierbei um Ampullen aus Glas oder Kunststoff, die eine der Äquivalentmasse entsprechende Menge an wirksamer Substanz fest oder als konzentrierte Lösung enthalten. Man öffnet die Ampulle, spült den Inhalt direkt in einen Messkolben und verdünnt sodann zu einem Liter. Die anhand der jeweiligen Gebrauchsanweisung dargestellten Lösungen haben den Faktor $f_n = 1,000$ (► S. 48).

Die Maßlösungen werden in Standflaschen aus Glas oder Kunststoff von 1 oder 5 Liter Inhalt gut verschlossen und bei möglichst gleich bleibender Temperatur aufbewahrt. Auf dem Schild der Vorratsflasche ist zu vermerken: Art der Maßlösung, genaue Konzentration oder Faktor der Lösung und Datum der letzten Titerstellung.

Der gesuchte Endpunkt einer Titration ist durch den **Äquivalenzpunkt** gegeben, bei dem für x Mol B genau x Mol R des Reagenzes in Form der Maßlösung zugesetzt werden. Die richtige Erkennung (**Indikation**) dieses Punktes ist notwendig, da die Grundformel der Titrimetrie nur für den Äquivalenzpunkt streng gilt. Die Erkennung des Endpunktes gelingt durch Beobachtung charakteristischer Änderungen der Löseeigenschaften. Außer Farbumschlägen von Farbstoffen und Klarpunkten von Fällungen werden hierzu auch Änderungen des Potenzials, der Leitfähigkeit und der optischen Durchlässigkeit herangezogen. Wegen der einfachen und schnellen Handhabung nehmen die Farbindikatoren nach wie vor eine bevorzugte Stellung in der Maßanalyse ein. In Sonderfällen, wie bei Lösungen mit starker Eigenfarbe, müssen sie naturgemäß versagen und durch elektrochemische Indikationen ersetzt werden, die im Kapitel „Elektroanalytische Verfahren“ eingehender behandelt werden. Als Farbindikatoren sind Stoffe geeignet, die entweder mit noch nicht umgesetzten Teilen des zu bestimmenden Stoffes B oder mit sehr geringen Reagenzüberschüssen reagieren. Die Farbe der Reaktionsprodukte muss sich eindeutig vom freien Farbstoff unterscheiden. Neben Titrationsgleichgewichten liegen in den Lösungen zusätzlich Farbstoffgleichgewichte vor, die sich nach dem Massenwirkungsgesetz stark beeinflussen. Nur bei kleinen Farbstoffkonzentrationen und dennoch scharfem Umschlag sowie Titrationsreaktionen mit praktisch vollständigem Umsatz fallen Äquivalenz- und Umschlagspunkt tatsächlich zusammen. Jeder größere Unterschied zwischen diesen beiden Punkten wirkt sich zwangsläufig als ein verfahrensbedingter systematischer Fehler aus.

Für die praktische **Durchführung einer Titration** benötigt man neben den in ► Kap. 2.2 bereits ausführlich beschriebenen Fein-Messgefäßen (Messkolben, Vollpipetten und Büretten) noch Weithals-Erlenmeyerkolben oder hohe Bechergläser.

Die zu bestimmende Lösung wird in einem Messkolben (in der Regel 100 mL Inhalt) mit Wasser genau bis zur Marke aufgefüllt und gut durchgemischt. Von dieser Lösung wird mit einer Pipette ein aliquoter Teil (meistens 20 oder 25 mL) entnommen und in einen Weithals-Erlenmeyerkolben von 200 oder 250 mL Fassungsvermögen gebracht.

Vor Beginn der Titration sind die Bedingungen der jeweiligen Arbeitsvorschrift wie pH-Wert, Reagenz- und Indikatorzusätze, Oxidationsstufe des zu titrierenden Ions und Ausgangsvolumen genau einzustellen und zu kontrollieren. Nach Einstellen und Ablesen des Bürettenstandes (Nullmarke) beginnt die Titration mit einem stetig schnellen Eintropfen der Maßlösung, wobei der Kolben zur guten Durchmischung laufend geschwenkt wird. Gegen Ende der Titration, das sich zumeist durch eine Farbverschiebung oder Zwischenfarbe ankündigt, wird langsam Tropfen für Tropfen titriert. Nach eben erfolgtem Umschlag liest man den Bürettenstand nach einer Wartezeit von 1 Minute ab. Zur einwandfreien Erkennung der Farbnuancen sollte auf einer weißen Unterlage (Kachel, Filterpapier) in heller diffuser Beleuchtung evtl. gegen eine Vergleichslösung titriert werden. Häufig ist es angebracht, den Flüssigkeitsstand bereits kurz vor dem Endpunkt abzulesen, um auch im Fall eines evtl. Übertitrierens noch ein Ergebnis zu erhalten.

Diese Titrierart wird als „**Direkte Titration**“ bezeichnet. Dagegen wird bei der sog. „**Rücktitration**“ ein angemessener Überschuss an Maßlösung in die zu titrierende Lösung gegeben und dann mittels einer zweiten Maßlösung der nicht verbrauchte Anteil der ersten Maßlösung titrimetrisch erfasst. Mitunter ist es auch zweckmäßig, die zu bestimmende Lösung in die Bürette zu geben und sie in ein vorgelegtes, abgemessenes Volumen der Maßflüssigkeit bis zum Endpunkt einfließen zu lassen. Man spricht dann von einer „**Umgekehrten Titration**“.

Die zufälligen Fehler (**Reproduzierbarkeiten**) von Titrationen werden bei scharfen Umschlägen praktisch allein von der Tropfengröße bestimmt, die bei einwandfreien Bürettenspitzen 0,02–0,04 mL betragen soll. Bei schleppenden Umschlägen kann der Endpunkt nur innerhalb einiger Tropfen erkannt werden, wodurch die zufälligen Fehler um ein Mehrfaches anwachsen. Bei den systematischen Fehlern, die sich entscheidend auf die numerische Richtigkeit des Endergebnisses auswirken, sind arbeitsbedingte und verfahrensbedingte Fehler zu unterscheiden. Die arbeitsbedingten Abweichungen können durch einen Faktor F (relativ) und einen Blindverbrauch V_b korrigiert werden. Die aus mehreren, mindestens aber 4 Titerstellungen und 4 Blindanalysen erhaltenen Mittelwerte \bar{V}_x bzw. \bar{V}_b gestatten die Errechnung des „wahren“ Verbrauches V nach:

$$V = F(\bar{V}_x - \bar{V}_b) \text{ mL}$$

Bei den **Blindanalysen** werden alle verwendeten Reagenzien vorgelegt und die Lösungen bis zum Auftreten der Umschlagsfarbe titriert. Ein typisches Beispiel findet man bei Titrationen mit Permanganat, dessen violettrote Eigenfarbe als Indikator dient. Der unvermeidliche Mehrverbrauch bis zum Erkennen einer Rosafärbung ist vom Titrationsvolumen und von der Konzentration der Maßlösung abhängig. In vielen anderen Fällen wird ein Blindverbrauch durch Verunreinigung der Reagenzien mit dem zu bestimmenden Stoff verursacht.

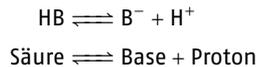
Die Titerstellung kann man sich bei Verwendung käuflicher Reagenz-Ampullen zum Ansatz der Maßlösungen zwar ersparen, doch garantiert der Hersteller nur eine Titerkonstanz auf 0,2 %. Auch bei sorgfältigem Arbeiten liegt damit der Faktor im Bereich von 0,998 bis 1,002.

Die durch gegenseitige Beeinflussung von Titrations- und Farbstoffgleichgewichten verursachten systematischen Fehler sind verfahrensbedingt. Sie können ähnlich wie in der Gravimetrie durch Modellanalysen ermittelt und als Korrekturgrößen berücksichtigt werden.

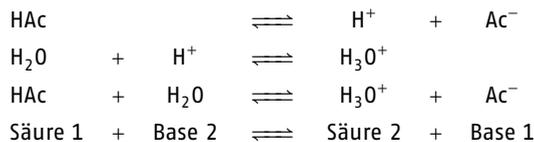
4.2 Neutralisationsverfahren

4.2.1 Definition von Säuren und Basen nach Brønsted

Nach einer Definition von Brønsted wird als **Säure** ein Stoff bezeichnet, der Protonen abgeben kann (Protonendonator). Eine **Base** ist ein Stoff, der Protonen aufnimmt (Protonenakzeptor). Wenn eine Säure ein Proton abgibt, verbleibt ein Säurerest, der seinerseits eine Base ist, da er unter Rückbildung der Säure auch wieder ein Proton aufnehmen kann. Eine Säure und eine Base die auf diese Weise verknüpft sind, werden als **korrespondierendes oder konjugiertes Säure-Base-Paar** (man spricht auch von der zur Säure **konjugierten Base**) bezeichnet:

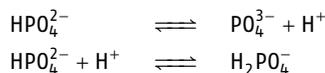


Da es sich bei einem Proton lediglich um einen H-Atomkern ohne Elektronenhülle handelt, können Protonen in Lösungen oder anderen kondensierten Phasen nicht isoliert auftreten. Das bedeutet, dass eine Säure nur dann ein Proton abspalten kann, wenn eine Base vorhanden ist, die das Proton aufnimmt. Dies führt zwangsläufig dazu, dass bei Säure-Base-Reaktionen stets zwei Säure-Base-Paare wechselwirken. Den Sachverhalt kann man sich anhand der Essigsäure klar machen. Reine Essigsäure HAc ($\text{Ac}^- = \text{CH}_3\text{COO}^-$) leitet den elektrischen Strom nicht, da sie praktisch nicht in Ionen dissoziiert ist. Das Proton kann erst abgegeben werden, wenn beispielsweise Wasser als Base anwesend ist:



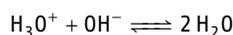
Da zwei Säure-Base-Paare miteinander wechselwirken, führt die Protonenaustauschreaktion zu einem Gleichgewicht. Die Stärke einer Säure hängt davon ab, wie leicht sie ihr Proton abgeben kann. Entsprechend ist die Stärke einer Base proportional zu ihrer Fähigkeit, das Proton zu binden. Eine starke Säure spaltet ihr Proton leicht ab und korrespondiert daher mit einer schwachen Base, während umgekehrt eine starke Base mit einer schwachen Säure korrespondiert (► S. 51).

Schwefelsäure H_2SO_4 besitzt zwei Protonen, Orthophosphorsäure H_3PO_4 drei Protonen, die sie nacheinander abgeben kann. In diesen Fällen liegen **mehrwertige oder mehrprotonige Säuren** vor. Einige Stoffe wie z. B. HPO_4^{2-} können sowohl als Säure als auch als Base reagieren. Sie werden als **Ampholyte oder amphoter** bezeichnet:



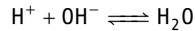
Ob ein Ampholyt als Säure oder Base reagiert, hängt vom jeweiligen Reaktionspartner ab. Ist der Reaktionspartner eine stärkere Säure, so reagiert der Ampholyt als Base. Ist der Reaktionspartner die stärkere Base, so reagiert er als Säure.

Die spezielle Säure-Base-Reaktion der Säure H_3O^+ mit der Base OH^- wird **Neutralisation** genannt.



4.2.2 Einführung in die Neutralisationsanalyse

Unter der Neutralisationsanalyse versteht man die maßanalytische Bestimmung basisch reagierender Substanzen mit Säuren (Acidimetrie) bzw. sauer reagierender Substanzen mit Basen (Alkalimetrie). Die allen diesen Umsetzungen zugrunde liegende Reaktion ist der mit großer Geschwindigkeit erfolgende Zusammentritt von hydratisierten Protonen mit Hydroxidionen zu kaum dissoziiertem Wasser (Neutralisation).



Grundsätzlich lassen sich nach dem Neutralisationsverfahren alle Stoffe titrieren, die in wässriger Lösung eine merkliche Abweichung vom Neutralpunkt $\text{pH} = 7$ des reinen Wassers verursachen. Praktisch ist eine Titration aber nur für Ausgangslösungen mit $\text{pH} \leq 4$ bzw. $\text{pH} \geq 10$ möglich, was Dissoziationskonstanten von $K \geq 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ voraussetzt. Danach können also alle freien starken Säuren und Basen ohne Weiteres titriert werden. Durch Umtausch an einem Ionenaustauscher lassen sich durch Salze äquivalente Mengen H^+ - oder OH^- -Ionen in Freiheit setzen. Titrierbar sind auch Salze schwacher Säuren (Na_2CO_3 ; $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) mit starken Säuren (► S. 61) oder Salze schwacher Basen (ZnCl_2 ; AlCl_3) mit starken Basen, deren Lösungen durch Hydrolyse eine stark alkalische bzw. stark saure Reaktion zeigen (Verdrängungstitration).

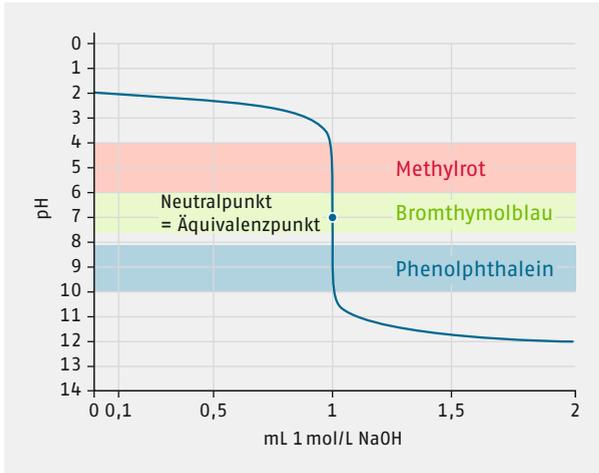
Titrationen

Die Vorgänge der Neutralisation sollen am Beispiel der Titration von 100 mL 0,01 mol/L HCl mit 1 mol/L NaOH bei 20 °C näher erläutert werden. Bei diesem Modellversuch wird angenommen, dass sich das Ausgangsvolumen nicht verändert, was bei Verwendung von 1 mol/L NaOH annähernd der Fall ist, und dass die starke Säure bzw. Base als 100%ig dissoziiert anzusehen ist. In □ Tab. 4.2 sind die jeweilig zugegebene Laugenmenge im Vergleich mit der vorgelegten Säure, die Wasserstoffionen- und Hydroxidionenkonzentration in $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ sowie der pH-Wert der Lösung angegeben.

Zur graphischen Darstellung dieser Werte trägt man auf der Ordinate die pH-Werte und auf der Abszisse die zugesetzten mL der Natronlauge auf (○ Abb. 4.1).

1 mol/L NaOH /mL	neutralisiert /%	$c(\text{H}^+) / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$c(\text{OH}^-) / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	pH
0,000	0,0	10^{-2}	10^{-12}	2
0,900	90,0	10^{-3}	10^{-11}	3
0,990	99,0	10^{-4}	10^{-10}	4
0,999	99,9	10^{-5}	10^{-9}	5
1,000	100,0	10^{-7}	10^{-7}	7
1,001	(100,1)	10^{-9}	10^{-5}	9
1,010	(101,0)	10^{-10}	10^{-4}	10
1,100	(110,0)	10^{-11}	10^{-3}	11

□ Tab. 4.2 Neutralisation von 100 mL 0,01 mol/L HCl mit 1 mol/L NaOH



● **Abb. 4.1** Neutralisationskurve einer starken Säure mit einer starken Base

Man erhält einen für alle Titrations typischen Kurvenzug, in diesem Falle eine Neutralisationskurve. Während der pH-Wert bei Laugezusatz anfangs nur sehr langsam zunimmt, ändert er sich in der Nähe des Äquivalenzpunktes sprunghaft um mehrere Einheiten, um danach nur noch langsam anzusteigen. Am Wendepunkt der Kurve, wo ein sehr geringer Hydroxidionenzusatz eine beträchtliche Änderung des pH-Wertes bewirkt, liegt der Äquivalenzpunkt, bei dem sich die zur Neutralisation der Säure erforderliche äquivalente Menge Lauge umgesetzt hat. Man bezeichnet den pH-Wert des Äquivalenzpunktes auch als **Titrierexponenten** und gibt ihm das Symbol **pT**.

Als Beispiel der Neutralisation einer schwachen Säure wird die Neutralisationskurve für die Titration von 0,1 mol/L CH_3COOH mit 10 mol/L NaOH bei 20 °C berechnet. Dazu müssen die pH-Werte der 0,1 mol/L CH_3COOH , verschiedener Puffergemische aus Essigsäure und Natriumacetat, wie sie bei der Neutralisation gebildet werden, und von 0,1 mL/L NaCH_3COO , das am Äquivalenzpunkt vorliegt und der Hydrolyse unterliegt, bestimmt werden. Die Dissoziation einer schwachen Säure HA bzw. schwachen Base B



wird quantitativ durch das MWG beschrieben:

$$\frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})} = K_S \quad \text{bzw.} \quad \frac{c(\text{BH}^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{B})} = K_B$$

Für 0,1 mol/L CH_3COOH , $K_S = 1,76 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (vgl. ► Band I, Kap. 4.5.2), kann man wegen ihrer geringen Dissoziation vereinfachend annehmen, dass sie insgesamt undissoziiert vorliegt, sodass $c(\text{HA}) = 0,1 \text{ mol/L}$ ist. Weiterhin folgt aus der obigen Dissoziationsgleichung, dass $c(\text{H}^+) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ ist. Der Ausdruck des MWG lautet also:

$$\frac{c^2(\text{H}^+)}{0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 1,76 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

oder

$$\begin{aligned}c(\text{H}^+) &= \sqrt{1,76 \cdot 10^{-6} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}} = 1,33 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\-\lg c(\text{H}^+) &= \text{pH} = -(\lg 1,33 - 3 \lg 10) \\&= 3 - \lg 1,33 \\&= 3 - 0,12 = 2,88\end{aligned}$$

Sind z. B. 10 % neutralisiert, dann sinkt die Konzentration $c(\text{CH}_3\text{COOH})$ von 0,1 mol/L auf 0,09 mol/L, dafür steigt die Acetationenkonzentration auf $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 0,01 \text{ mol/L}$.

Der Ausdruck des MWG lautet dann:

$$\frac{c(\text{H}^+) \cdot 0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{0,09 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 1,76 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

oder

$$\begin{aligned}c(\text{H}^+) &= 9 \cdot 1,76 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1,58 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ \text{pH} &= 3,80\end{aligned}$$

Analog berechnet man die weiteren Punkte der Neutralisationskurve. Bei 100%iger Neutralisation liegt reine Natriumacetatlösung vor, die infolge der Hydrolyse alkalisch reagiert, d. h., der pT-Wert liegt über $\text{pH} = 7$.

Allgemein reagieren Anionen schwacher Säuren A^- mit Wasser nach folgender Gleichung:



Im Hydrolysegleichgewicht des Salzes einer schwachen Säure mit einer starken Base muss die aus dem Ionenprodukt des Wassers (► Band I, Kap. 4.4.2) folgende Wasserstoffionenkonzentration

$$c(\text{H}^+) = \frac{K_w}{c(\text{OH}^-)}$$

gleich derjenigen aus dem Gleichgewicht der schwachen Säure sein

$$c(\text{H}^+) = \frac{K_S c(\text{HA})}{c(\text{A}^-)}$$

also

$$\frac{K_w}{c(\text{OH}^-)} = K_S \frac{c(\text{HA})}{c(\text{A}^-)} \quad \text{bzw.} \quad c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{HA}) = \frac{K_w}{K_S} c(\text{A}^-)$$

Bei der Reaktion des A^- mit Wasser werden nach der Hydrolysegleichung die gleichen Mengen OH^- und HA gebildet: $c(\text{OH}^-) = c(\text{HA})$. Nimmt man vereinfachend weiterhin an, dass die Menge der zu HA umgesetzten Säureanionen A^- klein ist, praktisch also die Konzentration des $c(\text{A}^-)$ gleich der Gesamtkonzentration C des Salzes ist, dann gilt

$$c^2(\text{OH}^-) = \frac{K_w}{K_S} \cdot C \quad \text{bzw.} \quad c(\text{OH}^-) = \sqrt{\frac{K_w}{K_S} \cdot C}$$

Für das Beispiel der Natriumacetatlösung mit $c(\text{NaCH}_3\text{COO}) = 0,1 \text{ mol/L}$ gilt:

$$\begin{aligned} c(\text{OH}^-) &= \sqrt{\frac{10^{-14}}{1,76 \cdot 10^{-5}} \cdot 0,1 \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-1}} \\ &= 7,54 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-5,12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

$c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{H}^+) = 10^{-14} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$ also

$$\begin{aligned} c(\text{H}^+) &= \frac{10^{-14} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}}{10^{-5,12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 10^{-8,88} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ -\log c(\text{H}^+) &= \text{pT} = 8,88 \end{aligned}$$

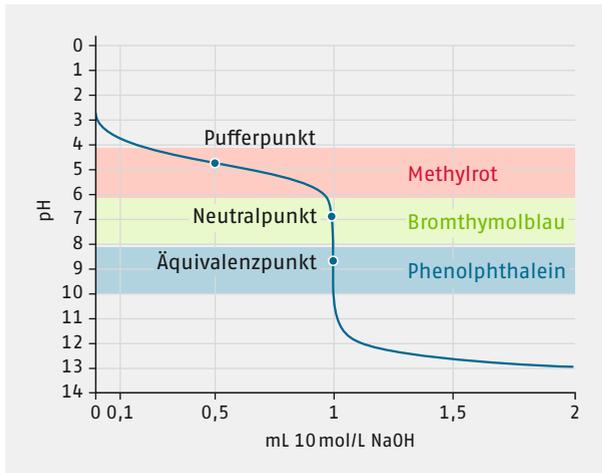
Der Äquivalenzpunkt der Titration liegt bei $\text{pT} = 8,88$.

■ Tab. 4.3 gibt eine Zusammenstellung der berechneten Werte bei der Neutralisation von $0,1 \text{ mol/L CH}_3\text{COOH}$ mit 10 mL/L NaOH .

Die Abb. 4.2 zeigt zunächst ein stärkeres Absinken der Wasserstoffionenkonzentration. Die Erklärung hierfür liegt darin, dass durch die Neutralisation der Essigsäure mit Natronlauge Natriumacetat gebildet wird, welches infolge Pufferwirkung die an und für sich schon geringe Wasserstoffionenkonzentration der schwachen Essigsäure stark vermindert (► Band I, Kap. 4.7). Bei 50 % Neutralisation ist der **Pufferpunkt** erreicht. Das anschließende Kurvenstück entspricht wiederum der zunächst langsamen, dann sehr schnellen sprunghaften Änderung der Wasserstoffionenkonzentration, wie sie bereits bei der Titration einer starken Säure mit einer starken Lauge besprochen wurde.

■ **Tab. 4.3** Neutralisation von $100 \text{ mL } 0,1 \text{ mol/L CH}_3\text{COOH}$ mit 10 mol/L NaOH

10 mol/L NaOH Zugabe /mL	neutralisiert /%	$c(\text{H}^+)$ /mol · L ⁻¹	$c(\text{OH}^-)$ /mol · L ⁻¹	pH
0,000	0,0	$1,32 \cdot 10^{-3}$	$7,58 \cdot 10^{-12}$	2,88
0,100	10,0	$1,60 \cdot 10^{-4}$	$6,25 \cdot 10^{-11}$	3,80
0,500	50,0	$1,78 \cdot 10^{-5}$	$5,62 \cdot 10^{-10}$	4,75
0,900	90,0	$1,98 \cdot 10^{-6}$	$5,05 \cdot 10^{-9}$	5,70
0,990	99,0	$1,80 \cdot 10^{-7}$	$5,56 \cdot 10^{-8}$	6,75
0,998	99,8	$3,56 \cdot 10^{-8}$	$2,81 \cdot 10^{-7}$	7,45
0,999	99,9	$1,78 \cdot 10^{-8}$	$5,62 \cdot 10^{-7}$	7,75
1,000	100,0	$1,35 \cdot 10^{-9}$	$7,48 \cdot 10^{-6}$	8,88
1,001	(100,1)	$1,01 \cdot 10^{-10}$	$9,90 \cdot 10^{-5}$	10,0
1,002	(100,2)	$5,01 \cdot 10^{-11}$	$1,99 \cdot 10^{-4}$	10,3
1,010	(101,0)	$1,01 \cdot 10^{-11}$	$9,90 \cdot 10^{-4}$	11,0



○ **Abb. 4.2** Neutralisationskurve einer schwachen Säure mit einer starken Base

Der Äquivalenzpunkt der Neutralisationskurve liegt nach dem alkalischen Gebiet hin verschoben. Diese Verschiebung ist um so größer und der pH-Sprung um so kleiner, je schwächer die vorgelegte Säure ist. Entsprechendes gilt für die Titration schwacher Basen mit starken Säuren, wo der Äquivalenzpunkt bei pH-Werten < 7 liegt. Die Lage und Schärfe des Äquivalenzpunktes hängt also von der Dissoziationskonstanten und der Konzentration der zu titrierenden schwachen Säure oder Base ab. Er liegt bei dem pH-Wert, den die gleichkonzentrierte Lösung des bei der Neutralisation gebildeten Salzes in wässriger Lösung zeigt.

Bei Säuren mit mehreren dissoziationsfähigen H-Atomen (mehrbasisig) oder entsprechenden Basen (mehrsäurig) existieren mehrere Äquivalenzpunkte, die man einzeln titrimetrisch erfassen kann, wenn sich die Dissoziationskonstanten der Stufen um mehr als 4 Zehnerpotenzen unterscheiden und geeignete Indikatoren vorhanden sind. Ein typisches Beispiel ist H_3PO_4 , die mit

$$K_1 = 7,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} ;$$

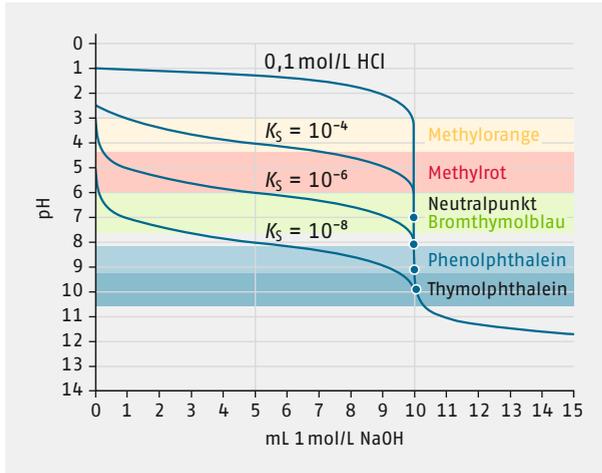
$$K_2 = 6,3 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$K_3 = 4,4 \cdot 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

gut titrierbare Äquivalenzpunkte bei $\text{pT} = 4,6$ und $9,4$ liefert, wenn man eine $0,01 \text{ mol/L}$ H_3PO_4 vorlegt.

Der hier an einigen Beispielen näher gezeigte Kurvenverlauf ist nicht nur für die Neutralisationsanalyse, sondern auch für alle übrigen Titrations charakteristisch. In jedem Falle hat man den negativen dekadischen Logarithmus der sich am Äquivalenzpunkt stark ändernden Konzentrationen eines Ions gegen die zugesetzte Menge einer geeigneten Maßlösung aufzutragen. Bei den Neutralisationsanalysen ist die Wasserstoffionenkonzentration maßgebend, und es wird der pH-Wert aufgetragen.

In der Komplexometrie und bei den Fällungstitrationen bestimmt die Metallionenkonzentration den Kurvenverlauf; man trägt den pM-Wert auf, der in diesen Fällen aus dem Dissoziationsgleichgewicht der Chelatbildung bzw. aus dem Löslichkeitsprodukt berechnet wird (► S. 98).



○ **Abb. 4.3** Neutralisationskurven verschieden starker Säuren und Umschlagsbereiche einiger Indikatoren

Der Umschlagspunkt pT liegt bei demjenigen pH-Wert, für den die Konzentration des farbigen Indikatorions R^- ebenso groß ist wie die Konzentration des andersfarbigen oder gelegentlich auch farblosen, nicht dissoziierten Indikators HR . Es ist also:

$$c(R^-) = c(HR)$$

und damit

$$c(H^+) = K_{HR}$$

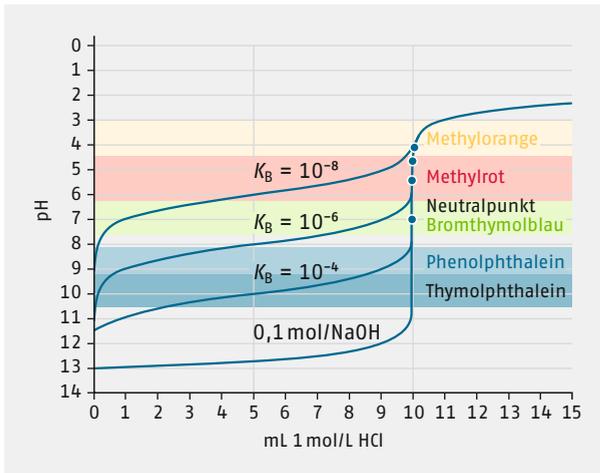
Für den Umschlagspunkt gilt also:

$$pT = -\log K_{HR}$$

d. h., die Wasserstoffionenkonzentration des Umschlagspunktes hat denselben Wert wie die Gleichgewichtskonstante K_{HR} . Das menschliche Auge vermag die 1 : 1-Mischung der Farbkomponenten nur selten scharf zu erkennen, wohl aber sind Abweichungen von den reinen Grundfarben, bei Verhältnissen von etwa $c(HR) : c(R^-) = 9 : 1$ bzw. $1 : 9$, wahrnehmbar. Das pH-Gebiet der Mischfarben wird mit Umschlagsbereich bezeichnet und erstreckt sich über 1–2 pH-Einheiten. Innerhalb des Bereiches liegen bestimmte Zwischenfarbtöne, bei denen eine optimale Farbänderung durch Zugaben kleiner Mengen an Maßlösung eintritt. Dieser praktisch wichtige „visuelle Umschlagspunkt“ kann auf weniger als 0,2 pH-Einheiten reproduziert werden, wenn man gegen entsprechenden Farbvergleich oder mit einfarbigen Indikatoren titriert. Theoretischer und visueller Umschlagspunkt stimmen nur in Sonderfällen überein, da der optische Eindruck durch verschiedene Intensitäten der Grenzfarben und der Augenempfindlichkeit beeinflusst wird.

Für ein Neutralisationssystem ist also der Indikator so auszuwählen, dass dessen Umschlagspunkt bei dem gleichen pH-Wert liegt wie der Äquivalenzpunkt. Für die Praxis genügt es, wenn der Äquivalenzpunkt innerhalb des Umschlagsbereichs liegt.

In ○ Abb. 4.3 sind Neutralisationskurven von 100 mL 0,1 mol/L HCl als einer starken Säure und von einigen schwachen Säuren mit 1 mol/L NaOH, in ○ Abb. 4.4 entsprechend die Kurven für die Neutralisation von 100 mL 0,1 mol/L NaOH als einer starken Base und von einigen schwachen Basen mit 1 mol/L HCl dargestellt. Die Dissoziationskonstanten



○ **Abb. 4.4** Neutralisationskurven verschieden starker Basen und Umschlagsbereiche einiger Indikatoren

für die schwachen Säuren K_S und für die schwachen Basen K_B sind angegeben, die Äquivalenzpunkte durch Punkte am pH-Sprung markiert, und die Umschlagsbereiche einiger gebräuchlicher Indikatoren sind eingezeichnet. Bei Titrationen starker Säuren oder Basen mit Maßlösungen von $c(\text{H}^+) \geq 0,1 \text{ mol/L}$ bzw. $c(\text{OH}^-) \geq 0,1 \text{ mol/L}$ sind alle Indikatoren mit visuellen Umschlagspunkten zwischen $\text{pH} = 4$ und 10 verwendbar, da am Äquivalenzpunkt 1 Tropfen Maßlösung einen pH-Sprung über diesen Bereich verursacht. Mit abnehmender Stärke der maßgebenden Säure oder Base sowie allgemein bei Verwendung von Maßlösungen mit $c(\text{H}^+) \leq 0,1 \text{ mol/L}$ bzw. $c(\text{OH}^-) \leq 0,1 \text{ mol/L}$ schrumpft der Äquivalenzsprung zusammen, sodass systematische Fehler nur bei weitgehender Angleichung von Äquivalenz- und visuellem Umschlagspunkt vermieden werden können.

Von den Indikatorlösungen, die als verdünnte wässrige oder ethanolsche Lösungen verwendet werden (vgl. die letzte Spalte der [Tab. 4.4](#)), setzt man jeweils nur einen oder einige wenige Tropfen aus einer kleinen Tropfpipette hinzu und man muss dabei beachten, dass auch der Indikator eine bestimmte kleine Menge der Reagenzlösung verbraucht. Man verwendet daher sowohl bei den Titerstellungen als auch bei den analytischen Bestimmungen die gleiche Anzahl von Tropfen der Indikatorlösung und wählt möglichst auch die gleichen Konzentrationsverhältnisse.

Arbeitsbedingungen und Fehlerquellen

Die Fehlergrößen wurden bereits auf [S. 6 f.](#) behandelt. Zusätzlich gilt zu beachten, dass Titer von Maßlösungen mit $c(\text{H}^+) \leq 0,1 \text{ mol/L}$ bzw. $c(\text{OH}^-) \leq 0,1 \text{ mol/L}$ merklich vom jeweiligen Indikator abhängen. Entsprechendes gilt für die Blindwerte.

Die Selektivität der Neutralisationsverfahren ist sehr gering, sodass man bei Stoffgemischen selten ohne Vortrennung auskommt. Ihr Anwendungsbereich erstreckt sich daher vorzugsweise auf Gehaltsermittlungen in reinen Stoffen. Die nachfolgenden Beispiele beschränken sich auf Titrationen mit Maßlösungen von $c(\text{H}^+) \leq 0,1 \text{ mol/L}$ bzw. $c(\text{OH}^-) = 0,1 \text{ mol/L}$. Einzelheiten zur Titrationstechnik sind im [Kap. 4.1](#) nachzulesen.

Konzentration, Dosierung und Farbvergleiche für die angegebenen Indikatoren kann man [Tab. 4.4](#) entnehmen. Ansatz der Maßlösungen und Verdünnen von Proben sollte ausschließlich mit frisch ausgekochtem oder frisch durch vollständige Entionisierung an

▣ **Tab. 4.4** Merkmale einiger Säure–Base–Indikatoren

Indikator	pH des Umschlagsbereichs	pT-Wert	Farbe im Sauren	Farbe im Alkalischen	Farbe beim Umschlag	Konz. der Indikatorlösung
Methylorange	3,1–4,4	4,0	Rot	Orangegelb	Orange	0,1%ig in Wasser
Methylrot	4,2–6,3	5,8	Rot	Gelb	Orange	0,2%ig in 60%igem Ethanol
Bromthymolblau	6,0–7,6	7,1	Gelb	Blau	Grün	0,1%ig in 20%igem Ethanol
Lackmus	5,0–8,0	6,8	Rot	Blau	Blaurot	0,5%ig in 90%igem Ethanol
Phenolphthalein	8,2–10,0	8,4	Farblos	Rot	Schwach rosa	0,1%ig in 70%igem Ethanol
Thymolphthalein	9,3–10,6	10,0	Farblos	Blau	Schwach bläulich	0,1%ig in 90%igem Ethanol

Ionenaustauschern gewonnenem Wasser durchgeführt werden, um eine Störung durch gelöste Kohlensäure weitgehend zu vermeiden. Gewöhnliches H_2O nimmt aus der Luft immerhin soviel CO_2 auf, dass sein pH-Wert bei 5–6 liegt. Mit CO_2 gesättigtes H_2O enthält $0,035 \text{ mol/L CO}_2$ und zeigt einen pH-Wert von 3,9 (20°C , 1 bar CO_2).

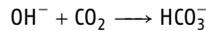
4.2.3 Maßlösungen und Titerstellung

Als Maßlösungen dienen starke Säuren oder starke Basen, bei denen die titrationswirksamen Bestandteile H_3O^+ bzw. OH^- zu mehr als 50 % in freier Form vorliegen. Vorzugsweise wird mit HCl- oder NaOH-Lösungen und weniger häufig mit H_2SO_4 -, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -, KOH- oder $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösungen titriert. Die für den Ansatz von Maßlösungen maßgebende Zahl z^* liest man unmittelbar aus den Formeln ab, ▣ Tab. 4.1. Eine Oxalsäurelösung mit $c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/z^*) = 0,1 \text{ mol/L}$ enthält wegen $z^* = 2$ und $n = c \cdot V$ also $0,05 \text{ mol H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ im Liter. Vom handelsüblichen Dihydrat wird die Einwaage gelöst und zum Liter aufgefüllt:

$$\begin{aligned}
 m_E &= n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/z^*) \cdot M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}/z^*) \\
 &= 0,1 \text{ mol} \cdot \frac{126,066}{2} \text{ g/mol} = 6,304 \text{ g}
 \end{aligned}$$

Die direkte Herstellung von Maßlösungen der üblichen Säuren und Basen mit genau der geforderten Konzentration ist nicht möglich, sofern man von den käuflichen vorgewogenen Reagenzien in Ampullen (Fixanal, Titrisol etc.) absieht. Die Ausgangsstoffe besitzen entweder einen hohen Dampfdruck (HCl) oder zeigen durch Aufnahme von Luftfeuchtigkeit (konz. H_2SO_4) und CO_2 (Basen) eine wenig definierte und wechselnde Zusammensetzung. Saure Maßlösungen mit $c(\text{H}^+) = 1 \text{ mol/L}$ behalten aber über längere Zeit ihre

Konzentration, während in zunächst einwandfreien alkalischen Lösungen recht bald eine CO_2 -Aufnahme und damit oft starke Verminderung der freien OH^- -Ionen nach



eintritt. Zur Herstellung der Maßlösungen geht man von den handelsüblichen konzentrierten Lösungen der Säuren oder von den festen reinen Hydroxiden aus. Durch eine grobe Einwaage wird eine Maßlösung hergestellt, deren Konzentration der erwünschten nahe kommt und durch Titerstellung mit einer geeigneten Urtitersubstanz genau ermittelt wird. Es eignen sich für Säurelösungen: Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat und Quecksilberoxid; für Basen: kristalline Oxalsäure. Häufig stellt man die Lösungen durch Titration mit Maßlösung bekannter Konzentration ein.

Herstellung einer Salzsäure-Maßlösung

Arbeitsvorschrift: Man misst ein berechnetes Volumen konzentrierter Salzsäure ab und füllt in einem 1-Liter-Messkolben bis zur Marke auf. Hat die Säure die Dichte 1,19 g/L (bei 20 °C), d. h. $c(\text{HCl}; \text{konz.}) = 12,15 \text{ mol/L}$, dann sind abzumessen

$$V_x = \frac{V_{\text{Kolben}} \cdot c(\text{HCl}; \text{Maßlsg.})}{c(\text{HCl}; \text{konz.})} = \frac{1000 \text{ mL} \cdot 0,1 \text{ mol/L}}{12,15 \text{ mol/L}} = 8,2 \text{ mL}$$

Einstellung einer Salzsäure-Maßlösung mit Natriumcarbonat

Arbeitsvorschrift: Zur Titerstellung wägt man mehrere Proben von etwa 0,12–0,15 g Natriumcarbonat ein und titriert sie nach ►S. 64 f.

Soll Na_2CO_3 als Urtitersubstanz verwendet werden, so darf es kein NaOH , NaHCO_3 , Cl^- , SO_4^{2-} oder Wasser enthalten. Hierzu wird eine bei Zimmertemperatur gesättigte Lösung von 250 g kristallisiertem Natriumcarbonat durch ein Faltenfilter in einen Kolben filtriert und durch das Filtrat ein langsamer Gasstrom von reinem, mit NaHCO_3 -Lösung gewaschenem CO_2 unter Kühlen und Umschütteln geleitet. Das ausgeschiedene NaHCO_3 wird nach ca. 2 h abgenutzt (Glasfritte) und mit CO_2 -haltigem Eiswasser chlorid- und sulfatfrei gewaschen. Nach Trocknen des Salzes bei 105 °C wird es bei 270–300 °C 1 h lang in einem Platintiegel unter zeitweiligem intensivem Umrühren mit einem Platindraht erhitzt. Nach Erkalten in einem mit frischem Calciumchlorid gefüllten Vakuumexsikkator wird gewogen. Erhitzen und Wägen werden bis zur Gewichtskonstanz fortgesetzt. Die titereine, leicht stäubende und stark hygroskopische Substanz muss in einem gut verschlossenen Glasgefäß aufbewahrt werden.

Berechnung: 1 mol HCl verbraucht bis zum Neutralpunkt 0,5 mol Na_2CO_3 . Da 1 mL 0,1 mol/L HCl nur die Stoffmenge $n(\text{HCl}) = V \cdot c(\text{HCl}) = 1 \text{ mL} \cdot 0,1 \text{ mmol/mL} = 0,1 \text{ mmol}$ enthält, wird damit auch nur die Stoffmenge $n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,05 \text{ mmol}$ umgesetzt. Dies entspricht einer Masse $m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 5,2994 \text{ mg}$.

Für eine Einwaage von z.B. $m_E(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 158,5 \text{ mg}$ ist dann folglich das $158,5 \text{ mg} / 5,2994 \text{ mg} = 29,9$ -Fache an HCl erforderlich, also 2,99 mmol HCl, enthalten in 29,9 mL Salzsäure, wenn deren Stoffmengenkonzentration genau $c(\text{HCl}) = 0,1000 \text{ mol/L}$ beträgt. Tatsächlich sind von der hergestellten Salzsäure jedoch 31,5 mL verbraucht worden. Ihre Konzentration ist demnach $c(\text{HCl}) = 2,99 \text{ mmol/L} \cdot 31,5 \text{ mL} = 0,09494 \text{ mol/L}$. Als Normierfaktor berechnet man $f_n = \text{Sollverbrauch/tatsächlichen Verbrauch} = 29,9/31,5 = 0,9494$.

8 Spektroskopie und Beugung

Elektromagnetisches Spektrum ... 171 | Spektroskopische Methoden ... 172 | Beugungsmethoden ... 204

Zur Identifizierung von Verbindungen dienen die qualitative und quantitative Analyse. Zusätzlich lassen sich über die Wechselwirkungen mit elektromagnetischer Strahlung weitere Aufschlüsse über die chemische Umgebung, über funktionelle Gruppen und letztendlich auch über die Struktur der Verbindungen gewinnen. Man unterscheidet zwischen Beugungs- und spektroskopischen Methoden. Für die **Beugungsmethoden** benützt man üblicherweise Strahlung mit einer definierten Wellenlänge (monochromatisierte Strahlung) und registriert nach der Probe die Intensität der gestreuten Strahlung in Abhängigkeit vom Beugungswinkel (► Kap. 8.3). In der **Spektroskopie** wird die Wellenlänge der Strahlung kontinuierlich über ein gewisses Spektrum variiert. Aufgezeichnet wird hier die Absorption bzw. Emission der Strahlung nach der Probe in Abhängigkeit von der jeweiligen Wellenlänge. Bei der **Absorption** wird Energie vom Material aufgenommen und diese Energie fehlt dann im Spektrum der Strahlung, während bei einer **Emission** von Strahlung zunächst eine Anregung auf höhere Energiezustände im Material stattfindet und dann unter Energieabgabe (Emission, Strahlungsabgabe) das System wieder in einen relaxierten Zustand zurückkehrt.

Die vielen verschiedenen spektroskopischen Methoden können im Rahmen dieser Einführung nicht alle abgehandelt werden. Erwähnt werden lediglich einige wichtige Grundlagen der NMR-, ESR-, Schwingungs-, UV- und Röntgenspektroskopie. □ Tab. 8.1 gibt einen Überblick über diese Methoden.

8.1 Elektromagnetisches Spektrum

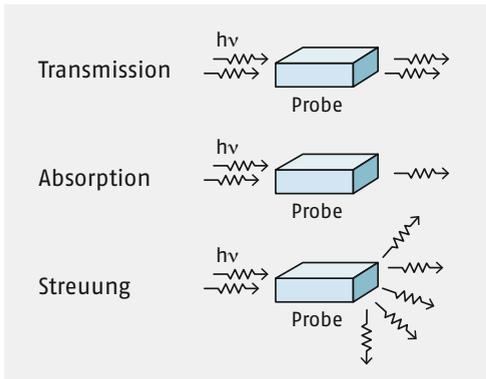
Unter einem Spektrum versteht man die Gesamtheit der elektromagnetischen Strahlung verschiedener Wellenlängen, einschließlich derer des sichtbaren Lichts. Das Lichtspektrum ist der für Menschen sichtbare Anteil des elektromagnetischen Spektrums. Eine Übersicht über Wellenlängen und Frequenzen befindet sich auf dem Taschenfalter (hinten im Buch) unter dem Titel „Elektromagnetisches Spektrum“. Die Energie der elektromagnetischen Strahlung ist durch:

$$E = h\nu \quad \text{bzw.} \quad E = h \frac{c}{\lambda}$$

gegeben. Dabei ist h = Planck'sches Wirkungsquantum ($6,62607015 \cdot 10^{-34}$ Js), ν = Frequenz bzw. λ = Wellenlänge der Strahlung und c = Lichtgeschwindigkeit ($c = 299\,792\,458 \frac{\text{m}}{\text{s}}$)

8.1.1 Wechselwirkung zwischen Materie und Strahlung

Wie kann nun Strahlung mit Materie, die aus Atomen aufgebaut ist, interagieren? Geht Strahlung durch die Probe unverändert hindurch so spricht man von **Transmission**. Die beiden Möglichkeiten der Wechselwirkung mit der Materie beziehen sich auf **Absorption** und **Streuung**. Die Streuungsmethoden werden vor allem in ► Kap. 8.3 abgehandelt.



◉ **Abb. 8.1** Interaktionen von Strahlung und Materie; Transmission, Absorption und Streuung

Der Aufbau der Atome ist bekannt (► Band I, Kap. 1.2) und man kennt die verschiedenen Energiezustände der Nukleonen (Protonen und Neutronen) sowie die der den Kern umgebenden Elektronen. Moleküle besitzen Bindungen zwischen den einzelnen Atomen, dabei sind Einfach-, Doppel- und Dreifachbindungen möglich. Strahlungsabsorption führt nun zur Zunahme des **Energiebetrags** z. B. eines Elektrons oder einer Bindung. Elektronen und Nukleonen werden dadurch in **energiereichere Zustände** angehoben, Bindungen zu **Schwingungen** angeregt.

Ausgehend von langwelliger, energieärmeren Radiostrahlung werden mit steigender Energie die in □ Tab. 8.1 aufgeführten inner- und interatomaren Prozesse verursacht.

8.2 Spektroskopische Methoden

8.2.1 Kernmagnetische Resonanzspektroskopie, NMR

Grundlagen

Die NMR-Spektroskopie (NMR = Nuclear Magnetic Resonance) hat sich infolge ihrer großen Leistungsfähigkeit zu einer auf zahlreichen Gebieten der festkörperphysikalischen, chemischen und physikochemischen Forschung sehr erfolgreich eingesetzten analytischen Methode entwickelt. Nahezu alle Elemente des Periodensystems besitzen mindestens ein Isotop, das NMR-aktiv ist. Die NMR-Spektroskopie in Lösungen und im Festkörper bietet eine zerstörungsfreie Messmethode für die Strukturaufklärung von Molekülen, letztendlich ist sie eine qualitative Analysenmethode.

Die Wasserstoffatome z. B. organischer Verbindungen besitzen im Atomkern ein Proton. Dieses Proton hat einen Eigendrehimpuls, einen Spin, und folglich senkrecht dazu

□ **Tab. 8.1** Prozesse der Strahlungsabsorption durch die Materie

Elektromagnetische Strahlung	Wellenlänge /m	Energiebereich /kJ/mol	untersuchte Eigenschaft	Aufzeichnung	Spektroskopische Methode
Radiowellen	$10^2 - 1$	$10^{-6} - 10^{-4}$	Änderung des Kernspins	Absorption im Radiowellen-Spektrum	NMR-Spektroskopie (▶ Kap. 8.2.1)
Mikrowellen	$1 - 10^{-2}$	$10^{-4} - 10^{-2}$	Änderung des Elektronenspins		ESR-Spektroskopie (▶ Kap. 8.2.2)
Infrarotstrahlung	$10^{-3} - 7,6 \cdot 10^{-7}$	0,12 - 153	Änderung des Schwingungszustands	Absorption im Infrarot-Spektrum	Schwingungsspektroskopie (▶ Kap. 8.2.3)
Infrarotstrahlung, Laser	$10^{-3} - 7,6 \cdot 10^{-7}$	0,12 - 153	Änderung des Schwingungszustands	Absorption und Re-Emission	Raman-Spektroskopie (▶ Kap. 8.2.4)
Sichtbares Licht; UV-Strahlung	$10^{-6} - 10^{-8}$	$10^2 - 10^4$	Änderung des Zustands der äußeren Elektronen	Absorption im UV/Vis-Spektrum	UV/Vis-Spektroskopie (▶ Kap. 8.2.5)
Röntgenstrahlung	$10^{-8} - 10^{-10}$	$10^4 - 10^6$	Änderung des Zustands der Rumpfelektronen	Energie der Photoelektronen	Röntgenspektroskopie (XPS) (▶ Kap. 8.2.6)
Röntgenstrahlung	$10^{-8} - 10^{-10}$	$10^4 - 10^6$	Änderung des Zustands der Rumpfelektronen	Emission der Röntgenstrahlung	Röntgenfluoreszenz (RFA) (▶ Kap. 8.2.6)
Elektronenstrahlung	$10^{-10} - 10^{-13}$	$10^6 - 10^8$	Änderung des Zustands der Rumpfelektronen	Emission der Röntgenstrahlung	Energiedispersive Röntgenanalyse (EDX) (▶ Kap. 8.2.6)

ein magnetisches Moment. Die Ausrichtung dieser magnetischen Momente ist zufällig. In einem angelegten äußeren Magnetfeld richten sich diese magnetischen Momente parallel bzw. antiparallel dazu aus. Mit zunehmender Stärke des Magnetfelds nimmt diese Aufspaltung zu (s. **Abb. 8.2**). Die antiparallele Ausrichtung ist energiereicher. Die Energiebeträge von Radiowellen reichen aus, um die Protonenspins von parallelen in die antiparallelen Zustände, bezüglich des angelegten Magnetfelds, anzuheben und die entsprechende Energie dabei zu absorbieren. Gemessen wird in der NMR-Spektroskopie die entsprechende Absorption dieser Radiowellen.

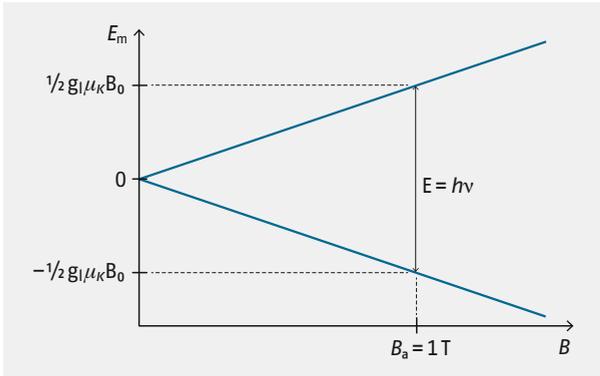


Abb. 8.2 Aufspaltung des Kernspins in einem Magnetfeld

Aufnahmetechnik und Probenpräparation

NMR-Spektren werden in Kapillaren (ca. 15 mm lang, \varnothing 5 mm) in einem Magnetfeld mit einer Feldstärke von 7–24 Tesla vermessen.

- MERKE** Die Anregung des Kernspins durch Radiowellen wird vor allem für die Strukturaufklärung von Molekülen (Kernspin-Resonanz-Spektroskopie) und für medizinische Untersuchungen (Magnet-Resonanz-Tomographie, MRT) eingesetzt.

Theoretische Grundlagen

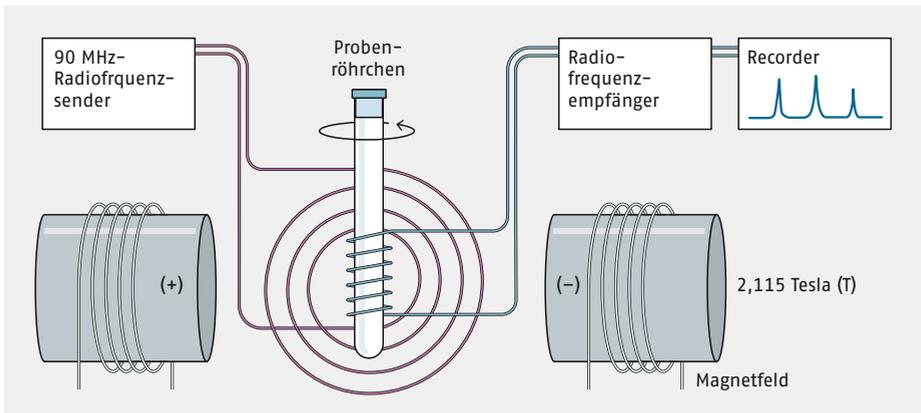
Neben Kernladung und Masse weisen die meisten Atomkerne einen Eigendrehimpuls I (Kernspin) auf, der sich durch vektorielle Addition aus den Drehimpulsen der Nukleonen (Protonen und Neutronen) zusammensetzt. Daraus resultiert ein magnetisches Moment $\mu = \gamma \cdot \vec{I}$. Das gyromagnetische Verhältnis γ ist eine für die einzelnen Kernarten charakteristische Konstante. Nach der Quantentheorie gilt:

$$\vec{I} = \hbar \cdot \sqrt{I(I+1)}$$

Dabei ist I die Kernspinquantenzahl, die für die verschiedenen Atomkerne ganz- oder halbzahlige Werte zwischen 0 und 6 annehmen kann, \hbar ist das reduzierte Planck'sche Wirkungsquantum ($\hbar = \frac{h}{2\pi}$).

$$I = 1/2, 1, 3/2, 2, 5/2, 3 \dots$$

Aus den Kerneigenschaften einiger wichtiger Atomkerne (**Tab. 8.2**) ist ersichtlich, dass alle Kerne mit gerader Protonen- und gerader Neutronenzahl (g,g-Kerne) die Kernspin-



○ **Abb. 8.3** Aufbau eines NMR-Spektrometers

▣ **Tab. 8.2** Eigenschaften einiger für die NMR-Spektroskopie relevanten Kerne

Isotop	Spinquantenzahl I	Magnetisches Moment μ_B	Natürliche Häufigkeit /%	Relative Empfindlichkeit eines Kerns
^1H	$1/2$	2,792	99,985	1,000
$^2\text{H} \equiv \text{D}$	1	0,857	0,015	0,010
^{11}B	$3/2$	2,688	81,17	0,165
^{13}C	$1/2$	0,702	1,108	0,016
^{14}N	1	0,404	99,63	0,001
^{15}N	$1/2$	0,283	0,37	0,001
^{19}F	$1/2$	2,627	100	0,833
^{29}Si	$1/2$	0,555	4,70	0,008
^{31}P	$1/2$	1,132	100	0,066
^{77}Se	$1/2$	0,532	7,58	0,007

quantenzahl 0 aufweisen und demzufolge kein magnetisches Moment haben. Zu dieser Gruppe gehören solche wichtigen Kerne wie ^{12}C , ^{16}O , ^{32}S . Sie umfasst etwa 60 % aller stabilen Atomkerne, die mithilfe der NMR-Spektroskopie somit nicht untersucht werden können. Nur diejenigen Atomkerne haben magnetische Momente, bei denen entweder die Protonen- oder die Neutronenzahl oder beide ungeradzahlig sind, wobei ganzzahlige Kernspinquantenzahlen bei den u,u-Kernen (ungeradzahlig Protonen- und ungeradzahlig Neutronenzahl, z. B. ^{14}N), halbzahlig bei den g,u- und u,g-Kernen (z. B. ^1H , ^{13}C und ^{11}B) vorkommen.

Bringt man Atomkerne mit einem magnetischen Moment, die man sich als kleine Elementarmagnete vorstellen kann, in ein homogenes, statisches Magnetfeld der Feldstär-

ke H_0 , so nimmt der Drehimpulsvektor \vec{I} bestimmte ausgewählte Winkel zum H_0 -Vektor ein (Richtungsquantelung). In diesen Stellungen beträgt die Komponente von \vec{I} in Feldrichtung:

$$\vec{I}_H = m \cdot \hbar$$

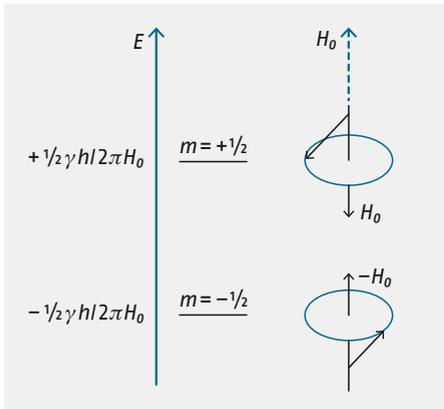
Für die Orientierungs- oder magnetische Quantenzahl m gilt dabei

$$m = +I, I - 1, I - 2, \dots, -I + 1, -I,$$

Die insgesamt $(2I + 1)$ -Eigenzustände sind energetisch aufgespalten. Diese sogenannten **Kern-Zeemann-Niveaus** haben die Energie:

$$E_m = \mu_H \cdot H_0 = \gamma \cdot \vec{I}_H \cdot H_0 = \gamma \cdot m \cdot \hbar \cdot H_0 \quad (m = +I, \dots, -I)$$

Für den Wasserstoffkern, das Proton, ist $I = 1/2$ und somit $m = \pm 1/2$.



• **Abb. 8.4** Energieniveaus von Protonen im Magnetfeld H_0

Man erhält das in • Abb. 8.4 abgebildete Energieniveau-Schema. Im energieärmeren Zustand präzessiert μ mit der Larmor-Frequenz $\nu_0 = \frac{\hbar}{2\pi} \gamma H_0$ um H_0 , im energiereicheren Zustand um $-H_0$.

Im thermischen Gleichgewicht nimmt die Energie der ^1H -Kerne eine **Boltzmann-Verteilung** ein. Da die Energiedifferenz

$$\Delta E = \gamma \cdot \hbar \cdot H_0$$

im Vergleich zur mittleren thermischen Energie sehr klein ist, wird der energieärmere Zustand nur ganz geringfügig stärker besetzt. Eingestrahelte Energiequanten vom Betrag ΔE bewirken die Spininversion. Infolge des Besetzungsunterschieds dominiert die Absorption. Als Resonanzbeziehung erhält man:

$$h\nu = \Delta E = \gamma \cdot \hbar \cdot H_0$$

Die Resonanzfrequenz für Protonen $\nu = f(H_0)$ liegt bei einem Magnetfeld von 1,41 Tesla bei 60 MHz und entspricht einer Radiowelle von $\lambda = 5$ m.

Durch die Absorption würde der Besetzungsunterschied der beiden Kern-Zeemann-Niveaus bald aufgehoben; man sagt das System würde gesättigt, wenn nicht in ausreichendem Umfang der rückläufige Vorgang, die **Relaxation** stattfinden würde. Die beim

Übergang eines Kerns in das energieärmere Niveau freiwerdende Energie kann in Form von Wärme an die Umgebung abgegeben werden (**Spin-Gitter-Relaxation**).

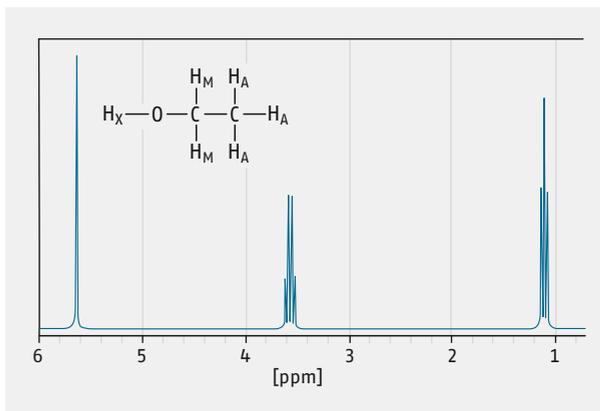
Die Kernresonanzbanden werden im Folgenden bezüglich

- ihrer chemischen Verschiebung
- ihrer Spin-Spin-Kopplung
- ihrer Linienbreite und
- ihrer Intensität

am Beispiel des ^1H -NMR-Spektrums von Ethanol (◉ Abb. 8.5) diskutiert.

Chemische Verschiebung δ

Für die Auswertung eines NMR-Spektrums ist jedoch die Tatsache, dass für Atome der gleichen Art je nach ihrer elektronischen Umgebung geringfügig unterschiedliche Resonanzfrequenzen gefunden werden, von entscheidender Bedeutung. So beobachtet man im ^1H -NMR-Spektrum des Ethanols (◉ Abb. 8.5) drei Signalgruppen bei 1,1 ppm, 3,6 ppm und 5,6 ppm, die den unterschiedlich gebundenen Wasserstoffkernen entsprechen. Ursache dafür ist, dass am Ort des jeweiligen Atomkerns nicht das von außen angelegte Feld H_0 wirksam ist, sondern ein effektives Feld H_{eff} , das infolge der Abschirmung der Kerne durch ihre Elektronenhülle einen von H_0 leicht unterschiedlichen Wert der Größe $H_{\text{eff}} = H_0(1 - \sigma)$ annimmt.



◉ **Abb. 8.5** ^1H -NMR-Spektrum von Ethanol und Valenzstrichformel von Ethanol (X, M, A sind Indizes)

■ **MERKE** In der NMR-Spektroskopie wird die chemische Verschiebung in ppm (parts per million) angegeben. Der Wert gibt die Differenz der gemessenen Frequenz zur Referenzfrequenz an.

Das Zusatzfeld $H_{0\sigma}$ ist um so stärker, je stärker H_0 ist. Hierbei ist σ die Kernabschirmungskonstante, die sehr klein ist und für Protonen in der Größenordnung von 10^{-5} liegt. Für ein Magnetfeld von 2,3 T liegen die Resonanzfrequenzen etwa zwischen 100 000 000 Hz und 100 001 500 Hz. Um diese großen Zahlenwerte bei der Angabe von Signallagen zu vermeiden, arbeitet man bei ihrer Angabe nicht mit den absoluten Frequenzen, sondern misst sie relativ zur Absorption einer Standardsubstanz, die den Nullpunkt der Frequenzskala bildet. Als eine solche Standardsubstanz wird nahezu ausschließlich Tetramethylsilan (TMS) verwendet, das meist der zu untersuchenden Lösung als innerer Standard in gerin-

gen Mengen zugesetzt wird. Die Referenzfrequenz hängt vom verwendeten Magnetfeld und dem zu messenden Element ab und wird üblicherweise in Megahertz MHz angegeben. Chemische Verschiebungen liegen im Bereich von einigen hundert Hertz von der Referenzfrequenz entfernt. Deshalb werden chemische Verschiebungen üblicherweise in ppm, also Hz/MHz angegeben.

Empirisch ermittelte Bereiche der chemischen Verschiebung können zum Nachweis bestimmter Protonengruppierungen verwendet werden und sind somit zur Strukturaufklärung unbekannter Verbindungen von großer Bedeutung.

Spin-Spin-Kopplung (Multiplizität)

In der NMR-Spektroskopie werden häufig Signalaufspaltungen (Multipletts) beobachtet, die nicht auf unterschiedliche chemische Verschiebungen zurückgeführt werden können. Sie haben ihre Ursache in den magnetischen Momenten benachbarter Kerne, die sich wie kleine Magnetfelder verhalten. In  Abb. 8.5 ist die Valenzstrichformel für Ethanol angegeben.

Der magnetische Kern H_A baut um sich ein Magnetfeld auf. Dieses Feld wird durch die Bindungselektronen zu den Kernen H_M übertragen. An diesen Kernen erscheint ein kleines Zusatzfeld, das das Resonanzsignal geringfügig verschiebt.

Die Multiplizität M eines Signals ergibt sich allgemein zu $M = 2nI + 1$, wobei n die Anzahl der benachbarten magnetischen Kerne und I ihre Kernspinquantenzahl bedeutet. Für Kerne, wie ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P , mit $I = 1/2$ vereinfacht sich diese Beziehung zu $M = n + 1$. Kopplungen zwischen äquivalenten Kernen (z. B. den beiden H_M -Kernen) werden nicht beobachtet. Die Linienintensitäten innerhalb eines Multipletts folgen den Binomialkoeffizienten, d. h., sie verhalten sich in einem Dublett wie 1 : 1, in einem Tripletts wie 1 : 2 : 1 und in einem Quartett wie 1 : 3 : 3 : 1.

Um die Beziehung zwischen den verschiedenen Kernen oder Gruppen von äquivalenten Kernen eines Spinsystems anzuzeigen, werden alle miteinander koppelnden Kerne mit Großbuchstaben benannt. Äquivalente Kerne erhalten den gleichen Buchstaben. Ihre Anzahl wird als Index angehängt. Sind die chemischen Verschiebungen der koppelnden Kerne sehr verschieden, dann bezeichnet man sie mit Buchstaben vom Beginn und vom Ende des Alphabets. Gibt es weitere Kerne, die in ihren chemischen Verschiebungen dazwischen liegen, erhalten sie die Buchstaben M, N, O. Sind die chemischen Verschiebungen der Kerne ähnlich, wie das bei Spektren höherer Ordnung der Fall ist, werden sie mit aufeinanderfolgenden Buchstaben bezeichnet. Im Ethanol $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}$ liegt ein A_3M_2X -System vor.

Die beiden äquivalenten Kerne H_M rufen am Kernort H_A drei Zusatzfelder hervor, je nachdem, ob sich a) die beiden Spins addieren und parallel zum äußeren Magnetfeld stehen, b) sich gegenseitig kompensieren oder c) sich addieren und antiparallel zum äußeren Feld stehen. Das Signal von H_A erscheint folglich als Tripletts ( Tab. 8.3,  Abb. 8.5 bei 1,1 ppm).

Die drei äquivalenten Kerne H_A rufen am Kernort H_M gemäß $M = 2nI + 1$ ($n = 3; I = 1/2$) vier Zusatzfelder hervor, je nachdem, ob sich a) die drei Spins addieren und parallel zum äußeren Magnetfeld stehen, b) sich gegenseitig kompensieren oder c) sich addieren und antiparallel zum äußeren Feld stehen. Ein aus vielen Kernen H_X resultierendes Signal erscheint demzufolge als Quartett ( Tab. 8.4,  Abb. 8.5 bei 3,6 ppm).

Für den Wasserstoffkern H_X der OH-Gruppe würde ebenfalls ein Tripletts zu erwarten sein, denn die beiden äquivalenten Kerne H_M rufen am Kernort H_X drei Zusatzfelder

↑↓
↑↑ ↓↓
↓↑
1 2 1

▣ **Tab. 8.3** Spinstatistik für die CH₃-Gruppe mit benachbarter CH₂-Gruppe (Triplet)

↑↑↓ ↑↓↓
↑↑↑ ↑↑↓ ↓↑↓ ↓↓↓
↓↑↑ ↓↓↑
1 3 3 1

▣ **Tab. 8.4** Spinstatistik für die CH₂-Gruppe mit benachbarter CH₃-Gruppe (Quartett)

hervor. Im vorliegenden Spektrum zeigt sich dieses Triplet jedoch nicht, sondern ein Singulett bei 5,6 ppm (○ Abb. 8.5). Alkohole verhalten sich je nach Lösung als Säuren oder Basen, wodurch das OH-Proton leicht in der Lösung ausgetauscht wird. Austauschbare Wasserstoffkerne koppeln in der Regel nicht. Um eine Kopplung mit solchen austauschbaren Wasserstoffkernen zu detektieren, muss die Austauschgeschwindigkeit eingefroren werden, z. B. durch strikten Ausschluss katalysierender Säurespuren. Dies erreicht man durch die Verwendung von hochreinem Ethanol oder durch Temperaturerniedrigung.

Linienbreite

Im Falle des Ethanols geht die Linienverbreiterung auf die oben erwähnten Austauschphänomene zurück. Dabei handelt es sich um einen intermolekularen Prozess. Bei niedriger Wasserkonzentration erkennt man ein Triplet für den Wasserstoff der OH-Gruppe. Durch eine höhere Wasserkonzentration wird der Protonen-Transfer beschleunigt. Man registriert zunächst eine Verbreiterung der OH-Banden des Ethanols und schließlich im Bereich des schnellen Austausches ein gemeinsames Resonanzsignal bei einem Mittelwert der chemischen Verschiebung. Gleichzeitig verschwindet im Spektrum die Kopplung der OH-Protonen mit den Methylenprotonen.

Intramolekulare Austauschphänomene gehen auf die Flexibilität von Molekülen (Rotationen, Inversionen) oder auf chemische Umwandlungen (schnelle Umlagerungen, Valenzisomerisierungen) zurück.

Signalintensität

Von modernen NMR-Spektrometern können die Signalflächen integriert und die Integralstufen ins Spektrum eingezeichnet werden. Das Intensitätsverhältnis der Signale ist dann identisch mit dem Verhältnis der Stufenhöhen der Integralkurve. In der ¹H-NMR-Spektroskopie ist die Intensität eines Signals normalerweise direkt proportional der Anzahl der ¹H-Kerne, die dieses Signal hervorrufen. Besteht die Probe aus einer einheitlichen Verbindung, lassen sich aus den Intensitätsverhältnissen unmittelbar die Mengenverhältnisse unterschiedlich gebundener Kerne angeben.

8.2.2 Elektronenspinresonanz-Spektroskopie, ESR

Grundlagen

Ähnlich wie beim Kernspin wird mit dem Elektronenspin ein magnetisches Moment $\mu = -g\mu_B S$ assoziiert (μ_B ist das Bohr'sche Magneton und g ist der rationale und dimensionslose Landé-Faktor, g -Faktor). Das magnetische Moment eines Elektrons ist allerdings wesentlich größer als das der Atomkerne, sodass für das „Umklappen“ der Elektronenspins elektromagnetische Strahlung höherer Energie, aus dem Mikrowellenbereich des elektromagnetischen Spektrums, erforderlich ist.

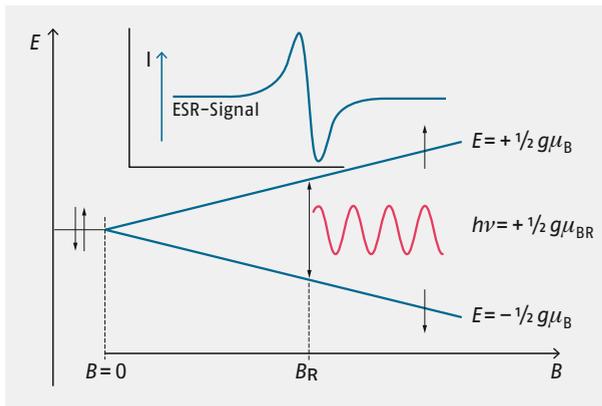
- **MERKE** Der Mikrowellenbereich ist in Bänder eingeteilt. So versteht man unter dem S-Band Strahlung mit einer Frequenz von 2–4 GHz (Giga-Hertz). Das X-Band reicht von 8–12 GHz. Q- und W-Band decken die Frequenzbereiche von 33–50 und 80–110 GHz ab.

Die ESR-Spektroskopie ist eine zerstörungsfrei arbeitende Messmethode mit einer sehr hohen Empfindlichkeit. Es ergeben sich Aussagen über die Struktur der paramagnetischen Zentren, die Oxidationsstufe von Zentralatomen in Komplexverbindungen und die Konzentration paramagnetischer Spezies. Insbesondere sind auch Informationen über paramagnetische Intermediate in chemischen Reaktionen und katalytischen Kreisläufen, zum Teil auch unter Reaktionsbedingungen zugänglich.

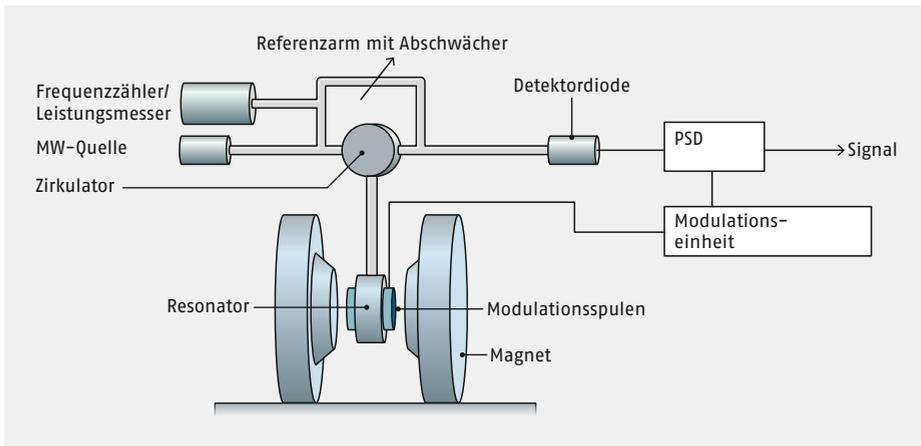
- **MERKE** Die Anregung des Elektronenspins durch Mikrowellen-Strahlung wird vor allem für Untersuchungen paramagnetischer Übergangsmetall-Ionen oder organischer Radikale eingesetzt. Paramagnetismus tritt nur in Stoffen auf, die ungepaarte Elektronen besitzen und deren Atome bzw. Moleküle ein magnetisches Moment besitzen. Ursachen dafür sind quantenmechanische Effekte, u. a. der Eigendrehimpuls und der Spin der Elektronen.

Aufnahmetechnik und Probenpräparation

Das Schema eines cw-ESR-Spektrometers (cw = continuous wave) ist in [Abb. 8.7](#) abgebildet. Die Probe ist in einem Resonator, der sich in einem starken homogenen Magnetfeld H_0 befindet, dessen Stärke variiert wird. Senkrecht zur Richtung von H_0 wirkt ein



○ **Abb. 8.6** Aufspaltung entarteter Energiezustände zweier Elektronen in einem Magnetfeld. Anregung durch Mikrowellen (rot) und ESR-Signal durch Absorption der Mikrowellenstrahlung (erste Ableitung; blau)



• **Abb. 8.7** Aufbau eines cw-ESR-Spektrometers: Das Signal wird zum Analog-Digital-Konverter des Steuer- und Auswertecomputers geleitet, der auch das Zusammenspiel der einzelnen Baugruppen koordiniert. Die Probe befindet sich im Resonator.

hochfrequentes elektromagnetisches Wechselfeld auf die Probe ein. Ist die Resonanzbedingung (a) erfüllt, dann wird dem eingestrahlten Wechselfeld Energie entnommen.

Diese Energieabsorption kann mit einem empfindlichen Detektor registriert werden und nach entsprechender Verstärkung entweder mittels eines Oszillographen oder mit einem Schreiber sichtbar gemacht werden. In der ESR-Spektroskopie wird meist das differenzierte Signal (1. Ableitung des Absorptionssignals) aufgezeichnet (• Abb. 8.6).

Bringt man eine Probe mit permanentem magnetischen Moment (ungepaartes Elektron) in ein Magnetfeld, so spalten sich die entarteten Energiezustände auf (Zeeman-Effekt). Die Resonanzbedingung, die angibt, welche Frequenz elektromagnetische Strahlung mit der paramagnetischen Substanz bei einer äußeren Feldstärke H_0 in Resonanz (Energieaustausch) tritt, lautet in der ESR-Spektroskopie:

$$h\nu = g\mu_0\mu_B H_0 \quad (\text{a})$$

wobei μ_B das Bohrsche Magneton, h das Planck'sche Wirkungsquantum und g der Landé-Faktor ist, dessen Größe von den Beiträgen des Elektronenspins und des Bahndrehimpulses zum magnetischen Moment abhängt.

Theoretische Grundlagen

Die Zusammensetzung von Bahndrehimpuls L und Elektronenspin-Drehimpuls S eines Elektrons in einem Atom zum Gesamtdrehimpuls J kann durch eine Vektoraddition dargestellt werden:

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

Der Bahn- und der Spindrehimpuls präzediert jeweils um die Richtung des Gesamtdrehimpulses J . Dieses Modell lässt sich auf ein einzelnes Elektron, aber auch auf mehrere Elektronen anwenden, bei denen dann alle Spins und Bahndrehimpulse jeweils zu den Drehimpulsen S und L zusammengesetzt werden. Hierbei wird die LS -Kopplung vorausgesetzt, die bei leichten Atomen und bei schwachen äußeren Magnetfeldern gilt.

Bei gepaarten Elektronen hebt sich das magnetische Moment auf. Im Falle ungepaarter Elektronen wechselwirkt das Moment μ mit einem angelegten äußeren Magnetfeld B . Je nach Orientierung des Spins zum Magnetfeld B sind zwei Zustände mit unterschiedlicher potenzieller Energie möglich (parallele oder antiparallele Orientierung entsprechend den beiden magnetischen Quantenzahlen $1/2$ und $-1/2$; Zeemann-Aufspaltung). Durch Einstrahlung von elektromagnetischer Energie (im Mikrowellenbereich, ~ 10 GHz) kann der Übergang zwischen den beiden Energiezuständen induziert werden. Diese Energieabsorption wird mit der ESR-Spektroskopie untersucht.

■ **MERKE** Der Landé-Faktor g ist für ein Atom, einen Atomkern oder ein Elementarteilchen der Quotient aus der Größe des gemessenen magnetischen Moments und der Größe des magnetischen Moments, das bei dem vorliegenden Drehimpuls nach der klassischen Physik theoretisch zu erwarten wäre. Mit dem Vorzeichen wird angezeigt, ob das magnetische Moment zur erwarteten Richtung parallel oder antiparallel liegt. Für ein einzelnes Elektron ist der Landé-Faktor:

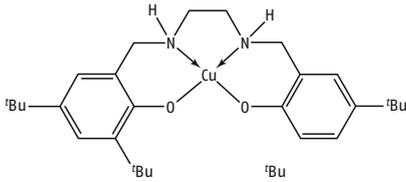
$$g_j = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)} = 2,002\,319\,304$$

l = Index für Bahndrehimpuls; s = Index für Spindrehimpuls; $j = l + s$.

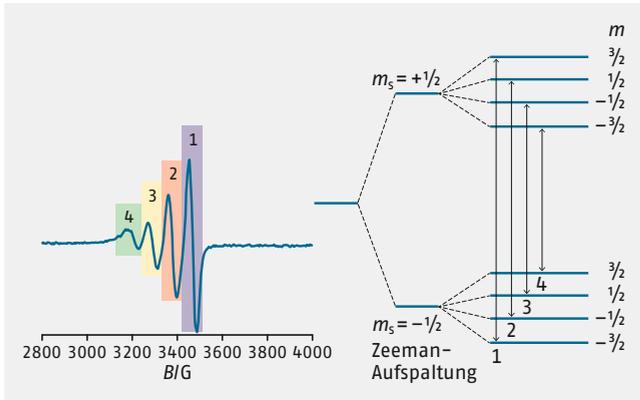
Spektrparameter und ihr Informationsgehalt

Die Signallage wird im ESR-Spektrometer entsprechend der Resonanzbedingung (s. o.) außer durch die apparativen Größen ν und H_0 noch durch den g -Faktor festgelegt. Für ein solvatisiertes Elektron, wie es z. B. in den tiefblauen Lösungen eines Alkalimetalls in flüssigem Ammoniak vorliegt, beträgt der g -Faktor 2,00232. In jeder chemischen Verbindung ist das ungepaarte Elektron bestimmten inneren Feldern ausgesetzt, die sich dem H_0 -Feld überlagern. Daher weicht der g -Faktor einer Verbindung vom g -Wert des freien Elektrons mehr oder weniger ab und ist eine substanzspezifische Größe. In organischen Radikalen unterscheidet sich der g -Faktor meist nur geringfügig von dem des freien Elektrons. Wenn das ungepaarte Elektron ganz oder teilweise an einem Heteroatom lokalisiert ist, weichen die g -Faktoren etwas stärker von dem des freien Elektrons ab. Auf diese Weise können Kohlenstoff-, Sauerstoff- und Stickstoffradikale unterschieden werden. Paramagnetische Metall-Ionen können g -Faktoren aufweisen, die sich teils erheblich vom g -Faktor des freien Elektrons unterscheiden. Für Lanthanoiden-Ionen wurden z. B. g -Faktoren bis zu 18 gefunden, für die eine starke Spin-Bahn-Kopplung in diesen Atomen verantwortlich ist. g -Faktoren, die in Flüssigkeiten gemessen werden, sind isotrop. Untersucht man dagegen Einkristalle, so hängt der g -Faktor von der Orientierung des Kristalls zur Feldrichtung ab. Die wichtigsten Aussagen, die für Komplexe, wie den Cu^{2+} -Komplex in [Abb. 8.8](#), erhalten werden können, sind:

1. die Symmetrie und Stärke des Ligandenfeldes (high-spin oder low-spin),
2. die Art des elektronischen Grundzustandes
3. die Delokalisation der ungepaarten Elektronen im Grundzustand und in den angeregten Zuständen.



○ **Abb. 8.8** Valenzstrichformel des planaren *cis*-Di(dialkylamino)diphenolatokupfer(II)-Komplexes ($t\text{Bu} = \text{C}(\text{CH}_3)_3$)



○ **Abb. 8.9** cw-ESR-Spektrum ($G = \text{Gauss}$) von *cis*-Di(dialkylamino)diphenolatokupfer(II) und Energieniveauschema mit eingezeichneten Übergängen für Cu^{2+} . Die Niveaus werden durch die Hyperfein-Kopplung nochmals geringfügig verändert.

- Abb. 8.8 zeigt die Valenzstrichformel eines $\text{Cu}(\text{II})$ -Komplexes, dessen ESR-Spektrum in
- Abb. 8.9 angegeben wird.
- Abb. 8.9 zeigt das X-Band cw-ESR-Spektrum des planaren *cis*-Di(dialkylamino)-diphenolatokupfer(II)-Komplexes, aufgenommen in einem Quarz-(CFQ)-ESR-Röhrchen mit einem X-band-Bruker-EMXmicro-Spektrometer bei einer Temperatur $T = 293 \text{ K}$ in 2-Methyltetrahydrofuran als Lösemittel im Messbereich = 2800–4000 Gauß (280–400 mTesla). Angeregt wurde mit einer Mikrowellenleistung von 1,262 mW. Cu^{2+} besitzt die Elektronenkonfiguration $3d^9$ und damit ein ungepaartes Elektron in einem d -Orbital. Für den Landé-Faktor ergibt sich $g_{\text{iso}} = 2,101 \pm 0,008$. Im Spektrum sieht man die Absorptionsbande 1 (1. Ableitung) bei 3000 Gauß. Da Cu^{2+} den Elektronenspin $S = 1/2$ und einen Kernspin mit $I = 3/2$ besitzt, ergeben sich insgesamt vier Übergänge (1–4 in ○ Abb. 8.9). Die Intensität einer Linie entspricht dabei der Fläche unter dem Peak. Im Prinzip haben alle Übergänge die gleiche Intensität, sie erscheinen jedoch aufgrund ihrer unterschiedlichen Lebensdauer (dynamisches Phänomen) im Spektrum leicht unterschiedlich.

Hyperfeinstruktur

Ihre besondere analytische Bedeutung erhält die ESR-Spektroskopie durch die Wechselwirkungen des ungepaarten Elektrons mit den magnetischen Momenten von Atomkernen, die sich häufig in einer charakteristischen Hyperfeinstruktur zeigen. Die Wechselwirkung kann mit dem Atomkern des gleichen Atoms erfolgen, zu dem das ungepaarte Elektron gehört, oder mit Nachbarkernen. Abstand, Anzahl und Intensität dieser Hyperfeinstruk-

turlinien liefern wichtige Informationen über die Struktur von Radikalen und paramagnetischen Zentren.

Kerne mit einem magnetischen Moment, die eine Elektronenspin-Kernspin-Wechselwirkung aufweisen, sind z. B. ^1H , ^{14}N , ^{31}P , ^{77}Se . Sie können sich analog wie die Spin- oder Bahnmomente der Elektronen in einem äußeren Magnetfeld in $2I + 1$ verschiedenen Richtungen einstellen. Im Beispiel koppelt das ungepaarte Elektron ($S = 1/2$) mit den Atomkernen ^{63}Cu und ^{65}Cu und der Kernspinkquantenzahl $I = 3/2$. Das ungepaarte Elektron ist somit nicht nur dem äußeren H_0 -Feld ausgesetzt, sondern auch der Wirkung eines dem H_0 -Feld gleich- oder entgegengerichteten zusätzlichen Feldes der Kernmagnete. Die auf das Elektron tatsächlich wirkende Feldstärke ist $H_0 + H_{\text{Kern}}$ bzw. $H_0 - H_{\text{Kern}}$, sodass die Energie der Zeeman-Niveaus in Abhängigkeit von der Kernorientierung jeweils vier verschiedene Werte aufweist. Zwischen diesen Energieniveaus kann es durch Einstrahlung von $h\nu$ entsprechend Gleichung (a) zu Übergängen kommen. Im Gegensatz zum ESR-Spektrum des freien Elektrons, das aus einem einzigen Signal besteht, kommt es hier zu einer Linienaufspaltung. Es sind nur Übergänge erlaubt, die den Auswahlregeln $M_s = \pm 1$ und $m_I = 0$ entsprechen.

8.2.3 Schwingungsspektroskopie, Infrarot-Spektroskopie Grundlagen

■ **MERKE** Gebundene Atome können durch IR-Strahlung zu Schwingungen angeregt werden. Diese Schwingungen absorbieren die entsprechende Energie.

Einfachbindungen sind leichter als Doppel- und Dreifachbindungen anzuregen und erscheinen deshalb im Spektrum bei niedriger Energie (kleinerer Wellenzahl $\tilde{\nu}$). In der Spektroskopie bezeichnet die Wellenzahl $\tilde{\nu}$ den Kehrwert der Wellenlänge λ :

$$\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda}$$

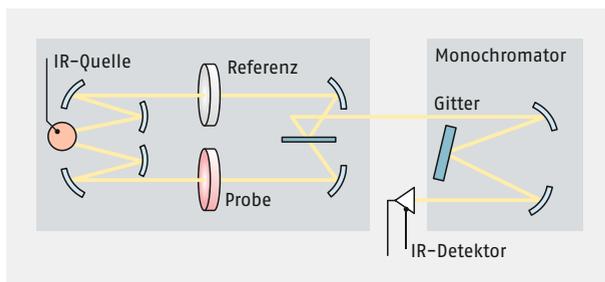
Die dabei entsprechend der Gleichung $E = h\nu$ ($E =$ Energie, $h =$ Planck'sche Konstante) auftretenden Rotations- und Schwingungsfrequenzen ν erlauben Rückschlüsse auf die Struktur von Molekülen und gestatten deren qualitative und quantitative Bestimmung. Für die Strahlung aus dem infraroten Spektrum unterscheidet man die Wellenlängenbereiche gemäß □ Tab. 8.5.

Wellenzahlbereich $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	Bezeichnung
12 500–4000	Nahes Infrarot
4000–200	Normaler IR-Bereich
200–20	Fernes Infrarot

□ **Tab. 8.5** Unterteilung des infraroten Strahlungsbereichs

Aufnahmetechnik und Probenpräparation

Infrarotspektren werden in der Regel in Presslingen aus Kaliumbromid, die mittels einer Presse aus wenigen mg einer Substanz und etwa 200 mg KBr hergestellt werden, aufgezeichnet. Alternativ dazu besteht die Möglichkeit eine kleine Menge der Substanz mit Paraffinöl



○ **Abb. 8.10** Schematischer Aufbau eines IR-Spektrometers

(Nujol) in einem Mörser zu verreiben und diese Suspension zwischen zwei Fenstern aus KBr bzw. Caesiumiodid (CsI) zu verteilen. Nach der Zubereitung wird die Probe mit IR-Licht durchstrahlt (○ Abb. 8.10). Die Strahlung durchläuft ebenfalls eine Referenz (z. B. KBr-Pressling ohne Probe). Dabei werden eine Reihe von Frequenzen dieser Strahlung durch die Probe absorbiert. Trägt man die prozentuale Absorption A oder Durchlässigkeit der Probe in Abhängigkeit von der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ oder der Wellenlänge auf, so erhält man ihr IR-Spektrum, z. B. das von Aceton (○ Abb. 8.15).

Theoretische Grundlagen

Durch Bestrahlung einer Probe mit IR-Licht, zwischen den Wellenlängen $\lambda = 0,8\text{--}500\ \mu\text{m}$, entsprechend den in der IR-Spektroskopie verwendeten Wellenzahlen $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = 12\,500\text{--}20\ \text{cm}^{-1}$, wird Energie verbraucht, durch die Molekülschwingungen angeregt werden.

Am einfachsten ist das Schwingungsverhalten zweiatomiger Moleküle wie N_2 oder CO zu erklären. Hier existiert nur eine Schwingungsform entlang der Bindungsachse. Sie wird als Valenzschwingung bezeichnet und ist in ○ Abb. 8.11 aufgeführt. Komplizierter wird es bei dreiatomigen Molekülen. Man unterscheidet eine symmetrische sowie eine asymmetrische Valenzschwingung und zwei entartete Deformationsschwingungen. Je mehr Atome

Zweiatomige Moleküle	$\text{N}=\text{N}$	$\text{C}\equiv\text{O}$
Valenzschwingung ν		
Dreiatomige lineare Moleküle	$\text{O}=\text{C}=\text{O}$	
Valenzschwingung ν		
	Symmetrische ν_s	Asymmetrische ν_{as}
Deformationsschwingung δ 2-fach entartet		
Dreiatomige gewinkelte Moleküle	H_2O	
Valenzschwingung ν		
	Symmetrische ν_s	Asymmetrische ν_{as}
Deformationsschwingung δ		

○ **Abb. 8.11** Mögliche Schwingungen in zwei- und dreiatomigen Molekülen

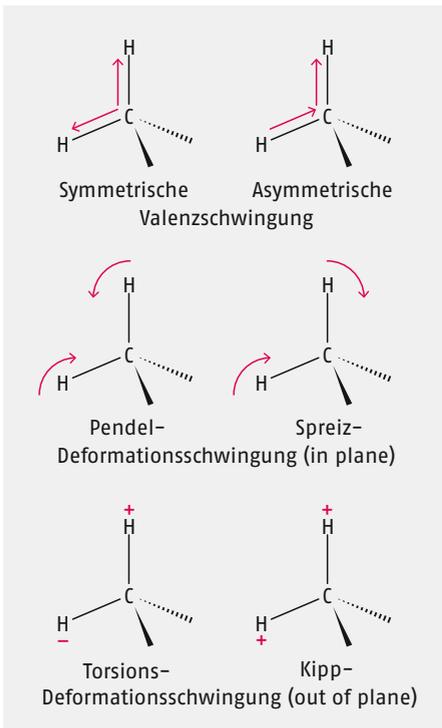
an einem Molekül beteiligt sind, desto komplizierter wird die Interpretation ihres Schwingungsverhaltens.

■ **MERKE** Jede Bewegung eines atomaren Systems, die mit einer Änderung des Dipolmoments einhergeht, führt zur Absorption von elektromagnetischer Strahlung.

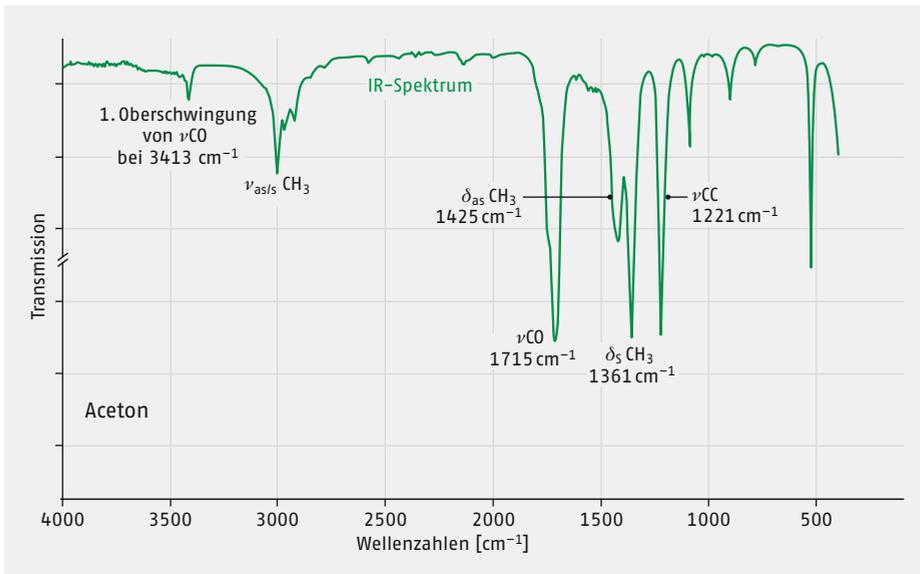
Schwingungen, bei denen sich das Dipolmoment periodisch ändert, sind IR-aktiv, die, bei denen dies nicht der Fall ist, sind IR-inaktiv. Solche inaktiven Schwingungen kommen bei zweiatomigen, symmetrischen Molekülen vor.

Beispiele sind Moleküle, wie H_2 , F_2 , O_2 , N_2 . Bei ihnen tritt nur die Valenzschwingung ν auf, bei welcher sich der Bindungsabstand periodisch ändert. Diese Moleküle sind für Infrarotstrahlung transparent, d. h. sie zeigen im IR-Spektrum keine Absorption. Für die Sonneneinstrahlung auf die Erde ist es von großer Bedeutung, dass große Teile der Atmosphäre IR-transparent sind. Die Symmetrieeigenschaften eines Moleküls in einem Kristall können sich von denen in einem isolierten Molekül unterscheiden. Dies kann zum Auftreten von IR-Absorptionsbanden in einem Festkörperspektrum führen, die in Lösung oder in der Gasphase nicht vorhanden sind.

Ein komplexes Molekül bestehend aus fünf Atomen weist eine Vielzahl an Schwingungsmöglichkeiten auf, an denen das gesamte Molekül teilnimmt. Diese lokalisierten Schwingungen bestehen entweder aus Valenz-, Pendel(rocking)-, Spreiz(bending)-, Torsions(twist)- oder Kipp(wagging)-Schwingungen (○ Abb. 8.12). Man bezeichnet die Valenzschwingungen mit ν und die Deformationsschwingungen mit δ . So bezeichnet



○ **Abb. 8.12** Lokalisierte Schwingungen der Methylengruppe. Pfeile geben die Bewegungsrichtungen einzelner Atome an (+ bedeutet vor die Zeichenebene, – hinter die Zeichenebene).



○ **Abb. 8.13** IR-Spektrum von Aceton

$\nu_s(\text{CH}_2)$ die symmetrische Valenzschwingung und $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ die asymmetrische Valenzschwingung für die Methylengruppe. $\delta_s(\text{CH}_2)$ steht dann für die symmetrische Deformationschwingung und $\delta_{as}(\text{CH}_2)$ für die asymmetrische Deformationschwingung der Methylengruppe.

Lage der Absorptionsbanden

In Molekülen, beispielsweise in Aceton, interpretiert man in erster Näherung Schwingungen von Einzelbindungen oder funktionellen Gruppen. In ○ Abb. 8.13 sind IR- und Raman-Spektrum von Aceton abgebildet. Man sieht, dass die Bandenlagen in beiden Fällen identisch sind, jedoch die Intensitäten sehr verschieden. Die Schwingung bei 1715 cm^{-1} wird der C=O-Valenzschwingung zugeordnet. Die Wellenzahl $\tilde{\nu}$ einer Schwingung ist umso größer je fester und damit kürzer die Bindung zwischen den beteiligten Atomen ist (z. B. C≡N bei 2000 cm^{-1}). So findet man die durch starke Bindungen verursachten Absorptionsbanden bei großen Wellenzahlen, also bei hoher Energie. Große Massen verursachen IR-Maxima bei kleinen Wellenzahlen (z. B. Mo–Cl bei 200 cm^{-1}). □ Tab. 8.6 gibt einen Überblick von funktionellen Gruppen und den Wellenzahlen ihrer Schwingungsanregung.

8.2.4 Raman-Spektroskopie

Ein Raman-Spektrometer besteht aus einem Laser, der monochromatisches Licht aussendet. Der Laserstrahl wird über Spiegel auf die Probe gelenkt (○ Abb. 8.14, roter Pfeil), das gestreute Licht (grüner Pfeil) spektral zerlegt und mittels eines CCDs (charge-coupled device) registriert.

Wird eine Substanz oder ihre konzentrierte Lösung mit monochromatischem Licht bestrahlt, so durchstrahlt der größte Teil des Lichts ungehindert die Probe. Ein geringer Teil des Lichts (Faktor 10^{-4}) wird mit gleicher Frequenz des Primärstrahls gestreut

Teil B

Präparative

Anorganische Chemie

11	Geräte und Arbeitstechniken	269
11.1	Glasgeräte	269
11.2	Platingeräte	272
11.3	Grundarbeitstechniken	273
11.4	Arbeiten unter Schutzgas	280
11.5	Chromatographische Methoden	294
12	Synthesevorschriften von Präparaten	301
12.1	Gase	301
12.2	Alkali- und Erdalkalimetalle	309
12.3	Darstellung von Metallen aus ihren Oxiden – Chrom, Mangan, Silicium, Bor (Aluminothermische Verfahren)	311
12.4	Darstellung von Metallen aus ihren Sulfiden – Blei, Antimon ..	313
12.5	Aufarbeitung von Rückständen	314
12.6	Oxide, Peroxoverbindungen, Sulfide, Nitride und verwandte Verbindungen	317
12.7	Säuren und Basen	320
12.8	Salze	325
12.9	Kovalente Verbindungen	336
12.10	Ester, Alkohole, Ether, Carbocyclen	351
12.11	Komplexverbindungen	352
12.12	Metallorganische Verbindungen	359
12.13	Kolloide und Nanomaterialien	361

11 Geräte und Arbeitstechniken

Glasgeräte ... 269 | Platingeräte ... 272 | Grundarbeitstechniken ... 273 |
Arbeiten unter Schutzgas ... 280 | Chromatographische Methoden ... 294

11.1 Glasgeräte

Am häufigsten werden heute chemische Reaktionen in Glasapparaturen ausgeführt. Dabei bedient man sich nach dem Baukastenprinzip einer Reihe von Standardglasteilen, die über **Glasschliffe** miteinander verbunden werden. Die Schliffgrößen sind genormt und werden je nachdem, ob es sich um eine Hülse mit 29 mm Innendurchmesser oder um einen Kern mit 14,5 mm Außendurchmesser handelt, mit (HNS 29/32) bzw. (KNS 14.5/23) bezeichnet. Hierbei gibt die Zahl nach dem Strich die Länge des Schliffs in mm an.

Wichtige Teile dieses Baukastens sind Einhals-, Zweihals- oder Dreihalskolben, Kühler, Schliffthermometer, Übergangsstücke zwischen verschiedenen Schliffgrößen, Rührer, Trockenrohre und Hähne. Beim Zusammensetzen der Teile ist darauf zu achten, dass die Schliffe gefettet sind, um Glasabrieb zu vermeiden und die Verbindung abzudichten. Üblicherweise benutzt man hierfür ein Siliconfett (Baysilon®), ein Hochvakuumfett (Lithelen®) oder beim Arbeiten mit Halogenen ein perfluoriertes Fett (Voltafett®). Die Schliffe sind stets durch Klammern oder Federn zu sichern, sodass die Apparatur durch Druckschwankungen nicht geöffnet wird. Es ist auch unbedingt zu vermeiden, eine völlig geschlossene Apparatur zu konzipieren. Weitere wichtige Teile sind Reaktionsrohre und Ampullen, deren Glas die gestellten Anforderungen an die Temperatur erfüllt. □ Tab. 11.1 gibt einige wichtige Glassorten und ihre Eigenschaften an.

11.1.1 Reinigen von Glasgeräten

Alle Glasgeräte sollten sofort nach Gebrauch gereinigt werden. Vor der eigentlichen Reinigung sollten die Schliffe (mit Petrolether) entfettet werden, um die Reinigungsbäder nicht zu überlasten. Als Reinigungsmittel kommen neben einfachen Scheuermitteln hauptsächlich Detergenzien wie z. B. Extran® (Fa. Merck) bzw. RBS® (Fa. Roth) infrage.

Nach der Reinigung in einem Detergenzien-Bad werden die Glasgeräte mit destilliertem Wasser abgespült und in den Trockenschrank gelegt. Glasgeräte, die wegen ihrer Größe nicht in einem Trockenschrank untergebracht werden können, werden durch organische Flüssigkeiten (Ethanol, Aceton) und Trocknen im Luftstrom von Wasserresten im Inneren befreit. Oft genügt einfaches Durchleiten von Luft.

■ **Tab. 11.1** Einige wichtige Glassorten und ihre Handelsnamen: Die Schnittflächen von Duran-50- erscheinen blau, die von Normalglas grün und die von Quarzglas weiß.

Glasart	linearer Ausdehnungs- koeffizient $\alpha \cdot 10^{-6} / ^\circ\text{C}$	Erweichungs- punkt $/ ^\circ\text{C}$	Verarbeitungs- temperatur $/ ^\circ\text{C}$	zulässige Temperatur $/ ^\circ\text{C}$
JENAer Glas®				
NORMALGLAS® Natronglas	9,0	712	700–995	460
FIOLAX® Borosilicatglas	4,9	733	750–1000	500
GERÄTEGLAS 20® Erdalkaliborosilicatglas	4,9	794	790–1170	500
SUPREMAX® Aluminiumsilicatglas	4,1	940	950–1235	700
DURAN® Borosilicatglas	3,2	817	815–1260	490
PYREX® Borosilicatglas	3,2	817	815–1260	490
QUARZGLAS	0,5–0,8	1400	950–2000	1200

11.1.2 Glasbearbeitung

Zum Herstellen von einfachen Glasgeräten benötigt man folgende Hilfsmittel: ein Tischgebläse, einen Glasschneider, einige Messingauftreiber und Absprengdrähte. Nachfolgend sind einige Grundarbeitstechniken zur Glasbearbeitung angegeben. **Dabei wird die Flamme nur zum Erwärmen benutzt, das Glas aber außerhalb der Flamme bearbeitet. Dies gilt insbesondere für das Glasblasen.**

1. Schneiden: Im Wesentlichen gibt es drei verschiedene Verfahren, um Rohre oder Glasstäbe zu zerteilen:

- Das Rohr wird mit einem Glasschneider zu einem Viertel des Umfangs an der gewünschten Stelle eingeschnitten. Nun wird das Rohr so gefasst, dass der Schnitt zwischen beiden Händen liegt und gegen die Brust gekehrt ist. Durch leichtes Ziehen wird das Glasrohr auseinandergesprengt.
- Nach dem Einschneiden des Rohres wird eine Glasspitze oder ein Glasstab erhitzt, welche dann im heißen Zustand rechtwinklig auf den Glasschnitt gedrückt wird. Durch die thermische Spannung zerteilt sich das Glasrohr. Diese Technik wird vor allem zum Öffnen von Ampullen unter Schutzgas benutzt.
- Das Auseinandersprengen mit einem Absprengdraht wird hauptsächlich bei Rohren mit größerer Weite angewendet. Der glühende Draht muss dem Rohrumfang genau angepasst sein. Das eingeschnittene Rohr zerspringt, wenn es unter gleichmäßigem Drehen vom Draht berührt wird.

2. Rundschmelzen: Zerteilte oder abgesprengte Glasrohre sind an den Schnittkanten scharf. Ihre Enden müssen daher rundgeschmolzen werden. Dazu wird das Rohrende in der leuchtenden Flamme bei gleichmäßiger Drehung erwärmt, sodass die Kanten erweichen. Je weiter das Rohr ist, desto vorsichtiger muss erwärmt werden.

3. Glasrohr biegen: Um das Rohr an der gewünschten Stelle zu biegen, wird eine größere Strecke unter gleichmäßigem Drehen erwärmt. Hierbei ist es erforderlich, dass beide Hände im gleichen Rhythmus drehen, die rechte Seite des Rohres geschlossen ist und die linke Öffnung zum Mund geführt wird. Das erwärmte Rohr wird in die gewünschte Biegung gebracht. Dann wird hineingeblasen, damit das Rohr im Bogen einen gleichmäßigen Querschnitt bekommt. Je größer der Bogen (U-Bogen) sein soll, desto mehr Glasfläche des Rohres muss erwärmt werden.

4. Spitze ausziehen: Man erwärmt das Glasrohr an der gewünschten Stelle und dreht gleichmäßig, bis eine Erweichung eintritt. Danach wird die erwärmte Strecke unter gleichmäßiger Drehung außerhalb der Flamme langsam auseinander gezogen, bis die gewünschte Spitzenlänge erreicht ist. Die Spitze wird dann in der Mitte auseinander geschnitten. Benötigt man eine besonders starkwandige Spitze, muss das Rohr an der erwärmten Stelle verdickt werden.

5. Rohr einseitig verschließen: Um ein Rohr zu verschließen, zieht man dieses an der zu verschließenden Stelle gleichmäßig auseinander. Es entstehen zwei einseitig mit einer Spitze versehene Rohrenden. Diese erwärmt man mit einer scharfen, spitzen Flamme an der Stelle, wo die Verjüngung einsetzt. Unter gleichmäßigem Drehen erfolgt das Abziehen der Spitze innerhalb der Flamme. Das Rohr schließt sich an dieser Stelle und durch gleichmäßiges Drehen und Hineinblasen formt sich das Rohrende zu einem gewölbten Boden. Durch wiederholtes Erwärmen und Drehen bildet sich ein gleichmäßiger Boden.

6. Glasrohre aneinander setzen: Beim Zusammensetzen gleichkalibriger Rohre muss man beachten, dass die Schnittflächen glatt sind und das Rohr, welches in der rechten Hand liegt, mit einem Korken einseitig verschlossen ist. Nun erfolgt die Erwärmung der Schnittflächen, die nach dem Erweichen leicht zusammengedrückt werden (dieser Vorgang erfolgt außerhalb der Flamme). Durch mehrmaliges Erhitzen der Schmelzstelle, gleichmäßiges Drehen und Hineinblasen erweitert sich das Rohr, verbindet sich restlos und wird durch leichtes Ziehen vollkommen geglättet. Werden verschiedene Weiten zusammengesetzt, so muss das weitere Rohr entsprechend verjüngt werden. Beim Zusammensetzen dieser Rohre ist unbedingt auf die richtige Haltung der Rohre zu achten. Die rechte Hand hält das beidseitig offene Rohr, die linke das einseitig verschlossene Rohr. Nach dem Zusammensetzen des erwärmten Rohres bläst man durch das Rohrende, welches die rechte Hand hält. Dabei beobachtet man die Schmelzstelle. Es ist darauf zu achten, dass nur Gläser gleicher Art miteinander verbunden werden, da sonst Spannungen im Glas unvermeidlich sind.

7. T-Stück anfertigen: Zur Anfertigung einer T- oder V-Gabelung benötigt man zwei Rohrenden, ein längeres Hauptrohr und ein kürzeres Ansatzrohr. Das Hauptrohr, einseitig verschlossen, wird in die linke Hand genommen, und das kurze, einseitig verschlossene in die rechte. Nun erwärmt man das Hauptrohr mit leuchtender Flamme an der gewünschten Stelle. Mit einer spitzen, scharfen Flamme wird ein Punkt der vorgewärmten Stelle erhitzt und herausgeblasen, sodass dieses Loch ungefähr dem Durchmesser des anzusetzenden Rohres entspricht. Nach Anwärmen des Ansatzrohres erfolgt das Zusammensetzen. Lochrand und Rohröffnung werden gleichmäßig erhitzt, dann leicht zusammengedrückt. Durch Hineinblasen und Ziehen entsteht die erste

Verschmelzung. Nun wird die Schmelzstelle so oft erwärmt und aus dem rechten Winkel mit der linken Hand gedreht, bis eine gleichmäßige Verschmelzung erfolgt ist. Das Werkstück erwärmt man mit leuchtender Flamme, damit keine Spannungen auftreten.

8. Ampullen abschmelzen: Um feste Substanzen und hoch siedende Flüssigkeiten einzuschmelzen, nimmt man ein dickwandiges Reagenzglas, das nur zu einem Drittel gefüllt werden darf. An das Reagenzglas setzt man zur bequemeren Handhabung ein gleichkalibriges Glasrohr an (s. o.). Das Abschmelzen erfolgt kurz unterhalb der Ansatzstelle in der Art, dass man unter gleichmäßigem Drehen erhitzt, das Glas zusammenfallen lässt und schließlich zu einer dünnen Kapillare auszieht. Diese wird mit spitzer Flamme endgültig abgeschmolzen. Beim Einschmelzen von Flüssigkeiten mit hohem Dampfdruck empfiehlt es sich, die Kapillare vor dem Eingießen in die Ampulle fertig zu stellen. Nach dem Ausfrieren der Flüssigkeit im Kältebad wird die Kapillare zugeschmolzen. Nach dem Zusammenschmelzen achtet man darauf, dass die Substanz nicht in den heißen Ampullenteil gelangt. Das Öffnen gefüllter Ampullen muss unter größter Vorsicht erfolgen (Schutzbrille!). Zuerst wird mit dem Handgebläse die Spitze der Kapillare erwärmt, bis das erweichte Glas durch Überdruck in der Ampulle aufgerissen wird. Anschließend wird der Kapillaransatz eingeritzt und abgesprengt (s. o.). Beim Schließen und Öffnen von Bombenrohren ist es ratsam möglichst einen Fachmann hinzu zu ziehen, denn bei unsachgemäßem Öffnen entweicht der Überdruck explosionsartig.

9. Durchbohren von Gummistopfen: Das eigentlich recht einfache Durchbohren von Gummistopfen wird häufig falsch ausgeführt. Als Folge sitzen die Löcher schief, und die Wände der Bohrung verlaufen nicht geradlinig sondern krumm. Zum Lochbohren verwendet man einen Korkbohrer mit glatter und scharfer Schneide. Stumpfe Bohrer werden entweder mit einem Speziälschärfer oder von innen mit einer Rundfeile und von außen mit einer Flachfeile bearbeitet.

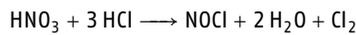
Den Durchmesser des Bohrers wählt man ein wenig kleiner als den des Rohres, das durch die Bohrung hindurchgeführt werden soll. Um beim Durchbohren die Bohrunterlage und den Bohrer nicht zu beschädigen, legt man am besten ein Brett aus weichem Holz unter. Dann wird der Gummistopfen mit der einen Hand auf dieser Unterlage festgehalten, mit der anderen bohrt man durch Drehen und leichten Druck, wobei der Bohrer genau senkrecht zur zu durchbohrenden Fläche stehen muss. Einige Tropfen Glycerin auf der Bohrfläche erlauben ein gleichmäßiges Durchdrehen des Bohrers. Der Druck soll auf keinen Fall stark sein, sonst verbiegt sich der Gummistopfen und die oben geschilderten Mängel treten auf.

11.2 Platingeräte

Platin ist eines der widerstandsfähigsten Metalle. Wie kein zweiter Werkstoff ist es wegen seiner Beständigkeit gegen chemische Angriffe, seines hohen Schmelzpunktes (1768 °C) und seines niedrigen Dampfdruckes für Geräte des chemischen Labors geeignet. Seine Säurefestigkeit, vor allem seine vollkommene Widerstandsfähigkeit gegen Flusssäure, auch im Gemisch mit Schwefelsäure und/oder Salpetersäure, zusammen mit seiner Glühbeständigkeit, wird von keinem anderen Werkstoff erreicht. Reines Platin ist sehr weich und verliert eine bei seiner Verarbeitung zu Geräten eingetretene Verfestigung bereits während des Glühens bei 700 bis 1000 °C. Es ist deshalb in Laborgeräten durch geringe Zusätze anderer Edelmetalle wie Ir, Rh oder Au gehärtet.

Die Zerstörung von Platingeräten geht meist auf eine Legierungsbildung des Platins mit anderen Metallen oder Halbmetallen zurück. Diese Legierungen besitzen meist einen viel niedrigeren Schmelzpunkt als Platin, der bei den üblichen Arbeitstemperaturen überschritten wird. An erster Stelle in Bezug auf Schädlichkeit stehen die niedrig schmelzenden Metalle Pb, Sn, Sb oder Bi, die schon in geringen Konzentrationen den Schmelzpunkt des Platins stark erniedrigen. Deshalb stellt man beim Glühen Platintiegel nur auf ein Ton-, Quarz-, Platin- oder Nickeldreieck. Auch dürfen in ihnen keine Verbindungen von leicht reduzierbaren Metallen wie Gold, Silber, Blei, Zinn, Bismut, Arsen, Antimon oder Sulfide und Phosphate in Gegenwart reduzierender Substanzen geglüht oder geschmolzen werden. Das Gleiche gilt für Platindrähte, wie man sie für die Flammenfärbung benutzt. Ebenso erhitzt man Platin nicht mit einer leuchtenden, also Kohlenstoff enthaltenden Flamme. Auch der innere blaue Kegel der Bunsenflamme ist schädlich. In beiden Fällen entstehen Platin-Kohlenstoff-Legierungen, die den Tiegel brüchig machen. Weiterhin greifen alkalische Schmelzen der Alkalihydroxide, des Natriumperoxids, des Kaliumcyanids sowie des Lithium- und Magnesiumchlorids Platin an. Schmelzen von Soda und Pottasche dürfen dagegen auch in Platintiegeln vorgenommen werden.

Um einen Platintiegel zu reinigen, kann er mit sehr feinem Sand (Seesand) vorsichtig ausgescheuert werden. Eine bessere Reinigung erzielt man durch Ausschmelzen der Tiegel und Schalen mit Kaliumhydrogensulfat oder Kaliumdisulfat. Auch kann man Platingeräte mit Salzsäure oder Salpetersäure auskochen, aber auf keinen Fall mit beiden zusammen, da die Mischung aus einem Teil konz. HNO_3 und drei Teilen konz. HCl , das Königswasser, Platin löst. Dabei entsteht Chlor, das stark oxidierend wirkt, und Nitrosylchlorid.



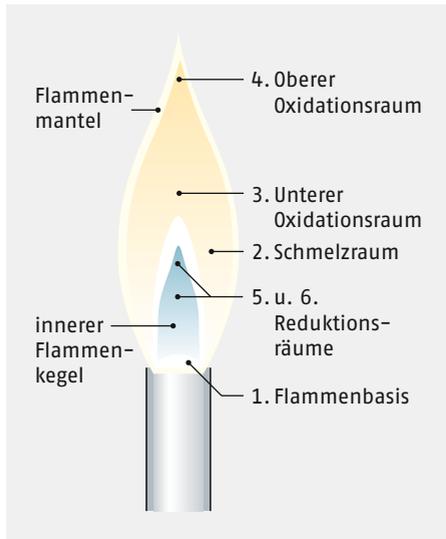
Auch freie Halogene greifen Platin an. Man vermeide also, Platingeräte mit salzsauren Lösungen von Oxidationsmitteln, die Chlor entwickeln können, in Berührung zu bringen.

11.3 Grundarbeitstechniken

11.3.1 Erhitzen und Kühlen

Zum **Erhitzen** verwendet man im Labor den von *Robert Bunsen* entwickelten Gasbrenner. In seinem unteren Teil befindet sich eine Düse, aus der das Gas ausströmt, und eine Vorrichtung, um Luft in verschiedenen Mengen in das Brennerrohr einzulassen. Ist die Luftzufuhr vollständig abgedrosselt, so verbrennen die im Leuchtgas befindlichen brennbaren Gase (Wasserstoff und Kohlenwasserstoffe) mit **leuchtender Flamme**. Ein Teil der Kohlenwasserstoffe geht zunächst bei ungenügender Luftzufuhr in Kohlenstoff und Wasser über, die kleinen festen Kohlenstoffpartikelchen (Ruß) glühen auf und bringen damit die Flamme zum Leuchten. Lässt man Luft von unten Zutreten, so verbrennen die Kohlenwasserstoffe zu Kohlendioxid und Wasser. Man erhält eine **nicht leuchtende Flamme**. In dieser sind zwei Zonen zu erkennen (• Abb. 11.1), ein innerer Flammenkegel, in dem keine Verbrennung stattfindet und der verhältnismäßig kalt ist, und der Flammenmantel. Man unterscheidet noch folgende Reaktionsräume:

- **1. Flammenbasis:** Diese ist verhältnismäßig kalt.
- **2. Schmelzraum:** etwas oberhalb des ersten Drittels der ganzen Flammenhöhe und von der inneren und äußeren Begrenzung des Flammenmantels gleich weit entfernt; hier herrscht die höchste Temperatur.
- **3. Unterer Oxidationsraum**



○ **Abb. 11.1** Schema der Flamme eines Bunsenbrenners

- **4. Oberer Oxidationsraum:** 3 und 4 (zwischen beiden Räumen ist Luftüberschuss vorhanden). Es herrschen oxidierende Bedingungen. Für kleinere Proben, wie Phosphorsalzperlen und dergleichen verwendet man am besten Raum 3.
- **5. Reduktionsräume:** 5 und 6, wobei 6 (oben) am heißesten ist und daher am stärksten reduzierend wirkt.

Eine noch bessere Reduktion erreicht man in der Spitze einer kleinen, etwa 2–3 cm hohen leuchtenden Flamme. Damit die Substanz beim Abkühlen nicht wieder oxidiert wird, hält man sie einige Zeit in das Innere des Brennerrohres.

Ist die Luftzufuhr im Verhältnis zur Gaszufuhr zu groß, so „schlägt der Brenner durch“, d. h., das Gas brennt im Inneren des Brennerrohres an der Gasaustrittsdüse. Man muss dann die Gaszufuhr völlig abstellen, die Lufteintrittsöffnung verkleinern und erneut nach Öffnen des Gashahns entzünden. Ein zurückgeschlagener Brenner riecht nach kurzer Zeit, er wird heiß und der Gummischlauch fängt an zu schmoren oder zu brennen. Soll daher eine Gasflamme unbeaufsichtigt brennen, so muss unbedingt durch Drosselung der Luftzufuhr ein Zurückschlagen verhindert werden.

Für hohe Temperaturen wird ein **Gebälsebrenner** benutzt, bei dem die Luft in komprimierter Form (Stahlflaschen bzw. Kompressor) zugeführt wird. Noch höhere Temperaturen erreicht man, wenn man Luft durch Sauerstoff aus einer Stahlflasche ersetzt.

Vor allem für präparative Arbeiten werden **Tiegel-, Röhren- oder Muffelöfen** eingesetzt. Sie haben gegenüber der Gasheizung den Vorteil, dass die Temperatur viel besser geregelt werden kann. Für Temperaturen bis 1000 °C verwendet man Widerstandsöfen mit Chromnickeldrahtwicklung. Darüber bis 1200 °C dienen Speziallegierungen, insbesondere Platinlegierungen, als Wicklungsdraht. Zur Messung und Regelung der Temperatur benutzt man Regler mit Thermoelementen. Bis 500 °C verwendet man Regler für Thermoelemente aus Eisen (Constantan), bis 1100 °C solche aus Nickel (Chrom/Nickel) und ab 1000 °C können Pt (Rh/Pt)-Thermoelemente benutzt werden. **Programmierbare Regler** bieten den Vorteil eines genau reproduzierbaren Temperaturprogramms. Sie werden

Bis	-20 °C	Eis-Kochsalz (3 : 1)
Bis	-30 °C	Eis-MgCl ₂ (3 : 2)
Bis	-40 °C	Eis-CaCl ₂ (2 : 3)
Bis	-78 °C	Aceton-Trockeneis (CO ₂)
Bis	-196 °C	Flüssiger Stickstoff

■ **Tab. 11.2** Auswahl der gebräuchlichsten Kältemischungen

daher immer häufiger eingesetzt. Beim Betrieb aller Öfen und Regler müssen die genauen Betriebsvorschriften für das jeweilige Gerät beachtet werden.

Zum **Kühlen** unter den Gefrierpunkt dienen Kältemischungen, eine Auswahl der gebräuchlichsten gibt ■ Tab. 11.2.

Wesentlich ist eine Zerkleinerung des Eises auf Erbsengröße und eine gute Durchmischung.

Speziell für Bereiche bis -60 °C finden **Kryostate** Anwendung, die mit entsprechend tief schmelzenden Kältemitteln, z. B. Methanol, gefüllt werden. Die Reaktionsgefäße können dann in das Kältebad gehängt werden oder aber das Kältemittel wird durch ein Kühlmantelgefäß, in dem sich das Reaktionsgut befindet, gepumpt.

11.3.2 Trennung durch Kristallisation oder Niederschlagsbildung

Viele Stoffe werden durch Fällen oder Kristallisieren getrennt und gereinigt. Das **Fällen** wird in der Regel in der Hitze vorgenommen, weil dann der Niederschlag kompakter und daher leichter filtrierbar anfällt. Beim **Kristallisieren** benutzt man zur Darstellung bestimmter Präparate die Eigenschaft, dass sie meistens in der Hitze löslicher sind als in der Kälte. Man löst also einen Überschuss eines Stoffes in der Hitze auf und kühlt ab. Beim Abkühlen tritt Kristallisation ein. Eine weitere Möglichkeit ist, das Lösemittel langsam verdampfen zu lassen, wodurch die Lösung aufkonzentriert wird und dabei das Präparat auskristallisiert. Je langsamer abgekühlt wird, um so besser sind die Kristalle ausgebildet. Dies gilt sowohl für Lösungen als auch für Schmelzen.

Zur Reinigung von Substanzen ist häufig ein **Umkristallisieren** erforderlich. Hierzu wird eine heiß gesättigte Lösung des Rohproduktes in einem geeigneten Lösemittel hergestellt, aus der beim Abkühlen die Substanz in größerer Reinheit wieder auskristallisiert. Voraussetzung ist, dass die Verunreinigungen eine größere Löslichkeit als die zu reinigende Substanz besitzen und in der erkalteten Lösung (Mutterlauge) gelöst bleiben.

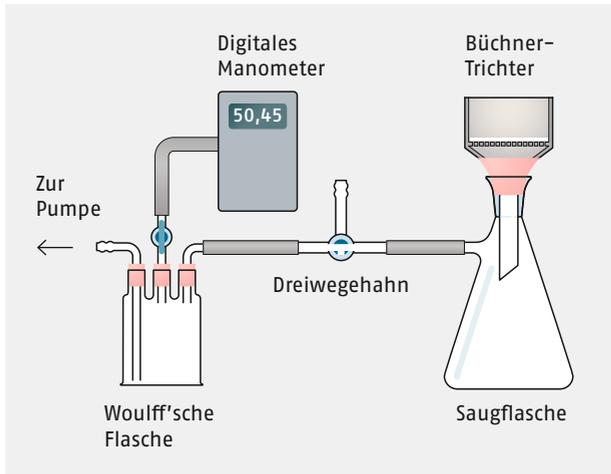
Der Niederschlag oder die Kristalle müssen von der Mutterlauge getrennt werden. Das kann durch Dekantieren, Zentrifugieren, Filtrieren oder Absaugen geschehen. Beim **Dekantieren** lässt man den Niederschlag absitzen und gießt vorsichtig die klare Flüssigkeit ab. Dabei verbleibt aber meist recht viel Lösemittel, in dem natürlich noch ein Teil der Verunreinigungen vorhanden ist, in dem Bodenkörper. Man muss zur Reinigung erneut mit reinem Lösemittel versetzen, gut durchrühren, absitzen lassen und wieder abgießen. Diese Operation ist so oft zu wiederholen, bis der Nachweis auf die Verunreinigung negativ verläuft.

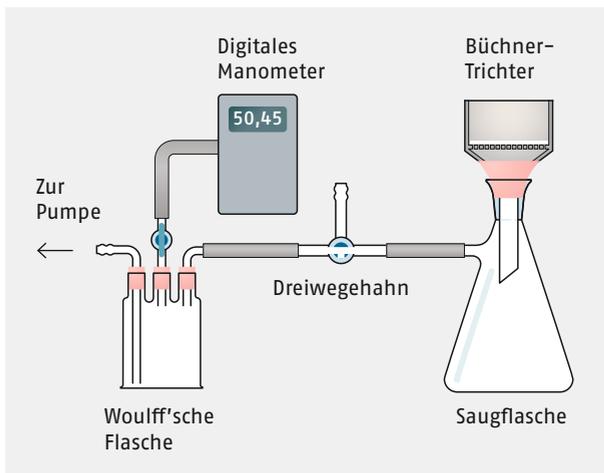
Während das Dekantieren allein meist kein gutes Trennverfahren von Niederschlag und Flüssigkeit darstellt, ist das **Zentrifugieren** bei kleineren Mengen, besonders beim qualitativen Arbeiten, wesentlich geeigneter. Durch die Zentrifugalkraft werden auch schlecht absitzende Niederschläge meist schnell an der Spitze des Zentrifugenglases so fest haftend

angesammelt, dass die klare Lösung leicht abgossen werden kann. Zur Reinigung wird der Niederschlag mit Wasser durchgerührt, wieder zentrifugiert und nach dem Abgießen der Flüssigkeit die Operation nochmals wiederholt. Zur Schonung der Zentrifuge müssen beide Zentrifugengläser gleiches Gewicht besitzen und sind daher stets gleich voll zu füllen. Bei Handzentrifugen dreht man mit gleichmäßiger Geschwindigkeit.

Zum **Filtrieren** wird in einen Glastrichter ein glattes Filter gelegt. Die Größe des Filters, das durch zweimaliges Falten eines runden Stücks Filterpapier hergestellt wird, richtet sich nach der Menge des Niederschlags (nicht nach der Flüssigkeitsmenge), wobei die Größe des Trichters so auszuwählen ist, dass etwa 1 cm des Randes frei bleibt. Man legt es zunächst trocken ein, befeuchtet mit destilliertem Wasser und drückt den Rand des Filters sorgfältig an den Trichter an, sodass zwischen Filter und Trichterwand keine Luftblasen hindurchgehen können. Für größere Flüssigkeitsmengen sind Faltenfilter vorzuziehen, die ein schnelleres Filtrieren ermöglichen.

Beim Filtrieren darf man das Filter nie ganz voll gießen, damit nichts über dessen Rand steigt. Hat man die gesamte Flüssigkeit abfiltriert, so wäscht man den Niederschlag gut aus, um ihn völlig von den noch in Lösung befindlichen Bestandteilen zu befreien. Am besten spritzt man aus einer Spritzflasche wenig destilliertes Wasser auf den Niederschlag, sodass er gerade mit Wasser bedeckt ist, lässt wieder abtropfen und wiederholt das so oft, bis die Prüfung auf Nebenprodukte negativ verläuft. Es ist dabei viel wirksamer, mit wenig Wasser öfter auszuwaschen und gut abtropfen zu lassen, als mit viel Wasser weniger oft auszuwaschen und schlecht abtropfen zu lassen. Für die Filtration heißer Lösungen, die sich möglichst wenig abkühlen sollen, gibt es **Heißwassertrichter**. Der Trichter wird dabei von außen mit heißem Wasser beheizt.

Zur Trennung von Flüssigkeiten und festen Stoffen ist bei präparativen Arbeiten das **Absaugen** besonders geeignet, indem man unter dem Filter einen Unterdruck herstellt. Die dafür verwendete Apparatur zeigt  Abb. 11.2. Sie besteht aus der Pumpe, der **Woulff'schen Flasche**, die mit einem Dreiwegehahn zum Einlassen von Luft versehen ist, dem Manometer sowie der eigentlichen Filtriereinrichtung. Als Trichter kann man für viele Zwecke den **Büchner-Trichter** (Nutsche) verwenden, auf dessen Siebplatte ein glattes, dicht anliegendes Filter aufgelegt wird. Besser sind Glasfilter, die eine poröse Platte aus gesintertem Glas



 **Abb. 11.2** Absaugvorrichtung mit Manometer

enthalten. Je nach Verwendungszweck gibt es Glasfilter der verschiedensten Form, Größe und Porenweite. Vor dem Einlassen von Luft in die evakuierte Apparatur ist der Hahn am Manometer stets zu schließen.

Das Waschwasser enthält stets noch kleine Anteile der in Lösung verbliebenen Verbindungen. Will man diese quantitativ weiterverarbeiten, so muss man Filtrat und Waschwasser vereinigen. Bei der qualitativen Analyse ist das aber nicht nötig, denn im Allgemeinen verbleiben beim Filtrieren nur wenige Procente der gelösten Stoffe im Niederschlag, während sich der Hauptteil, der zum weiteren Nachweis völlig ausreicht, im Filtrat befindet. Um daher das Flüssigkeitsvolumen nicht allzusehr anwachsen zu lassen und ein dadurch notwendig gewordenes Eindampfen zu vermeiden, wird beim qualitativen Arbeiten das Waschwasser verworfen.

Der Niederschlag ist meistens weiter zu verarbeiten. Ist er schnell und leicht in irgendeiner Flüssigkeit löslich, so lässt man das Lösemittel (möglichst warm) auf das Filter auftropfen und fängt es in einem geeigneten Gefäß auf. Oder man stößt ein Loch durch die Spitze des Papierfilters und spült mit dem Lösemittel den Niederschlag heraus. Weiterhin kann man auch das Filter nebst Niederschlag aus dem Trichter entfernen, es öffnen und den Niederschlag in eine Porzellanschale überführen, wobei das Filter oben liegen muss. Man trocknet durch Auflegen von frischem Filterpapier und zieht das Filter ab.

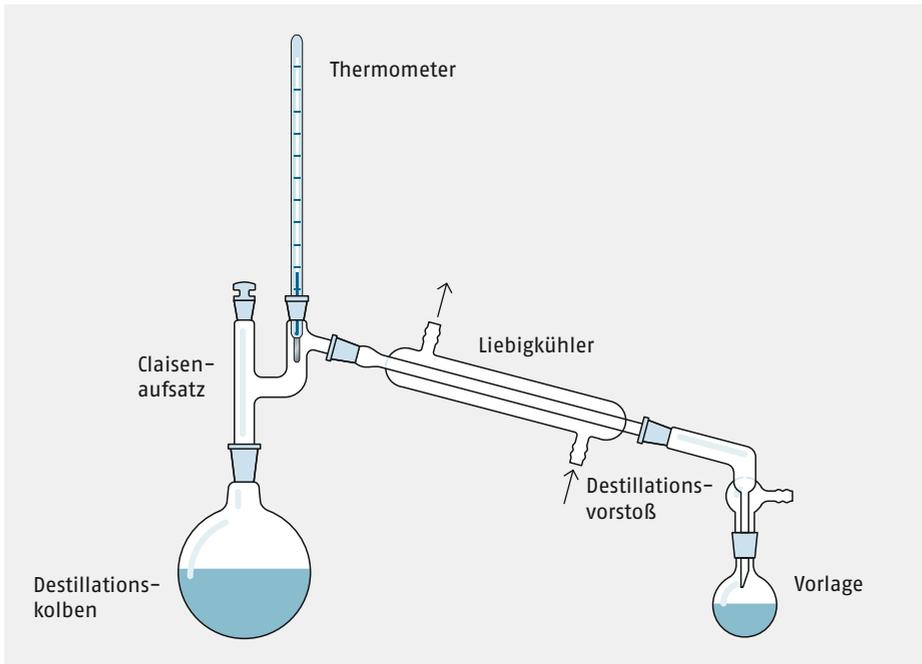
11.3.3 Destillieren, Sublimieren, Extrahieren und Eindampfen

Bei der **Destillation** wird die flüssige Substanz durch Verdampfen von Begleitstoffen abgetrennt und wieder kondensiert. Die einfachste Form eines Destillationsapparates ist in  Abb. 11.3 wiedergegeben. Entstehen bei der Destillation giftige Dämpfe, so wird der Saugstutzen der Vorlage über ein Glasrohr direkt mit dem Abzugskamin verbunden. Zum stoßfreien Sieden werden in den Destillationskolben einige Siedesteinchen gegeben.

Zur Destillation hoch siedender oder leicht zersetzlicher Stoffe benutzt man die **Vakuumdestillation**, wobei die Vakuumpumpe am Destillationsvorstoß angeschlossen wird ( Abb. 12.13). Für die Vakuumdestillation dürfen nur einwandfreie Rundkolben oder dickwandige Gefäße (als Vorlage) verwendet werden, niemals **Erlenmeyerkolben**! Die dazu notwendige Siedekapillare stellt man sich aus einem Glasrohr durch Ausziehen in der Gebläseflamme selbst her. Sie darf nicht zu dünnwandig sein (Gefahr des Abbrechens) und muss andererseits fein genug sein; beim kräftigen Hineinblasen sollten unter Wasser die Luftblasen einzeln und langsam herausperlen. Mangelhaftes Vakuum kann durch eine zu grobe Siedekapillare oder – häufiger – durch Undichtigkeiten an den Verbindungsstellen oder Schliffstopfen bedingt sein. Wurde ein Manometer benutzt, so ist nach beendeter Vakuumdestillation vor dem Einlassen der Luft in die evakuierte Apparatur der Hahn des Manometers stets zu schließen(!). Man versäume nie, bei Vakuumdestillationen eine splittersichere Schutzbrille zu tragen!

Die Trennung von zwei oder mehr flüchtigen Stoffen erfolgt im Allgemeinen durch **fraktionierte Destillation**. Ihre Durchführung ist auf  S. 336 am Beispiel $\text{SOCl}_2/\text{POCl}_3$ näher beschrieben.

Stoffe, die in Wasser zwar schwer löslich sind, aber einen relativ hohen Dampfdruck besitzen (z. B. Iod), können durch eine **Wasserdampfdestillation** abgetrennt bzw. gereinigt werden. Dazu wird in die heiße wässrige Suspension Wasserdampf eingeleitet, der die flüchtige Substanz ihrem Dampfdruck gemäß mitnimmt und sie beim Kondensieren wieder abscheidet. Die wässrige Suspension siedet, wenn die Summe der Dampfdrücke dem Atmosphärendruck gleich geworden ist.



◉ **Abb. 11.3** Einfache Destillationsapparatur mit Claisen-aufsatz und Thermometer, dessen Quecksilberreservoir sich unterhalb des Ansatzrohres befinden muss

Die **Sublimation**, bei der ein Feststoff direkt in die Gasphase übergeht, dient zur Reinigung von leicht flüchtigen Feststoffen. Das fein zerkleinerte Rohprodukt wird in eine Sublimationsapparatur (◉ Abb. 11.4) eingefüllt und ein Kühlfinger zur Abscheidung des Sublimats eingesetzt. Nachdem das Gefäß vorsichtig evakuiert wurde, erhitzt man das Rohprodukt in einem Heizbad. Darauf bildet sich am Kühlfinger ein Belag der Reinsubstanz aus.

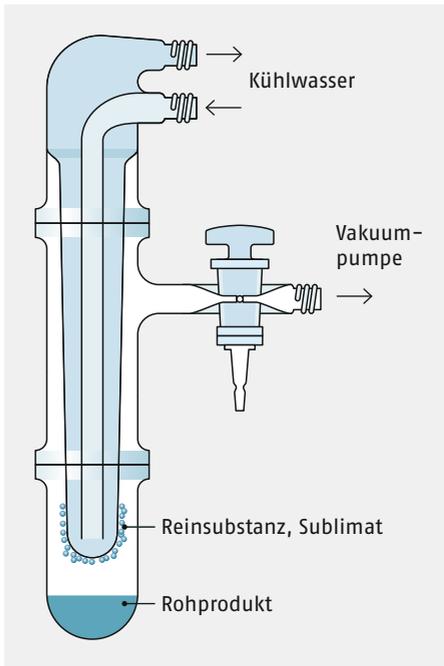
Bei der **Extraktion** macht man sich die unterschiedliche Löslichkeit der zu extrahierenden Substanz in zwei verschiedenen, miteinander nicht mischbaren Lösemitteln zunutze.

Bei der Verteilung eines Stoffes zwischen zwei nicht oder begrenzt mischbaren Phasen stellt sich ein Gleichgewicht ein, das durch das Nernst'sche Verteilungsgesetz beschrieben wird. Danach ist der Quotient der Konzentrationen eines sich zwischen zwei Phasen verteilenden Stoffes bei gegebener Temperatur konstant,

$$\frac{c(A)_{\text{Phase 1}}}{c(A)_{\text{Phase 2}}} = K = \alpha$$

α wird Verteilungskoeffizient genannt. Das Gesetz ist jedoch nur dann erfüllt, wenn der Stoff in beiden Phasen den gleichen Molekularzustand besitzt. Die praktische Bedeutung des Ausschüttelns möge ein Zahlenbeispiel näher erläutern:

1 Mol des Stoffes A verteilt sich zwischen 1 Liter einer leichteren Oberphase und 1 Liter einer schwereren Unterphase im Verhältnis 9 : 1 ($\alpha = 9$). Demnach sind im Gleichgewicht in der Oberphase 0,9 mol/L, in der Unterphase 0,1 mol/L enthalten. Verdoppelt man das



○ **Abb. 11.4** Sublimationsapparatur

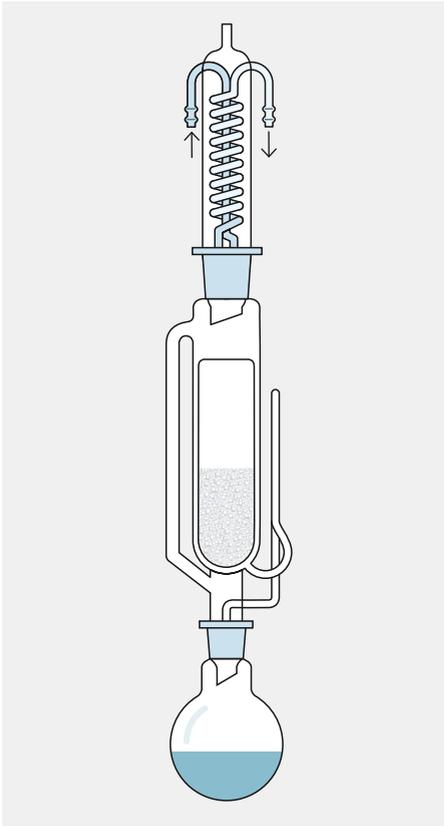
Volumen der Oberphase auf 2 Liter, so muss das Verhältnis der Konzentrationen erhalten bleiben. Es gilt demnach:

$$\left(0,45 + \frac{x}{2}\right) : (0,1 - x) = 9 : 1 \quad x = 0,0474$$

In der Unterphase befinden sich jetzt 0,0526 mol/L, in der Oberphase 0,4737 mol/L. Günstiger ist es, das Volumen der Oberphase nicht zu verdoppeln, sondern nach Abtrennung erneut mit dem gleichen Volumen von einem Liter zu schütteln. Wurden beim ersten Ausschüttelprozess 0,9 mol aus der Unterphase entfernt, so werden beim zweiten 0,09 mol in die Oberphase überführt. Am Ende hat man bei gleicher Volumenmenge der Oberphase die Konzentration in der Unterphase auf 0,01 mol/L im Vergleich zu 0,0526 mol/L reduziert.

Bei der Stoffverteilung zwischen zwei Phasen ergeben mehrere Einzelarbeitsgänge mit kleinen Volumina ein besseres Ergebnis als einmaliges Ausschütteln mit einem großen Volumen. Zur praktischen Ausführung wird die zu extrahierende Lösung mit dem Extraktionsmittel im Scheidetrichter gut durchgeschüttelt. Nach der Entmischung beider Phasen werden diese getrennt abgelassen.

Für die **Extraktion** einer Substanz aus einem Gemisch von **Festsubstanzen** wird häufig die Extraktionsapparatur nach *Soxhlet* verwendet (○ Abb. 11.5). Das Extraktionsmittel (Lösemittel) befindet sich in einem Rundkolben. Beim Erhitzen verdampft es, steigt in dem Seitenrohr nach oben und kondensiert im Rückflusskühler. Danach tropft das kondensierte, warme Lösemittel in die Extraktionshülse, in der sich das zu extrahierende Gemisch befindet. Der Extrakt steigt bis zur maximalen Höhe des Heberohrs, durch das er dann in den Rundkolben wieder zurückfließt. Das Lösemittel verdampft erneut. Der Soxhlet-Apparat ermöglicht eine kontinuierliche und sehr ergiebige Extraktion, die sich über Stunden erstrecken kann.



○ **Abb. 11.5** Soxhlet-Extraktor mit Umlaufdestillationsapparat

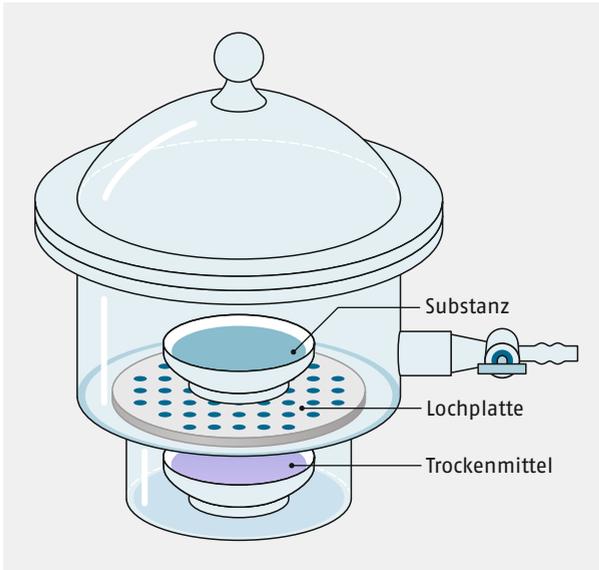
Das **Eindampfen** von Flüssigkeiten wird in flachen Schalen mit großer Oberfläche ausgeführt. In diesen ist die Verdampfungsgeschwindigkeit größer als bei hohen Bechergläsern. Besondere Vorsicht beim Eindampfen ist geboten, wenn sich ein fester Körper ausscheidet. Dabei tritt leicht starkes Spritzen ein. Man muss in solchen Fällen umrühren und nicht zu heftig erhitzen. Soll die gesamte Flüssigkeit entfernt, also bis zur Trockne eingedampft werden, so ist besonders am Schluss mit fächernder Flamme zu arbeiten. Besser erhitzt man dann auf dem Wasserbad, um Verspritzen und Zersetzen des Rückstandes durch Überhitzung zu vermeiden.

Kleine Flüssigkeitsmengen lassen sich, was für qualitatives Arbeiten wertvoll ist, schnell im Reagenzglas eindampfen, wenn man durch starkes Schütteln oder Auf- und Abbewegen das ganze Reagenzglas gleichmäßig erhitzt. In anderen Glasgefäßen darf nicht auf offener Flamme zur Trockne eingedampft werden, da diese infolge ungleichmäßiger Erhitzung zerspringen.

11.4 Arbeiten unter Schutzgas

11.4.1 Trocknen von Festsubstanzen

Feste Substanzen können durch Abpressen auf Filterpapier oder auf Tonplatten getrocknet werden. Naturgemäß ist der Trocknungsgrad bei diesem Verfahren nicht groß. Die letzten



○ Abb. 11.6 Exsikkator

Feuchtigkeitsreste lassen sich durch Erhitzen im Trockenschrank oder durch Aufbewahren der Substanz in einem evakuierten Exsikkator (○ Abb. 11.6) über einem geeigneten Trocknungsmittel oder in einer Trockenpistole entfernen. In der Reihenfolge zunehmender Wirksamkeit sind die gebräuchlichsten Trockenmittel:



Viele dieser Trocknungsmittel können später durch Wärmeeinwirkung regeneriert werden, das Wasser wird wieder abgegeben und das Trocknungsmittel ist erneut verwendbar. Blaugel nennt man ein Silicagel, das CoCl_2 als Indikator enthält, der den Grad der Wasseraufnahme anzeigt. CoCl_2 ist in trockenem Zustand blau und ändert seine Farbe durch Wasseraufnahme unter Bildung des Komplexes $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ nach rosa. Seit Cobaltverbindungen als krebserregend gelten, sind beim Umgang mit nicht verpacktem Blaugel Sicherheitsmaßnahmen zu beachten. Es empfiehlt sich daher, Blaugel durch andere Kieselgel-Trocknungsmittel mit unbedenklichen Indikatoren zu ersetzen.

Die Industrie bietet seit einiger Zeit cobaltfreie Trockenmittel auf der Basis von Kieselgel an. So enthalten zum Beispiel die KC-Trockenperlen Orange der Firma Süd-Chemie einen organischen Farbindikator. Mit der Aufnahme von 6 Massenprozent Wasser entfärben sich die Perlen von orange nach farblos. Auch nach diesem recht früh einsetzenden Farbwechsel wird noch Wasser adsorbiert. Das Trockenmittel Sorbsil® Chamäleon® der Firma Oker-Chemie enthält Ammoniumeisen(III)-sulfat als Indikator. Das Granulat ist in trockenem Zustand intensiv orange und ändert die Farbe nach Aufnahme von etwa 19 Massenprozent Wasser in blassweiß. Zur Regeneration wird etwa 1 h lang auf höchstens 140°C erhitzt.

Für NH_3 abgebende Substanzen kommen Natronkalk ($\text{NaOH} + \text{CaO}$) und NaOH in Frage. In Trockentürmen eignet sich auch NaNH_2 , das H_2O unter Abgabe von NH_3 bindet.

11.4.2 Trocknen bzw. Absolutieren von Flüssigkeiten

Flüssigkeiten lassen sich von geringen Wassermengen durch Aufbewahren über CaCl_2 , P_2O_5 , CaO , wasserfreiem Na_2SO_4 , Molekularsieb oder $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ weitgehend befreien. Man unterscheidet zwischen statischer und dynamischer Trocknung. Bei der **statischen Trocknung** wird dem zu trocknenden Stoff das Trocknungsmittel zugesetzt und wieder entfernt, bei der **dynamischen Trocknung** durchfließt die Flüssigkeit das Trocknungsmittel. Durch Wärmeeinwirkung kann das gebundene Wasser ausgetrieben und so das Trocknungsmittel regeneriert werden.

Spuren von Wasser in einer Flüssigkeit können durch Einpressen von Natrium in Form von Na-Draht und anschließende Destillation entfernt werden, sofern die Flüssigkeit selbst nicht mit Natrium reagiert (vgl. z. B. absol. Ether ►S. 352). Natrium reagiert mit Wasserresten irreversibel zu Natriumhydroxid und gasförmig entweichendem Wasserstoff. **Chlorierte organische Lösemittel, z. B. Dichlormethan CH_2Cl_2 , Chloroform, CHCl_3 , oder Tetrachorkohlenstoff, CCl_4 , dürfen keinesfalls mit metallischem Natrium zusammengebracht werden (Explosionsgefahr).**

▣ **Tab. 11.3** Methoden zur Trocknung mit den am häufigsten verwendeten Lösungsmitteln

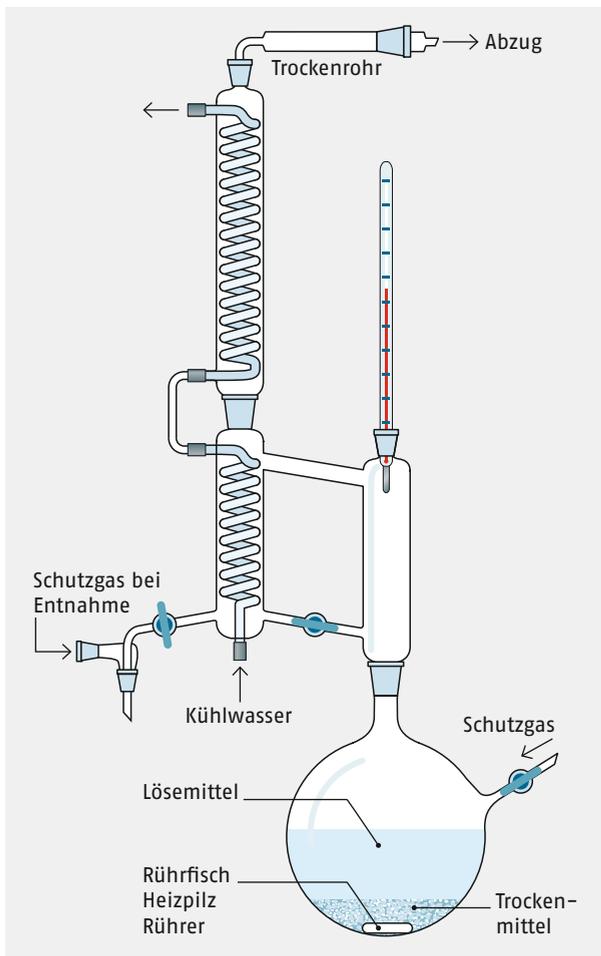
Lösemittel	Vortrocknen	Absolutieren	Bemerkungen
Aceton	K_2CO_3	Molekularsieb 0,3 nm	
Acetonitril	CaCl_2	Natriumhydrid-Dispersion 1 g/L, 10 min Rückfluss	
Ether	CaCl_2	Destillation über Natrium	Benzophenon (blau)
THF	CaCl_2 , FeSO_4	Destillation über Natrium	Benzophenon (violett)
Petrolether	CaCl_2	Natrium	
Benzol	CaCl_2	Natrium	
1,4-Dioxan	CaCl_2 , CaH_2	Molekularsieb 0,4 nm	
Toluol	CaCl_2	Molekularsieb 0,4 nm	
Methanol	CaO Rühren	Magnesiumspäne 5 g/L	I_2 Zusatz heftige Reaktion 3 h Rückflussskochen
Ethanol	CaO Rühren	Magnesiumspäne 5 g/L	I_2 Zusatz heftige Reaktion 3 h Rückflussskochen
Halogenierte KW	CaCl_2	Destillation über P_2O_5	
Pyridin	20 g/L festes KOH	Molekularsieb 0,3 nm	
Aceton	CaCl_2 6 h max.	Molekularsieb 0,3 nm	
Essigsäure	CaSO_4		

Statt „Trocknen“ spricht man häufig auch vom Absolutieren der Lösemittel. Darunter wird meistens das Entfernen von Wasser verstanden. Zusätzlich werden so getrocknete Lösemittel nach Bedarf unter Inertgas (Ar, N₂ oder CO₂) destilliert.

Kriterien für die Auswahl eines Lösemittels sind z. B. der Siedepunkt und die Polarität. Lösemittel lassen sich in drei größere Gruppen einteilen:

- Polare Lösemittel (Methanol, Ethanol, Dichlormethan, Chloroform)
- Unpolare Lösemittel (Diethylether, Cyclohexan, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff)
- Koordinierende Lösemittel (Acetonitril, Tetrahydrofuran, Pyridin)

Im Handel können diese gängigen Lösemittel in hoher Reinheit bezogen werden. Sie sind dann entsprechend teuer. Lösemittel hoher Reinheit lassen sich durch Trocknung und Destillation unter Schutzgas aber auch leicht selbst herstellen. Hierzu benutzt man eine Lösemittel-Umlaufapparatur (○ Abb. 11.7). Am besten entfernt man zunächst mit einem geeigneten Trockenmittel (▣ Tab. 11.3) Reste von Wasser. Dazu lässt man in einem 1-L-Rundhalskolben mit Schutzgashahn zunächst 750 ml Lösemittel über einem geeigneten



○ **Abb. 11.7** Umlaufdestillationsanlage. **Niemals in einer völlig geschlossenen Apparatur destillieren.**

Trockenmittel über Nacht stehen, kocht etwa 1 h unter Rückfluss und destilliert darauf unter einem Schutzgasstrom das Lösemittel ab.

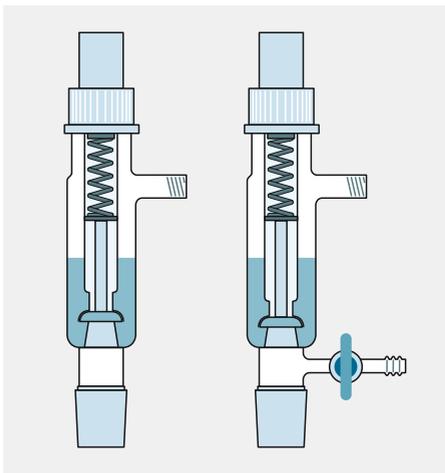
Neuerdings sind Lösemittelreinigungsanlagen (SPS = solvent purifying system) in vielen Labors im Einsatz. Hier werden aus Vorratsbehältern hochreine Lösemittel mit Inertgas durch Reinigungscolonnen, die z. B. mit Molekularsieb befüllt sind, gepresst und können dann entnommen werden.

11.4.3 Gasreinigungsanlage

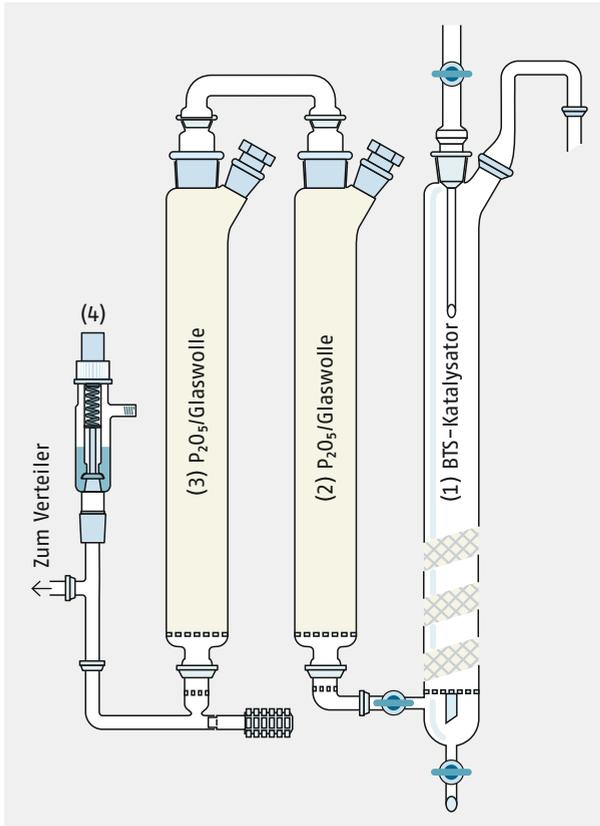
Um Gase zu trocknen, lässt man sie in der Regel durch 50–70 cm lange Säulen mit 3–4 cm Durchmesser strömen, die mit einem Trocknungsmittel bzw. einem Sauerstoffabsorber befüllt sind. Lange Rohr- und Schlauchleitungen zwischen einer Gasreinigung und der Apparatur erhöhen das Risiko der Undichtigkeit und so der erneuten Verunreinigung der gereinigten Gase. Deshalb sollte die Gasreinigung unmittelbar vor der Versuchsanlage aufgebaut werden. Beim Anschluss an den Verteilerrechen einer Hochvakuumapparatur (s. u.) muss die Gasreinigung mit einem kombinierten Überdruck-/Rückschlagventil nach *Stutz* (◉ Abb. 11.8) mit federbelastetem Kugelschliffverschluss ausgerüstet werden. Die Dichtheit des Verschlusses wird mit einer hochviskosen, entgasten Sperrflüssigkeit gewährleistet. Bei anliegendem Vakuum verschließt das Ventil die gesamte Anlage gegenüber der Umgebung und bläst bei zu hohem Gasdruck ab.

Quecksilberventile sollten nur noch in Ausnahmefällen verwendet werden. Solche sind mit einem 90 cm langen Steigrohr ausgerüstet, das bei voll anliegendem Vakuum eine etwa 76 cm hohe Quecksilbersäule aufnimmt. Bei Überdruck reagiert das Ventil wie ein Blaszähler. Das Gas blubbert dann ab einem Überdruck von z. B. 10 mm Quecksilbersäule durch das flüssige Quecksilber.

◉ Abb. 11.9 zeigt die Säulenordnung für eine Gasreinigungsanlage. Zunächst lässt man das Gas, um es sauerstofffrei zu bekommen, durch eine Säule mit BTS-Katalysator (Cu-Katalysator, Merck Millipore) oder Oxysorb (Chromsalze in Kieselgel, Spectromol) strömen. Die Säule mit dem BTS-Katalysator muss zusätzlich beheizt werden und besitzt unten einen Hahn, durch den das bei der Regenerierung entstehende Wasser ablaufen kann (das durch O_2 gebildete CuO wird mit H_2 zu Cu und H_2O umgesetzt). Als



◉ **Abb. 11.8** Überdruck-/Rückschlagventil nach *Stutz*



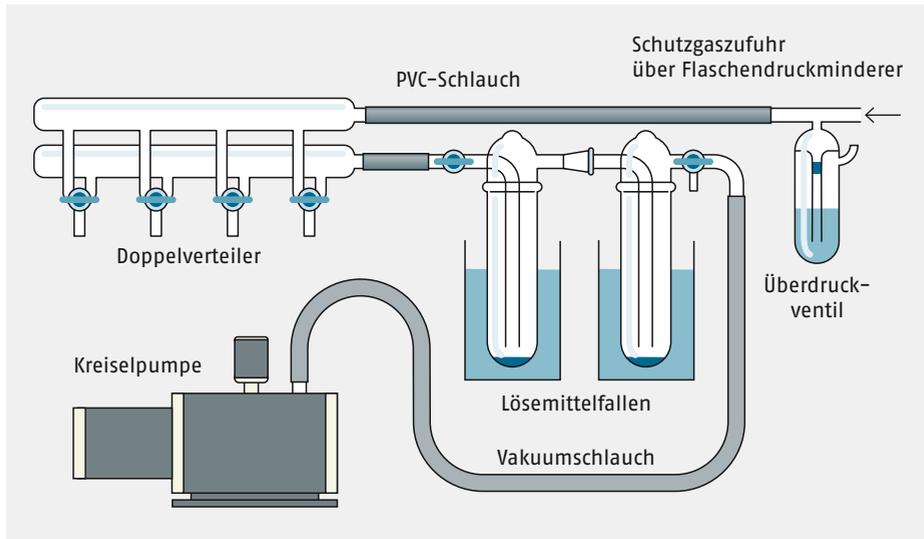
○ **Abb. 11.9** Gasreinigungsanlage; Säule 1 mit Heizband: BTS-Katalysator. Säulen 2 und 3: Sicapent oder P_2O_5 / Glaswolle; 4 Überdruck-/Rückschlagventil

Trocknungsmittel wird, wo möglich, P_2O_5 verwendet. Um ein Verklumpen des P_2O_5 zu verhindern, sollte die Säulenfüllung durch Glaswolle aufgelockert werden oder P_2O_5 auf einem anorganischen Trägermaterial z. B. Sicapent verwendet werden.

11.4.4 Hochvakuumapparatur

Eine Reihe von Substanzen, darunter auch metallorganische Komplexe in niederen Oxidationsstufen, sind oftmals extrem luftempfindlich. Durch Luftsauerstoff oder Feuchtigkeit entstehen dann unerwünschte Oxokomplexe oder Oxide. Die Exposition an der Luft vermeidet man, indem man unter einer Inertgasatmosphäre arbeitet, dies geschieht im Wesentlichen durch das Evakuieren des Glasgefäßes und anschließendes Spülen mit Inertgas (N_2 , Ar, CO_2 usw.). Um diese Arbeiten auszuführen, benutzt man eine Hochvakuumapparatur. Eine solche ist in ○ Abb. 11.10 gezeigt. Sie besteht im Prinzip aus dem Verteilerrechen, zwei Kühlfallen und einer Vakuumpumpe. Am Inertgaseinlass wird meistens eine Gasreinigungsanlage (s. o.) angeschlossen.

Die Anschlüsse können über Dreiwegehähne entweder Vakuum oder nach dem Drehen des Hahns um 180° einen Schutzgasstrom liefern. Die Hähne selbst sind entweder aus Glas und müssen dann mit Hochvakuumfett geschmiert werden oder aus Teflon mit fettfreien Teflonringdichtungen (PTFE-Spindelventile). Die Glaswände der Hochvakuumapparatur sollten dickwandig genug sein, um Vakuum oder Überdruck im Bereich zwischen 10^{-4} bis



• Abb. 11.10 Hochvakuumapparatur

900 Torr (10^{-5} –120 kPa) auszuhalten. Mit einem Lecksuchgerät können über eine Funkenentladung undichte Stellen ausfindig gemacht werden. Je größer die Querschnitte der Hähne sind, desto besser ist das Vakuum. Es empfiehlt sich, an einem solchen Verteiler einen Vakuummessgerät anzubringen z. B. ein Pirani-Vakuummeter, mit dem man das Vakuum ständig kontrollieren kann. Damit das Messgerät nicht beschädigt oder verdreckt wird, sollte es über einen Hahn vom Rest der Apparatur getrennt werden können.

Kühlfallen

Die Kühlfallen werden zwischen die Pumpe und den Verteilerrechen eingebaut und von diesem durch Hähne getrennt. In den Kühlfallen sollen flüchtige Substanzen, insbesondere Lösemittel ausgefroren werden, damit die Qualität des Pumpenöls nicht herabgesetzt und die Pumpe nicht beschädigt wird. Gekühlt wird die Kühlfalle in der Regel mit flüssigem Stickstoff in Dewar-Gefäßen. Die Kühlfallen sollten so angebracht werden, dass sie leicht entfernt und geleert werden können.

Pumpen

Normalerweise wird eine Drehschieberpumpe benötigt, deren Abgase in einen Abzug geleitet werden. Man erreicht damit ein Vakuum von 10^{-2} – 10^{-3} Torr (1,33–0,133 Pa). Ein besseres Vakuum erhält man durch Öldiffusionspumpen, die bis zu 10^{-4} Torr liefern.

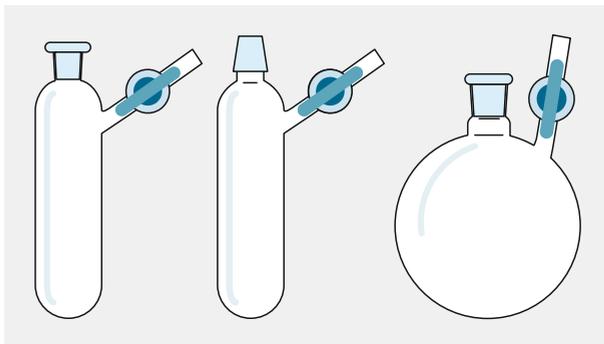
Gaszuleitung

Das Schutzgas, das meistens verwendet wird, besitzt hohe Reinheit (mindestens 5.0 (99,999%) und besser) und wird normalerweise einem Stahlzylinder entnommen. Gase mit geringerem Reinheitsgrad werden zunächst in einer Gasreinigungsanlage getrocknet und von Sauerstoff befreit. Das Inertgas liegt mit einem leichten Überdruck (0,1 bar = 10 kPa) an der Verteilerstation an. Sind alle Hähne geschlossen, entweicht es über die Überdruckventile (s. o.).

11.4.5 Schlenktechniken

Vorbereiten der Gefäße

Eine gängige Methode Lösemittelchemie unter Schutzgas zu betreiben bietet die Schlenktechnik (*Wilhelm Schlenk*, 1879–1943). Dafür ist jedes Gefäß mit einem Hahn versehen, an den eine Schutzgasleitung angeschlossen werden kann. Während des Befüllens oder Entnehmens der darin aufbewahrten Substanzen strömt dann ein gleichmäßiger Schutzgasstrom durch das Schlenkgefäß (◉ Abb. 11.11).



◉ **Abb. 11.11** Schlenkgefäße zum Arbeiten unter Schutzgas

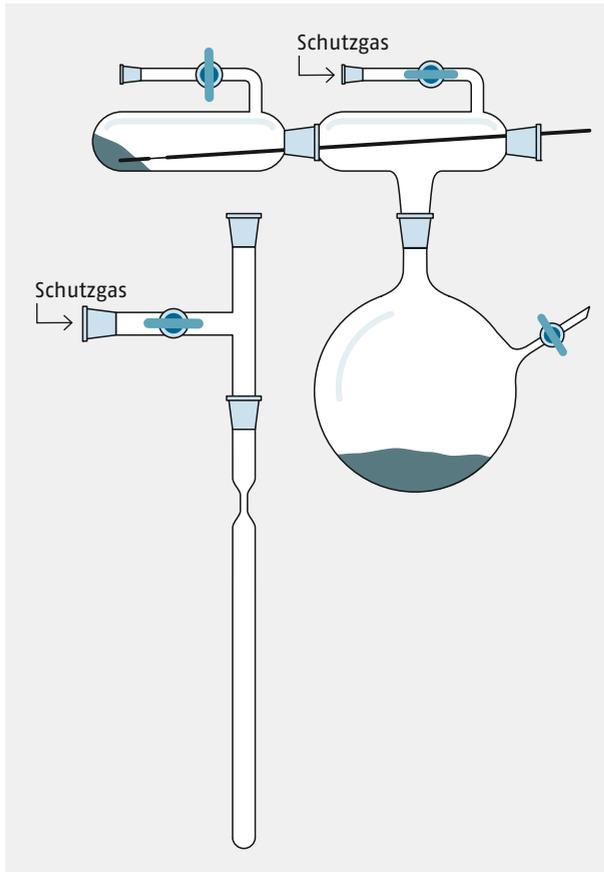
Zur Vorbereitung eines Gefäßes, das mit einer luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanz befüllt werden soll, wird dieses evakuiert. Um fest anhaftende Verunreinigungen von der Gefäßwand zu entfernen, kann das Schlenkrohr oder das Reaktionsgefäß zusätzlich mit einem Heißluftföhn oder einem Bunsenbrenner vorsichtig erwärmt werden. Danach wird das Gefäß mit Schutzgas belüftet und evtl. der ganze Vorgang wiederholt. Daraufhin kann das Schlenkrohr zum Aufbewahren einer Substanz verwendet werden. Schliffverbindungen an einer solchen Apparatur müssen mit Schliffklemmen, Keck-Clips, Gummibändern oder Stahlfedern gesichert werden. Wo möglich können auch Schraubverschlüsse verwendet werden.

Abfüllen einer luftempfindlichen Festsubstanz

Zum Befüllen eines Reaktionsgefäßes mit einer Festsubstanz wird ein Abfülltrichter benutzt. Mit dessen Hilfe und einem langen Spatel wird die Substanz unter Stickstoff in ein Reaktionsgefäß gebracht. Dazu wird zunächst das Reaktionsgefäß mitsamt dem Abfülltrichter (◉ Abb. 11.12) mehrfach evakuiert und mit Stickstoff gespült, bevor das Schlenkrohr mit der anzufüllenden luftempfindlichen Substanz angeschlossen wird. Während des gesamten Abfüllvorgangs strömt durch den Kolben sowie durchs Schlenkrohr ein stetiger Inertgasstrom. Nach dem Abfüllen der Festsubstanz kann der Kolben an eine Umlaufdestillationsapparatur gehängt werden und so mit einem Lösemittel beaufschlagt werden. Es sollte darauf geachtet werden, dass Schutzgas nur an einer Stelle entweichen kann.

Abmelzen einer Ampulle unter Vakuum

Oftmals führt man Reaktionen in Ampullen durch. Die Ampullen können aus den verschiedensten Materialien sein. Glasampullen bzw. Quarzampullen sind dabei relativ einfach zu handhaben, sollten aber von einem Glasbläser hergestellt werden. Auswahlkriterien für das Ampullenmaterial sind die Temperatur und der Druck, denen die Ampulle ausgesetzt wird. Glasampullen sind dabei nur bis 500 °C belastbar, solche aus Quarz bis



○ **Abb. 11.12** Abfüll-
apparatur für luft- und
feuchtigkeitsempfindliche
Substanzen

1100 °C. Die Glaswandung sollte entsprechend dick sein, um einen geringen Überdruck auszuhalten. Da es trotzdem immer wieder vorkommt, dass eine Ampulle platzt, bedingt durch Überdruck oder Spannungen im Glas, sollten Ampullen nur in einem zusätzlichen Schutzrohr aus Eisen mit kleinen Öffnungen an beiden Kappenseiten verwendet werden. Jede Ampulle sollte eine Abschmelzstelle vorweisen. In ihr ist der Ampullenradius verjüngt, sodass beim Abschmelzen der Verschluss der Ampulle leichter gelingt. Das Verschließen der Ampulle an der Abschmelzstelle wird durch ein Vakuum stark verbessert, da dadurch die Glasschmelze geringfügig nach innen gezogen wird.

Vor dem Abschmelzen von Reaktionsansätzen, die Flüssigkeiten enthalten, sind diese mittels einer Kühlfalle auszufrieren. Direkt nach dem Entfernen der Kühlfalle sollte unter Vakuum abgeschmolzen werden. Dazu zieht man, zumindest an der Hand, die die kalte Ampulle später hält, einen Kälte isolierenden Schutzhandschuh an. Zum Abschmelzen der Ampulle benutzt man für normales Laborglas einen Gebläsebrenner (Luft, Gas) oder für Quarzglas einen Knallgasgebläsebrenner (Wasserstoff : Sauerstoff = 2 : 1).

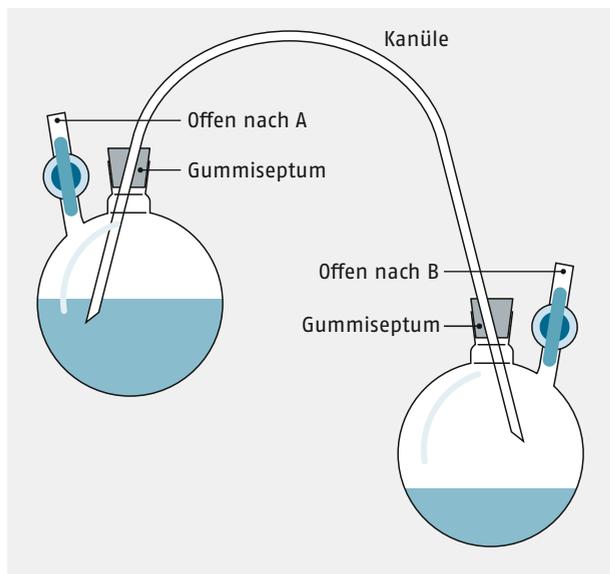
Für andere Zwecke, insbesondere bei höheren Temperaturen, bieten sich wegen der hohen Korrosionsbeständigkeit als Ampullenmaterialien die Edelmetalle Gold (bis 1000 °C) und Platin bis (1600 °C) an. Für noch höhere Temperaturen können Tantalampullen verwendet werden, jedoch nur unter Argon als Schutzgas, da Tantal bei hohen Temperaturen

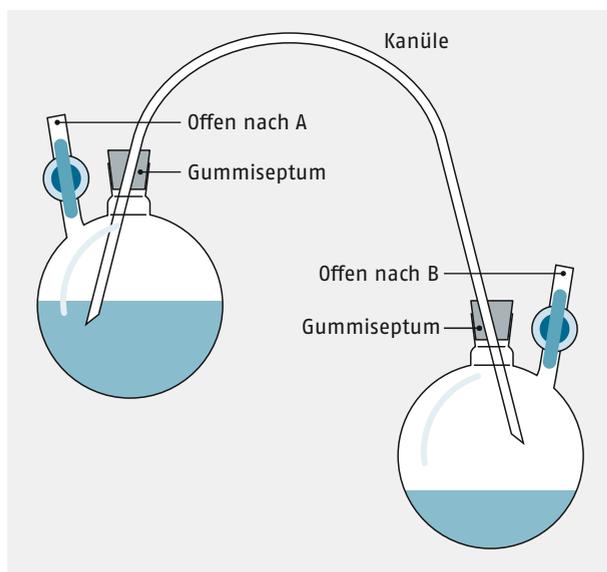
nicht nur mit dem Sauerstoff sondern auch mit dem Stickstoff der Luft reagiert. Für das Abschmelzen solcher Ampullen sind spezielle Schutzgasschweißanlagen nötig.

Umfüllen von Flüssigkeiten

Flüssigkeiten lassen sich am leichtesten mit einer FORTUNA®-Messpipette mit Saugkolben (1–100 mL) umfüllen. Dazu wird die Pipette zunächst dreimal mit Schutzgas gespült. Dieses wird aus dem Entnahmegefäß gesaugt und außerhalb des Gefäßes ausgestoßen. Nach dreimaliger Durchführung ist die Pipette einsatzbereit. Danach wird die Flüssigkeit mit der Pipette aufgenommen und in ein Reaktionsgefäß, einen Tropftrichter oder auf eine Schutzgasfritte (s. u.) gefüllt, um z. B. ein Reaktionsprodukt zu waschen. Arbeitet man mit kleineren Mengen lassen sich auch Spritzen verwenden.

Transfer über Kanülen

Der Transfer von Lösemitteln vom Vorratsgefäß in einen Reaktionskolben lässt sich auch auf einfache Weise mit einer Kanüle durchführen. In  Abb. 11.13 ist der Aufbau für eine solchen Transfer abgebildet. Dazu sind beide Gefäße mit einem Gummi-Septum versehen. Für Vorratsflaschen mit trockenen Lösemitteln liefern manche Hersteller passende Septum-Deckel (SeccoSept®-Merck). Reaktionskolben werden am einfachsten mit Push-On-Kappen versehen. Kleinere Ansätze werden in Glasgefäßen, in Bördel-, Gewinde- oder Schnapppringfläschchen mit Septum und entsprechendem Verschluss durchgeführt. Ein Septum ist in diesem Zusammenhang eine sich wieder selbstständig verschließende Abdichtung. Um diese Funktion nicht zu zerstören, sollten für das Durchstechen eines Septums nur einwandfreie, spitze Nadeln verwendet werden. Die Spritzenkanülen können dann direkt mit einem Schlauch der Inertgasversorgung verbunden werden. Beim Aufsetzen eines Septums muss man beachten, dass sich im Hohlraum des Septums noch Luft befinden kann. Zum Entfernen der Luft, wird das Septum, nachdem es aufgesteckt wurde, wieder an einer Seite herausgezogen, um die Luft herauszuspülen. Dies wird drei Mal

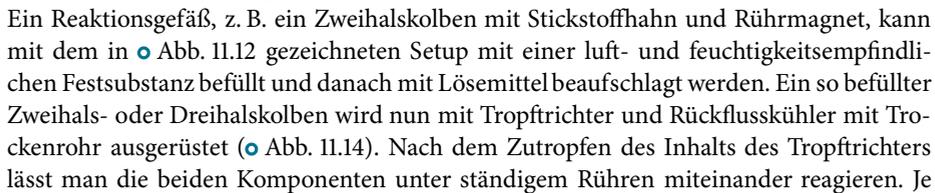


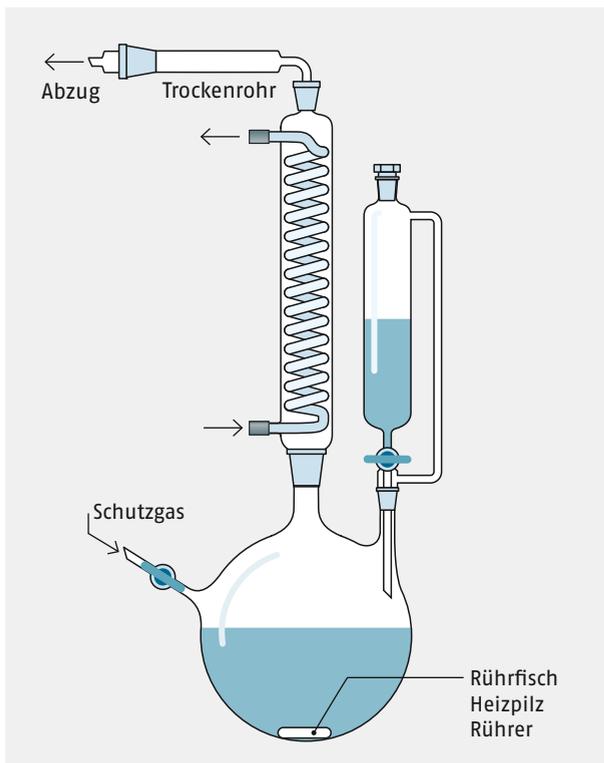
 **Abb. 11.13** Transfer von Lösemitteln über Kanülen

gemacht und anschließend das Septum umgestülpt. Nach dreimaligem Spülen einer Spritze wird das Lösemittel aufgezogen. Eine eventuell auftretende Inertgasblase wird aus der Spritze herausgedrückt. Das aufgezogene Lösemittel kann nun in ein ebenfalls mit einem Septum verschlossenes Reaktionsgefäß gespritzt werden.

Ist die verwendete Menge Lösemittel nicht wichtig, kann eine Überführungskanüle verwendet werden. Auch hier muss zunächst eine Inertgasleitung zu den Kolben offen sein. Die Kanüle wird zuerst nur durch ein Septum gestochen, um zunächst die Luft aus der Kanüle zu spülen. Anschließend wird die Kanüle durch das Septum des zweiten Kolbens gestochen. Dann wird die Kanüle im Vorratskolben in das Lösemittel geschoben. Auf der zu befüllenden Seite wird eine zusätzliche Kanüle durch das Septum gestochen und die Inertgasleitung geschlossen. Nun wird durch den Überdruck im Vorratskolben das Lösemittel in den Zielkolben überführt. Um den Fluss zu stoppen wird die Inertgasleitung zum Kolben wieder aufgedreht und die zusätzliche Kanüle entfernt.

Reaktionsdurchführung

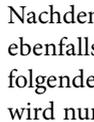
Ein Reaktionsgefäß, z. B. ein Zweihalskolben mit Stickstoffhahn und Rührmagnet, kann mit dem in  gezeichneten Setup mit einer luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Festsubstanz befüllt und danach mit Lösemittel beaufschlagt werden. Ein so befüllter Zweihals- oder Dreihalskolben wird nun mit Tropftrichter und Rückflusskühler mit Trockenrohr ausgerüstet (). Nach dem Zutropfen des Inhalts des Tropftrichters lässt man die beiden Komponenten unter ständigem Rühren miteinander reagieren. Je

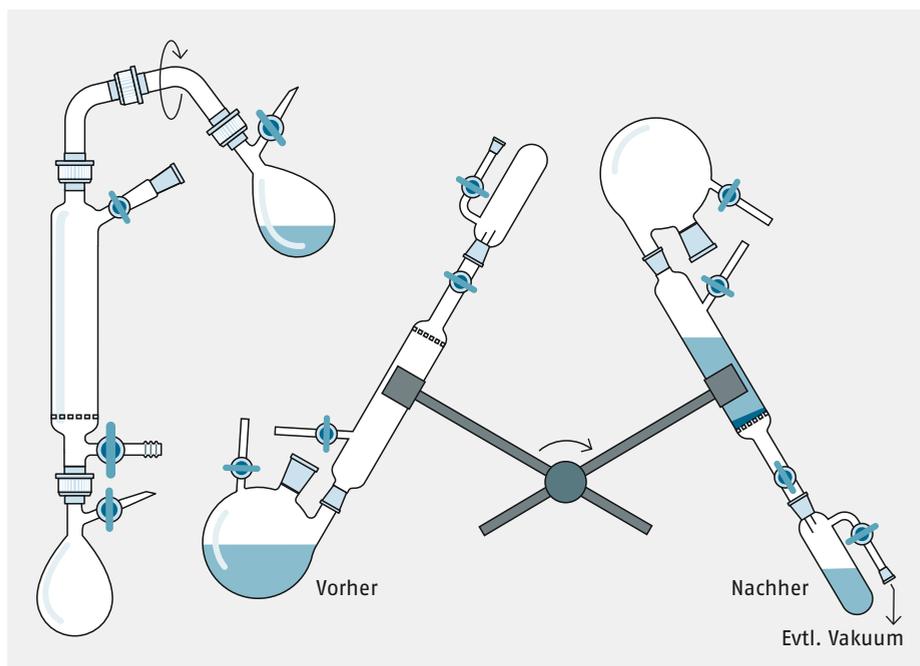


 **Abb. 11.14** Reaktionsapparatur mit Tropftrichter und Kühler

nach Reaktion muss gekühlt bzw. geheizt werden. **Umsetzungen niemals in einer geschlossenen Apparatur durchführen.** Während der gesamten Reaktion lässt man einen leichten Schutzgasstrom durch die Apparatur strömen. Dieser lässt sich durch einen Blasenähler nach dem Trockenrohr kontrollieren. Dabei muss darauf geachtet werden, dass das Silikonöl im Blasenähler beim Abkühlen des Reaktionsansatzes nicht ins Trockenrohr gezogen werden kann.

Abfiltrieren eines Reaktionsprodukts

Im nächsten Schritt wird das Reaktionsprodukt unter Schutzgas über eine Fritte abfiltriert. Nachdem die Apparatur, (wie in ) unter Schutzgas mit einer ebenfalls unter Schutzgas befindlichen Fritte zusammengebaut wurde, können für die nun folgende Drehbewegung die Schutzgasschläuche entfernt werden. Die gesamte Apparatur wird nun an der Drehmuffe so gedreht, dass die Reaktionsprodukte in die Fritte laufen. Unter Schutzgas lässt sich jetzt das Reaktionsgefäß entfernen und die Fritte mit einer Kappe bzw. einem Stopfen verschließen. Am Anschluss oberhalb der Fritte schließt man das Schutzgas an und unterhalb kann Vakuum gezogen werden. Vakuum wird auf die Fritte gegeben, wenn das Filtrat nicht automatisch, bedingt durch den Inertgasdruck, durchläuft. Dabei sollte man den Vakuumhahn lediglich kurz durchdrehen, damit nicht allzu viel Lösemittel verdunstet und diesen Vorgang, wenn nötig, nach einiger Zeit wiederholen. Gut lösliche Produkte lassen sich so auch von unlöslichen Reaktionsnebenprodukten trennen. Mit dem Filtrat können dann Kristallisationsversuche durchgeführt werden, um z. B. Einkristalle für eine röntgenographische Untersuchung zu erhalten. In einem etwas

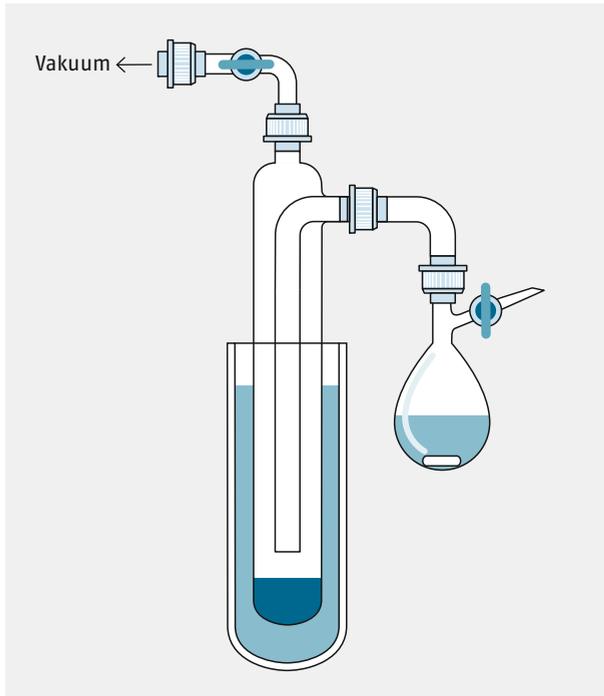


 **Abb. 11.15** Apparaturen zum Abfiltrieren von Festsubstanzen

einfacheren Verfahren (○ Abb. 11.15, links) wird der Reaktionskolben einfach nach oben gedreht und so Lösemittel und darin enthaltene Festsubstanzen auf die Fritte gespült.

Lösemittel abziehen

Zum Auskristallisieren einer gelösten Festsubstanz muss das Lösemittel abgezogen werden. Dazu schließt man das Schlenkgefäß mit der enthaltenen Lösung an das Vakuum der Verteilerstation an. Es ist zweckmäßig, zwischen Verteilerstation und Rundhalskolben noch eine zusätzliche Kühlfalle zu installieren, die die Hauptmenge des abgezogenen Lösemittels aufnimmt (○ Abb. 11.16).



○ Abb. 11.16 Abziehen und Ausfrieren eines Lösemittels

Kristallzucht

Einfache Kristallisationstechniken, wie das Aufkonzentrieren des Lösemittels, das langsame Abkühlen einer Lösung oder das Überschichten der Lösung mit einem Lösemittel, in dem die zu kristallisierende Substanz nicht löslich ist, lassen sich auch unter Schutzgasatmosphäre durchführen. Für die zuletzt genannte Methode wird die Lösung mit der zu kristallisierenden Substanz mit einem Lösemittel überschichtet, das sich mit der Lösung nicht mischt, also ein unpolares und ein polares Lösemittel kombiniert. Neben diesem Überschichten besteht eine weitere Möglichkeit darin, die zweite Flüssigkeit über den Dampf auf die Lösung zu bringen. Dazu wird ein Reagenzglas mit der Lösung in ein Schlenkrohr gestellt, das die leichter verdampfende Flüssigkeit anderer Polarität enthält. Auf diese Weise wachsen an den Grenzflächen der beiden Flüssigkeiten im Laufe von Tagen oder Wochen Einkristalle, die mit den geeigneten Röntgenmethoden untersucht werden können.

Entgasen einer Lösung

Oftmals ist es nötig, Flüssigkeiten zu entgasen, z. B. vor dem Transfer in eine Glovebox. Dazu wird die Flüssigkeit im Schlenkrohr mittels einer Kühlfalle ausgefroren und anschließend ein Vakuum angelegt. Danach wird sie unter Schutzgas aufgetaut. Dieser Vorgang ist mehrfach zu wiederholen.

11.4.6 Einsatz der Handschuhbox (Glovebox)

Chemikalien, die bereits mit den Bestandteilen der Luft, wie Sauerstoff oder Wasser reagieren, bewahrt man am Besten in einer Handschuhbox (◉ Abb. 11.17) oder in speziellen Gefäßen (Exsikkator, Schlenkrohr) unter einer Schutzgasatmosphäre auf. Als Schutzgase kommen reiner Stickstoff (Reinheit 5.0) oder die Edelgase, insbesondere das billigste, Argon, infrage. Es ist darauf zu achten, dass diese Gase entweder hohe Reinheit besitzen oder weitgehend sauerstoff- bzw. wasserfrei sind. Handschuhboxen, die ordentlich gewartet werden, weisen üblicherweise eine Sauerstoff- und Wasserkonzentration kleiner als 1 ppm auf. Zur ständigen Kontrolle sind sie mit entsprechenden Messgeräten ausgerüstet. In einer Handschuhbox vereinfachen sich die komplizierten Arbeitsoperationen der Schlenktechnik wesentlich. Es gibt sie mit einer mehr oder weniger aufwändigen Zusatzausstattung. Je nach Wunsch können in ihnen Kühlfallen, Lösemittelhähne, Vakuumzusatzausstattung zum Filtrieren, Waagen, Mikroskope und anderes betrieben werden. Es stellt sich auch hier die Frage der Reinigung der Inert- bzw. Schutzgasatmosphäre. Für eine vollkommen lösemittelfreie Glovebox läuft das Schutzgas im Umlaufverfahren über ein Trocknungsmittel zur Wasserentfernung, über eine Säule mit metallischem Kupfer zur Sauerstoffentfernung und, sofern nötig, über eine mit Titanschwamm befüllte und beheizte Säule, um Stickstoff aus der Box zu entfernen. Letzteres ist insbesondere dann nötig, wenn z. B. mit Li-Metall in der Box gearbeitet wird. Hier würde sich sehr leicht Li_3N bilden.

Es ist zu beachten, dass in Gloveboxen, in denen mit Lösemitteln mit höherem Dampfdruck gearbeitet wird, dieser Lösemitteldampf die Atmosphäre der Box verun-



◉ Abb. 11.17 Handschuhbox

reinigt, wodurch andere Substanzen kontaminiert werden können. Der Lösemittelanteil in der Glovebox-Atmosphäre lässt sich durch regelmäßiges Spülen der gesamten Box mit Inertgas verringern oder er wird zusätzlich über einem Aktivkohlefilter entfernt. Man sollte auch beachten, dass Lösemittel nicht nur die Katalysatoren zur Entfernung von Sauerstoff und Wasser beeinträchtigen sondern auch deren Messsonden. Einige Lösemittel sollten deshalb überhaupt nicht in einer Glovebox verwendet werden. In Boxen mit Cu-basierter Sauerstoffentfernung sollten auf alle Fälle keine flüchtigen Amine, halogenierte Lösemittel, Alkohole, Phosphane und Thiole verwendet werden.

Eine Glovebox auf die Dauer sauerstoff- und feuchtigkeitsfrei zu halten, ist eine ziemliche Herausforderung, da fast an jeder Dichtung eine Leckage auftreten kann. Meistens jedoch sind es die Silikonkautschuk-Handschuhe, an denen mehr oder minder große Löcher auftreten können. Die kleineren lassen sich mit einem Fahrradschlauch-Reparaturset abdichten. Bei größeren Löchern ist das Auswechseln der Handschuhe nötig.

Alle Substanzen und Geräte müssen durch eine Schleuse in die Glovebox gebracht werden. Beim Einschleusen wird der Gegenstand zunächst in dieser Schleuse platziert. Danach wird die Schleuse zweimal evakuiert und mit Inertgas gespült, bevor die innere Tür von der Box aus geöffnet wird und der Gegenstand ins Innere der Box kommt. Da diese Prozedur umso mehr Zeit in Anspruch nimmt, je größer die Schleuse ist, besitzen viele Boxen sowohl eine große als auch eine kleine Schleuse. Bedingt durch das notwendige Vakuum müssen alle Gefäße, die verschlossen durch die Schleuse sollen, vorher evakuiert werden. Ansonsten kann es dazu kommen, dass Schliffkappen sich öffnen und der Inhalt durch das Vakuum hinausgezogen wird. Dies gilt für feine Pulver ebenso wie für Flüssigkeiten, die zuvor entgast werden müssen. Da das Vakuum auch ein Septum abzieht, können Flaschen mit Lösemittel, die mit einem Septum verschlossen sind, nicht einfach durch die Schleuse gebracht werden.

11.5 Chromatographische Methoden

Die Bezeichnung Chromatographie geht auf den russischen Botaniker *Tswett* (1903) zurück, der kurz nach der Jahrhundertwende Blattfarbstoffe trennte, indem er einen Benzin-Extrakt der Blätter durch eine Säule laufen ließ, die übereinander Füllungen von Al_2O_3 , CaCO_3 und Puderzucker enthielt. Beim Durchlaufen trennte sich das Farbstoffgemisch in mehrere voneinander getrennte Zonen, die beim Nachwaschen mit Lösemittel nur langsam in der Säule weiter nach unten wanderten. Er erhielt auf diese Weise ein Chromatogramm, ein Bild der Zusammensetzung des Farbstoffs (chromos = Farbe).

Heute versteht man unter Chromatographie allgemein Verfahren zur Trennung von Substanzen, wobei diese unterschiedlich zwischen einer stationären und einer mobilen Phase verteilt sind. Bei einer stationären Phase kann es sich um eine feste Phase (Sorbens), wie Al_2O_3 , Kieselsäure, Aktivkohle oder Ionenaustauscherharze handeln. Ebenso sind Trennflüssigkeiten und Gele als stationäre Phasen denkbar. Die stationäre Phase kann auch als Packung der Säule oder als chromatographisches Bett (**Dünnschichtchromatographie, DC**) bezeichnet werden.

Die mobile Phase durchströmt das Bett der stationären Phase in einer definierten Richtung. Sie kann flüssig (**Flüssigchromatographie, LC**) oder gasförmig (**Gaschromatographie, GC** ▶ S. 299) sein. In der GC spricht man auch vom Trägergas, in der LC vom Eluenten und in der DC vom Fließmittel.

12 Synthesevorschriften von Präparaten

Gase ... 301 | Alkali- und Erdalkalimetalle ... 309 | Darstellung von Metallen aus ihren Oxiden – Chrom, Mangan, Silicium, Bor (Aluminothermische Verfahren) ... 311 | Darstellung von Metallen aus ihren Sulfiden – Blei, Antimon ... 313 | Aufarbeitung von Rückständen ... 314 | Oxide, Peroxoverbindungen, Sulfide, Nitride und verwandte Verbindungen ... 317 | Säuren und Basen ... 320 | Salze ... 325 | Kovalente Verbindungen ... 336 | Ester, Alkohole, Ether, Carbocyclen ... 351 | Komplexverbindungen ... 352 | Metallorganische Verbindungen ... 359 | Kolloide und Nanomaterialien ... 361

Beim präparativen Arbeiten ist die Kenntnis der allgemeinen Arbeitsregeln unerlässlich. An dieser Stelle sei daher nochmals auf die vorangehenden Kapitel hingewiesen. Aus Gründen der Zeit- und Geldersparnis führt man jede einzelne Phase der Darstellung eines Präparats, vor dem Einsatz der Chemikalienhauptmenge, zunächst im kleinen Maßstab durch, sofern dies möglich ist. Von Anfang an sollte man versuchen, die Präparate in möglichst reiner Form zu erhalten. Nicht die Quantität sondern die Qualität ist in den meisten Fällen ausschlaggebend.

Zu jedem Präparat gehört ein Arbeitsprotokoll, das den Gang der Darstellung, aufgetretene Schwierigkeiten, besondere Beobachtungen usw. sowie die Berechnung der Ausbeute in Prozenten (mit Angabe des Bezugsstoffes) enthalten soll. Ebenso muss man die Toxizität und Umweltbelastung der einzelnen Präparate, ihrer Ausgangsverbindungen und Nebenprodukte berücksichtigen. Für Präparate empfiehlt es sich, stets Betriebsanweisungen zu erstellen, die die wichtigsten Informationen über den Darstellungsprozess enthalten (► S. 375 f.).

Hinweis: Für Anfänger geeignete Präparate sind mit **Ⓐ** gekennzeichnet.

12.1 Gase

Die meisten Laborgase sind kommerziell verfügbar und werden in Stahlflaschen geliefert. Aus diesen kann dann über ein Druckreduzierventil das Gas entnommen werden. **Druckgasflaschen** sind je nach Inhalt mit einer besonderen Farbe und einer Beschriftungshinweis gekennzeichnet, um Verwechslungen auszuschalten. Die DIN EN 1089-3 stellt ein System der Farbkennzeichnung von Gasflaschen dar, das eine zusätzliche Information über die Eigenschaften des Gasinhaltes (giftig, brennbar, oxidierend, inert) liefert. Eine verbindliche Kennzeichnung des Gasgemisches erfolgt jedoch am Gefahrgutaufkleber (► S. 369 f.). Die Farbkennzeichnung (▣ Tab. 12.1) nach Norm ist nur für die Flaschenschulter festgelegt (außer bei medizinischen Gasen). Außerdem besitzen Druckgasflaschen für verschiedene Gase unterschiedliche Anschlussgewinde, ▣ Tab. 12.2.

Die Farbe des zylindrischen Flaschenmantels ist in der DIN nicht festgelegt. In der Regel sind die Flaschenmäntel von Industriegasen grau und die von Medizin- und Inhalations-

■ **Tab. 12.1** Allgemeine Kennzeichnungsregel für Gase und Gasgemische nach DIN EN 1089-3 Tafel 1

Eigenschaften	Schulterfarbe	Beispiele
Giftig und/oder ätzend	Schulter: gelb	Ammoniak, Chlor, Fluor, Kohlenmonoxid, Stickoxid, Schwefeldioxid
Entzündbar	Schulter: rot	Wasserstoff, Methan, Ethylen, Formiergas, Stickstoff-Wasserstoffgemisch
Oxidierend	Schulter: blau	Sauerstoff, Lachgasgemische
Erstickend	Schulter: leuchtend grün	Krypton, Xenon

Gas	Anschluss
Acetylen	Bügelanschluss (ähnlich INT-Tauchflaschen)
Druckluft	R5/8" Innengewinde
Inertgase (N ₂ , He, CO ₂)	R3/4" Außengewinde
Sauerstoff	R5/8" Außengewinde
brennbare Gase (z. B. H ₂)	R3/4" Außen-Linksgewinde

■ **Tab. 12.2** Anschlussgewinde von Druckgasflaschen verschiedener Gase

gasen weiß. Auf jeden Fall befindet sich auf einer Gasflasche ein Gefahrgutaufkleber, der die verbindlichen Angaben über den Inhalt der Gasflasche angibt:

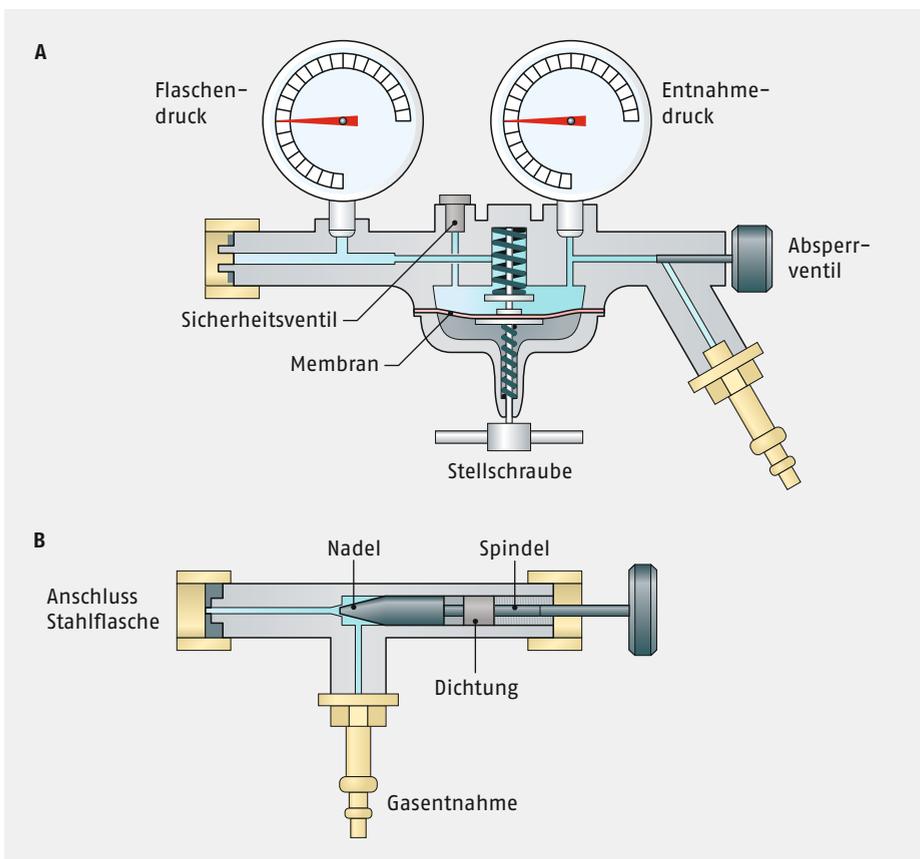
- Gefahren- und Sicherheitshinweise
- Gefahrenpiktogramme
- Signalwort (Gefahr, Achtung)
- Reinheit des Gases
- Handelsname des Gaseherstellers
- EG-Nummer bei Einzelstoffen
- UN-Nummer und Benennung des Stoffes
- Hinweise des Gaseherstellers
- Name, Anschrift und Telefonnummer des Herstellers

Zusätzlich zu den Gefahrensymbolen (► S. 369 f.) für das jeweilige Gas werden Gasflaschen mit dem GHS04-Symbol (Gasflasche, ■ Tab. 12.3) gekennzeichnet. Man unterscheidet die vier Kategorien: verdichtetes Gas, verflüssigtes Gas, tiefgekühlt verflüssigtes Gas und gelöstes Gas.

Betrieb einer Druckgasflasche Zunächst muss die Flasche gegen Umfallen gesichert werden. Nach dem Entfernen der Verschlusskappe wird das richtig gewählte Reduzierventil (Kennfarbe, Anschlussgewinde) angeschraubt, dabei ist der Zustand der Dichtung zu kontrollieren. Ist die Anschlussschraube mit dem Schraubenschlüssel angezogen, überzeugt man sich zuerst, ob das Abnahmeventil des Druckminderventils (○ Abb. 12.1) geschlossen

■ **Tab. 12.3** Verschiedene Kategorien des GHS04-Symbols

Verdichtetes Gas	Verflüssigtes Gas	Tiefgekühlt verflüssigtes Gas	Gelöstes Gas
Compr. Gas; H280	Liquef. Gas; H280	Refr. Liquef. Gas; H281	Diss. Gas; H480
			
Achtung	Achtung	Achtung	Achtung
Enthält Gas unter Druck; kann bei Erwärmung explodieren	Enthält Gas unter Druck; kann bei Erwärmung explodieren	Enthält tiefgekühltes Gas; kann Kälteverbrennungen oder -verletzungen verursachen	Enthält Gas unter Druck; kann bei Erwärmung explodieren



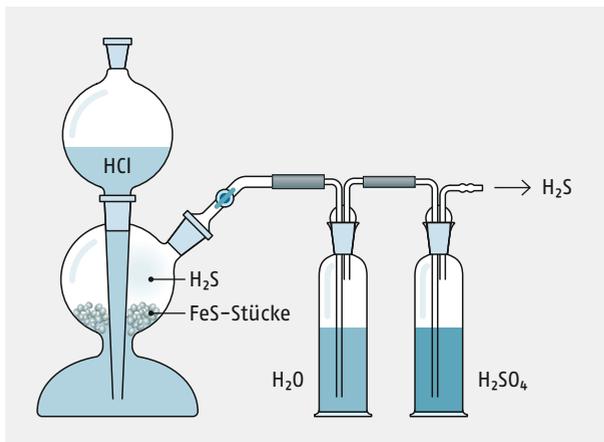
○ **Abb. 12.1** Druckminderer für Druckgasflaschen: (A) Reduzierventil mit Manometer, (B) Nadelreduzierventil

und die Stellschraube vollständig gelöst ist. Jetzt erst wird das Flaschenventil bis zum Anschlag geöffnet. Das erste Manometer zeigt den Flaschendruck an. Danach wird die Stellschraube so lange gedreht, bis das zweite Manometer den gewünschten Entnahmedruck anzeigt. Meist genügt ein Arbeitsdruck von 0,1 bar. Die Flasche ist jetzt betriebsbereit und das Entnahmeventil kann geöffnet werden. **Nach dem Gebrauch** schließt man das Flaschenventil und lässt den Druck aus dem Reduzierventil ab. Danach wird die Stellschraube vollständig gelöst und das Absperrventil am Niederdruckteil geschlossen. Wichtig: Beim Anschluss einer Druckgasflasche an eine Reaktionsapparatur (besonders aus Glas) muss diese mit einem Überdruckventil versehen sein. Für verflüssigte Gase (z. B. NH_3 , Cl_2) kann man Nadelreduzierventile benutzen.

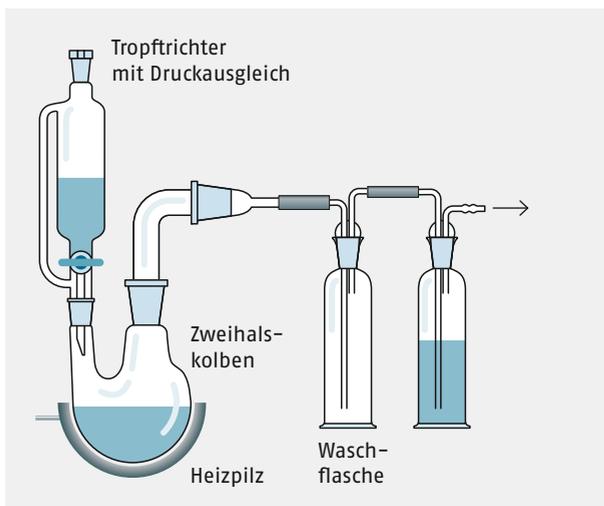
Synthese von Gasen im Labor

Bei der Darstellung von Gasen im Labor durch Einwirkung von Flüssigkeiten auf feste Stoffe hat sich der **Kipp'sche Apparat** („Kipp“) bewährt (◉ Abb. 12.2). Im „Kipp“ wird relativ grobes Material (Stücke, Stangen, Würfel usw.) umgesetzt. Häufig werden Gase auch durch Einwirken von Flüssigkeiten oder Feststoffen aufeinander dargestellt. Zur Durchführung derartiger Reaktionen verwendet man zweckmäßig die in ◉ Abb. 12.3 wiedergegebene Gasentwicklungsapparatur (Gasentwickler). Sie besteht aus einem je nach der erforderlichen Gasmenge dimensionierten **Zweihalskolben**, der neben einem Gasableitungsrohr noch mit einem Tropftrichter versehen ist.

Bei der folgenden Aufzählung der für die Darstellung von Gasen geeigneten Reaktionen ist jeweils angedeutet, welches Gasentwicklungsgerät zweckmäßig ist. Zu den Gefahrstoffkennzeichnungen siehe ► S. 370 f.



◉ **Abb. 12.2** Kipp'scher Apparat



○ **Abb. 12.3** Gasentwicklungsapparatur

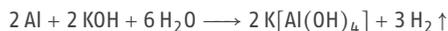
Wasserstoff, H₂ Ⓐ

Eigenschaften: Sdp. $-252,9\text{ }^\circ\text{C}$. Smp. $-259,3\text{ }^\circ\text{C}$; farbloses, brennbares Gas, viel leichter als Luft, geruchlos. Bildet mit Luft, bzw. Sauerstoff oder Chlor explosionsfähige Gemische.

Farbe der Druckgasflasche: rot

Kipp: Zur Gewinnung von H₂ wird der mittlere Behälter des Kipp'schen Apparats mit schwach verkupferten, arsenfreiem Stangen-zink beschickt und bei geöffnetem Hahn so lange ca. 6 mol/L HCl von oben eingefüllt, bis der Säurestand das Zn erreicht. Nun wird der Hahn geschlossen und die obere Kugel zu zwei Dritteln mit Säure aufgefüllt. Beim Öffnen des Hahnes gelangt die Säure zum Zink und es entsteht H₂. Beim Schließen des Hahnes verdrängt der entstehende Überdruck die Säure aus dem Zinkbehälter, und die Reaktion kommt zum Stillstand.

Gasentwickler: Al-Grieß oder -Schnitzel, KOH (1 : 3); **Achtung, schäumt stark!**



Gefahrenhinweis:

Zu Beginn der Reaktion ist Luft aus dem Kipp'schen Apparat durch Stickstoff zu vertreiben, da O₂ und H₂ ein explosives Gemisch bilden.



Gefahr

Sauerstoff, O₂

Eigenschaften: Sdp. –183 °C; Smp. –218,8 °C; farbloses, brandförderndes geruchloses Gas, etwas schwerer als Luft

Farbe der Druckgasflasche: blau (grau)

Gasentwickler: KClO₃ und gut getrocknetes MnO₂ (10 : 1); MnO₂ bzw. das durch Erhitzen daraus entstehende Mn₃O₄ wirken als Katalysator (►Band I, Nachweis 35). Der Gasstrom kann durch die Temperatur gut reguliert werden.



Gefahr



Gefahrenhinweis:

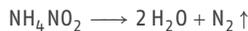
KClO₃ bildet mit oxidierbaren Substanzen explosive Gemische.

Stickstoff, N₂ A

Eigenschaften: Sdp. –195,8 °C; Smp. –210,0 °C; farbloses, unsichtbares, ungiftiges, außerordentlich reaktionsträges Gas, nicht brennbar, etwas leichter als Luft

Farbe der Druckgasflasche: grau (dunkelgrün, schwarz)

Gasentwickler: Vorsichtiges Erhitzen einer konz. Mischlösung aus (NH₄)₂SO₄ und NaNO₂ bis zum Einsetzen der Gasentwicklung. Die Reaktion verläuft dann ohne Wärmezufuhr weiter. Das Gas ist ziemlich stark mit NO und NH₃ verunreinigt, die jedoch mit Wasser ausgewaschen werden können.

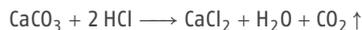


Kohlendioxid, CO₂ A

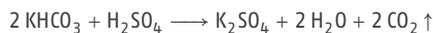
Eigenschaften: Sbp. –78,5 °C; farbloses, unsichtbares, beständiges Gas, nicht brennbar, schwerer als Luft. Je nach eingatmeter Konzentration wirkt das Gas erregend, betäubend oder erstickend.

Farbe der Druckgasflasche: grau

Kipp: Grobe Marmorstücke und ca. 6 mol/L HCl.



Gasentwickler: Gesättigte KHCO₃-Lösung und 50%ige H₂SO₄



Gefahrenhinweis:

Die Darstellung der folgenden Gase muss in einem gut ziehenden Abzug durchgeführt werden.

Chlor, Cl₂

Eigenschaften: Sdp. $-34\text{ }^{\circ}\text{C}$; Smp. $-101,5\text{ }^{\circ}\text{C}$; gelbgrünes, hochgiftiges, stark korrosives, wasserlösliches, nicht entzündbares Gas, schwerer als Luft, stechender Geruch



Gefahr

Kipp: Chlorkalkwürfel, 7 mol/L HCl; das entstehende Chlor ist durch CO₂ verunreinigt.



Gasentwickler: Gefälltes MnO₂ · xH₂O und konz. HCl; die Cl₂-Entwicklung lässt sich durch Erwärmen regulieren.



Zur Cl₂-Darstellung beschickt man den Kolben mit K₂Cr₂O₇, lässt aus dem Tropftrichter langsam ca. 4 mol/L HCl zufließen und erwärmt gelinde.



Vernichtung: Einleiten in NaOH und Reduktion mit Thiosulfat

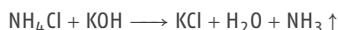
Ammoniak, NH₃

Eigenschaften: Sdp. $-33,4\text{ }^{\circ}\text{C}$; Smp. $-77,7\text{ }^{\circ}\text{C}$; farbloses, sehr leicht wasserlösliches, chemisch stabiles, kaum entzündbares, stark ätzendes Gas, das mit stark oxidierenden Gasen explosionsfähige Gemische bildet.

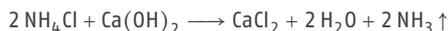


Gefahr

Gasentwickler: Zu festem NH₄Cl wird 60%ige KOH unter gelindem Erwärmen zugetropft.



Erwärmen einer innigen Mischung von NH₄Cl mit gelöschtem Kalk.



Vernichtung: Einleiten in eine NaNO₂-Lösung

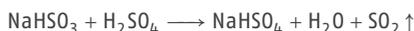
Schwefeldioxid, SO₂ Ⓐ

Eigenschaften: Sdp. $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$; Smp. $-75,5\text{ }^{\circ}\text{C}$; farbloses, giftiges, wasserlösliches, stechend riechendes Gas, schwerer als Luft, zieht Feuchtigkeit aus der Luft an.

Gasentwickler: 50%ige H₂SO₄ zu konz. NaHSO₃-Lösung tropfen lassen.



Gefahr



Vernichtung: Einleiten in NaOH und Oxidation mit H₂O₂

Schwefelwasserstoff, H₂S [Ⓐ]

Eigenschaften: Sdp. $-59,6\text{ }^\circ\text{C}$; Smp. $-85,5\text{ }^\circ\text{C}$; sehr giftiges, farbloses, sehr leicht entzündliches Gas, bildet mit Luft explosionsfähiges Gemisch. Schwere als Luft. In bestimmten Konzentrationen Geruch nach faulen Eiern.

Kipp: FeS in Stangen oder Stücken, 5 mol/L HCl; das Gas enthält H₂.



Vernichtung: Einleiten in KI₃-Lösung, Einleiten in NaOCl-Lösung, Verbrennen zu SO₂

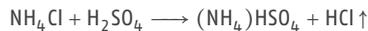


Gefahr

Chlorwasserstoff, HCl [Ⓐ]

Eigenschaften: Sdp. $-84,9\text{ }^\circ\text{C}$; Smp. $-114,2\text{ }^\circ\text{C}$; farbloses, beständiges, stark korrosives, giftiges, ätzendes, unbrennbares, leicht wasserlösliches Gas, wenig schwerer als Luft, stechender Geruch

Gasentwickler: Zu festem NH₄Cl wird 50%ige H₂SO₄ langsam zutropft; nicht schütteln, sonst starkes Schäumen.



Vernichtung: Einleiten in NaOH

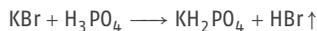


Gefahr

Bromwasserstoff, HBr

Eigenschaften: Sdp. $-66,4\text{ }^\circ\text{C}$; Smp. $-86,8\text{ }^\circ\text{C}$; farbloses, leicht wasserlösliches, unbrennbares, stark korrosives Gas, raucht an feuchter Luft, stechender Geruch, giftig, viel schwerer als Luft

Gasentwickler: Zutropfen sirupöser H₃PO₄ zu KBr und schwaches Erwärmen



Vernichtung: Einleiten in NaOH

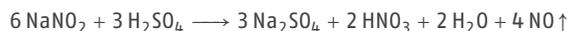


Gefahr

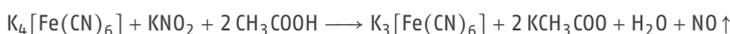
Stickstoffmonoxid, NO

Eigenschaften: Sdp. $-151,8\text{ }^\circ\text{C}$; Smp. $-163,5\text{ }^\circ\text{C}$; farbloses, wenig wasserlösliches, geruchloses, giftiges Gas, nicht brennbar. An Luft Oxidation zu NO₂

Kipp: NaNO₂ in Stangen, verd. H₂SO₄



Gasentwickler: Gesättigte K₄[Fe(CN)₆]-Lösung und festes KNO₂; verd. CH₃COOH zutropfen



Vernichtung: Einleiten in Amidoschwefelsäurelösung



Gefahr

Stickstoffdioxid, NO₂

Eigenschaften: N₂O₄: Sdp. 21,2 °C; Smp. -9,3 °C; hochgiftiges, ätzendes, wasserlösliches Gas. Starkes Oxidationsmittel, schwerer als Luft, stechender Geruch

Gasentwickler: Vorsichtiges Erhitzen von gut getrocknetem Pb(NO₃)₂



Vernichtung: Einleiten in Amidoschwefelsäurelösung



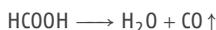
Gefahr

Kohlenmonoxid, CO

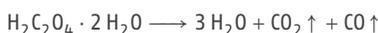
Eigenschaften: Sdp. -191,5 °C; Smp. -205 °C; farbloses, giftiges, hoch entzündliches Gas, etwas leichter als Luft, geruchlos. Gas-Luftgemische explosionsfähig.

Starkes Blutgift!

Gasentwickler: Zutropfen von konz. Ameisensäure zu konz. H₂SO₄ oder konz. H₃PO₄ bei 70–80 °C



Vorsichtiges Erhitzen von Oxalsäure-Dihydrat mit konz. H₂SO₄ (Gewichtsverhältnis ca. 1 : 5) bis zur beginnenden Gasentwicklung. CO₂ wird in einer mit 50%iger KOH gefüllten Gaswaschflasche absorbiert.



Vernichtung: Verbrennen



Gefahr

12.2 Alkali- und Erdalkalimetalle

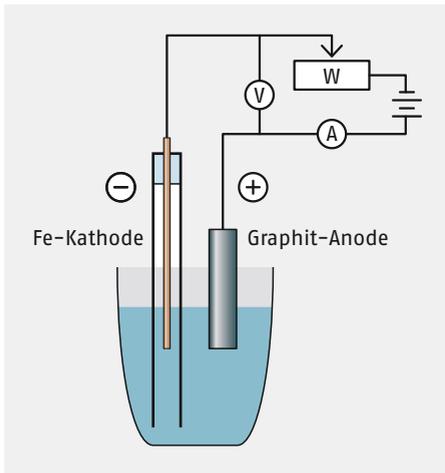
Alkali- und Erdalkalielemente sowie Al werden technisch durch Schmelzflusselektrolyse der entsprechenden Halogenide, Oxide usw. dargestellt. Um die gewöhnlich recht hohen Schmelzpunkte dieser Salze herabzusetzen, fügt man Flussmittel (CaF₂, Na₃[AlF₆], KCl usw.) zu. Als Kathode verwendet man häufig Eisenstäbe. Anodenmaterial ist meistens Kohle (Acheson-Graphit). Arbeitet man in Graphittiegeln, dient oft der Tiegel selbst als Anode. Das entstehende Rohmetall wird durch Umschmelzen unter Flussmitteln (Mg) oder durch Destillation im Vakuum (Na, K, Rb, Cs) gereinigt.

Magnesium, Mg

Eigenschaften: Smp. 648,8 °C; Sdp. 1090 °C; silberweißes, glänzendes, sehr reaktionsfähiges Metall. Reagiert schon mit kaltem Wasser langsam unter Bildung von Wasserstoff. Verbrennt an Luft über 500 °C unter starker Wärmeentwicklung mit blendend weißem Licht.



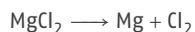
Gefahr



• **Abb. 12.4** Versuchsanordnung zur Schmelzflusselektrolyse;
W = Schiebewiderstand, V = Voltmeter,
A = Amperemeter

Darstellung: 100 g $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, 40 g KCl, 15 g NH_4Cl und 15 g CaF_2 werden innig vermischt und bis auf einen Rest von 10–20 g, der später beim Umschmelzen des Mg gebraucht wird, in einen Porzellantiegel von 6 cm \varnothing gefüllt. Das Substanzgemisch wird in einem elektrischen Ofen bei 260 °C entwässert. Der NH_4 -Zusatz soll die Hydrolyse von $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ beim Erhitzen verringern; das gemäß $\text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{MgO} + 2 \text{HCl}$ entstehende MgO würde sonst das Zusammenreten der gebildeten Mg-Kügelchen verhindern. Als Anode dient ein Graphitstab, als Kathode ein verzinkter Eisenstab von 0,6 cm \varnothing , der in einem schwer schmelzbaren Glasrohr von 1,5 cm Innendurchmesser steckt und durch einen Stopfen gehalten wird. Anordnung und Schaltung sind der schematischen Skizze (• Abb. 12.4) zu entnehmen.

Das Salzgemisch wird unter dem Abzug bis zur dünnflüssigen Schmelze (650–750 °C) erhitzt. Die Elektroden werden so eingesetzt, dass das Glasrohr fast den Tiegelboden berührt, die Elektroden selbst aber nur in die Oberfläche eintauchen. Man elektrolysiert bei 20 V Klemmenspannung und genau 2 A. Die Temperatur ist so zu regeln, dass die Schmelze gerade noch nicht zu kristallisieren beginnt. Nach ca. 3 h (genaue Zeitmessung! Zeit und Stromstärke fließen in die Berechnung der Ausbeute mit ein) wird der Versuch abgebrochen. Die Elektroden werden bei beginnender Kristallisation aus der Schmelze herausgenommen. Das Glasrohr enthält noch etwas Schmelze, die das gebildete Mg einschließt. Der untere Teil des Glasrohrs wird zerschlagen und das Salz unter CaF_2 -Zusatz in einem kleinen Tiegel nochmals zusammengeschmolzen. Die auf der Schmelze schwimmenden Mg-Kügelchen lassen sich mit einem Eisendraht leicht zu einem Regulus vereinigen; andernfalls muss noch mehr CaF_2 zugesetzt werden. Nach dem Erkalten wird der Mg-Regulus mechanisch vom Salz abgelöst, kurz(!) in verd. HCl getaucht, getrocknet und zur Ausbeutebestimmung gewogen.



Berechnung: 1 mol Elektronen (96 485 Coulomb) scheidet 0,5 mol Mg $\hat{=}$ 12,15 g Magnesium ab. Hat man x Sekunden mit y Ampere elektrolysiert, ist die theoretische Ausbeute $\frac{x \cdot y \cdot 12,15}{96\,485}$ g Mg. Die praktische Ausbeute wird in Prozenten der theoretischen angegeben.