



TECHNISCHE UNIVERSITÄT  
CHEMNITZ

**Fakultät für Naturwissenschaften  
Institut für Chemie**

**Lehrstuhl Anorganische Chemie  
Prof. Dr. Heinrich Lang**

# **Analytisches Praktikum**

**Versuchsanleitungen  
Quantitative Analysen**

# Inhaltsverzeichnis

## Volumetrie..... 3

<i>Neutralisationstitation</i> .....	3
<b>Alkalimetrie</b> .....	3
1. Einstellung des Faktors (Korrekturfaktors) einer Natronlauge mit Schwefelsäure gegen Phenolphthalein	3
2. Bestimmung von Salzsäure / Salpetersäure / Schwefelsäure (Perchlorsäure / Essigsäure / Oxalsäure) mit Natronlauge gegen Phenolphthalein	3
3. Bestimmung von Ammoniumsalzen mit Natronlauge gegen Phenolphthalein	4
4. Bestimmung von Phosphorsäure mit Natronlauge gegen Bromkresolgrün und Thymolphthalein (Stufentitration).....	4
5. Bestimmung von Borsäure mit Natronlauge gegen Phenolphthalein	5
<i>Redox titrationen</i> .....	6
<b>Permanganatometrie</b> .....	6
1. Einstellung des Faktors (Korrekturfaktors) einer Kaliumpermanganatlösung mit (festem) Natriumoxalat in schwefelsaurer Lösung	6
2. Bestimmung von Eisen(II) mit Kaliummanganat(VII) in schwefelsaurer Lösung	6
3. Bestimmung von Eisen(III) mit Kaliumpermanganat (Kaliummanganat(VII)) in salzsaurer Lösung nach Reinhardt-Zimmermann.....	7
<b>Oxydimetrie</b> .....	9
1. Bestimmung von Nitrit mit Kaliumpermanganat (Inverse Titration)	9
<b>Ferrometrie</b> .....	9
1. Bestimmung von Chromium als Chromat(VI) mit Eisen(II)-sulfat in schwefelsauerer Lösung gegen Diphenylaminschwefelsäure.....	9
<b>Iodometrie</b> .....	10
1. Bestimmung von Kupfer mit Kaliumiodid und Thiosulfat gegen Stärke (de Hean-Low).....	10
<b>Cerimetrie</b> .....	11
1. Bestimmung von Thiosulfat mit Eisen(III) und Cer(IV)-sulfat in salzsaurer Lösung gegen Ferroin-Lösung (indirekte Bestimmung)	11
<i>Fällungstitationen</i> .....	12
<b>Argentometrie</b> .....	12
1. Bestimmung von Silber mit Ammoniumthiocyanat gegen Ammoniumeisen(III)-sulfat nach Volhard ...	12
2. Bestimmung von Chlorid mit Silbernitrat gegen Fluorescein nach Fajans.....	12
3. Bestimmung von Chlorid mit Silbernitrat gegen Kaliumchromat nach Mohr.....	13
<i>Komplexometrie</i> .....	14
1. Bestimmung von Kupfer / Cobalt / Nickel mit Komplexon III (Chelaplex III, Idranal III, Titriplex III) gegen Murexid.....	14
2. Bestimmung von Magnesium / Zink / Cadmium mit Komplexon III gegen Eriochromschwarz T (Erio T).....	14
3. Bestimmung von Eisen und Aluminium nebeneinander mit Komplexon III gegen 5-Sulfosalicylsäure und Xylenolorange (Sequentialtitration, Rücktitration).....	15
4. Bestimmung von Wismut und Blei nebeneinander mit Komplexon III gegen Xylenolorange (Sequentialtitration).....	16
<i>Bestimmung der Wasserhärte und des chemischen Sauerstoffbedarfes</i> .....	17
1. Bestimmung der Carbonathärte (temporäre, d. h. vorübergehende Härte)	17
2. Bestimmung der Gesamthärte.....	18
3. Bestimmung der Nichtcarbonathärte (permanente, d. h. bleibende Härte).....	18
4. Bestimmung der Calciumhärte (Kalkhärte).....	18
5. Bestimmung der Magnesiumhärte.....	19
6. Bestimmung des chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) nach der Kaliumpermanganatmethode (Permanganatzahl – doppelte Rücktitration).....	20

## Spektralphotometrie ..... 21

<i>Spektralphotometrische Konzentrationsbestimmung</i> .....	21
1. Theoretische Grundlagen.....	21

2. Meßverfahren .....	23
3. Meßvorgang am <b>Spektralkolorimeter SPEKOL</b> .....	23
<i>Bestimmung von Eisen, Mangan, Chromat, Nitrit und Phenol</i> .....	25
1. Bestimmung von Eisen im Wasser oder in wäßrigen Lösungen.....	25
2. Bestimmung von Mangan im Wasser oder in wäßrigen Lösungen .....	25
3. Bestimmung von Chromat im Wasser oder in wäßrigen Lösungen .....	27
4. Bestimmung von Nitrit im Wasser oder in wäßrigen Lösungen.....	28
5. Bestimmung von Phenol im Wasser oder in wäßrigen Lösungen .....	29
6. Konzentrationsbestimmung von Lösungen unbekanntes Gehaltes .....	30
7. Auswertung.....	30
<b><u>Gravimetrie.....</u></b>	<b>31</b>
<i>Gravimetrische Bestimmungen</i> .....	31
<i>Elektrogravimetrische Bestimmungen</i> .....	31
<b><u>Musterprotokoll.....</u></b>	<b>32</b>

# Volumetrie

## *Neutralisationstitation*

### **Alkalimetrie**

#### 1. Einstellung des Faktors (Korrekturfaktors) einer Natronlauge mit Schwefelsäure gegen Phenolphthalein

*Reaktionsgleichung:*



*Durchführung:*

In 3 Erlenmeyerkolben gibt man aus einer (halb)automatischen Bürette je 20 mL einer genau (Faktor  $f = 1.000$ ) 0.1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und fügt destilliertes Wasser zu, bis das Gesamtvolumen jeder Probe ca. 150 mL erreicht.

Danach gibt man zu jeder Probe 2 Tropfen Phenolphthaleinlösung als Indikator, wobei die Lösung farblos bleibt. Dann titriert man über einer weißen Unterlage mit der einzustellenden etwa 0.1 N NaOH unter ständigem Umschwenken bis zur schwachen Rosafärbung.

Der Mittelwert des Verbrauches der NaOH dient der Berechnung.

*Berechnung:*

$$f = \frac{V_{\text{Soll}}}{V_{\text{Ist}}} = \frac{V_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{V_{\text{NaOH}}} = \frac{20}{V_{\text{NaOH}}}$$

Der Faktor (Korrekturfaktor)  $f$  ist auf 4 Stellen nach dem Komma zu berechnen und dann auf 3 Stellen nach dem Komma auf- oder abzurunden!

Der Faktor ist bei allen Titrationen mit der eingestellten Maßlösung zu berücksichtigen!

#### 2. Bestimmung von Salzsäure / Salpetersäure / Schwefelsäure (Perchlorsäure / Essigsäure / Oxalsäure) mit Natronlauge gegen Phenolphthalein

*Reaktionsgleichung:*



*Durchführung:*

Der Messkolben mit der Säurelösung wird mit destilliertem Wasser aufgefüllt, bis der untere Meniskus der Flüssigkeitsoberfläche die Eichmarke genau erreicht. Anschließend wird der Kolbeninhalt durch mehrmaliges intensives Umschütteln gemischt.

Danach entnimmt man dem Messkolben 3 Proben mit einer 20 mL Pipette und überführt jede Probe in einen Erlenmeyerkolben. Zu jeder Probe gibt man etwas destilliertes Wasser und 2 Tropfen Phenolphthaleinlösung als Indikator. Dabei bleibt die Lösung farblos. Dann titriert man über einer weißen Unterlage mit 0.1 N NaOH unter ständigem Umschwenken bis zur schwachen Rotfärbung.

Der Mittelwert des Verbrauches von NaOH dient der Berechnung!

Die Entscheidung, welche Säure vorliegt, trifft man durch Ausführung geeigneter Nachweisreaktionen.

Das Ergebnis ist auf den gesamten Messkolbeninhalt zu beziehen!

Der Faktor (Korrekturfaktor) der NaOH-Lösung ist zu berücksichtigen!

### 3. Bestimmung von Ammoniumsalzen mit Natronlauge gegen Phenolphthalein

*Reaktionsgleichungen:*



*Durchführung:*

Der Messkolben mit der Ammoniumsalzlösung wird mit destilliertem Wasser aufgefüllt, bis der untere Meniskus der Flüssigkeitsoberfläche die Eichmarke genau erreicht. Anschließend wird der Kolbeninhalt durch mehrmaliges intensives Schütteln gemischt.

Danach gibt man in 3 Erlenmeyerkolben je 5 mL Formalinlösung mit einer Pipette. Zu jeder Probe addiert man etwas destilliertes Wasser und einen Tropfen Phenolphthaleinlösung als Indikator. Dabei bleibt die Lösung farblos. Dann titriert man über einer weißen Unterlage mit 0.1 N NaOH unter ständigem Umschwenken bis zur schwachen Rotfärbung (Neutralisation der Formalinlösung).

Man entnimmt dem Messkolben 3 Proben mit einer 20 mL Pipette und überführt jede Probe in einen Erlenmeyerkolben mit der neutralisierten Formalinlösung, wobei die Lösung wieder farblos wird.

Anschließend wird jede Probe erneut mit 0.1 N NaOH unter ständigem Umschwenken bis zur schwachen Rotfärbung titriert.

Der Mittelwert des Verbrauches an NaOH dient der Berechnung.

*Berechnung:* 1 mL 0.1 N NaOH zeigt an

5.35	mg Ammoniumchlorid
8.0	mg Ammoniumnitrat
4.0	mg Ammoniumcarbonat
6.605	mg Ammoniumsulfat

Die Entscheidung, welches Salz vorliegt, trifft man durch geeignete Nachweisreaktionen!

Das Ergebnis ist auf den gesamten Messkolbeninhalt zu beziehen!

Der Faktor der NaOH-Lösung ist zu berücksichtigen!

### 4. Bestimmung von Phosphorsäure mit Natronlauge gegen Bromkresolgrün und Thymolphthalein (Stufentitration)

*Reaktionsgleichung:*



*Durchführung:*

Der Messkolben mit der Phosphorsäurelösung wird mit destilliertem Wasser aufgefüllt, bis der untere Meniskus der Flüssigkeitsoberfläche die Eichmarke genau erreicht. Anschließend wird der Kolbeninhalt durch mehrmaliges intensives Schütteln gemischt.

Dann entnimmt man dem Messkolben zunächst 2 Proben mit einer 20 mL Pipette und überführt jede Probe in einen Erlenmeyerkolben. Zu jeder Probe gibt man etwas destilliertes Wasser und 3 Tropfen Bromkresolgrünlösung als Indikator. Dabei nimmt die Lösung eine gelbe Färbung an. Man titriert über einer weißen Unterlage mit 0.1 N NaOH unter ständigem Umschwenken bis zur Blaugrünfärbung (1. Stufe).

Dann entnimmt man dem Messkolben weitere 2 Proben mit einer 20 mL Pipette und überführt jede Probe in einen Erlenmeyerkolben. Zu jeder dieser Proben gibt man etwas destilliertes

Wasser und 3 Tropfen Thymolphthaleinlösung als Indikator; die Lösung bleibt farblos. Es wird über einer weißen Unterlage mit 0.1 N NaOH unter ständigem Umschwenken bis zur Blaufärbung titriert (1. und 2. Stufe).

Der Verbrauch an NaOH muß bei beiden Titrationsen im Verhältnis 1 : 2 stehen.

*Berechnung:* 1 mL 0.1 N NaOH zeigt an

9.8 mg Phosphorsäure (1. Stufe)

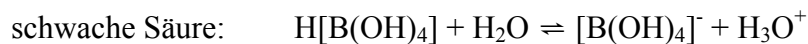
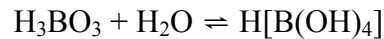
4.9 mg Phosphorsäure (2. Stufe)

Das Ergebnis ist auf den gesamten Messkolbeninhalt zu beziehen!

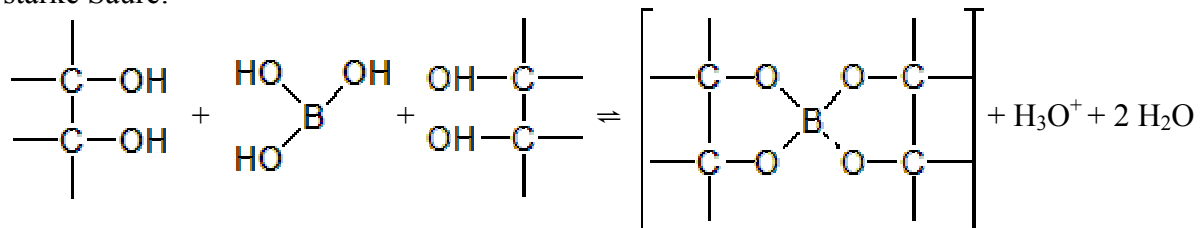
Der Faktor der Natriumhydroxidlösung ist zu berücksichtigen!

### 5. Bestimmung von Borsäure mit Natronlauge gegen Phenolphthalein

*Reaktionsgleichungen:*



starke Säure:



*Durchführung:*

Der Messkolben mit der Borsäurelösung wird mit destilliertem Wasser aufgefüllt, bis der untere Meniskus der Flüssigkeitsoberfläche die Eichmarke genau erreicht. Anschließend wird der Kolbeninhalt durch mehrmaliges intensives Schütteln gemischt.

Dem Messkolben werden 3 Proben mit einer 20 mL Pipette entnommen und jede Probe in einen Erlenmeyerkolben überführt. Zu jeder Probe gibt man ca. 2 g Mannit sowie etwas destilliertes Wasser und schwenkt den Erlenmeyerkolben vorsichtig so lange, bis sich das Mannit vollständig gelöst hat. Danach fügt man 3 Tropfen Phenolphthaleinlösung als Indikator hinzu. Dabei bleibt die Lösung farblos. Danach titriert man über einer weißen Unterlage mit 0.1 N NaOH unter ständigem Umschwenken bis zur Rotfärbung.

Der Mittelwert des NaOH-Verbrauches dient der Berechnung.

*Berechnung:* 1 mL 0.1 N NaOH zeigt an

6.184 mg Borsäure

Das Ergebnis ist auf den gesamten Messkolbeninhalt zu beziehen!

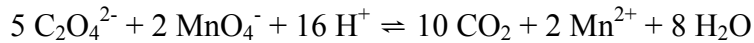
Der Faktor der Natriumhydroxidlösung ist zu berücksichtigen!

## *Redox titrationen*

### **Permanganatometrie**

#### 1. Einstellung des Faktors (Korrekturfaktors) einer Kaliumpermanganatlösung mit (festem) Natriumoxalat in schwefelsaurer Lösung

*Reaktionsgleichung:*



*Durchführung:*

In 3 Wäggläschen wägt man auf einer Analysenwaage je 150-200 mg zuvor in einem Trockenschrank bei ca. 230° C getrocknetem Natriumoxalat als Ursubstanz auf ± 0.1 mg genau ein und überführt die Einwaage quantitativ in je einen Erlenmeyerkolben. Die durch vorsichtiges Klopfen entleerten Wäggläschen werden auf ± 0.1 mg genau zurückgewogen. Aus der Differenz beider Wägungen erhält man die jeweilige Masse m des in dem Erlenmeyerkolben befindlichen Natriumoxalates.

Danach löst man die Ursubstanz in ca. 150 mL destilliertes Wasser und gibt mit einem Meßzylinder 10 mL 25 %ige H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu. Dann erwärmt man die Lösung auf ca. 80°C und titriert über einer weißen Unterlage mit der einzustellenden etwa 0.1 N KMnO<sub>4</sub>-Lösung unter ständigem Umschwenken bis zur schwachen Rosafärbung. Die Entfärbung erfolgt zunächst sehr langsam und wird erst nach Bildung des katalytisch wirksamen Mn<sup>2+</sup>-Ions schneller. Gegen Titrationsende muß die Lösung langsam tropfenweise hinzugefügt werden.

Der Verbrauch an KMnO<sub>4</sub>-Lösung für jede Probe dient der Berechnung.

*Berechnung:*

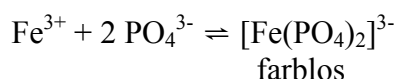
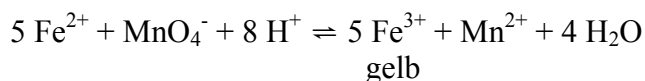
$$f = \frac{V_{\text{Soll}}}{V_{\text{Ist}}} = \frac{m_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{V_{\text{Ist}} \cdot c \cdot \frac{M}{z}} = \frac{m_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{V_{\text{Ist}} \cdot 6,7 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}}$$

Der Faktor (Korrekturfaktor) f ist für jede Probe auf 4 Stellen nach dem Komma zu berechnen. Der daraus ermittelte Mittelwert ist auf 3 Stellen nach dem Komma auf- oder abzurunden.

Der Faktor ist bei allen Titrationen mit der eingestellten Maßlösung zu berücksichtigen!

#### 2. Bestimmung von Eisen(II) mit Kaliummanganat(VII) in schwefelsaurer Lösung

*Reaktionsgleichungen:*



*Durchführung:*

Der Messkolben mit der Eisen(II)-Salzlösung wird mit destilliertem Wasser aufgefüllt, bis der untere Meniskus der Flüssigkeitsoberfläche die Eichmarke genau erreicht. Anschließend wird der Kolbeninhalt durch mehrmaliges intensives Schütteln gemischt.

Dann entnimmt man dem Messkolben 3 Proben mit einer 20 mL Pipette und überführt jede Probe in einen Erlenmeyerkolben. Zu jeder Probe gibt man mit einem Meßzylinder 10 mL 25 %ige H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und verdünnt durch Zugabe von destilliertem Wasser. Zur Komplexbildung des entstehenden Eisen(III)-Ions fügt man mit einem Meßzylinder 5 mL 25 %ige Phosphorsäure hinzu. Danach titriert man unter Umschwenken mit einer 0.1 N K[MnO<sub>4</sub>]-Lösung über einer weißen Unterlage bis zur schwachen Rosafärbung (Eigenindikation des K[MnO<sub>4</sub>]).

Der Mittelwert des K[MnO<sub>4</sub>]-Verbrauches dient der Berechnung.  
Das Ergebnis ist auf den gesamten Messkolbeninhalt zu beziehen!  
Der Faktor der K[MnO<sub>4</sub>]-Lösung ist zu berücksichtigen!

### 3. Bestimmung von Eisen(III) mit Kaliumpermanganat (Kaliummanganat(VII)) in salzsaurer Lösung nach Reinhardt-Zimmermann

*Reaktionsgleichungen:*

1. 
$$\text{Fe}^{3+} + 6 \text{Cl}^- \rightleftharpoons [\text{FeCl}_6]^{3-}$$

gelb                      intensiv gelb
2. 
$$2 [\text{FeCl}_6]^{3-} + \text{Sn}^{2+} \rightleftharpoons 2 \text{Fe}^{2+} + \text{Sn}^{4+} + 12 \text{Cl}^-$$

intensiv gelb                      farblos
3. 
$$\text{Sn}^{2+} + 2 \text{Hg}^{2+} \rightleftharpoons \text{Sn}^{4+} + \text{Hg}_2^{2+} \text{ (als Hg}_2\text{Cl}_2 \text{ - weiß)}$$
4. 
$$5 \text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ \rightleftharpoons 5 \text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$$
5. 
$$\text{Fe}^{3+} + 2 \text{PO}_4^{3-} \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]^{3-}$$

gelb                      farblos

*Durchführung:*

Der Messkolben mit der Eisen(III)-Salzlösung wird mit destilliertem Wasser aufgefüllt, bis der untere Meniskus der Flüssigkeitsoberfläche die Eichmarke genau erreicht. Anschließend wird der Kolbeninhalt durch mehrmaliges intensives Schütteln gemischt.

Dann entnimmt man dem Messkolben 3 Proben mit einer 20 mL Pipette und überführt jede Probe in einen Erlenmeyerkolben. Zu jeder Probe gibt man mit einem Meßzylinder 10 mL konzentrierte Salzsäure, erhitzt zum Sieden und setzt mit einer Pipette vorsichtig tropfenweise eine Zinn(II)-chloridlösung zu, bis die Lösung völlig farblos geworden ist. Ein Überschuß ist zu vermeiden. Anschließend läßt man vollständig abkühlen (eventuell unter einem Wasserstrahl) und gibt zur Lösung bei Zimmertemperatur in einer Portion mit einem Meßzylinder 10 mL kaltgesättigte Quecksilber(II)-chloridlösung zu. Dabei fällt weißes kristallines Quecksilber(I)-chlorid aus. Beim Auftreten einer Graufärbung ist die Probe zu verwerfen und eine weitere Probe wie angegeben vorzubereiten.

Die mit weißen Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> versehene Probe wird nach etwa 3 Minuten mit destilliertem Wasser auf ca. 200 mL verdünnt, und mit einem Meßzylinder werden 10 mL Reinhardt-Zimmermann-Lösung hinzugegeben, die durch Mischung einer Lösung von 200 g kristallisiertem Mangan(II)-sulfat in 1 L Wasser mit einer Lösung von 1 L H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (ρ = 1.3 g · mL<sup>-1</sup>), 400 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (ρ = 1.84 g · mL<sup>-1</sup>) und 600 mL Wasser hergestellt wurde.

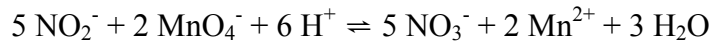
Danach titriert man mit 0.1 N  $\text{K}[\text{MnO}_4]$  unter ständigem Umschwenken langsam über einer weißen Unterlage bis zum Auftreten einer schwachen Rosafärbung, verursacht durch die Eigenfärbung der  $\text{K}[\text{MnO}_4]$ .

Der Mittelwert des  $\text{K}[\text{MnO}_4]$ -Verbrauches dient der Berechnung.  
Das Ergebnis ist auf den gesamten Messkolbeninhalt zu beziehen!  
Der Faktor der  $\text{K}[\text{MnO}_4]$ -Lösung ist zu berücksichtigen!

## Oxydimetrie

### 1. Bestimmung von Nitrit mit Kaliumpermanganat (Inverse Titration)

*Reaktionsgleichung:*



*Durchführung:*

Der Messkolben mit der Nitritlösung wird mit destilliertem Wasser aufgefüllt, bis der untere Meniskus der Flüssigkeitsoberfläche die Eichmarke genau erreicht. Anschließend wird der Kolbeninhalt durch mehrmaliges intensives Schütteln gemischt.

Dann gibt man ca. 5 mL der Analysenlösung in eine 25 mL Bürette, spült diese mehrmals gründlich durch und verwirft diesen Teil der Analysenlösung. Danach wird die gespülte Bürette mit der Analysenlösung gefüllt.

In 3 Erlenmeyerkolben gibt man je  $V_1$  mL einer 0.1 N  $\text{K}[\text{MnO}_4]$ -Lösung, meist je 10 mL, und verdünnt mit destilliertem Wasser, fügt mit einem Meßzylinder 10 mL 25 %ige  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu jeder Probe und titriert die  $\text{K}[\text{MnO}_4]$ -Lösung mit der Analysenlösung langsam bis zum Umschlag von Rotviolett bis Rosa nach farblos.

Der Mittelwert des Verbrauches  $V_2$  an Analysenlösung dient der Berechnung.

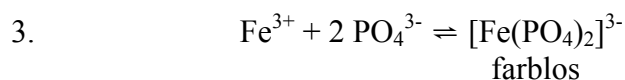
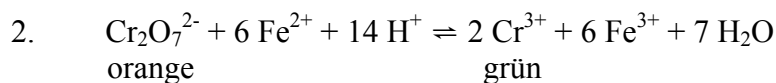
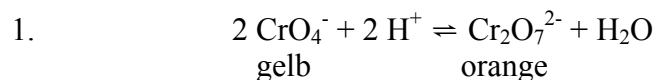
Das Ergebnis ist auf den gesamten Messkolbeninhalt zu beziehen!

Der Faktor der  $\text{K}[\text{MnO}_4]$ -Lösung ist bei der Festlegung des Volumens  $V_1$  zu berücksichtigen!

## Ferrometrie

### 1. Bestimmung von Chromium als Chromat(VI) mit Eisen(II)-sulfat in schwefelsauerer Lösung gegen Diphenylaminschwefelsäure

*Reaktionsgleichungen:*



*Durchführung:*

Der Messkolben mit der Chromat(VI)-Lösung wird mit destilliertem Wasser aufgefüllt, bis der untere Meniskus der Flüssigkeitsoberfläche die Eichmarke genau erreicht. Anschließend wird der Kolbeninhalt durch mehrmaliges intensives Schütteln gemischt.

Dem Messkolben werden 3 Proben mit einer 20 mL Pipette entnommen und jede Probe in einen Erlenmeyerkolben überführt. Zu jeder Probe gibt man mit einem Meßzylinder 20 mL 25 %ige  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 4 Tropfen Diphenylaminschwefelsäure als Redoxindikator zu, wobei die Lösung violett wird. Dann titriert man mit 0.1 N  $\text{FeSO}_4$  und nach Zugabe einiger mL Maßlösung fügt man zur komplexen Bindung des Eisen(III)-Ions mit einem Meßzylinder 5 mL 25 %ige  $\text{H}_3\text{PO}_4$  zu. Danach titriert man unter ständigem Umschwenken langsam über einer

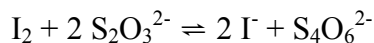
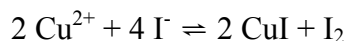
weißen Unterlage bis zum Verschwinden der Violettärbung. Dabei tritt die grüne Farbe des Chromium(III)-Ions auf.

Der Mittelwert des  $\text{FeSO}_4$ -Verbrauches dient der Berechnung.  
Das Ergebnis ist auf den gesamten Messkolbeninhalt zu beziehen!  
Der Faktor der  $\text{FeSO}_4$ -Lösung ist zu berücksichtigen!

## Iodometrie

### 1. Bestimmung von Kupfer mit Kaliumiodid und Thiosulfat gegen Stärke (de Hean-Low)

*Reaktionsgleichungen:*



*Durchführung:*

Der Messkolben mit der Kupfer(II)-Lösung wird mit destilliertem Wasser aufgefüllt, bis der untere Meniskus der Flüssigkeitsoberfläche die Eichmarke genau erreicht. Anschließend wird der Kolbeninhalt durch mehrmaliges intensives Schütteln gemischt und 5 Minuten stehen gelassen.

Dann entnimmt man dem Messkolben 3 Proben mit einer 20 mL Pipette und überführt jede Probe in einen Erlenmeyerkolben. Zu jeder Probe gibt man 5 mL 25 %ige Schwefelsäure, verdünnt mit 25 mL destilliertem Wasser und versetzt die Lösung mit Eis. Dann fügt man 4-5 Spatel Kaliumiodid zu, wobei eine gelbbraune Trübung infolge Iodausscheidung beobachtet wird. Danach vorsichtig umschwenken und 10 Minuten mit einem Uhrglas abgedeckt im Dunkeln stehen lassen.

Der Erlenmeyerkolben wird auf ca. 100 mL mit destilliertem Wasser aufgefüllt und anschließend mit 0.01 M Natriumthiosulfatlösung bis zur schwachen Gelbfärbung (schnell! Etwa 1 mL in 5 Sekunden, etwa 90 % des Gesamtverbrauches). Dann gibt man 2 mL Stärkelösung als Indikator hinzu, wodurch die Lösung eine tiefblaue Färbung annimmt. Nun wird zügig zu Ende titriert, wobei die Blaufärbung verschwindet und die Lösung elfenbeinfarben wird.

Zum Ende der Titration muß noch Eis in der Lösung vorhanden sein. Eine später auftretende Blaufärbung wird durch eine Luftoxidation verursacht und darf nicht berücksichtigt werden! Es ist angebracht die Titration unter Inertgas durchzuführen, welches für genaue Bestimmungen unbedingt notwendig ist!

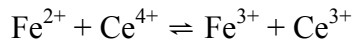
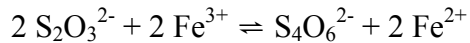
Der Mittelwert des  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Verbrauches dient der Berechnung.  
Das Ergebnis ist auf den gesamten Messkolbeninhalt zu beziehen!  
Der Faktor der  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung ist zu berücksichtigen!

Molare Masse von Kupfer:  $63.54 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

## Cerimetrie

### 1. Bestimmung von Thiosulfat mit Eisen(III) und Cer(IV)-sulfat in salzsaurer Lösung gegen Ferroin-Lösung (indirekte Bestimmung)

*Reaktionsgleichungen:*



*Durchführung:*

Der Messkolben mit der Thiosulfat-lösung wird mit destilliertem Wasser aufgefüllt, bis der untere Meniskus der Flüssigkeitsoberfläche die Eichmarke genau erreicht. Anschließend wird der Kolbeninhalt durch mehrmaliges intensives Schütteln gemischt.

Dann entnimmt man dem Messkolben 3 Proben mit einer 20 mL Pipette und überführt jede Probe in einen Erlenmeyerkolben. Zu jeder Probe gibt man mit einer Kolbenpipette 10 mL 1 N FeCl<sub>3</sub>-Lösung sowie mit einer Kolbenpipette 5 mL 1 N CuSO<sub>4</sub>-Lösung, um die Reduktion des Eisen(III) mit Thiosulfat zu beschleunigen.

Dabei tritt eine hellgrüne Färbung auf. Anschließend gibt man mit einem Meßzylinder 10 mL 20 %ige HCl zu und verdünnt mit destilliertem Wasser auf ein Volumen von ca. 150 mL. Die Lösung wird mit 2 Tropfen einer Ferroin-Lösung als Redoxindikator versetzt, wodurch die Farbe braunrot wird. Danach titriert man unter ständigem Umschwenken mit 0.1 N Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-Lösung langsam über einer weißen Unterlage bis zum Farbumschlag von braunorange nach grünelb.

Der Mittelwert des Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-Verbrauches dient der Berechnung.

*Berechnung:* 1 mL 0.1 N Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> zeigt an  
11.212 mg Thiosulfat

Das Ergebnis ist auf den gesamten Messkolbeninhalt zu beziehen!

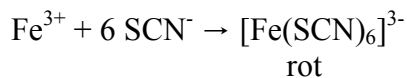
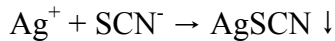
Der Faktor der Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-Lösung ist zu berücksichtigen!

## ***Fällungstitationen***

### **Argentometrie**

#### 1. Bestimmung von Silber mit Ammoniumthiocyanat gegen Ammoniumeisen(III)-sulfat nach Volhard

*Reaktionsgleichungen:*



*Durchführung:*

Der Messkolben mit der Silbersalzlösung wird mit destilliertem Wasser aufgefüllt, bis der untere Meniskus der Flüssigkeitsoberfläche die Eichmarke genau erreicht. Anschließend wird der Kolbeninhalt durch mehrmaliges intensives Schütteln gemischt.

Dann entnimmt man dem Messkolben 3 Proben mit einer 20 mL Pipette und überführt jede Probe in einen Erlenmeyerkolben. Zu jeder Probe gibt man destilliertes Wasser, 20 mL 2 N HNO<sub>3</sub> und 2 mL salpetersaure Ammoniumeisen(III)-sulfatlösung als Indikator. Dann titriert man über einer weißen Unterlage mit 0.1 N NH<sub>4</sub>SCN-Maßlösung unter ständigem Umschwenken, bis ein schwach rotbrauner Farbton eben noch bestehen bleibt.

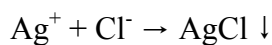
Der Mittelwert des NH<sub>4</sub>SCN-Verbrauches dient der Berechnung.

*Berechnung:* 1 mL 0.1 N NH<sub>4</sub>SCN zeigt an  
10.788 mg Silber

Das Ergebnis ist auf den gesamten Messkolbeninhalt zu beziehen!  
Der Faktor der NH<sub>4</sub>SCN-Lösung ist zu berücksichtigen!

#### 2. Bestimmung von Chlorid mit Silbernitrat gegen Fluorescein nach Fajans

*Reaktionsgleichung:*



*Durchführung:*

Der Messkolben mit der neutralen Chloridlösung wird mit destilliertem Wasser aufgefüllt, bis der untere Meniskus der Flüssigkeitsoberfläche die Eichmarke genau erreicht. Anschließend wird der Kolbeninhalt durch mehrmaliges intensives Schütteln gemischt.

Dann entnimmt man dem Messkolben 3 Proben mit einer 20 mL Pipette und überführt jede Probe in einen Erlenmeyerkolben. Zu jeder Probe gibt man destilliertes Wasser und 3 Tropfen 0.2 %ige Fluoresceinlösung als Indikator, wodurch die Lösung eine grüngelbe fluoreszierende Farbe annimmt. Dann titriert man langsam über einer weißen Unterlage mit 0.1 N AgNO<sub>3</sub>-Maßlösung unter ständigem Umschwenken, bis der bei der Reaktion ausfallende weiße Niederschlag von AgCl eine plötzliche Hellrotfärbung aufweist.

Der Mittelwert des AgNO<sub>3</sub>-Verbrauches dient der Berechnung.

*Berechnung:* 1 mL 0.1 N AgNO<sub>3</sub> zeigt an  
3.546 mg Chlorid

5.845 mg Natriumchlorid  
7.456 mg Kaliumchlorid

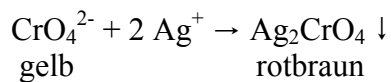
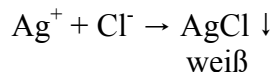
Die Entscheidung, welches Salz vorliegt, trifft man durch Ausführung geeigneter Nachweisreaktionen.

Das Ergebnis ist auf den gesamten Messkolbeninhalt zu beziehen!

Der Faktor der  $\text{AgNO}_3$ -Lösung ist zu berücksichtigen!

### 3. Bestimmung von Chlorid mit Silbernitrat gegen Kaliumchromat nach Mohr

*Reaktionsgleichungen:*



*Durchführung:*

Der Messkolben mit der neutralen Chloridlösung wird mit destilliertem Wasser aufgefüllt, bis der untere Meniskus der Flüssigkeitsoberfläche die Eichmarke genau erreicht. Anschließend wird der Kolbeninhalt durch mehrmaliges intensives Schütteln gemischt.

Dann entnimmt man dem Messkolben 3 Proben mit einer 20 mL Pipette und überführt jede Probe in einen Erlenmeyerkolben. Zu jeder Probe gibt man destilliertes Wasser und fügt 3-5 Tropfen einer 5 %igen Kaliumchromatlösung als Indikator hinzu, wobei die Lösung eine gelbe Farbe annimmt. Dann titriert man über einer weißen Unterlage mit 0.1 N  $\text{AgNO}_3$ -Maßlösung langsam unter ständigem Umschwenken, bis der bei der Reaktion ausfallende weiße, durch die Chromationen schwach gelb gefärbte Niederschlag von  $\text{AgCl}$  eine Rotfärbung durch ausfallendes  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  annimmt.

Der Mittelwert des  $\text{AgNO}_3$ -Verbrauches dient der Berechnung.

*Berechnung:* 1 mL 0.1 N  $\text{AgNO}_3$  zeigt an  
3.546 mg Chlorid  
5.845 mg Natriumchlorid  
7.456 mg Kaliumchlorid

Die Entscheidung, welches Salz vorliegt, trifft man durch Ausführung geeigneter Nachweisreaktionen.

Das Ergebnis ist auf den gesamten Messkolbeninhalt zu beziehen!

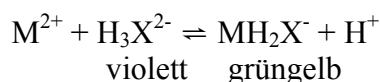
Der Faktor der  $\text{AgNO}_3$ -Lösung ist zu berücksichtigen!

## ***Komplexometrie***

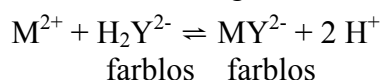
### 1. Bestimmung von Kupfer / Cobalt / Nickel mit Komplexon III (Chelaplex III, Idranal III, Titriplex III) gegen Murexid

*Reaktionsgleichungen:*

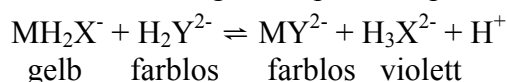
1. Zugabe des Indikators



2. Zugabe der Maßlösung



3. Indikatorumschlag am Äquivalenzpunkt



*Durchführung:*

Der Messkolben mit der Metallionenlösung (Cu: blau, Co: rot, Ni: grün) wird mit destilliertem Wasser aufgefüllt, bis der untere Meniskus der Flüssigkeitsoberfläche die Eichmarke genau erreicht. Anschließend wird der Kolbeninhalt durch mehrmaliges intensives Schütteln gemischt.

Dann entnimmt man dem Messkolben 3 Proben mit einer 20 mL Pipette und überführt jede Probe in einen Erlenmeyerkolben. Zu jeder Probe gibt man mit einem Meßzylinder 10 mL Pufferlösung pH = 8.3 (NH<sub>4</sub>OH : NH<sub>4</sub>Cl = 10 : 1) und verdünnt mit destilliertem Wasser, bis das Flüssigkeitsvolumen etwa 150 mL erreicht hat. Zur Lösung fügt man eine kleine Spatelspitze Murexid-Kochsalzgemisch (NaCl : Murexid = 100 : 1) als Indikator zu und schwenkt vorsichtig, wobei die Lösung eine gelbe (bei Cu grünelbe) Färbung annehmen muß (erforderlichenfalls erfolgt weitere Indikatorzugabe).

Dann titriert man über einer weißen Unterlage mit 0.01 M Komplexon III-Lösung unter ständigem Umschwenken bis zur auftretenden Violettfärbung, gegen Titrationsende langsamer.

Der Mittelwert des Komplexon III-Verbrauches dient der Berechnung.

*Berechnung:* 1 mL 0.01 M Komplexon III zeigt an

0.6354 mg Kupfer

0.5894 mg Cobalt

0.5869 mg Nickel

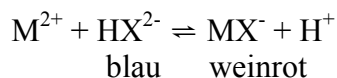
Das Ergebnis ist auf den gesamten Messkolbeninhalt zu beziehen!

Der Faktor der Komplexon III-Lösung ist zu berücksichtigen!

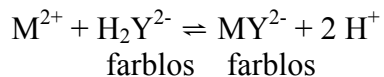
### 2. Bestimmung von Magnesium / Zink / Cadmium mit Komplexon III gegen Eriochromschwarz T (Erio T)

*Reaktionsgleichungen:*

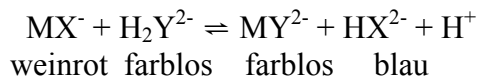
1. Zugabe des Indikators in Pufferlösung pH = 10.3



## 2. Zugabe der Maßlösung



## 3. Indikatorumschlag am Äquivalenzpunkt



### *Durchführung:*

Der Messkolben mit der Metallionenlösung wird mit destilliertem Wasser aufgefüllt, bis der untere Meniskus der Flüssigkeitsoberfläche die Eichmarke genau erreicht. Anschließend wird der Kolbeninhalt durch mehrmaliges intensives Schütteln gemischt.

Dann entnimmt man dem Messkolben 3 Proben mit einer 20 mL Pipette und überführt jede Probe in einen Erlenmeyerkolben. Zu jeder Probe gibt man mit einer Kolbenpipette 5 mL Pufferlösung pH = 10.3 (NH<sub>4</sub>OH : NH<sub>4</sub>Cl = 10 : 1) und verdünnt mit destilliertem Wasser, bis das Flüssigkeitsvolumen etwa 150 mL erreicht hat. Zur Lösung fügt man eine kleine Spatelspitze Eriochromscharz T-Kochsalzgemisch (NaCl : Erio T = 100 : 1) zu und schwenkt vorsichtig, wobei die Lösung eine weinrote Färbung annehmen muß (gegebenenfalls erfolgt weitere Indikatorzugabe).

Dann titriert man über einer weißen Unterlage mit 0.01 M Komplexon III-Lösung unter ständigem Umschwenken bis zur auftretenden reinen Blaufärbung (eventuell Blaugrünfärbung), gegen Titrationsende langsamer.

Der Mittelwert des Komplexon III-Verbrauches dient der Berechnung.

*Berechnung:* 1 mL 0.01 M Komplexon III zeigt an  
0.2432 mg Magnesium  
0.6538 mg Zink  
1.1241 mg Cadmium

Das Ergebnis ist auf den gesamten Messkolbeninhalt zu beziehen!

Der Faktor der Komplexon III-Lösung ist zu berücksichtigen!

## 3. Bestimmung von Eisen und Aluminium nebeneinander mit Komplexon III gegen 5-Sulfosalicylsäure und Xylenolorange (Sequentialtitration, Rücktitration)

### *Durchführung:*

Der Messkolben mit der Metallionenlösung wird mit destilliertem Wasser aufgefüllt, bis der untere Meniskus der Flüssigkeitsoberfläche die Eichmarke genau erreicht. Anschließend wird der Kolbeninhalt durch mehrmaliges intensives Schütteln gemischt.

Dann entnimmt man dem Messkolben 3 Proben mit einer 20 mL Pipette und überführt jede Probe in einen Erlenmeyerkolben. Man verdünnt jede Probe mit destilliertem Wasser, bis das Flüssigkeitsvolumen etwa 100 mL beträgt. Danach stellt man durch tropfenweise Zugabe von NH<sub>4</sub>OH den pH-Wert auf 2-3 ein (zur Kontrolle gibt man einen mit einem Glasstab der Probelösung entnommenen Tropfen auf Unitestpapier). Zu jeder Probe gibt man als Indikator 1 mL (etwa 25 Tropfen) einer 5 %igen wäßrigen Lösung von 5-Sulfosalicylsäure, wobei die Lösung eine schwarzrote Färbung annimmt.

Dann titriert man über einer weißen Unterlage mit 0.01 M Komplexon III-Lösung unter ständigem Umschwenken, bis die Lösung farblos (schwach gelbgrün) wird, gegen Titrationsende langsamer.

Der Mittelwert des Komplexonverbrauches dient der Berechnung der Eisenmenge.

Nun gibt man zu jeder austitrierten Probe aus einer Bürette 20 mL Komplexon III-Lösung und kocht die Lösung kurz auf. Nach dem Abkühlen gibt man zu jeder Probe mit einer Kolbenpipette 5 mL Pufferlösung (pH = 5.2) ( $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ) zu. Man fügt als Indikator eine kleine Spatelspitze Xylenolorange – Kaliumnitratgemisch ( $\text{KNO}_3$  : Xylenolorange = 100 : 1) zu und schwenkt vorsichtig um, bis die Lösung eine gelbe Färbung angenommen hat. Dann titriert man über einer weißen Unterlage mit 0.01 M Zinksulfat-Lösung unter ständigem Umschwenken bis zur auftretenden Rotfärbung, gegen Titrationsende langsamer. Die Differenz aus der zugesetzten Komplexon III-Lösung und dem Mittelwert des Zinksulfatverbrauches dient der Berechnung der Aluminiummenge.

Das Ergebnis ist auf den gesamten Messkolbeninhalt zu beziehen!

Der Faktor der Komplexon III-Lösung ist zu berücksichtigen!

Der Faktor der Zinksulfatlösung ist zu berücksichtigen!

#### 4. Bestimmung von Wismut und Blei nebeneinander mit Komplexon III gegen Xylenolorange (Sequentialtitration)

##### *Durchführung:*

Der Messkolben mit der Metallionenlösung wird mit destilliertem Wasser aufgefüllt, bis der untere Meniskus der Flüssigkeitsoberfläche die Eichmarke genau erreicht. Anschließend wird der Kolbeninhalt durch mehrmaliges intensives Schütteln gemischt.

Dann entnimmt man dem Messkolben 3 Proben mit einer 20 mL Pipette und überführt jede Probe in einen Erlenmeyerkolben. Zu jeder Probe gibt man mit einem Meßzylinder 20 mL 1 N Salpetersäure und verdünnt mit destilliertem Wasser, bis das Flüssigkeitsvolumen etwa 150 mL erreicht hat. Zur Lösung gibt man eine kleine Spatelspitze Xylenolorange - Kaliumnitratgemisch ( $\text{KNO}_3$  : Xylenolorange = 100 : 1) als Indikator und schwenkt vorsichtig um, bis die Lösung eine rotviolette Färbung angenommen hat.

Danach titriert man unter ständigem Umschwenken mit 0.01 M Komplexon III-Lösung bis zur auftretenden zitronengelben Färbung, gegen Titrationsende langsamer.

Der Mittelwert des Komplexon III-Verbrauches dient der Berechnung der Wismutmenge.

Nun gibt man zu der Probe solange festes Methenamin (Hexamethylentetramin, Urotropin), bis die Lösung erneut eine rotviolette Farbe angenommen hat. Ist diese erreicht, wird abermals mit 0.01 M Komplexon III-Lösung bis zur auftretenden zitronengelben Färbung titriert, gegen Titrationsende langsamer.

Der Mittelwert des erneuten Komplexon III-Verbrauches dient der Berechnung der Bleimenge.

*Berechnung:* 1 mL 0.01 M Komplexon III zeigt an

2.072 mg Blei

2.09 mg Wismut

Das Ergebnis ist auf den gesamten Messkolbeninhalt zu beziehen!

Der Faktor der Komplexon III-Lösung ist zu berücksichtigen!

## ***Bestimmung der Wasserhärte und des chemischen Sauerstoffbedarfes***

Härte (Wasserhärte) ist die Eigenschaft von Wasser, durch die Anwesenheit von (insbesondere)  $\text{Ca}^{2+}$ - und  $\text{Mg}^{2+}$ -Ionen (aber auch von anderen Schwermetallionen) die Waschwirkung von Seifen, vor allem durch Bildung unlöslicher Bestandteile („Kalkseifen“, z. B.  $\text{CaCO}_3$ ) zu verringern. Die Härte des Wassers ist eine (praxisrelevante) Kennzahl für das Schäumungsvermögen des Wassers und wird (im Wesentlichen) durch den Gehalt des Wassers an  $\text{Ca}^{2+}$ - und  $\text{Mg}^{2+}$ -Salzen bestimmt (Gesamthärte).

Man unterscheidet:

*Temporäre (vorübergehende) Härte oder Carbonathärte*, sie kann durch Kochen beseitigt werden. Sie wird sowohl durch das im Wasser physikalisch gelöste ( $\text{CO}_2$ ) oder chemisch zur Kohlensäure ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) umgesetzte Kohlendioxid – freie Kohlensäure – als auch durch die gelösten Carbonate ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) und Hydrogencarbonate ( $\text{HCO}_3^-$ ) – gebundene Kohlensäure - verursacht.

*Permanente (bleibende) Härte*, sie kann nicht durch Kochen beseitigt werden. Sie wird durch Sulfate und Chloride (aber auch Silicate, Nitrate und Humate) vorwiegend des Calciums und Magnesiums verursacht.

Allgemein wird die Carbonathärte (anionische Kohlenstoffverbindungen) und die Gesamthärte (kationische Metalle) ermittelt, die Nichtcarbonathärte als Differenz errechnet und als

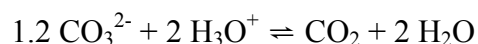
$^{\circ}\text{dH}$  ( $1^{\circ}\text{dH} \triangleq 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ CaO}$ ) angegeben.

Der Chemische Sauerstoffbedarf (CSB-Wert) ist die Sauerstoffmenge, die zur Oxidation aller oxidierbaren Wasserinhaltsstoffe (organische Natur- und Schmutzstoffe) im Wasser bzw. Abwasser benötigt wird, angegeben in  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ O}_2$ .

Es stellt eine Kennzahl für die Schadstoffbelastung des Wassers durch oxidierbare (vorwiegend organische) Schadstoffe dar. Erfolgt die Bestimmung mit Kaliumpermanganat ( $\text{KMnO}_4$ ), wird diese Kennzahl Permanganatzahl (PZ) genannt:  $1 \text{ PZ} \triangleq 1 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1} \text{ KMnO}_4$ .

### 1. Bestimmung der Carbonathärte (temporäre, d. h. vorübergehende Härte)

*Reaktionsgleichungen:*



*Durchführung:*

Der zu untersuchenden Wasserprobe (Proben-Nr. im Protokoll vermerken!) entnimmt man mit einer 100 mL Pipette 3 Proben und überführt jede dieser Proben in einen Weithalslerlenmeyerkolben. Zu jeder Probe gibt man 2..3 Tropfen Methylorangelösung als Indikator, wobei eine Gelbfärbung stattfindet.

Dann titriert man über einer weißen Unterlage mit 0.1 N HCl unter ständigem Umschwenken, bis die Lösung einen gelborangen (zwiebelfarbenen) Farbton angenommen hat. Die austitrierten Proben werden zur Bestimmung der Gesamthärte (2.) benötigt.

Der Mittelwert des Verbrauches von HCl dient der Berechnung.

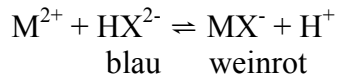
*Berechnung:* 1 mL 0.1 N HCl (= 0.1 M HCl) zeigt an  
2.8  $^{\circ}\text{dH}$  (deutsche Härte) Carbonathärte

Der Faktor der HCl-Lösung ist zu berücksichtigen!

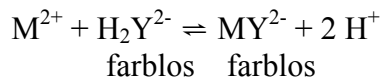
## 2. Bestimmung der Gesamthärte

*Reaktionsgleichungen (auch für 4. und 5.,  $M^{2+} = Ca^{2+}$  und  $Mg^{2+}$ ):*

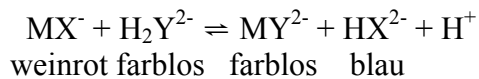
### 2.1 Zugabe des Indikators



### 2.2 Zugabe der Maßlösung



### 2.3 Indikatorumschlag am Äquivalenzpunkt



*Durchführung:*

Die titrierten Proben der Carbonathärtebestimmung erwärmt man zur Vertreibung des CO<sub>2</sub> auf ca. 50-60 °C und gibt zu jeder Probe eine Spatelspitze Eriochromscharz T - Kochsalzgemisch (NaCl : Erio T = 100 : 1) als Indikator. Danach fügt man mit einem Meßzylinder 5 mL Pufferlösung (pH = 10.3) (NH<sub>4</sub>OH : NH<sub>4</sub>Cl = 10 : 1) zu und titriert mit Komplexon III-Lösung, 1 mL = 1°dH (6.635 g·L<sup>-1</sup>), unter ständigem Umschwenken langsam über einer weißen Unterlage, bis die weinrote Färbung in eine grünblaue Färbung umschlägt.

Der Mittelwert des Verbrauches an Komplexon III dient der Berechnung.

*Berechnung:* 1 mL Komplexon III (6.635 g·L<sup>-1</sup>) zeigt an

$$1 \text{ } ^\circ\text{dH Gesamthärte } (\triangleq 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ CaO bzw. } 7.18 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ MgO})$$

Der Faktor der Komplexon III-Lösung ist zu berücksichtigen!

## 3. Bestimmung der Nichtcarbonathärte (permanente, d. h. bleibende Härte)

*Berechnung:* °dH Nichtcarbonathärte = °dH Gesamthärte - °dH Carbonathärte

## 4. Bestimmung der Calciumhärte (Kalkhärte)

*Durchführung:*

Kontrolle der Carbonathärte

Der zu untersuchenden Wasserprobe entnimmt man mit einer 100 mL Pipette weitere 3 Proben und überführt jede dieser Proben in je einen Weithals-Erlenmeyerkolben. Zu jeder Probe gibt man 2-3 Tropfen Mischindikatorlösung (Tashiro). Dabei tritt eine Grünfärbung auf. Dann titriert man über einer weißen Unterlage mit 0.1 N HCl unter ständigem Umschwenken, bis die Lösung einen roten Farbton angenommen hat. Die titrierten Proben werden zur Bestimmung der Calciumhärte weiterverwendet.

Der Mittelwert des Verbrauches an HCl dient der Berechnung der Carbonathärte (als Kontrolle für 1.).

*Berechnung:* 1 mL 0.1 N HCl (= 0,1 M HCl) zeigt an  
2.8 °dH (deutsche Härte) Carbonathärte

Der Faktor der HCl-Lösung ist zu berücksichtigen!

### Bestimmung der Kalkhärte

Anschließend gibt man zu jeder Probe aus der Bürette weiter 0.5 mL 0.1 N HCl zu und verkokt das CO<sub>2</sub> aus der Lösung. In die noch etwa 50 °C warme Lösung gibt man mit einer Kolbenpipette 2 mL 1 N NaOH, womit der pH-Wert auf 12-13 eingestellt wird. Danach gibt man zu jeder Probe eine kleine Spatelspitze Murexid-Kochsalzgemisch (NaCl : Murexid = 100 : 1) als Indikator, die Lösung nimmt eine rote Färbung an. Dann titriert man mit einer Komplexon III-Lösung, 1 mL = 1°dH (6.635 g·L<sup>-1</sup>), unter ständigem Umschwenken langsam über einer weißen Unterlage, bis die rote Färbung in eine blauviolette Farbe umschlägt. Die titrierten Proben werden zur Bestimmung der Magnesiumhärte (5.) benötigt. Der Mittelwert des Verbrauches an Komplexon III dient der Berechnung.

*Berechnung:* 1 mL Komplexon III (6.635 g·L<sup>-1</sup>) zeigt an  
1 °dH Calciumhärte ( $\triangleq$  10 mg·L<sup>-1</sup> CaO)

Der Faktor der Komplexon III-Lösung ist zu berücksichtigen!

### 5. Bestimmung der Magnesiumhärte

#### *Durchführung:*

Die titrierten Proben der Calciumhärtebestimmung (s.o.) erwärmt man auf ca. 60-80° C und gibt zu jeder Probe mit einer Kolbenpipette je 0.5 mL 25 %ige HCl, wobei sich die Rotfärbung des Mischindikators zeigt (Anm.: das Murexid ist damit zerstört worden). Danach gibt man zu jeder Probe mit einer Kolbenpipette 1 mL 25 %ige Ammoniaklösung und mit einem Meßzylinder je 5 mL Pufferlösung (pH = 10.3) (NH<sub>4</sub>OH : NH<sub>4</sub>Cl = 10 : 1). Dann fügt man zu jeder Probe eine kleine Spatelspitze Eriochromscharz T - Kochsalzgemisch (NaCl : Erio T = 100 : 1) als Indikator zu und titriert mit Komplexon III-Lösung, 1 mL = 1°dH (6.635 g·L<sup>-1</sup>), unter ständigem Umschwenken langsam über einer weißen Unterlage, bis die weinrote Färbung in eine grünblaue Farbe umschlägt. Der Mittelwert des Verbrauches von Komplexon III dient der Berechnung.

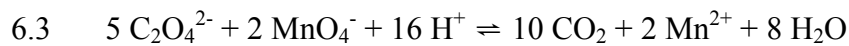
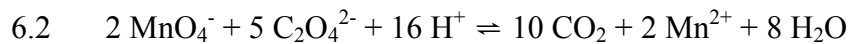
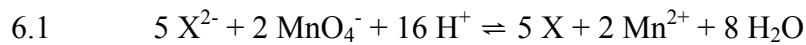
*Berechnung:* 1 mL Komplexon III (6.635 g·L<sup>-1</sup>) zeigt an  
1 °dH Magnesiumhärte ( $\triangleq$  7.18 mg·L<sup>-1</sup> MgO)

Der Faktor der Komplexon III-Lösung ist zu berücksichtigen!

Die Summe aus der **Calciumhärte** (4.) und der **Magnesiumhärte** (5.) ergibt die **Gesamthärte** (als Kontrolle von 2.).

6. Bestimmung des chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) nach der Kaliumpermanganatmethode (Permanganatzahl – doppelte Rücktitration)

*Reaktionsgleichungen:*



*Durchführung:*

Der zu untersuchenden Wasserprobe entnimmt man mit einer 100 mL Pipette weitere 3 Proben und überführt jede dieser Proben in je einen Erlenmeyerkolben mit Normalschliff NSH 29. Zu jeder Probe gibt man mit einem Meßzylinder 10 mL 25 %ige H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und erhitzt zum Sieden. Zu jeder Probe läßt man aus einer Bürette 15 mL 0.01 N K[MnO<sub>4</sub>] zufließen.

Dann gibt man in jeden Erlenmeyerkolben 3-4 Siedesteine (Glasperlen, Tonscherben). Nach Aufsetzen eines Rückflußkühlers kocht man 10 Minuten zum Rückfluß (Reaktion nach Gleichung 6.1).

Danach gibt man in die heiße Lösung aus einer Bürette 15 mL 0.01 N H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Oxalsäure, Oxalation C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>) (Reaktion nach Gleichung 6.2) und titriert die dadurch entfärbte Lösung sofort mit 0.01 N K[MnO<sub>4</sub>] unter ständigem Umschwenken über einer weißen Unterlage bis zur schwachen Rosafärbung (Reaktion nach Gleichung 6.3).

Der Mittelwert des Verbrauches von K[MnO<sub>4</sub>] dient der Berechnung.

*Berechnung:* 1 mL 0.01 N K[MnO<sub>4</sub>] zeigt an

$$3.16 \text{ Permanganatzahlen (PZ; } 1 \text{ PZ} \triangleq 1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1} \text{ K[MnO}_4\text{])}$$

Der Faktor der K[MnO<sub>4</sub>]-Lösung ist zu berücksichtigen!

Anschließend werden 3 Proben mit je 100 mL destilliertem H<sub>2</sub>O nach dieser Vorschrift (6.) behandelt (Blindprobe) und der Mittelwert des Verbrauches (Blindwert) vom Mittelwert jedes Meßwertes abgezogen.

Alle Untersuchungen sind mit Leitungswasser oder einer mitgebrachten Wasserprobe (erforderliches Gesamtvolumen 1 L) zu wiederholen!

# Spektralphotometrie

## *Spektralphotometrische Konzentrationsbestimmung*

### 1. Theoretische Grundlagen

Konzentrationsbestimmungen durch spektralphotometrische Analysenverfahren erfolgen mit Hilfe von Lichtabsorptionsmessungen an Lösungen. Sie gehören zu den einfachsten, schnellsten, nachweisstärksten und empfindlichsten Verfahren der quantitativen chemischen Analyse und werden, insbesondere für die Bestimmungen kleiner Gehalte, in chemischen, medizinischen und Werkstoffprüflaboratorien häufig angewandt. Nach der Wellenlänge  $\lambda$  der angewandten Meßstrahlung unterscheidet man 3 Spektralbereiche:

UV (ultraviolett)	$\lambda = 200 - 330 \text{ nm}$
VIS (visible-sichtbar)	$\lambda = 330 - 750 \text{ nm}$
IR (infrarot)	$\lambda = 750 - 50000 \text{ nm}$

Wechselwirkungen zwischen elektromagnetischer Strahlung angeführter Wellenlängenbereiche und Molekülen oder Molekülonen einer zu untersuchenden Probe [Lösungen bzw. Gase in Küvetten aus Quarz (UV, VIS) oder Glas (VIS)] führen zu Valenzelektronenanregungen (UV-VIS) oder Molekülschwingungen bzw. Molekülrotationen (IR): Optische Molekülspektroskopie.

Die Absorption des eingestrahlt Lichtes bestimmter Wellenlänge (monochromatisches Licht) ist für die Art der absorbierenden Moleküle charakteristisch. Registriert man die Lichtabsorption  $A$  in Abhängigkeit von der Wellenlänge, so erhält man ein Absorptionsspektrum, aus dem man die Wellenlänge maximaler Absorption  $\lambda_{\text{max}}$  ermitteln kann. An dieser Wellenlänge (sie ist für alle ausgearbeiteten spektralphotometrischen Analyseverfahren der Literatur zu entnehmen) werden die Messungen zur quantitativen Bestimmung mit der größten Empfindlichkeit über Vergleichskurven durchgeführt.

Die Konzentrationsbestimmungen erfolgen nach dem BOUGUER-LAMBERT-BEERSchen Gesetz:

$$E(\lambda) = \lg \frac{\phi_0(\lambda)}{\phi(\lambda)} = \lg \frac{1}{T(\lambda)} = \lg \frac{1}{1 - A(\lambda)} = m(\lambda) \cdot d_K = \varepsilon(\lambda) \cdot c \cdot d_K \quad (1)$$

$E(\lambda)$  Extinktion bei der Meßwellenlänge  $\lambda$ : eigentliche Meßgröße

$\Phi_0(\lambda)$  eintretender Lichtstrom bei der Meßwellenlänge  $\lambda$

$\Phi(\lambda)$  austretender Lichtstrom bei der Meßwellenlänge  $\lambda$

$T(\lambda)$  Transmission bei der Meßwellenlänge  $\lambda$

$A(\lambda)$  Absorption bei der Meßwellenlänge  $\lambda$

$m(\lambda)$  Extinktionsmodul bei der Meßwellenlänge  $\lambda$  in  $\text{cm}^{-1}$

$d_K$  Küvettschichtdicke in cm

$\varepsilon(\lambda)$  (molarer dekadischer) Extinktionskoeffizient bei der Meßwellenlänge  $\lambda$  in  $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$   
er wird beeinflusst von der Temperatur, sowie von dem Lösungsmittel, in dem die absorbierenden Moleküle gelöst sind

$c$  Konzentration in  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Dieses Gesetz gilt nur, wenn die bei der Strahlungsabsorption von der Lichtquelle durch die Moleküle aufgenommene Energie in eine erhöhte Teilchenbewegung, d. h. in Wärme umgewandelt wird. Es dürfen dabei keine Lumineszenzstrahlungen (Fluoreszenz, Phosphoreszenz),

und keine Streuprozesse (Rayleigh- oder Tyndall-Streuung) an feinverteilten Feststoffpartikeln (Trübungen) auftreten. Erforderlichenfalls erfolgt die Beseitigung von Feststoffteilchen durch Filtration. Darüber hinaus ist es ein Grenzgesetz für sehr verdünnte Lösungen. Bei höherer Konzentration ( $c > 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) machen sich häufig Wechselwirkungseffekte zwischen den gelösten Teilchen, z. B. zwischen den absorbierenden Molekülen untereinander oder zwischen den absorbierenden Molekülen und den Lösungsmittelmolekülen bemerkbar, so daß der lineare Zusammenhang zwischen der Meßgröße  $E$  und der Konzentration  $c$  (Gleichung 1) verloren geht. Die Reflexion (spiegelnd – regulär – reflektierende Strahlung) und Remission (diffus reflektierte Strahlung) an den Küvettenoberflächen wird durch Verwendung von Küvetten gleicher optischer Eigenschaften im Meß- und Vergleichsstrahlengang eliminiert. Zur Ausschaltung all dieser möglichen Einflüsse, besonders auch der mangelnden Monochromasie der Strahlung bei einfachen, für Routinemessungen angewandten Spektralphotometern, wird in der Praxis die Auswertung über Vergleichskurven:

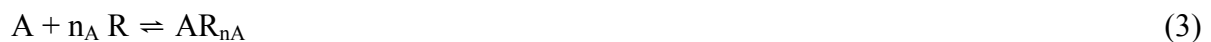
$$E(\lambda) = f(c)_{\lambda, d_K} \quad (2)$$

vorgenommen.

Dabei wird eine Vergleichskurve durch Extinktionsmessungen einer bestimmten Anzahl von Lösungen bekannten Gehaltes bei konstanter Meßwellenlänge  $\lambda$  (im allgemeinen  $\lambda_{\text{max}}$ ) und bei konstanter Küvetten-schichtdicke  $d_K$  aufgestellt, mit der aus der gemessenen Extinktion für die Lösung unbekanntes Gehaltes die Konzentration bei konstanten Bedingungen ermittelt wird.

Für die Konzentrationsbestimmung sind lichtabsorbierende Spezies erforderlich. Im am meisten angewandten sichtbaren Spektralbereich erfordert dies farbige Lösungen.

Bei Einfarbenverfahren werden diese durch eine chemische Reaktion des zu bestimmenden Elementes A (farblos) mit der Lösung eines Reagenz R (farblos) erhalten und stellen farbige Lösungen der Komplexe  $AR_{n_A}$  dar.



$n_A$  Molarkoeffizient der Komponente A

Die beim Auflösen bestimmter Salze auftretenden farbigen Lösungen (Eigenfärbung) sind Komplexe mit dem Lösungsmittel (z. B.  $\text{H}_2\text{O}$ ) als Reagenz.

Bei Mischfarbenverfahren finden farbige Reagenzien Anwendung, die mit der zu bestimmenden Komponente farbige Komplexe bilden, wobei R und  $AR_{n_A}$  unterschiedliche Extinktionsmaxima  $\lambda_{\text{max}}^R$  und  $\lambda_{\text{max}}^{AR_{n_A}}$  besitzen müssen.

Bestimmungsverfahren, bei denen das zu bestimmende Element Bestandteil des farbigen Komplexes ist, also die Komponente unmittelbar gemessen wird, heißen direkte Bestimmungsverfahren. In einigen Fällen wird die Extinktionsabnahme eines Reagens bei der Reaktion mit dem zu bestimmenden Element untersucht, was zu einem indirekten Bestimmungsverfahren führt.

Farbige Reagenzien, aber auch Verunreinigungen der erforderlichen Hilfslösungen (Pufferlösungen, Lösungsmittel, ...) und Geräte, ergeben auch für die Konzentration  $c = 0$  Extinktionswerte  $E(\lambda) > 0$ . Sie werden Blindwerte  $E_{\text{Bl}}$  genannt.

Das BOUGUER-LAMBERT-BEERSche Gesetz (1) erhält damit die Form:

$$E(\lambda) = E_{Bl}(\lambda) + \varepsilon(\lambda) \cdot c \cdot d_K \quad (4)$$

Die Vergleichskurven gehen nicht durch den Koordinatenursprung.

Große Blindwerte, wie sie bei der Anwendung farbiger Reagenzien auftreten, kann man durch Anwendung geeigneter Referenz- (Bezugs-, Vergleichs-) lösungen eliminieren, gegen die alle Messungen der farbigen Komplexe zur Eliminierung der Lösungsmittel- und Reagenzeinflüsse durchgeführt werden.

## 2. Meßverfahren

Die Messung der Extinktion kann mit registrierenden Zweistrahlphotometern erfolgen. Für die Aufnahme der Absorptionsspektren  $A = f(\lambda)$  bzw. Extinktionskurven  $E = f(\lambda)$  werden die aufwendigeren Zweistrahlgeräte zweckmäßig eingesetzt, wobei die Spektren von einem Schreiber aufgezeichnet werden.

Für Konzentrationsbestimmungen bei bekannter Wellenlänge sind die wesentlich billigeren Einstrahlphotometer ausreichend und auf Grund der Konstanz der Meßbedingungen von besserer Reproduzierbarkeit. Diese Geräte finden auch in Betriebslaboratorien verbreitet Anwendung.

Die Messung der Lichtströme erfolgt mit einem Fotoelement, bei Anwendung eines Zusatzverstärkers mit gasgefüllten Fotozellen, in dem der transmittierte (hindurchgelassene) Lichtstrom in einen elektrischen Strom umgewandelt wird, dessen Stärke der Konzentration des farbigen Komplexes (damit des zu bestimmenden Elementes) in der Lösung proportional ist. Der Fotostrom wird nach Verstärkung an einem Mikroamperemeter angezeigt, dessen Skale sowohl die Extinktion  $E = \lg \frac{\phi_0}{\phi}$  als auch die Durchlässigkeit oder Transmission  $T = \lg \frac{\phi}{\phi_0}$  in

Prozent abzulesen gestattet.

Dabei wird nacheinander mit Hilfe eines Wechselschlittens im Extinktionsmeßansatz zunächst die Referenzlösung in den Strahlengang gebracht und der Verstärker von Hand auf die Anzeige  $E = 0$  eingestellt, anschließend wird die Meßlösung in den Strahlengang gebracht und am Anzeiginstrument unmittelbar ihre Extinktion  $E$  abgelesen.

## 3. Meßvorgang am Spektralkolorimeter SPEKOL

Das Gerät ist zu Beginn des Praktikums bereits eingeschaltet; damit befindet es sich in einem Temperaturngleichgewicht, das für die Konstanz der Anzeige erforderlich ist.

**Achtung!** Das SPEKOL ist außerdem auf maximale Ausleuchtung des Austrittsspaltens justiert. Es dürfen daher keinerlei Veränderungen vorgenommen werden, insbesondere nicht an der Stellung der in einem Lampengehäuse an der Rückseite des Gerätes angebrachten Lichtwurflampe: alle zu betätigenden Bedienungselemente befinden sich an der Vorderseite des Gerätes!

Aus dem Aufbewahrungskasten ist eine Küvette zu entnehmen und bis etwa 3 mm unter den Rand mit destilliertem Wasser zu füllen. Das destillierte Wasser wird mit einer Saugpipette der Polyethylenflasche mit durchbohrtem Schraubverschluß entnommen.

**Achtung!** Die Küvetten dürfen grundsätzlich nur an den Schmalseiten angefaßt werden. Außerdem dürfen sie nur äußerlich völlig trocken (ggf. mit Filterpapier trocknen!) und mit einwandfrei sauberen Breitseiten, durch die der Strahlengang verläuft, in den Wechselschlitten des Extinktionsmeßansatzes eingesetzt werden (stets prüfen, gegebenenfalls vorsichtig mit dem Leinentuch säubern).

Die Küvette mit dem destillierten Wasser wird in die linke Öffnung des Wechselschlittens eingesetzt und verbleibt dort während aller Messungen. In der rechten Öffnung werden die Küvetten mit den jeweiligen Untersuchungslösungen untergebracht, die ebenfalls dem Aufbewahrungskasten entnommen und mit den jeweiligen Untersuchungslösungen bis etwa 3 mm unter den Rand gefüllt werden.

Prüfung der Meßbereitschaft des Gerätes:

1. Lichtverschluß (links unten neben dem Küvettenmeßansatz) schließen, d. h. Stellung „0“.
2. Mikrometertrommel mit Wellenlängenteilung (unten, rechts neben dem Küvettenmeßansatz) auf die gewünschte Meßwellenlänge  $\lambda_{\max}$  einstellen (Anm.: die Einstellung der Wellenlänge bleibt während aller Messungen unverändert).
3. Verstärker einschalten, d. h. Drehknopf „100“ (rechts unten) bis zum Anschlag nach rechts drehen.
4. Einstellung (bzw. Überprüfung) des Instrumenten-Nullpunktes (linker Begrenzungsstrich der Skale) mit Drehknopf „0“ (rechts oben) vornehmen.
5. Verstärker ausschalten, d. h. Drehknopf „100“ bis zum Anschlag nach links zurückdrehen.

Durchführung der Messung:

6. Küvette mit der Bezugsflüssigkeit Wasser (linker Meßplatz des Wechselschlittens) in den Meßeinsatz hineinschieben.
7. Lichtverschluß öffnen, d. h. Stellung „I“
8. Durch Aufdrehen des Verstärkers mit Drehknopf „100“ erfolgt das Einstellen des Zeigers auf  $E = 0$  (rechter Begrenzungsstrich der Skale).
9. Küvette mit Untersuchungslösung (rechter Meßplatz des Wechselschlittens) in den Meßeinsatz schieben, nach kurzer Wartezeit Extinktionswert (obere Skale) ablesen und notieren.
10. Lichtverschluß schließen. d. h. Stellung „0“.

Die Vorgänge 6...10 werden bei den Messungen aller Untersuchungslösungen wiederholt.

# Bestimmung von Eisen, Mangan, Chromat, Nitrit und Phenol

## 1. Bestimmung von Eisen im Wasser oder in wäßrigen Lösungen

*Meßwellenlänge*

$$\lambda = 508 \text{ nm}$$

*Aufstellung der Vergleichskurve*

Eine Eisenstammlösung der Konzentration  $c_{St} = 20 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  wird in 50 mL Messkolben,  $V_M = 50 \text{ mL}$ , zu einer Konzentrationsreihe  $c_V = 0, 0.8, 1.6, 2.4, 3.2 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  mit destilliertem Wasser verdünnt.

Die Entnahme der Stammlösung erfolgt mit geeigneten Pipetten. Die erforderlichen Pipettenvolumina  $V_P$  ergeben sich aus der Beziehung

$$c_{St} \cdot V_P = c_V \cdot V_M$$

Man errechne (in Vorbereitung auf den Versuch) die erforderlichen Volumina  $V_P$  für die 5 Vergleichsproben.

Anschließend pipettiert man die errechneten mL in die zuvor gründlich mit destilliertem Wasser ausgespülten Messkolben der Kennzeichnung 1...5.

Dann gibt man mittels Pipette 2 mL Hydroxylammoniumchloridlösung (zur Reduktion von  $\text{Fe}^{3+}$  zu  $\text{Fe}^{2+}$ ) und schüttelt um. Nach 10 Minuten gibt man mit einer Saugpipette 5 mL Pufferlösung (pH = 5.2) ( $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ) zu (zur Konstanthaltung der Wasserstoffionenkonzentration).

Schließlich werden 5 mL 1,10-Phenanthrolinhydrochloridlösung (Reagenz zur Komplexbildung) mit einer 5 mL Pipette hinzugefügt. Der Messkolben wird zunächst mit der Spritzflasche, dann mit der Saugpipette aufgefüllt, mit einem Schliffstopfen verschlossen und gründlich durchmischt. Nach 15 Minuten können die Messungen beginnen.

Hierzu werden mit einer Saugpipette die vorbereiteten Probenlösungen den Messkolben entnommen und in die Küvette gebracht, wobei die Küvette jeweils zweimal mit einer kleineren Menge der zu untersuchenden Lösung gespült wird.

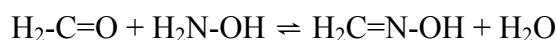
Die Meßergebnisse werden graphisch (Millimeterpapier!) als Vergleichskurve zur Eisenbestimmung,  $E = f(c)$ , dargestellt.

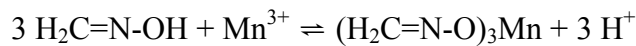
## 2. Bestimmung von Mangan im Wasser oder in wäßrigen Lösungen

In natürlichen Wässern liegt Mangan sowohl echt gelöst als Mangan(II)-Ion als auch kolloidal gelöst in drei- und vierwertiger Form ( $\text{MnO}(\text{OH})_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ) vor.

Durch Redoxprozesse im Wasser gehen die einzelnen Wertigkeiten ineinander über.

Bei der spektralphotometrischen Bestimmung des Gesamt Mangans bilden Manganionen in alkalischer Lösung mit Formaldoxim einen orangeroten Komplex. Dabei wird das Mangan aller Wertigkeitsstufen zuerst zu Mangan(II)-Ionen reduziert. Durch den Einfluß von Luftsauerstoff in alkalischer Lösung oxidiert es wieder zu Mangan(III), das mit Formaldoxim (gebildet durch Kondensation von Formaldehyd und Hydroxylamin) reagiert.





Eisenionen reagieren ebenfalls mit Formaldoxim unter Bildung eines violetten Komplexes. Dieser wird mit Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) und Hydroxylammoniumchlorid zerstört (Maskierung), während der Mangankomplex beständig bleibt.

### *Meßwellenlänge*

$$\lambda = 450 \text{ nm}$$

### *Aufstellung der Vergleichskurve*

Eine frisch bereitete Mangan-Stammlösung der Konzentration  $c_{\text{St}} = 20 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  (Stammlösungen höherer Konzentration sind entsprechend stufenweise zu verdünnen!) wird in 50 mL Messkolben ( $V_M$ ) zu einer Konzentrationsreihe (Vergleichslösungen  $V$ )  $c_V = 0, 0.8, 1.6, 2.4, 3.2, 4.0 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  mit destilliertem Wasser verdünnt.

Die Entnahme der Stammlösung erfolgt mit geeigneten Pipetten unter Benutzung eines Pipettierballes. Die erforderlichen Pipettenvolumina  $V_P$  ergeben sich aus der Beziehung

$$c_{\text{St}} \cdot V_P = c_V \cdot V_M$$

Man errechne (in Vorbereitung auf den Versuch) die erforderlichen Volumina  $V_P$  für die 6 Vergleichsproben.

Anschließend pipettiert man die errechneten mL in die zuvor gründlich mit destilliertem Wasser ausgespülten Messkolben der Kennzeichnung 1...6.

Dann gibt man bis zur Hälfte destilliertes Wasser zu, addiert mit einer Kolbenpipette 5 mL Formaldoximlösung sowie 1 mL Ammoniak (Verdünnung 1:1) hinzu und läßt 2 Minuten stehen.

Danach gibt man mit einer Kolbenpipette 1 mL einer 0.1 M EDTA-Lösung sowie mit einer Kolbenpipette 2.0 mL einer Hydroxylammoniumchlorid-Lösung (10%ig) zu und füllt den Messkolben mit destilliertem Wasser bis zur Eichmarke auf.

Nach 15 Minuten erfolgt die Messung gegen destilliertes Wasser als Vergleichslösung.

### *Herstellung der Reagenslösung (Formaldoxim-Reagens)*

In einem 200 mL Messkolben gibt man 100 mL destilliertes Wasser, löst 8.0 g Hydroxylaminhydrochlorid, fügt 4 mL 37%ige Formaldehydlösung zu und füllt mit destilliertem Wasser bis zur Eichmarke auf. Durch intensives Schütteln wird gemischt.

Die Lösung muß im Dunkeln aufbewahrt werden.

### *Herstellung einer Stammlösung $1 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ Mangan*

360.2 mg  $\text{MnCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  werden in einem 100 mL Messkolben mit ca. 50 mL destilliertem Wasser gelöst. Anschließend wird der Messkolben mit destilliertem Wasser bis zur Eichmarke aufgefüllt und intensiv gemischt.

### 3. Bestimmung von Chromat im Wasser oder in wäßrigen Lösungen

#### *Meßwellenlänge*

$$\lambda = 540 \text{ nm}$$

#### *Aufstellung der Vergleichskurve*

Eine frisch bereitete Chromat-Stammlösung der Konzentration  $c_{St} = 20 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  (Stammlösungen höherer Konzentration sind entsprechend stufenweise zu verdünnen!) wird in 50 mL Messkolben ( $V_M$ ) zu einer Konzentrationsreihe  $c_V = 0, 0.8, 1.6, 2.4, 3.2, 4.0 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  mit destilliertem Wasser verdünnt.

Die Entnahme der Stammlösung erfolgt mit geeigneten Pipetten unter Benutzung eines Pipettierballes. Die erforderlichen Pipettenvolumina  $V_P$  ergeben sich aus der Beziehung

$$c_{St} \cdot V_P = c_V \cdot V_M$$

Man errechne (in Vorbereitung auf den Versuch) die erforderlichen Volumina  $V_P$  für die 6 Vergleichsproben.

Anschließend pipettiert man die errechneten mL in die zuvor gründlich mit destilliertem Wasser ausgespülten Messkolben der Kennzeichnung 1...6.

Dann fügt man etwa 25 mL destilliertes Wasser zu, versetzt mit 1 Tropfen 0.1 % alkoholische Phenolphthaleinlösung (als Indikator) und neutralisiert, wenn die Lösung violett geworden ist, mit 1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bis zur Entfärbung. Dann fügt man mit einer Kolbenpipette 1mL frisch zubereitete – im Dunkeln aufbewahrte – 0.24 %ige acetonische Diphenylcarbazid(DPC)-Lösung (muß farblos sein) und 4 mL 1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu und schüttelt.

Anschließend wird der Messkolben mit destilliertem Wasser bis zur Eichmarke aufgefüllt. Nach 15 Minuten erfolgt die Messung gegen destilliertes Wasser als Vergleichslösung.

#### *Herstellung der Reagenslösung*

250 mg Diphenylcarboxid (DPC) werden in einem 100 mL Messkolben mit ca. 80 mL Aceton gelöst, dazu wird 1 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Säure : Wasser = 1 : 9) hinzugefügt und der Messkolben bis zur Eichmarke mit Aceton gefüllt und intensiv gemischt.

Die Lösung muß im Dunkeln aufbewahrt werden!

#### *Herstellung einer Stammlösung $1 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ Chromat*

167.4 mg  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  werden in einem 100 mL Messkolben mit destilliertem Wasser gelöst und bis zur Eichmarke aufgefüllt und intensiv gemischt.

#### 4. Bestimmung von Nitrit im Wasser oder in wäßrigen Lösungen

##### *Meßwellenlänge*

$$\lambda = 550 \text{ nm}$$

##### *Aufstellung der Vergleichskurve*

Eine frisch bereitete Nitrit-Stammlösung der Konzentration  $c_{St} = 5 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  (Stammlösungen höherer Konzentration sind entsprechend stufenweise zu verdünnen!) wird in 50 mL Messkolben ( $V_M$ ) zu einer Konzentrationsreihe  $c_V = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  mit destilliertem Wasser verdünnt.

Die Entnahme der Stammlösung erfolgt mit geeigneten Pipetten. Die erforderlichen Pipettenvolumina  $V_P$  ergeben sich aus der Beziehung

$$c_{St} \cdot V_P = c_V \cdot V_M$$

Man errechne (in Vorbereitung auf den Versuch) die erforderlichen Volumina  $V_P$  für die 6 Vergleichsproben.

Anschließend pipettiert man die errechneten mL in die zuvor gründlich mit destilliertem Wasser ausgespülten Messkolben der Kennzeichnung 1...6.

Dann fügt man ca. 25 mL destilliertes Wasser und mit einer Kolbenpipette 5 mL – im Dunkeln aufbewahrte – Saltzman-Reagenslösung (muß farblos sein!) zu und schüttelt.

Anschließend wird der Messkolben mit destilliertem Wasser bis zur Eichmarke aufgefüllt. Nach 15 Minuten erfolgt die Messung gegen destilliertes Wasser als Vergleichslösung.

##### *Herstellung der Reagenslösung (Saltzman-Reagens)*

In einen 250 mL Messkolben gibt man etwa 150 mL destilliertes Wasser, löst 1.25 g Sulfanilsäure und gibt 12.5 mg N-(1-Naphthyl)-ethylendiammoniumdichlorid z. A., sowie 12.5 mL Essigsäure hinzu. Dann wird bis zur Auflösung geschüttelt, der Messkolben bis zur Eichmarke mit destilliertem Wasser aufgefüllt und intensiv gemischt.

Die Lösung muß im Dunkeln aufbewahrt werden!

##### *Herstellung einer Stammlösung $1 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ Nitrit*

150 mg  $\text{NaNO}_2$  werden in einem 100 mL Messkolben mit etwa 50 mL Wasser gelöst und 10 mL 0.1 N NaOH zugesetzt. Anschließend wird der Messkolben mit destilliertem Wasser bis zur Eichmarke aufgefüllt und intensiv gemischt.

## 5. Bestimmung von Phenol im Wasser oder in wäßrigen Lösungen

*Meßwellenlänge*

$$\lambda = 510 \text{ nm}$$

*Aufstellung der Vergleichskurve*

Eine Phenolstammlösung der Konzentration  $c_{St} = 10 \text{ } \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  wird in 50 mL Messkolben,  $V_M = 50 \text{ mL}$ , zu einer Konzentrationsreihe  $c_V = 0, 1, 2, 3, 4 \text{ } \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  mit destilliertem Wasser verdünnt.

Die Entnahme der Stammlösung erfolgt mit geeigneten Pipetten. Die erforderlichen Pipettenvolumina  $V_P$  ergeben sich aus der Beziehung

$$c_{St} \cdot V_P = c_V \cdot V_M$$

Man errechne (in Vorbereitung auf den Versuch) die erforderlichen Volumina  $V_P$  für die 5 Vergleichsproben.

Anschließend pipettiert man die errechneten mL in die zuvor gründlich mit destilliertem Wasser ausgespülten Messkolben der Kennzeichnung 1...5.

Dann gibt man etwas destilliertes Wasser und mit einer Kolbenpipette 2 mL Pufferlösung (pH = 10.3) ( $\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4\text{Cl}$ ) zu und schüttelt um.

Dann fügt man mit einer Pipette 2 mL 4-Aminotipyrin-Lösung (Reagenz) und 2 mL Kaliumhexacyanoferrat(III)-Lösung zu, schüttelt und füllt die Messkolben mit destilliertem Wasser bis zur Eichmarke auf.

Nach 15 Minuten erfolgt die Messung, sie sollte innerhalb von 30 Minuten abgeschlossen sein!

## 6. Konzentrationsbestimmung von Lösungen unbekanntes Gehaltes

Die in den Messkolben I und II übergebenen Proben werden, wie in den oben genannten Versuchsanleitungen beschrieben, vorbereitet.

Nach der Extinktionsmessung wird die jeweilige Konzentration aus der Vergleichskurve ermittelt.

**Achtung!** Nach Abschluß aller Messungen werden die Küvetten aus dem Extinktionsmeßansatz herausgenommen und mehrmals kräftig mit destilliertem Wasser mittels Spritzflasche ausgespült und umgekehrt auf einem Blatt Filterpapier abgestellt.

## 7. Auswertung

### *Charakterisierung des Analysenverfahren*

Sie erfolgt durch die Vergleichskurve und durch den aus dem Anstieg dieser ermittelten Extinktionskoeffizienten. Es ist der molare dekadische Extinktionskoeffizient  $\epsilon$  in  $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  als Kennziffer für die Empfindlichkeit zu bestimmen.

### *Charakterisierung der Proben unbekanntes Gehaltes*

Es sind aus der Vergleichskurve die Konzentrationen der beiden Proben I und II anzugeben, die darüber hinaus in  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  und  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  auszudrücken sind. Ferner ist die gesamte im Messkolben vorhandene Menge des gegebenen Stoffes (Masse)  $m$  zu ermitteln.

# **Gravimetrie**

## ***Gravimetrische Bestimmungen***

Die Versuchsvorschriften sind selbst zu erarbeiten!

## ***Elektrogravimetrische Bestimmungen***

Die Versuchsvorschriften sind selbst zu erarbeiten!

## Musterprotokoll

# Qualitativen Analyse

Chemnitz, am .....

### Analyse 4

Aussehen der Analysenprobe: Rotgrünes Pulvergemisch

Löslichkeit: Teilweise in H<sub>2</sub>O löslich (grüne Lösung)  
Rückstand in verd. HCl unter CO<sub>2</sub>-Entwicklung teilweise löslich **CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>**  
Rückstand dunkelrotes Pulver, Aufschluß mit KHSO<sub>4</sub>

Vorproben: Boraxperle, gelbgrün, nicht eindeutig  
Oxidationsschmelze, intensive Gelbfärbung  
 $2 \text{CrCl}_3 + 3 \text{KNO}_3 + 5 \text{Na}_2\text{CO}_3 \longrightarrow$   
 $2 \text{Na}_2\text{CrO}_4 + 6 \text{NaCl} + 3 \text{KNO}_2 + 5 \text{CO}_2 \uparrow$  **Cr**  
gelbe Schmelze

Anionen: CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> aus Originalsubstanz  
 $\text{CO}_3^{2-} + 2 \text{H}^+ \longrightarrow \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$   
 $\text{CO}_2 + \text{Ba}(\text{OH})_2 \longrightarrow \text{BaCO}_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O}$  **CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>**  
weißer Niederschlag

Cl<sup>-</sup> aus Sodaauszug HNO<sub>3</sub>  
 $\text{Cl}^- + \text{Ag}^+ \longrightarrow \text{AgCl} \downarrow$   
weißer, flockiger Niederschlag  
 $\text{AgCl} + 2 \text{NH}_3 \longrightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Cl}^-$  **Cl<sup>-</sup>**  
Auflösung des Niederschlages

Kationen: Cr<sup>3+</sup> im Trennungsgang  
1.  $2 \text{Cr}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O}_2 + 10 \text{OH}^- \longrightarrow 2 \text{CrO}_4^{2-} + 8 \text{H}_2\text{O}$  **Cr<sup>3+</sup>**  
gelbe Färbung  
2.  $2 \text{CrO}_4^{2-} + 4 \text{H}_2\text{O}_2 + 4 \text{H}^+ \longrightarrow 2 \text{CrO}_5 + 6 \text{H}_2\text{O}$   
blaue Etherschicht

Al<sup>3+</sup> im Trennungsgang  
1.  $\text{Al}^{3+} + 3 \text{OH}^- \longrightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow$  **Al<sup>3+</sup>**  
weißer Niederschlag  
durch Alizarinlösung roter Niederschlag

2.  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CoO} \xrightarrow{\text{Magnesiarinne}} \text{CoAl}_2\text{O}_4$   
hellblau / Thenards Blau

Fe<sup>3+</sup> aus dem Aufschluß  
 $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6 \text{KHSO}_4 \longrightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 3 \text{K}_2\text{SO}_4 + 3 \text{H}_2\text{O}$   
1.  $\text{Fe}^{3+} + 6 \text{SCN}^- \longrightarrow [\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$  **Fe<sup>3+</sup>**  
blutrote Färbung  
2.  $\text{Fe}^{3+} + 3 \text{OH}^- \longrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow$   
rotbrauner Niederschlag

Ergebnis: Kationen Cr<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>  
Anionen CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>

Unlöslicher Rückstand Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

## Musterprotokoll zur

# Quantitativen Analyse

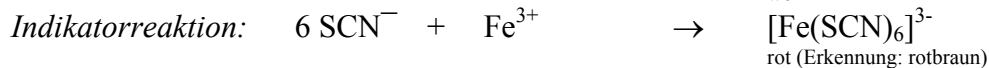
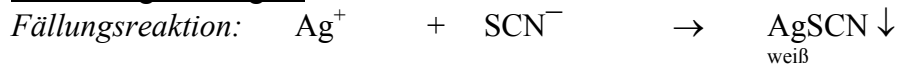
Chemnitz, am .....

### A n a l y s e 4

Aufgabe: Fällungstitrimetrische Bestimmung von Silber mit Thiocyanat nach Volhard gegen Ammoniumeisen(III)-sulfat

Durchführung: Jander/Jahr – Meßanalyse, 15. Auflage, S. 140 – 141

#### Reaktionsgleichungen:



Versuchsergebnisse:  $V_{\text{Analyselösung}} = 100 \text{ ml}$        $V_{\text{Probe}} = 20 \text{ ml}$

$V_{\text{Meßlösung, 1}} = 8,4 \text{ ml}$       (Ausreißer!)

$V_{\text{Meßlösung, 2}} = 7,7 \text{ ml}$

$V_{\text{Meßlösung, 3}} = 7,7 \text{ ml}$

$V_{\text{Meßlösung, 4}} = 7,8 \text{ ml}^-$        $V_{\text{Meßlösung}} = 7,73 \text{ ml}$

$C_{\text{Meßlösung}} = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $f_{\text{Meßlösung}} = 1,036$ ,  $M_{\text{Ag}} = 107,868 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$   
(PSE)

$F_{\text{Ag}} = 10,787 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$       (Vorschrift)

#### Auswertung:

$$m = M_{\text{Ag}} \cdot C_{\text{Meßlösung}} \cdot f_{\text{Meßlösung}} \cdot \frac{\bar{V}_{\text{Meßlösung}}}{V_{\text{Probe}}} \cdot V_{\text{Analyselösung}}$$

$$m = F_{\text{Ag}} \cdot f_{\text{Meßlösung}} \cdot \frac{\bar{V}_{\text{Meßlösung}}}{V_{\text{Probe}}} \cdot V_{\text{Analyselösung}}$$

In der Analysenlösung waren 431,9 mg Ag (als  $\text{Ag}^+$ ) enthalten.