

**JOHANNES-GUTENBERG-UNIVERSITÄT MAINZ
FACHBEREICH CHEMIE UND PHARMAZIE
ABTEILUNG FÜR LEHRAMTSKANDIDATEN DER CHEMIE**



JOHANNES GUTENBERG
UNIVERSITÄT MAINZ

**ANORGANISCH-CHEMISCHES PRAKTIKUM
ZU MODUL 12
FÜR STUDIERENDE DES MASTER OF
EDUCATION IN CHEMIE**

SOMMERSEMESTER 2014



Inhaltsverzeichnis

		Seite
	Sicherheitshinweise	4
Teil I	Versuche mit Nichtmetallen und Nichtmetallverbindungen	8
	Versuch 1-1: Die Reduktion von Nitrat	8
	Versuch 1-2: Die Zersetzung von Chlorat	8
	Versuch 1-3: Die Stabilität der schwefligen Säure	8
	Versuch 1-4: Umsetzung von Natriumbromid mit konz. Säuren	8
	Versuch 1-5: Disproportionierung von Iod	9
	Versuch 1-6: Die thermische Zersetzung von Carbonaten	9
	Versuch 1-7: Die Nachweise von Carbonat, Silikat, Borat und Acetat	9
	Anionenanalyse: Acetat, Carbonat, Silikat, Borat	10
	Versuch 1-8: Qual. Zuordnungsanalyse: „Das 10-Lösungsproblem“	10
	Versuch 1-9: Qualitativer und quantitativer Nachweis von Phosphaten in Lebensmitteln	11
	Versuch 1-10: Darstellung von Magnesiumsilicid	12
	Versuch 1-11: Darstellung von Iodstickstoff	13
	Versuch 1-12: Darstellung von Silikonkautschuk	14
Teil II	Versuche mit Übergangsmetallen und Übergangsmetall-Verbindungen	15
	Versuch 2-1: Zwei Kupferpräparate	15
	a) Darstellung des Cuprats $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{CO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	
	b) Darstellung von Malachit – $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	
	Versuch 2-2: Darstellung von Kupfer durch Reduktion von Malachit	17
	Versuch 2-3: Darstellung und Zersetzung von Bronze	18
	Versuch 2-4: Kupfermünzen versilbern und vergolden (Bildung von Messing)	18
	Versuch 2-5: Kupferhydroxid – eine stöchiometrische Verbindung?	19
	Versuch 2-6: Modellversuch zur Eisengewinnung	20
	Versuch 2-7: Darstellung von Tris(acetylacetonato)eisen(III)	21
	Versuch 2-8: Darstellung eines elektrolumineszierenden Komplexes	22
	a) Darstellung von Tris(2,2'-bipyridin)ruthenium(II)-tetrafluoroborat	
	b) Modellversuch zur Konstruktion einer OLED	
	Versuch 2-9: Arbeiten unter Schutzgas: Darstellung von Ferrocen	23

Aufbau des Protokolls

Deckblatt:

- Protokoll zum Modul 12
- Name des Modulanten/der Modulantin
- Email-Adresse des Modulanten / der Modulantin
- Zeitraum

Jeden Versuch auf einzelne Blätter:

- Verwendete Chemikalien
- Durchführung (eingesetzte Massen ebenso als Stoffmengen in mol angeben)
- Beobachtung
- Reaktionsgleichungen (mit Oxidationszahlen bei Redoxreaktionen)
- Erklärung zu den Reaktionsgleichungen und zum Versuch
- bei Graphen Beschriftung der Achsen nicht vergessen!
- Ausbeute/Charakterisierung
- Aufgaben aus dem Skript
- **Literaturquellen einheitlich zitieren, z.B.: A. Banerji, M. W. Tausch, U. Scherf, Chemkon 2012, 19, 7-12.**

Allgemeine Form:

- Name des Modulanten/der Modulantin auf jedes Blatt
- Schriftgröße 12; Zeilenabstand 1,15; Überschriften: Schriftgröße 14, fett
- Blocksatz
- Im Passiv schreiben
- Keine „Man´s, Ich, wir, uns“ schreiben
- Durchführung und Beobachtung in der Vergangenheitsform verfassen
- Tabellen-Nummerierung und Titel oberhalb der Tabelle
- Abbildungs-Nummerierung und Titel unterhalb der Abbildung
- Seitenzahlen angeben
- Keine Summenformeln im Text, sondern vollständige Namen ausschreiben (z.B. statt „NaOH“, „Natriumhydroxid“ hinschreiben)
- Zahlenwerte mit Komma (21,8 nicht 21.8); Zahlen bis 12 ausschreiben
- Leerzeichen zwischen Zahl und Einheit (50 mg)
- kein Leerzeichen bei Prozentangaben (87%)
- **Korrektes mathematisches Minus (-/+) statt Bindestrich (-/+) verwenden**

Die Abgabefrist für das Protokoll wird von den Assistenten bekannt gegeben. Bei Wiedervorlage des Protokolls muss die alte Version mit abgegeben werden.

Sicherheitshinweise

Laboratoriumsordnung

- 1) Unbefugten (z.B. Besuchern) ist der Zutritt zu den Laboratorien aus versicherungsrechtlichen Gründen nicht gestattet.
- 2) Einer alleine darf nicht im Praktikum arbeiten; eine weitere Person muss in Rufweite sein.
- 3) Während des Aufenthaltes im Praktikum ist eine Schutzbrille und ein Kittel zu tragen.
- 4) Essen, Trinken und Rauchen sind im Praktikum verboten. Es ist auch nicht erlaubt, Nahrungsmittel in den Praktikumsraum mitzunehmen.
- 5) Jeder Praktikant ist für den ordnungsgemäßen Zustand seines Arbeitsplatzes sowie des übernommenen Inventars verantwortlich.
- 6) Beschädigungen von Institutseigentum werden auf Kosten des Verursachers behoben.
- 7) Mit Gas, Wasser, Elektrizität und mit den Chemikalien muss sehr sparsam umgegangen werden.
- 8) Tische, Abzüge, Waagen, Ausgüsse und Regale sind stets sauber zu halten. Sauberkeit ist eine unerlässliche Voraussetzung für jedes erfolgreiche chemische und analytische Arbeiten. Jeder Student hat deshalb ein Hand- und ein Wischtuch bereitzuhalten.
- 9) Abends müssen die Arbeitsplätze abgeräumt und gesäubert werden. Besondere Aufmerksamkeit verdienen die allgemeinen Arbeitsplätze bzw. -geräte (z.B. die Waagen, Magnetrührer, Ausgüsse und Abzüge).
- 10) Arbeiten mit übel riechenden, giftigen oder aggressiven Substanzen, z.B. Abrauchen von Säuren, die Ätzprobe und anderen Gefahrstoffen, die einen hohen Dampfdruck haben, dürfen nur unter den Abzügen ausgeführt werden.
- 11) Gefahrstoffe und ihre Lösungen dürfen nicht mit dem Mund pipettiert werden; es sind geeignete Pipettierhilfen zu benutzen.
- 12) Schwermetallabfälle werden gesondert gesammelt; ihre Entsorgung ist entsprechend den Vorschriften vorzunehmen.
- 13) Organische Lösungsmittel sind in einem Gefäß zu sammeln, das in einem Abzug aussteht.
- 14) Das Mitnehmen von Standreagenzien auf die Arbeitstische oder in die Abzüge ist nur zur sofortigen Entnahme erlaubt. Es dürfen keine größeren Substanzmengen entnommen werden, da ein Zurückfüllen übrig gebliebener Reagenzien in die Standflaschen unterbleiben muss.
- 15) Alle Praktikanten haben sich über den Stand und die Funktion der Verbandskästen, Feuerlöschgeräte, Löschbrausen, Augenduschen und der Notschaltung für das Gas zu informieren.
- 16) Grobe Verstöße gegen die Laboratoriumsordnung führen nach einer Verwarnung zum Ausschluss vom Praktikum.

Gefahren im Praktikum

Gefahren im Praktikum entstehen beispielsweise

über allgemeine Unfallursachen;
beim unsachgemäßen Umgang mit Glasgeräten;
beim fehlerhaften Umgang mit offenem Feuer;
beim unsachgemäßen und sorglosen Experimentieren mit Chemikalien.

Allgemeine Unfallursachen

Ausrutschen auf feuchtem Boden
Stören bei Arbeitsvorgängen, die Konzentration erfordern

Umgang mit Glasgeräten

Schnittverletzungen:

bei Arbeiten mit defekten Geräten;
bei Scherben auf dem Tisch, oder auch im Putzeimer;
bei Gewaltanwendung beim Umgang mit Glas.

Im Praktikum steht ein gesonderter Eimer bereit, in dem Laborglasabfälle gesammelt werden. Diese Abfälle dürfen auf keinen Fall in die Container für Flaschenglas gegeben werden.

Flaschenglas kann in die dafür vorgesehenen Container gegeben werden, wenn die Flaschen vorher gespült worden sind.

Umgang mit offenem Feuer

Beim Umgang mit brennbaren Flüssigkeiten, muss beachtet werden, dass zur Entzündung außer einer Flamme auch ein sehr heißer Gegenstand oder ein Funke ausreichen kann.

Beim Umgang mit dem Bunsenbrenner ist zu beachten, dass die nichtleuchtende Flamme u. U. kaum noch zu sehen ist.

Umgang mit Chemikalien

Alle chemischen Verbindungen können ein Gefährdungspotential darstellen. Dabei ist eine Aufnahme oral, über die Haut und/oder über die Lunge möglich. Akute Folgen können Vergiftungen und/oder Verätzungen sein. Langzeit- bis chronische Folgen können auftreten in Form von Ekzemen, Entzündungen, Allergien, Vergiftungen, Krebs, Erbgutveränderungen, Fruchtschädigungen.

Die Vorschriften für die Experimente sind im Praktikumsript bzw. in den aufgeführten Literaturquellen mit Mengenangaben und Ausführungsanweisungen aufgeführt. Damit soll ein sicheres Experimentieren gewährleistet sein.

Vorgeschriebene Einrichtungen in einem Praktikumsraum, die der Sicherheit dienen; sind:

Zwei Ausgänge, Fluchtwege über die durch Fenster, ein Erste-Hilfekasten, Feuerlöscher, Löschsand, Löschdecke, Löschbrause, Haupthahn für das Gas, Telefon im Praktikumsraum.

Verhaltensregeln

Wichtiger Hinweis: Jeden Schaden oder Unfall sofort dem Assistenten melden!

Maßnahmen der Praktikanten, um allgemeine Unfallursachen beim Experimentieren im Praktikum zu vermeiden:

Sicherheitsbestimmungen einhalten, Schutzbrille tragen, Kittel zuknöpfen, Hände nach Kontakt mit Chemikalien abspülen, Arbeitsplatz aufgeräumt und sauber halten.

Arbeitsvorschriften vor Versuchsbeginn ganz lesen, verstanden haben und dann einhalten; mit geringen Mengen arbeiten; Abzüge benutzen.

Maßnahmen zur Unfallverhütung beim Umgang mit Glasgeräten:

Sprunghafte, sehr starke Temperaturveränderungen vermeiden; dies gilt besonders für dickwandiges Glas oder Porzellan, welches nicht stärker erhitzt werden darf. Papierunterlage auf dem Arbeitstisch benutzen.

Größte Vorsicht beim Einführen oder Herausdrehen von Glasrohren, Glasstäben oder Thermometern aus Stopfenbohrungen oder Schlauchenden (Hände mit einem Handtuch schützen, "kurz anfassen").

Keine schadhafte Glasgeräte benutzen! Geräte, die evakuiert werden, müssen zuvor sorgfältig auf eventuelle Beschädigungen untersucht werden.

Glasrohr oder Glasstab teilen: mit der kleinen Säge ritzen, dann vorsichtig brechen (Hände mit Handtuch schützen), genauere Anweisungen zum Schneiden, Rundschmelzen und Biegen im Praktikumsbuch. Zum Ausziehen einer Tropfpipette: Das Glasrohr weich schmelzen, dann kurz ziehen und erkalten lassen.

Vorsicht: heiße Glasteile nicht anfassen!

Zum Lösen fest sitzender Schlißverbindungen (speziell bei alkalischen Lösungen setzt sich der Stopfen leicht fest) kann der Flaschenhals kurzzeitig mit dem Föhn oder auch sehr vorsichtig mit fächernder Bunsenbrennerflamme (natürlich nicht bei brennbarem Flascheninhalt) erhitzt werden. Dabei dehnt sich die Hülse eher aus als der Stopfen, so dass sich dann die Verbindung lösen lässt.

Häufig hilft auch ein leichtes Klopfen von unten gegen die Stopfenkante unter leichtem Drehen der Flasche gegen eine hölzerne Tischkante, um den Stopfen wirksam zu lockern.

Zum Umgang mit Schnappdeckelgläsern:

Beim Schließen das Glas auf eine feste Unterlage stellen!

Bei stärkerem Druck kann der Boden des Glases eingedrückt werden, was zu heftigen Schnittverletzungen führt.

Maßnahmen zur Unfallverhütung beim Umgang mit Chemikalien:

Eine wichtige Information zur Beurteilung des Gefahrenpotentials einer Substanz stellt bei Gasen der MAK-Wert dar, und manchmal ist die Farbe und/oder der Geruch

des Gases eine erste Warnung; Flüssigkeiten lassen sich über das Gefahrensymbol, den MAK-Wert, den Siedepunkt; Feststoffe über das Gefahrensymbol, die Reaktionsfähigkeit beurteilen, bei allen chemischen Verbindungen sind die Angaben des R-Satzes, bzw. H-Satzes im GHS-System zu berücksichtigen.

Fundierte Informationen zu bestimmten Chemikalien finden Sie hier:

Europäische Sicherheitsdatenbank: <http://www.eusdb.de>

Gefahrstoffe: <http://www.uni-mainz.de/arbeitschutz/43.php>

Beim Umgang mit Chemikalien:

Hautkontakt meiden, kleine Mengen nehmen, Vorschriften und Hinweise beachten; vorsichtig erhitzen, Reagenzglasöffnung nicht direkt auf Personen im Nahbereich richten.

Schutzbrille tragen.

Für Brillenträger stehen Überbrillen zur Verfügung, die beim Experimentieren getragen werden sollen.

Versuche ohne Hast durchführen!

Bei Umsetzungen mit einer Gasentwicklung ist besondere Vorsicht geboten.

Nicht das Reagenzglas verschließen und zum Mischen umschütteln, wenn eine Gasentwicklung oder eine stark exotherme Reaktion zu erwarten ist.

Siedeverzüge vermeiden (alkalische Lösungen "stoßen" beim Erhitzen besonders leicht). Zum Rühren einen stark abgeplatteten Glasstab benutzen.

Brenner von der Tischkante zurückstellen und bei Nichtbenutzen die leuchtende Flamme einstellen (Gaszufuhr drosseln, Luftzufuhr schließen) bzw. den Brenner auch abstellen.

Der Abzug zieht umso besser, je weiter er geschlossen ist.

Entsorgung von Gefahrstoffen

Kupfer und Silberhaltige Lösungen

Alle kupfer- und silberhaltigen Lösungen werden in einem separaten Behälter neben den Schwermetallen gesammelt.

Schwermetalle

Lösungen, die toxische Schwermetalle enthalten, werden gesondert gesammelt:

Barium, Blei, Chrom (III), Kobalt, Kupfer, Nickel, Quecksilber.

Lösungen, die **Chromat** (Chrom (VI)) enthalten, werden angesäuert, mit Sulfit reduziert und als Chrom(III) in die Sammelflasche gegeben.

Zur Aufarbeitung wird die gesammelte Probe in einem 1-Liter-Kunststoff-Becher mit technischem KOH oder NaOH neutralisiert (pH 6-8). Danach werden mehrere Spatelspitzen NaHCO₃ hinzugefügt; eine pH-Kontrolle soll Werte von 6-8 ergeben. Nach dem Absetzen wird der Hauptteil der Lösung vom Niederschlag abdekantiert und verworfen. Der in der Restlösung aufgeschlämmte Niederschlag wird in den Sammelbehälter gegeben.

Organische Lösungsmittelabfälle

Versuche mit Nichtmetallen und Nichtmetallverbindungen

Versuch 1-01: Die Reduktion von Nitrat

Eine Lösung eines Nitrats mit 4 Plätzchen NaOH versetzen und eine kleine Spatelspitze Zinkpulver zusetzen. Neben Wasserstoff entweicht ein Gas, das mit angefeuchtetem Indikatorpapier nachgewiesen werden kann.

Protokoll:

Aus den Teilgleichungen für die Oxidation des Zinks und die Reduktion des Nitrats soll eine Reaktionsgleichung für diese Umsetzung entwickelt werden. Nebenprodukte sind Nitrit und auch Stickstoff, so dass es für die Reduktion des Nitrats **drei** Gleichungen gibt.

Literatur

Jander-Blasius

Versuch 1-02: Die Zersetzung von Chlorat

Eine gehäufte Spatelspitze KClO_3 im Reagenzglas schmelzen und stärker erhitzen, bis zu einer leichten Gasentwicklung (Sauerstoff). Die Reaktion einige Minuten in Gang halten und dann erkalten lassen, in Wasser lösen und auf Chlorid durch Fällung mit Ag^+ -Lösung prüfen. Mit einem Vergleichsversuch eine KClO_3 -Lösung mit etwas Ag^+ versetzen.

Protokoll:

Versuchsergebnisse, Reaktionsgleichung für die Zersetzung des Chlorats aufstellen. Beim Erhitzen von Chlorat mit etwas Braunstein als Katalysator entwickelt sich Sauerstoff (schultypische Darstellung von Sauerstoff); dazu auch eine Reaktionsgleichung aufstellen.

Ließe sich in der Lösung auch Perchlorat nachweisen, wenn ja, wie?

Eine Reaktionsgleichung der Umsetzung von Chlorat zu Chlordioxid ist zu formulieren.

Literatur

Jander-Blasius

Versuch 1-03: Die Stabilität der schwefligen Säure

Eine Lösung von Natriumsulfit mit verd. H_2SO_4 ansäuern und leicht erwärmen. Die Gasphase mit feuchtem Indikatorpapier und mit Filterpapier das mit Iodlösung getränkt ist, überprüfen.

Protokoll:

Beobachtungen und Reaktionsgleichungen.

Literatur

Jander-Blasius

Versuch 1-04: Umsetzung von Natriumbromid mit konzentrierter Schwefel- bzw. konzentrierter Phosphorsäure

Jeweils eine kleine Spatelspitze NaBr in zwei Porzellantiegeln wird einmal mit einigen Tropfen konz. H_2SO_4 und im zweiten Tiegel mit einigen Tropfen konz. H_3PO_4 ver-

setzt. Die Tiegel werden auf der Ceranplatte leicht erwärmt. Beobachtung und Analyse der Gasphase visuell, mit feuchtem pH-Papier und feuchtem Iodidpapier (Filterpapierstreifen getränkt mit verd. Kaliumiodid-Lösung).

Protokoll:

Beobachtungen, Interpretationen und Reaktionsgleichungen für die Reaktionen.

Literatur

Jander-Blasius

Versuch 1-05: Disproportionierung von Iod

Ein paar Kristalle Iod in Wasser geben und mit einer Spatelspitze KI versetzen. Nachdem der Lösungsvorgang zu Triiodid beendet ist, tropfenweise verd. NaOH zugeben, nach der Entfärbung wieder ansäuern.

Protokoll:

Reaktionsgleichung aufstellen, aus der die pH-Abhängigkeit hervorgeht.

Literatur

Jander-Blasius

Versuch 1-06: Die thermische Zersetzung von Carbonaten

Auf einer Magnesiumrinne eine Spatelspitze Magnesiumcarbonat längere Zeit bis zur Rotglut erhitzen und nach dem Erkalten in ein Reagenzglas geben. In ein zweites Reagenzglas eine Spatelspitze Magnesiumcarbonat geben. Danach in beide Reagenzgläser 2 M HCl hinzufügen und bezüglich einer Gasentwicklung und des Lösungsvorganges beobachten und vergleichen.

Protokoll:

Was ist aus dem Magnesiumcarbonat beim Erhitzen entstanden? Reaktionsgleichung. Wie ist die Zersetzungstendenz der Erdalkalicarbonate abgestuft? Welche Kenngröße wird dazu angegeben? Technische Relevanz.

Literatur

z.B. E. Riedel, C. Janiak, Anorganische Chemie, de Gruyter, 8. Auflage, 2011.

Versuch 1-07: Die Nachweise von Carbonat, Silikat, Borat und Acetat

Carbonat

Der Nachweis wird stets mit der Ursubstanz ausgeführt.

a) **Vorprobe:** Die Probe gibt mit Säure eine Gasentwicklung.

Natürliche Carbonate entwickeln oft nur sehr zögernd CO_2 ; mit halbkonz. HCl ist der Effekt dann deutlicher.

b) Um zu prüfen, ob es sich bei dem entwickelten Gas um CO_2 handelt, führt man den Versuch in Gegenwart von $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung durch. Die carbonathaltige Probe wird in einen Porzellantiegel gegeben. Den Tiegel deckt man mit einem Objektträger ab, an dessen Unterseite sich ein Tropfen klare Bariumhydroxidlösung befindet. (Eine kleine Probe Bariumhydroxidlösung stellt man sich selbst frisch her und filtriert unmittelbar vor der Verwendung!) Verd. HCl wird anschließend mit einer Tropfpipette in den Tiegel gegeben, dazu wird der Objektträger nur etwas

beiseite geschoben und anschließend wird der Tiegel wieder möglichst vollständig abgedeckt. Eine Trübung im Tropfen zeigt die Bildung von BaCO_3 an.

Ein gleichzeitig durchgeführter Blindversuch ist dringend erforderlich; wegen des CO_2 -Gehaltes der Luft fällt der Nachweis nach längerer Zeit immer positiv aus, so dass es auf eine Abstufung der Probe im Vergleich zum Blindversuch ankommt.

Silikat

SiO_2 und Silikate können mit der Wassertropfenprobe nachgewiesen werden.

Als Wasserbad dient eine Porzellanschale mit Wasser.

Der Bleitiegel muss am Rande vom Deckel dicht verschlossen sein, sonst entweicht dort das SiF_4 . Außerdem sollte das Loch mit dem Papier nicht völlig dicht abgedeckt werden.

Borat

Vorprobe: über die Flammenfärbung von flüchtiger Borsäure.

Statt des Platindrahtes verwenden wir ein Magnesiastäbchen und nehmen so wenig H_2SO_4 /Borat-Probe an das Magnesiastäbchen, dass davon nichts in den Brenner tropft, den man auch zur Vorsicht durch Unterlegen der Holzklammer schräg stellt.

Nachweis als Borsäuremethylester

Eine kleine Spatelspitze der Probe mit 1-2 ml konz. H_2SO_4 und der gleichen Menge Methanol im Reagenzglas vorsichtig zusammengeben, mischen und danach mit dem Bunsenbrenner leicht erwärmen. Die entweichenden Dämpfe über ein Glasrohr mit Korkstopfen an die Flamme des Bunsenbrenners führen bzw. dort entzünden.

Acetat

Acetat ist am Geruch der Essigsäure zu erkennen, wenn die feste Probe mit KHSO_4 verrieben wird.

Bei Gegenwart von Halogeniden stört die Freisetzung von HX; über Vergleichsversuche lässt sich die Gegenwart von Acetat trotzdem gut erkennen.

Eine Alternative wäre der Nachweis als Essigsäureethylester.

Literatur

Jander-Blasius

Analyse Anionen: Acetat, Carbonat, Silikat, Borat

Bewertung: Bei mehr als einem Fehler muss die Analyse wiederholt werden

Versuch 1-08: Qualitative Zuordnungsanalyse: „Das 10-Lösungsproblem“

Durchführung

Es sind 10 durchnummerierte Reagenzgläser mit Lösungen verschiedener Stoffe gegeben. Die Stoffe werden summarisch genannt und sollen jeweils eindeutig identifiziert werden. Dazu wird eine kleine Probe jeder Lösung mit jeder anderen Lösung umgesetzt. Als weitere Hilfsmittel stehen pH-Papier und verd. Natronlauge zur Verfügung. Auch die Eigenfarbe der Lösungen/Niederschläge kann hilfreich sein. Die Resultate sollen in Form eines Planquadrats in einer Tabelle aufgezeichnet werden.

Abgeleitet aus den Versuchsergebnissen können die genannten Verbindungen den

numerierten Reagenzgläsern zugeordnet werden.

Protokoll:

Reaktionsgleichungen, Begründung der Zuordnung.

Bewertung: Alle Zuordnungen müssen stimmen, ansonsten muss die Analyse wiederholt werden

Versuch 1-09: Qualitativer und quantitativer Nachweis von Phosphaten in Lebensmitteln

Einführung

Phosphorsäure, Phosphate und Polyphosphate werden in der Landwirtschaft und der Lebensmitteltechnologie sowie im Haushalt vor allem als Düngemittel, Säuerungsmittel, Wasserenthärter und Emulgatoren eingesetzt. Dankbare Untersuchungsobjekte zum qualitativen und quantitativen Nachweis von Phosphaten sind z.B. Flüssigdünger, Guano, Cola, Schmelzkäse oder Würstchen.

Der Nachweis von Phosphat mit Ammoniumheptamolybdat beruht auf der Bildung von Phosphor-haltigen Heteropolysäuren. In saurer Lösung bildet sich aus Ammoniumheptamolybdat durch Kondensationsreaktionen zunächst Isopoly-molybdänsäure (a), die mit Phosphaten zum gelben Ammoniummolybdophosphat (Ammoniumsalz der Phosphormolybdänsäure (b)) reagiert, wobei die vier Oxid-Ionen des Phosphats durch vier $(\text{Mo}_3\text{O}_{10})^{2-}$ -Gruppen ersetzt werden. Durch den Zusatz von Ascorbinsäure wird das Molybdän in der Phosphormolybdänsäure zu Phosphormolybdänblau (c) reduziert. Bei Molybdänblau handelt es sich um tiefblaue, kolloidale Lösungen von Mischoxiden des vier- und sechswertigen Molybdäns.

Apparatives

100 ml Becherglas, Uhrglas, Reagenzgläser, 100 ml Messkolben, 10 ml Vollpipette

Chemikalien

Ammoniummolybdat-Lösung, Kaliumdihydrogenphosphat, Ascorbinsäure-Lösung (10g in 100 ml Wasser), Schwefelsäure

Probenvorbereitung

Gelöste Orthophosphate können direkt ohne vorherige Hydrolyse in wässrigen Lösungen bestimmt werden. Zur Bestimmung von kondensierten Phosphaten wie Polyphosphaten und einigen Organophosphorverbindungen müssen diese zuerst durch Kochen mit verd. Salpetersäure zu molybdat-reaktivem Orthophosphat hydrolysiert werden. Dabei werden auch reduzierende Ionen wie Halogenide, die den Nachweis stören würden, entfernt. Farbige Proben wie z.B. Cola können durch Aktivkohle entfärbt werden.

Eine *genau abgewogene* Menge (Größenordnung 0,5-1 g) des Lebensmittels wird in einem 100 ml Becherglas mit ca. 30 ml verd. Salpetersäure und aufgelegtem Uhrglas mindestens 30 min gekocht. Sind feste Rückstände vorhanden wird die Mischung gegebenenfalls filtriert. Die erhaltene Lösung wird im 100 ml Messkolben bis zur Eichmarke mit dest. Wasser aufgefüllt und im folgenden untersucht.

a) Qualitativer Nachweis als Ammoniummolybdophosphat

Zu ca. 1 ml der Probelösung gibt man dieselbe Menge konz. Salpetersäure (Vorsicht!) und 1 ml der Ammoniummolybdat-Lösung.

b) Halb-Quantitativer Nachweis als Phosphormolybdänblau

Versetzt man Ammoniummolybdophosphat im Sauren noch mit einem Reduktionsmittel wie Ascorbinsäure, erhält man Phosphormolybdänblau, welches an seiner charakteristischen Farbe erkennbar ist. Die Farbintensität der Lösung gibt näherungsweise Auskunft über die vorhandene Konzentration. Um die Farbe einer unbekanntem Probelösung einordnen zu können, werden Vergleichslösungen bekannter Konzentrationen hergestellt.

Es werden 0,0219 g Kaliumdihydrogenphosphat in etwa 80 ml Wasser gelöst und in einen 100 ml Messkolben überführt; anschließend ist bis zur Eichmarke mit Wasser auffüllen. Dies liefert eine Phosphatstammlösung der Konzentration 50 mg/l. Von ihr ausgehend können weiter Vergleichslösungen durch Verdünnen hergestellt werden. Zu empfehlen sind folgende Stufen: 50 mg/l, 25 mg/l, 10 mg/l, 7,5 mg/l, 5 mg/l, 1 mg/l. (Stammlösungen noch nicht ansäuern! Erst die Proben, damit alle auch nach dem Verdünnen den gleichen pH-Wert haben)

Genau 0,5 ml der Probe (bzw. Vergleichslösung) werden in ein Reagenzglas gegeben. Nach Ansäuern mit (Schwefelsäure/ Salpetersäure), werden jeweils 5 Tropfen Ammoniummolybdatlösung und Ascorbinsäurelösung zugegeben. Danach wird das Reagenzglas etwa $\frac{3}{4}$ mit Wasser gefüllt, um die Farbstärke besser beurteilen zu können.

Entsorgung

Schwermetallabfälle.

Protokoll

Beobachtungen und Reaktionsgleichungen. Angabe des Phosphatgehalts in g/100 g Lebensmittel. Erklärung der Farbe von Molybdänblau.

Literatur

a) Jander-Blasius

b) Karen Gerstenberg, Möglichkeiten zur Speziesanalyse für das Element Phosphor in Wässern und wässrigen Extrakten

(www.goek.tu-freiberg.de/oberseminar/OS_03_04/gerstenberg.pdf)

Versuch 1-10: Darstellung von Magnesiumsilicid

Apparatives

Hochschmelzendes Reagenzglas (z. B. Duran®), Gasbrenner, kleines Becherglas

Chemikalien

Magnesiumspäne, Siliciumpulver, Kieselgur, Salzsäure 15%

Durchführung

Zur Darstellung des Magnesiumsilicids wird eine innige Mischung von ca. 0,65 g Magnesiumspänen mit 0,50 g Silicium im Reagenzglas mit ca. 0,3 g Kieselgur überschichtet um ein vollständiges Verbrennen des Magnesiums zu verhindern und anschließend ca. 5-10 Minuten mit dem Bunsenbrenner erhitzt. Nach dem Erkalten muss das Reaktionsgemisch in der Regel mit Hilfe eines Schraubendrehers oder grossen Spatels durch Herausbrechen des Reagenzglasbodens zugänglich gemacht werden. Man erkennt in manchen Regionen des Gemenges die schieferblaue Farbe des Magnesiumsilicids.

Um das entstandene Magnesiumsilicid nachzuweisen, gibt man etwa eine Spatelspitze (auf keinen Fall mehr!) in 15%ige Salzsäure. Die entstehenden Silicium-

wasserstoffe entzünden sich bei Luftkontakt spontan und verbrennen in kleinen Verpuffungen

Entsorgung

Das ganze Magnesiumsilicid wird portionsweise mit Salzsäure umgesetzt. Die hydrolysierte Reaktionsmischung kann im Ausguß entsorgt werden. (*Vorsicht:* Verpuffungen können spontan noch lange nach Zugabe auftreten. Über Nacht stehen lassen!)

Protokoll

Beobachtungen und Reaktionsgleichungen. Zu welcher Substanzklasse gehört Magnesiumsilicid? Warum ist SiH_4 an Luft selbstentzündlich, CH_4 aber nicht?

Literatur

N. Loges, S. E. Wolf, S. Zimmermann, AC-II-Script, Universität Mainz, 2009.

Versuch 1-11: Darstellung von Iodstickstoff

Einführung

Kovalent gebundene Stickstoffverbindungen sind ab einem bestimmten Stickstoffanteil sehr instabil und zersetzen sich oft explosionsartig zu den Elementen (Hohe Bildungsenthalpie von Distickstoff!) wobei in der Regel nur eine sehr geringe Aktivierungsenergie (Berühren, Erwärmen) erforderlich ist. Ein spektakuläres Beispiel ist der sog. Iodstickstoff, eigentlich ein Ammoniakat des Triiodazans mit der Zusammensetzung $\text{NI}_3 \cdot (\text{NH}_3)_x$ welches im lösungsmittelfeuchten Zustand kontrolliert gehandhabt werden kann, im trockenen Zustand aber hochbrisant ist.

Aus Sicherheitsgründen darf der Versuch unbedingt nur in der angegebenen Ansatzgröße durchgeführt werden.

Apparatives

Porzellanschale, Pistill, Reagenzglas, Kunststofftrichter, Filterpapier

Chemikalien

Iod, konz. Ammoniaklösung (ca. 25%), Ethanol, Diethylether, ca. 2 m langer Stock mit Gänsefeder o.ä.

Durchführung

In einer Porzellanschale wird eine kleine Menge Iod (max. 0,1 bis 0,2 g, *nicht mehr!*) mit Hilfe eines Pistills fein pulverisiert, in ein Reagenzglas überführt und mit 10 mL konz. Ammoniaklösung behandelt. Das Gemisch einige Minuten stehen lassen und dazwischen mehrmals gut durchschütteln. Der Inhalt des Reagenzglases wird nun mit Schwung in einen gefalteten Rundfilter gegeben und abfiltriert. Im Reagenzglas verbliebene Rückstände werden vollständig mit Ethanol in den Filter überführt. Überschüssiges Iod mit einigen Millilitern Ethanol auswaschen und dabei den Feststoff möglichst vollständig in unteren Bereich des Filters spülen. Abschließend wird der Rückstand auf dem Filter mit ca. 5 mL Diethylether behandelt, um den Trockenvorgang zu beschleunigen. *Sofort* wird der Faltenfilter im noch ether-feuchten Zustand aus dem Trichter herausgenommen, vorsichtig ausgebreitet und auf einer festen Unterlage getrocknet. Nach ca. 60 min wird das Filterpapier mit einem etwa 2 Meter langen Stock berührt und somit zur Zündung gebracht.

Entsorgung

Iodreste in wenig Natriumthiosulfatlösung lösen und im Ausguß weg spülen. Kleine Reste von Iodstickstoff mit viel Wasser wegwaschen.

Protokoll

Beobachtungen und Reaktionsgleichungen.

Literatur

H. W. Roesky, Chemische Kabinettstücke - Spektakuläre Experimente und geistreiche Zitate, VCH, Weinheim, 1994, 265 – 266.

Versuch 1-12: Darstellung von Silikonkautschuk

Apparatives

250 ml-Dreihalsrundkolben, Rückflußkühler, Tropftrichter, Magnetrührer mit Rührstäbchen, Scheidetrichter, 25 ml-Rundkolben, Sandbad

Chemikalien

0,070 mol Dichlordimethylsilan, 0,004 mol Borsäure, 30 ml Diethylether, 10%ige Natriumhydrogencarbonat-Lösung (beim Ansetzen zur vollständigen Lösung erwärmen), Natriumsulfat

Durchführung

Im Dreihalskolben werden 30 ml Diethylether vorgelegt. Das zuvor in einem kleinen Erlenmeyerkolben abgewogene Dichlordimethylsilan wird hinzugegeben (Achtung: Hydrolyse durch Luftfeuchtigkeit). Nun wird langsam unter starkem Rühren 20 ml destilliertes Wasser zugetropft, wobei HCl aus dem Reaktionsgemisch entweicht. Das zweiphasige Gemisch wird in einen Scheidetrichter überführt, die untere wässrige Phase wird abgetrennt und verworfen. Die etherische Phase wird mit 10 ml einer 10%igen Natriumhydrogencarbonat-Lösung ausgeschüttelt, wobei sich CO₂ bildet (regelmäßiger Druckausgleich!). Die wässrige Phase wird verworfen. Diese Prozedur wird so oft wiederholt, bis die wässrige Phase keine saure Reaktion mehr zeigt (kann auch schon beim ersten Durchgang der Fall sein). Abschließend wird die organische Phase noch einmal mit destilliertem Wasser gewaschen und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet wobei sich die trübe Flüssigkeit allmählich wieder aufklären sollte. Die etherische Lösung wird in einen Rundkolben (zuvor Leergewicht bestimmen!) überführt. Der Ether wird in einem Wasserbad abdestilliert (Crigée-Aufsatz oder Liebigkühler mit eisgekühlter Vorlage) und die Ausbeute an flüssigem Silikon bestimmt.

Anschließend wird ca. 5 Gew% sehr fein gemörserte Borsäure eingerührt und die Mischung unter Rühren im Sandbad auf 170-180 °C erhitzt, bis sich eine feste gummiartige Masse gebildet hat (ca. 10 min und länger). Diese wird nach dem Abkühlen solange geknetet, bis sie die unten aufgeführten Eigenschaften aufweist.

- Auf eine harte Oberfläche geworfen, springt sie zurück
- Bei ruckartigem Ziehen zerreißt sie.
- Bei langsamem Ziehen dehnt sie sich kaugummiartig
- Bei längerem Liegen zerfließt sie

Entsorgung

Der Ether wird in den Lösemittelabfall, die wässrige Phase und die Waschlösungen in den Ausguß gegeben.

Protokoll

Formulieren Sie drei getrennte Reaktionsgleichungen: a) Hydrolyse des Dichlordimethylsilans b) Polykondensation des Hydrolyseprodukts c) Vernetzung mit Borsäure

Literatur

N. Loges, S. E. Wolf, S. Zimmermann, AC-II-Script, Universität Mainz, 2009.

Versuche mit Übergangsmetallen und Übergangsmetall-Verbindungen

Einführung

In Versuch 2-1 werden zwei kupferhaltige Präparate dargestellt und eines davon (wahlweise Präparat a) oder b) auf seinen Kupfergehalt analysiert. Dazu muss zunächst eine Thiosulfatlösung eingestellt werden.

Iodometrie

Die Iodometrie wurde 1840 eingeführt. Sie beruht auf der oxidierenden Wirkung des Iods (z.B. bei der Titration von Antimon(III), Thiosulfat oder anderen Reduktionsmitteln) bzw. auf der reduzierenden Wirkung von Iodid (z.B. bei der Titration von Kupfer(II), Chromat oder anderen Oxidationsmitteln), das dabei zu Iod oxidiert wird. Oxidationsmittel oxidieren Iodid zu Iod, welches mit eingestellter Thiosulfatlösung titriert wird. Reduktionsmittel (Sulfit, Zinn(II), Sulfid) können in neutraler Lösung direkt mit einer Lösung von Iod titriert werden, d.h. einer Lösung von I_2 in KI-Lösung.

Das Auftreten bzw. Verschwinden von elementarem Iod am Äquivalenzpunkt wird durch den „Indikator“ Stärke, der mit Iod eine tiefblaue Einlagerungsverbindung bildet, angezeigt. Iod ist in Wasser schlecht löslich (250 mg/l); es sollte deshalb ein Überschuss an Iodid vorhanden sein, damit das Iod als I_3^- vorliegt, welches leicht löslich ist.

Herstellung und Einstellung einer ca. 0,1M Thiosulfatlösung

Etwa 0,1 Mol $Na_2S_2O_3 \cdot 5 H_2O$ werden in 1 l ausgekochtem deionisiertem Wasser, nachdem dieses wieder abgekühlt ist, gelöst. Diese Lösung wird in eine sehr gründlich gereinigte Flasche gefüllt, einige Tage im Dunklen stehen gelassen und anschliessend der Titer mit Kaliumiodat bestimmt.

Versuch 2-1: Zwei Kupferpräparate

Es sind zwei Kupferpräparate herzustellen und eines davon (wahlweise a) oder b)) auf seinen Kupfergehalt zu analysieren.

a) Darstellung des Cuprats $Na_2Cu(CO_3)_2 \cdot 3 H_2O$ (und Analyse des Kupfergehaltes).

5 g Na_2CO_3 und 2 g $NaHCO_3$ in 50 ml Wasser werden auf 50°C erwärmt. Unter gutem Rühren werden 15 ml einer 1 M $CuSO_4$ -Lösung langsam hinzugefügt (Vorsicht, schäumt). Die Mischung über Nacht abgedeckt stehen lassen.

Die hell- bis dunkelblauen Kristalle über eine Nutsche abfiltrieren, mit wenig kaltem Wasser waschen und an der Luft trocknen (evtl. über Nacht).

Die Literatur gibt 4 g Ausbeute an, das sind 94% bezogen auf das eingesetzte $CuSO_4$.

Das Präparat ist wahlweise auf Kupfer quantitativ zu analysieren und damit die Zusammensetzung zu überprüfen.

Protokoll:

Ausbeuteangabe in g und in Prozent der Theorie. Theoretische Ausbeute bedeutet, dass man von einer quantitativen Reaktion ausgeht. Aus der Unterschuss-Komponente resultiert die maximal mögliche Ausbeute, die theoretische Ausbeute. Bsp: 4 mol H₂ reagieren mit 1 mol O₂. Theoretische Ausbeute: 2 mol H₂O; 36 g.

Wird die gegebene Zusammensetzung von der Analyse bestätigt?

(Abweichung des gefundenen vom theoretischen Wert **für den Kupfergehalt** der Verbindung in Prozent.) Bsp. für den theoretischen Gehalt: In 18 g H₂O sollten 2 g Wasserstoff enthalten sein. Ergibt die Analyse einen Gehalt von nur 1 g Wasserstoff, so ist die Abweichung 50 %, möglicherweise „Verunreinigung“ durch H₂O₂.

Das restliche Präparat wird für Versuch 2.2 benutzt.

Literatur: The School Science Rev. **1990**, 72, 259, S. 113

b) Malachit – CuCO₃ · Cu(OH)₂, Darstellung (und Analyse)

Es wird eine kalt gesättigte Lösung von 20,0 g NaHCO₃ in 200 ml dest. Wasser angesetzt. In einem 500 ml Becherglas werden 0,04 Mol CuSO₄ · 5 H₂O in 100 ml dest. H₂O bei ca. 40°C gelöst. In diese Kupfersalzlösung werden ca. 160 ml der NaHCO₃-Lösung gegeben. Mit einem Uhrglas abdecken und den Niederschlag sedimentieren lassen. Wenn die überstehende Lösung noch blau gefärbt ist, werden weitere 20 ml NaHCO₃-Lösung addiert. Eine Stunde zum Sedimentieren stehen lassen. Danach wird die überstehende farblose Lösung vorsichtig dekantiert.

Nach Zugabe von weiteren 20 ml NaHCO₃-Lösung zum Sediment wird unter Rühren kurz aufgekocht. Dabei sollte das Gemisch eine typische hellgrüne Farbe annehmen. Nach Abkühlen, Absetzen und Dekantieren vom Niederschlag wird dieser noch zweimal durch Aufschlämmen in dest. Wasser, Absetzen und Dekantieren gewaschen. Der Niederschlag wird über eine Glasfritte oder Porzellannutsche mit Filter filtriert, mit wenig H₂O und wenig Ethanol gewaschen.

Das hellgrüne Malachitpulver wird mindestens eine Stunde im Trockenschrank bei 100°C getrocknet. Es schließt sich wahlweise eine Kupferanalyse an.

Protokoll: Ausbeuteangabe in g und in Prozent der Theorie. Theoretische Ausbeute bedeutet, dass man von einer quantitativen Reaktion ausgeht. Aus der Unterschuss-Komponente resultiert die maximal mögliche Ausbeute, die theoretische Ausbeute. Bsp: 4 mol H₂ reagieren mit 1 mol O₂. Theoretische Ausbeute: 2 mol H₂O; 36 g.

Wird die gegebene Zusammensetzung von der Analyse bestätigt?

(Abweichung des gefundenen vom theoretischen Wert **für den Kupfergehalt** der Verbindung in Prozent.)

Das restliche Präparat wird für Versuch 2.2 benutzt.

Literatur: NiU-Chemie 12 (2001) 61, 43

Versuch 2-2: Darstellung von Kupfer durch Reduktion von Malachit

Apparatives

Bunsenbrenner, Dreifuß, kleiner Porzellantiegel mit Tondreieck, Holzkohlestück, Pistill, Hammer mit Unterlage

Chemikalien

Malachit-Präparat aus Versuch 2-1, Holzkohlepulver, Kupfer(I)sulfid, Schlackemischung (enthält Fe_2O_3 , SiO_2 , CaCO_3 , K_2CO_3)

Durchführung

Variante a) Reduktion mit Holzkohle

Der Porzellantiegel wird abwechselnd schichtweise mit dem pulverisierten Kupferpräparat (Achtung: nicht alles verbrauchen, eine kleine Menge wird für Variante b) benötigt) und Holzkohlepulver bestückt. Die oberste Schicht sollte aus Holzkohle bestehen. Der Tiegel wird dann mit einem dünnen Fladen aus frischem Ton bedeckt, so dass die Ränder gut verschlossen sind. Der Ton wird anschließend vorsichtig im Trockenschrank getrocknet so dass er möglichst wenig Risse bekommt. Der getrocknete Tiegel wird dann im Tondreieck mit der heißen Flamme des Bunsenbrenners 20-25 min zur Rotglut erhitzt. Der erkaltete Tiegelinhalt wird ausgeschüttet und untersucht. Durch Zerdrücken mit einem Pistill lassen sich metallische Bestandteile identifizieren (gründlich suchen, auf metallischen Glanz achten!). Diese werden gesammelt und auf einem Stück Holzkohle aufgeschmolzen. Der erhaltene Regulus (Metallkugel) läßt sich leicht mit einem Hammer verformen.

Variante b) Kupfer nach dem Röstreaktionsverfahren

Eine kleine Menge des Kupferpräparats aus Versuch 2-1 wird in einer kleinen Vertiefung eines Stückchens Holzkohle mit dem Bunsenbrenner erhitzt. Das erhaltene oxidische Material (enthält schwarzes CuO oder rotbraunes Cu_2O) wird mit etwa der gleichen Menge Cu_2S verrieben und daraus mit Hilfe von etwas Spucke ein kleines Kügelchen geformt. Dieses wird wiederum in einer kleinen Vertiefung eines Stückchens Holzkohle mit dem Bunsenbrenner erhitzt. Man erhält unter idealen Bedingungen einen schönen Regulus in schwarzer Schlacke von nicht umgesetztem Kupferoxid.

Eine weitere Variante die analog zu b) durchgeführt werden kann und in der Regel zu einer höheren Ausbeute an Metall führt, ist die Reduktion unter Zusatz einer künstlichen Schlackenmischung (etwa gleicher Volumenanteil wie das kupferhaltige Material). Sie wirkt aufgrund des niedrigeren Schmelzpunkts als Flußmittel für das Erzgemisch und schützt das Schmelzgut vor dem oxidierenden Angriff der Feuer-gase. Reduzieren Sie Kügelchen aus (Kupferpräparat + Holzkohlepulver + Schlackenmischung) oder (Kupferpräparat + Kupfersulfid + Schlackenmischung) und vergleichen Sie die Ergebnisse.

Protokoll: Beobachtungen und Reaktionsgleichungen

Literatur: H. Moesta, Erze und Metalle – ihre Kulturgeschichte im Experiment, Springer-Verlag, Berlin, 1983.

Versuch 2-3: Darstellung und Zersetzung von Bronze

Apparatives

Bunsenbrenner, Quarz-Reagenzglas (später putzen, wird wiederverwendet!), stickstoffgefüllter Luftballon, Hammer und Metallunterlage, kleiner Erlenmeyerkolben, kleines Reagenzglas

Chemikalien

Kupferpulver, Zinnpulver, Kupfergranalie, Zinngranalie, halbkonz. Salzsäure, Zinkgranalien

Durchführung

a) Man mischt 4 Volumenteile Pulver von Kupfer mit 1 Teil Zinnpulver. Das Gemisch füllt man in ein schwerschmelzbares Reagenzglas, das mit einem mit Stickstoff nicht zu stark aufgeblasenen Luftballon verschlossen wird. Dann erhitzt man den Inhalt kräftig bis zum Glühen, belässt ihn für einige Zeit bei dieser Hitze und lässt anschliessend die Mischung abkühlen.

Vergleichen Sie Farbe und Härte des erhaltenen Produkts mit den Ausgangsmetallen. Dazu jeweils ein Stück des Produkts bzw. eine Metallgranalie auf einer Metallunterlage mit einem Hammer bearbeiten.

b) Zersetzen von Bronze und Nachweis von Zinn

Ein Stück Bronze wird in einem kleinen Erlenmeyerkolben mit halbkonzentrierter Salzsäure behandelt und etwas erwärmt. Unter dem Abzug arbeiten!

Ergebnis?

In der Lösung kann man Zinn nachweisen. Dazu bedient man sich am besten der Leuchtprobe, die man zuvor mit Zinn(II)-chlorid oder einer anderen Zinnverbindung üben sollte. Dazu gibt man zur zinnhaltigen, salzsauren Lösung einige Zinkgranalien. Es bildet sich Wasserstoff. Man taucht ein mit kaltem Wasser halb gefülltes kleines Reagenzglas in die Mischung und hält das feuchte Gläschen kurz in die entleuchtete Flamme eines Bunsenbrenners. Dabei erkennt man eine blaue Fluoreszenz.

Vorsicht: Gefahr des Siedeverzugs! Bei Wiederholung des Experiments muss das Wasser im Reagenzglas durch frisches, kühles ersetzt werden.

Literatur: Prof. Blumes Bildungsserver für Chemie

Versuch 2-4: Kupfermünzen versilbern und vergolden (Bildung von Messing)

Apparatives

Bunsenbrenner, Dreifuss mit Keramikdrahtnetz, Abdampfschale, Tiegelzange, Papiertuch

Chemikalien

Zinkpulver, 30%ige Natronlauge, Kupfermünze

Durchführung

In der Abdampfschale eine Suspension von Natronlauge und Zinkpulver bis kurz vor dem Sieden erhitzen. Es muss ein Bodensatz von metallischem Zink vorhanden sein. Mit Hilfe der Tiegelzange die Kupfermünze in die heisse Suspension legen, wobei die Münze in Kontakt mit dem Bodensatz sein muss. Wenn sich ein silberner Überzug gebildet hat, die Münze aus dem Bad herausnehmen mit Wasser abspülen und die Oberfläche mit dem Papiertuch vorsichtig polieren. Die silberne Münze in die Bunsenbrennerflamme halten, bis sie eine goldene Farbe annimmt.

Entsorgung

Das zum Polieren benutzte Tuch nicht wegwerfen, da es sich durch das fein verteilte Zink selbst endzünden kann. Das Tuch muss im Abzug oder im Freien kontrolliert verbrannt werden.

Protokoll

Erklärung

Literatur: Prof. Blumes Bildungsserver für Chemie

Versuch 2-5: Kupferhydroxid – eine stöchiometrische Verbindung?

Potentiometrie:

Jander-Blasius, Kapitel 3.6, Elektroanalytische Methoden (Seite 454); Kapitel 3.6.1 Allgemeine Grundlagen; Kapitel 3.6.2, Potentiometrie (Seite 460)

Die Abbildung zeigt eine Elektrode, in der Glaselektrode mit Pufferlösung und Bezugselektrode (Ag/AgCl-Elektrode) kombiniert sind. In der Abbildung im Jander-Blasius (Abb.3.25, Seite 460) sind beide Elektroden getrennt dargestellt und statt der Ag/AgCl-Elektrode ist eine Kalomelektrode (Hg/Hg₂Cl₂) skizziert.

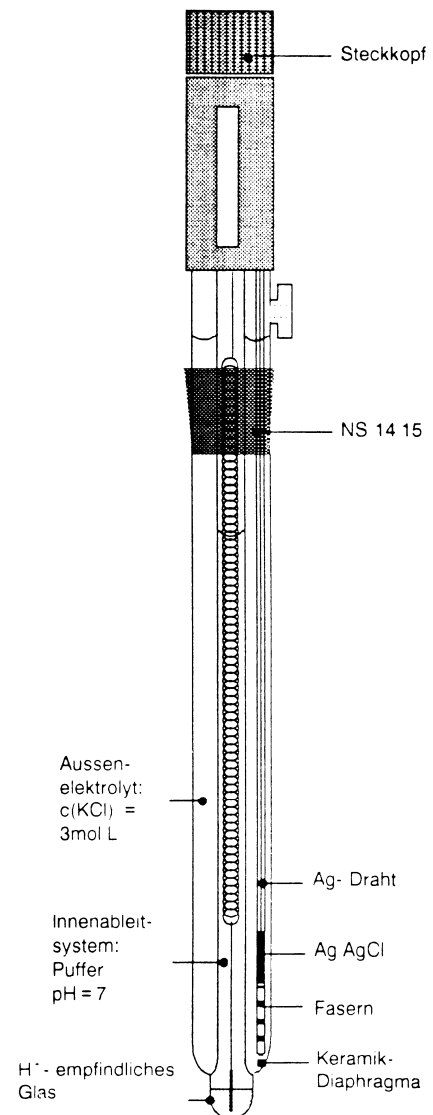
Die Addition von Alkalihydroxid zur Lösung eines Kupfer(II)salzes lässt die Fällung von Cu(OH)₂ erwarten. Mit einer acidimetrischen Titration unter Benutzung eines pH-Meters und einer Glaselektrode kann mit dem Titrationsverbrauch die Stöchiometrie des gebildeten Niederschlags überprüft werden.

Titrierlösung:

Eine ca. 1 M NaOH muss angesetzt werden. Sie wird mit Oxalsäure eingestellt; für die Einstellung wird eine Probe der 1 M NaOH im 100 ml Messkolben 1:10 verdünnt.

Ausführung:

100 ml einer genau 0,1 M CuSO₄-Lösung (angesetzt aus CuSO₄ · 5 H₂O, welches auf der Analysenwaage eingewogen wird) werden vorgelegt und unter Benutzung eines Potentiometers mit 1 M NaOH titriert. Bis zu einem Verbrauch von 10 ml werden 1 ml-Portionen zugegeben, danach 0,5 ml-Portionen. Nach jeder Zugabe ist eine halbe Minute bis zur Konstanz des Messwertes zu warten, erst danach wird abgelesen. Wenn der pH-Wert nur noch langsam ansteigt, wird die Titration abgebrochen und die Lösung filtriert.



Qualitativer Kupfernachweis:

Sind im Filtrat noch Kupferionen nachzuweisen?

Qualitativer Sulfatnachweis:

Der abfiltrierte Niederschlag wird mit destilliertem Wasser gewaschen, bis das Filtrat sulfatfrei ist. Danach wird ein Teil des Niederschlages in wenig verdünnter HCl gelöst. Diese Lösung wird auf Sulfat-Ionen geprüft.

Protokoll:

Aus der vorgelegten Menge Kupferlösung soll ein theoretischer Verbrauch für eine Fällung mit 1 M NaOH als $\text{Cu}(\text{OH})_2$ errechnet werden.

Die Messwerte sind gegen den Verbrauch an 1 M NaOH aufzutragen. Aus der Auftragung lässt sich ein Titrationsverbrauch für die vollständige Fällung des Kupfer(II) ermitteln. Er ist mit dem theoretischen Wert zu vergleichen. Aus dem Verbrauch und der vorgegebenen Menge Kupfer ist das stöchiometrische Verhältnis von Cu^{2+} zu OH^- zu errechnen. Ergibt sich eine erste Schlussfolgerung?

Waren im Filtrat noch Kupferionen nachzuweisen? Angabe der Nachweis-Methode und des Ergebnisses.

Waren Sulfationen im aufgelösten Niederschlag nachzuweisen?

Mit den Ergebnissen lässt sich ein Vorschlag für die Summenformel des Niederschlages in Form eines **Doppelsalzes** angeben.

Versuch 2-6: Modellversuch zur Eisengewinnung

Apparatives

Bunsenbrenner, Duran-Reagenzglas 16 mm, Stativmaterial, Abdampfschale, Reibschale mit Pistill, in Papier eingewickelter Magnet, Drahtnetz

Chemikalien

Mischung aus 3 Volumenteilen Eisen(III)oxid und 1 Volumenteil Calciumchlorid wasserfrei, Kaliumpermanganat, Holzkohlepulver, Sand

Spezielle Sicherheitshinweise

Der Versuch läuft bei sehr hohen Temperaturen ab, so dass eventuell das Reagenzglas zerspringen kann. Zur Sicherheit die Abdampfschale unterstellen. Die entweichenden Gase enthalten Kohlenmonoxid, der Versuch muss deshalb unbedingt unter einem gut ziehenden Abzug durchgeführt werden.

Durchführung

Kaliumpermanganat fein pulvern und 3 cm hoch in das Reagenzglas füllen und mit 1 cm Sand überschichten. 1 Volumenteil Holzkohlepulver mit 1 Volumenteil des Eisen(III)oxid/Calciumchlorid-Gemischs gründlich mischen und davon 2-3 cm hoch über dem Sand aufschichten. Das obere Drittel des Reagenzglases muss leer bleiben. Das Reagenzglas senkrecht im Stativ einspannen, als Staubschutz mit einem dicken Bausch Glaswolle verschließen und die Abdampfschale unterstellen.

Das Reaktionsgemisch zunächst von der Seite mit rauschender Flamme bis zur Rotglut erhitzen. Vorsicht, das Gemisch wirbelt auf, ein Herauswirbeln sollte vermieden werden! Durch wiederholtes Schwenken mit der Brennerflamme auf das Kaliumpermanganat einen Sauerstoffstrom erzeugen und damit die Reaktion steuern. Das Reaktionsgemisch muss gleichmäßig durchglühen.

Nach dem Abkühlen den Reagenzglasinhalt auf magnetisierbares Eisen untersuchen.

Entsorgung

Kaliumpermanganatreste im Schwermetallabfall sammeln. Der Rest kann in den normalen Müll.

Protokoll

Beobachtungen und Reaktionsgleichungen, Vergleich mit dem Hochofenprozeß

Literatur: Skript Didaktik der Chemie 2, Justus-Liebig-Universität Giessen, 2012.

Synthese von Koordinationsverbindungen

Versuch 2-7: Darstellung von Tris(acetylacetonato)eisen(III)

Apparatives

250 ml Dreihalskolben, Magnetrührer, Stopfen, Tropftrichter, Saugflasche, Büchnertrichter

Chemikalien

Eisen(III)chlorid-hexahydrat, Acetylaceton, Natriumhydroxid, Toluol, Petrolether, Viehsalz

Durchführung

Im Dreihalskolben werden 9,0 g (0,033 mol) Eisen(III)chlorid-hexahydrat in 50 ml Wasser gelöst und mit 10 g (0,10 mol) Acetylaceton versetzt. Unter Rühren wird langsam eine Lösung von 4,4 g (0,11 mol) Natriumhydroxid in 25 ml Wasser zugetropft. Tropft man die Natronlauge zu schnell hinzu so bildet sich an der Eintropfstelle unlösliches Eisenhydroxid welches die Ausbeute vermindert und das Produkt verunreinigt. Nach der Zugabe rührt man noch weitere 60 min. Die gebildeten roten Kristalle werden über einen Büchnertrichter abgesaugt, mit Wasser gewaschen und an Luft getrocknet. Das Produkt kann aus heissem Toluol (etwa 20 ml auf 10 g Produkt) umkristallisiert werden. Durch Zugabe von Petrolether wird die Löslichkeit erniedrigt und die Fällung durch Abkühlen in einer Eis/Kochsalz-Mischung vervollständigt.

Eigenschaften

Rote Kristalle, gut löslich in Alkohol, Chloroform, THF, Toluol, mäßig löslich in Aliphaten, unlöslich in Wasser.

Verwendung

Der Chelatkomplex dient als Ausgangsprodukt zur Synthese von metallorganischen Verbindungen des Eisens. So entsteht z.B. durch Reaktion mit Triethylaluminium in Gegenwart von Cyclooctatetraen Bis(cyclooctatetraen)eisen(0).

Entsorgung

Lösungsmittelabfall im Sammelbehälter entsorgen, Geräte mit Ethanol reinigen.

Protokoll

Ausbeute (Literaturausbeute: 85%), Beobachtungen und Reaktionsgleichungen

Literatur: B. Heyn, B. Hipler, G. Kreisel, H. Schreer, D. Walther, Anorganische Synthesechemie, 2. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, 1990, S. 126-127.

Versuch 2-8: Darstellung eines elektrolumineszierenden Komplexes

Versuchsteil a) wird in Zweiergruppen durchgeführt

a) Darstellung von Tris(2,2'-bipyridin)ruthenium(II)-tetrafluoroborat

Apparatives

30 ml Becherglas, Magnetrührer und Magnetrührstäbchen, kleine Saugflasche mit Büchnertrichter, Uhrglas

Chemikalien

Entwässertes Ruthenium(III)chlorid-trihydrat (zuvor einige Stunden bei 100 °C getrocknet), 6M-NaH₂PO₂-Lsg., 2,2'-Bipyridin, Natriumtetrafluoroborat, Ethanol

Durchführung

In einem kleinen Becherglas werden 0,083 g (0,40 mmol) „RuCl₃“ (aus 0,09 g des zur bereit gestellten Trihydrats) in 8 ml Wasser gelöst. Unter Rühren wird 0,20 g (1,28 mol) Bipyridin (schnell abwiegen, Substanz ist hygroskopisch) und 0,5 ml Natriumphosphinat-Lösung zugegeben. Das Becherglas wird mit einem Uhrglas abgedeckt und der Inhalt 30 min unter Rückfluß erhitzt. Falls Wasser verdampft wird dieses ersetzt. Anschliessend fügt man eine Lösung von 0,333 g NaBF₄ in ca. 1,5 ml Wasser hinzu. Man lässt auf Zimmertemperatur abkühlen und stellt das Becherglas ca. 2 h in ein Eisbad. Die gebildeten roten Kristalle werden abgesaugt, mit wenig eiskaltem Ethanol gewaschen und an der Luft getrocknet.

Eigenschaften

Rote Kristalle

Entsorgung

Schwermetallabfälle

Protokoll

Ausbeute, Beobachtungen und Reaktionsgleichungen

Literatur: a) <http://mrsec.wisc.edu/Edetc/nanolab/oLED/index2.html>

b) Modellversuch zur Konstruktion einer OLED (Organic Light Emitting Diode)

Apparatives

Elektrisch leitender Objektträger (Glas, einseitig mit ITO „indium tin oxide“ beschichtet), Wattestäbchen, Heizpistole, Spannungsversorgung 4,5 V mit Elektroden, Leitfähigkeitsmessgerät

Chemikalien

[Ru(bpy)₃(BF₄)₂], wässrige Polyvinylalkohol-Lösung (enthält 0,3 g Polyvinylalkohol mit einer mittleren molaren Masse von 124000-186000 u in 10 ml Wasser), InGa-Eutektikum

Durchführung

Zunächst sind etwa 0,035 g des in Teil a) hergestellten Ruthenium(II)-Komplex in 3 ml der Polyvinylalkohol-Lösung aufzulösen. Mit einem Wattestäbchen wird eine Schicht dieser Lösung auf die mit ITO beschichtete Seite des Objektträgers (mit Leitfähigkeitsmessgerät überprüfen) aufgetragen. Dabei ist darauf zu achten, dass am Rand noch freie Bereiche zum späteren Kontaktieren verbleiben. Mit einer Heizpistole sollte verbleibende Feuchtigkeit vertrieben werden (eventuell mehrmals). Durch eine Schablone aus Alufolie werden punktförmige Kontakte aus dem Indium-

Gallium-Gemisch auf die $[\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{BF}_4)_2]$ -Schicht aufgetragen. Das Aufbringen mehrerer Kontakte ermöglicht es die Schichtdicke der Farbstoffschicht zu variieren, da das Gelingen des Versuchs auch von dieser abhängt. **Günstig ist eine eher dünne Farbstoffschicht.** Der Pluspol der Spannungsquelle wird mit dem ITO-Glas (außerhalb des mit $[\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{BF}_4)_2]$ beschichteten Bereichs) in Berührung gebracht, der Minuspol mit einem der Indium- Gallium-Kontakte.

Entsorgung

Den Objektträger zur Wiederverwendung vorsichtig säubern, ohne dass die leitfähige Beschichtung beschädigt wird.

Protokoll

Funktionsprinzip (s. Lit. b) und c))

Literatur:

- a) <http://mrsec.wisc.edu/Edetc/nanolab/oLED/index.html>
- b) H. Sevan, S. Müller, H. Rudmann, M. F. Rubner, J. Chem. Educ. **2004**, *81*, 1620-1623.
- c) A. Banerji, M. W. Tausch, U. Scherf, Chemkon **2012**, *19*, 7-12.

Versuch 2-9: Arbeiten unter Schutzgas: Darstellung von Ferrocen

Der Versuch wird in Zweiergruppen durchgeführt. Um den Arbeitsaufwand zu verringern kann die thermische Spaltung von Dicyclopentadien (Versuchsteil a)) in einer größeren Gruppe von max. 6 Praktikanden erfolgen.

Einführung

Aufgrund seiner ungewöhnlichen Stabilität gehört Ferrocen zu den bekanntesten metallorganischen Verbindungen und wurde bereits 1951 erstmalig synthetisiert.

Apparatives

- a) 100 ml-Rundkolben, Vigreux-Kolonne, Crigée-Aufsatz, kleiner Spitz- oder Rundkolben als Vorlage, Ölbad
- b) 250 ml-Dreihalsrundkolben, Rückflußkühler, Schutzgasabgang mit Hahn, Tropftrichter, 3 Glasstopfen, Mörser und Pistill, Feststofftrichter, Magnetrührer mit Rührstäbchen, 100 ml-Schutzgaskolben, Saugflasche mit Büchnertrichter, Sublimationsapparat.

Chemikalien

- a) Dicyclopentadien
- b) 0,25 mol Kaliumhydroxid, 0,033 mol Cyclopentadien, 0,016 mol Eisen(II)chlorid-tetrahydrat, 20 ml 1,2-Dimethoxyethan (DME), 15 ml Dimethylsulfoxid (DMSO), 6N-Salzsäure

Durchführung

- a) Für die thermische Spaltung des Dicyclopentadiens (Retro-Diels-Alder-Reaktion) erhitzt man ca. 20 ml Dicyclopentadien in einer Destillationsapparatur (Rundkolben mit Vigreux-Kolonne und Crigée-Apparatur) im Ölbad. Als Vorlage dient ein kleiner, in Eiswasser gekühlter Kolben. Das eingesetzte Dicyclopentadien siedet bei ca. 170 °C, das in der Dampfphase im Gleichgewicht gebildete monomere Cyclopentadien besitzt einen wesentlichen tieferen Siedpunkt von 40 °C und wird laufend abdestilliert, bis sich die benötigte Menge in der Vorlage gesammelt hat. Das erhaltene, unangenehm riechende Cyclopentadien läßt sich nicht bei Raumtemperatur lagern,

da es langsam dimerisieren würde. Es kann kurze Zeit in einem Tiefkühlschrank ($-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ oder $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$) aufbewahrt werden und sollte innerhalb von 1 bis 2 Tagen weiter umgesetzt werden.

b) Die Reaktionsapparatur aus Dreihalskolben mit aufgesetztem Rückflußkühler mit Abgang, Tropftrichter mit Glasstopfen und einem weiteren Glasstopfen wird evakuiert und mit Schutzgas gefüllt. Im Schutzgas-Gegenstrom wird das fein gemörserte Kaliumhydroxid über einen Feststofftrichter schnell in den Reaktionskolben überführt. Anschließend wird eine Mischung aus $0,033\text{ mol}$ Cyclopentadien und 20 ml DME in den Tropftrichter gefüllt und zügig zugetropft. In einem zweiten Schutzgaskolben wird das zur Beschleunigung des Lösungsvorgangs zuvor fein pulverisierte hydratisierte Eisen(II)chlorid unter Inertgasatmosphäre in 15 ml DMSO gelöst. Die Lösung des Eisensalzes wird im Gegenstrom in den Tropftrichter gefüllt und innerhalb von ca. 30 min. unter Rühren zugetropft. Danach rührt man noch weitere 30 min. Zur anschließenden Aufarbeitung ist keine Schutzgasatmosphäre mehr erforderlich.

Eine Mischung aus 45 ml 6N-Salzsäure und ca. 50 g Eis wird zugesetzt, 15 min gerührt und der gebildete Niederschlag über einen Büchnertrichter abgesaugt. Er wird mehrmals mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Das Rohprodukt wird durch Vakuumsublimation bei ca. $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ gereinigt.

Entsorgung

Die hydrolysierte Reaktionslösung in der Saugflasche wird mit viel Wasser verdünnt in den Ausguß gegeben.

Eigenschaften

Orangefarbene, luftstabile Kristalle, Smp. $173\text{ }^{\circ}\text{C}$, Literaturlausbeute 40-80%

Protokoll

Reaktionsgleichungen, Struktur und Bindungsverhältnisse in Ferrocen. Warum ist Ferrocen besonders stabil. Geben Sie Beispiele für weitere Metallocene (Sandwichverbindungen).

Literatur

N. Loges, S. E. Wolf, S. Zimmermann, AC-II-Script, Universität Mainz, 2009.