

INHALTSÜBERSICHT

Allgemeine Grundlagen	2
Schrittweiser Arbeitsablauf	2
Abscheiden der Fällungsform	2
Abtrennung der Fällungsform von der Lösung	3
Auswahl der Filter	3
Auswaschen des Niederschlags	4
Wärmebehandlung zur Wägeform	5
Berechnung des Analysenergebnisses	6
Rechenbeispiel	7
Gewichtsanalytischer (Gravimetrischer) Faktor	7
Parallelbestimmungen	8
Einzelne gravimetrische Bestimmungen	10
Bestimmung von Eisen als Eisen(III)-oxid	10
Bestimmung von Calcium	13
Auswaage als Oxalat	14
Auswaage als Carbonat	15
Auswaage als Oxid	15
Auswaage als Sulfat	15
Bestimmung von Chlorid als Silberchlorid	17
Bestimmung von Sulfat als Bariumsulfat	19
Bestimmung von Magnesium	23
Auswaage als Oxinat	23
Auswaage als Pyrophosphat	26
Bestimmung von Aluminium	27
Auswaage als Oxinat	27
Auswaage als Oxid	29
Bestimmung von Zink als Oxinat	31
Bestimmung von Nickel als Diacetyldioxim	33
Bestimmung von Carbonat nach Geissler	35

GRAVIMETRIE

Allgemeine Grundlagen

In der Gravimetrie ("Gewichtsanalyse") erfolgt die endgültige mengenmäßige Bestimmung eines Probenanteils immer durch eine sehr genaue (analysengenaue) Wägung. Die übliche Wägenauigkeit liegt dabei im Allgemeinen bei \pm einigen zehntel Milligramm, also einigen Einheiten der letzten Stelle, die auf herkömmlichen Analysenwaagen ablesbar sind.

Gewogen wird in den seltensten Fällen die gefragte Substanz selbst, die man vorher durch eine geeignete Methode aus der Probenlösung abgeschieden hat. (z.B. Elektrogravimetrie)

Etwas häufiger kommt es zu Differenzwägungen, indem man aus einer Probe die fragliche Substanz mit geeigneten Mitteln entfernt, und die Probe vor und nach der dazu nötigen Behandlung wiegt. (z.B. Extraktionen, quant. Faser- oder Kunststoffanalysen usw.)

In den meisten Fällen wird die fragliche Probenkomponente aber durch eine chemische oder physikalische Reaktion aus der Probenlösung als unlösliche Verbindung abgeschieden, durch Filtrieren oder Zentrifugieren von der Lösung abgetrennt und durch eine geeignete Aufarbeitung wie Waschen, Trocknen oder Glühen in eine analytisch wägbare Form übergeführt.

Aus der erhaltenen Auswaage wird dann mit Hilfe der molaren Massen und der eingesetzten Probenmenge auf die Konzentration der fraglichen Komponente in der Probe zurückgerechnet.

Die Ausführung von gravimetrischen Bestimmungen erfolgt in mehreren, nacheinander ablaufenden Schritten. Bei jedem dieser Schritte sind eine Anzahl Punkte zu beachten, wenn man brauchbare Ergebnisse erhalten will:

1. Schritt:

Abscheiden der zu bestimmenden Ionen, Moleküle oder Probenanteile **unter sehr genau festgelegten Arbeitsbedingungen** in Form von schwer löslichen Verbindungen.

Man erhält die sogenannte **Fällungsform**.

Die Fällung erfolgt im Allgemeinen mit einem kleinen oder auch größeren Überschuss an Fällungsreagenz. Die Arbeitsbedingungen sind dabei meist extrem genau einzuhalten; ansonsten sind z.B. folgende Fehler möglich:

- Fällung unvollständig bei falschem pH-Wert oder falscher Temperatur
- der Niederschlag wird zu feinkörnig und lässt sich schwer filtrieren
- der Niederschlag okkludiert andere Ionen aus der Lösung oder aus dem Fällungsreagenz, die sich dann nicht auswaschen lassen und mitgewogen werden

Alle diese kleinen Fehler stören kaum bei der qualitativen Analyse, können aber eine quantitative Bestimmung unbrauchbar machen.

Durch Zusätze bei der Fällung kann das Ausfällen von eventuell anwesenden Fremdionen verhindert werden, wodurch auch quantitative Trennungen möglich werden.

Bei völlig unbekanntem Probenkonzentrationen ergibt sich oft das Problem, wieviel Probe für einen Fällungsvorgang einzusetzen sind. Oft kommt man um Vorversuche nicht herum.

Die endgültig auszuwiegende Substanzmenge sollte bei Verwendung von normalen Analysenwaagen 100 mg keinesfalls unterschreiten, damit sich die unvermeidlichen Wägenauigkeiten nicht wesentlich auf das Endergebnis auswirken.

Die in vielen Arbeitsvorschriften angegebenen Probensubstanzmengen beziehen sich aber nicht nur auf diese Mindestauswaagemenge, sondern stehen meist auch mit den in der Vorschrift angegebenen Mengen an Fällungsreagenz in Zusammenhang.

Einer der häufigsten Fehler ergibt sich in diesem Zusammenhang dadurch, dass die Fällung unvollständig wird, weil die zugesetzte Menge an Fällungsreagenz nicht zur Fällung der gesamten vorhandenen Probensubstanz ausreicht.

Man erspart sich viel unnötige Arbeit, indem man zum richtigen Zeitpunkt auf Vollständigkeit der Fällung prüft. Im einfachsten Fall wird man versuchen, aus dem Fällungsgefäß etwas klare Flüssigkeit zu entnehmen und diese mit etwas Fällungsreagenz zu versetzen, wobei natürlich kein weiterer Niederschlag entstehen darf.

Fast noch sicherer ist es, wenn man die dem Fällungsgefäß entnommene Lösung mit etwas frischer Probenlösung versetzt. Dabei sollte zumindest etwas Niederschlag ausfallen, weil ja ein kleiner Überschuss an Fällungsreagenz vorhanden sein muss.

2. Schritt:

Abtrennung der Fällungsform von der Lösung mit Hilfe von geeigneten Filtern und Auswaschen des Niederschlags zur Entfernung der restlichen Lösung von der Fällung.

Die Filtration erfolgt meist in der Art, dass man nach dem Absetzen des Niederschlags zuerst den Hauptteil der oben stehenden klaren Lösung durch das Filter dekantiert, und der Niederschlag erst mit dem letzten Flüssigkeitsrest auf das Filter gespült wird, um Filtrierzeit zu sparen. Zur Überführung der letzten Niederschlagsmengen aus dem Fällungsgefäß ins Filter verwendet man einen Teil des klaren Filtrats, weil sich darin kein weiterer Niederschlag löst.

Die **Auswahl der Filter** richtet sich nach zwei Kriterien:

1. nach der Feinheit des Niederschlags:

Ziel dabei ist eine möglichst kurze Filtrierzeit aber keine Verluste an Niederschlag
z.B. sehr feiner Ndg.: Blaubandpapierfilter, D4-Glasfiltertiegel, A1-Porzellanfiltertiegel
grober Ndg.: Schwarzbandpapierfilter, D2-Glasfiltertiegel

2. nach der Art der notwendigen Wärmebehandlung:

Dabei kann man je nach der notwendigen Temperatur in drei Gruppen einteilen:

- a) **Der Niederschlag braucht nur getrocknet zu werden.** Die angewandten Temperaturen liegen zwischen Raumtemperatur und ca. 350 °C. Verwendbar sind dann Glasfiltertiegel oder evtl. auch Porzellanfiltertiegel.

Papierfilter sind ungeeignet, weil sie je nach Arbeitsbedingungen unterschiedliche Feuchtigkeitsmengen aufnehmen und daher nicht analytisch genau wägbare sind. (Papier hat im Normalfall auf einer Analysenwaage nichts verloren!) Werden Papierfilter in der Gravimetrie eingesetzt, so müssen sie immer verascht werden!

- b) **Für Niederschläge, die zwischen 350 und 700 °C behandelt werden müssen**, sind nur Porzellanfildertiegel brauchbar. Glastiegel würden bei diesen Temperaturen bereits erweichen bzw. schmelzen. Papierfilter können bei diesen Temperaturen noch nicht ganz verascht werden, ohne dass die Temperatur stellenweise (unkontrolliert) höher steigt.
- c) **Muss der Niederschlag über 700 °C gegläht werden**, sind Porzellanfildertiegel oder quantitative Papierfilter brauchbar.

Die Porzellanfildertiegel können mit dem Niederschlag, nach dem man sie bei über 100 °C vollständig getrocknet hat, mit dem Gasbrenner oder im elektrischen Ofen gegläht werden. Verwendet man Papierfilter, so müssen diese vor dem Glühen in einem vorher gewichtskonstant geglähten Porzellantiegel (nicht Porzellanfildertiegel!) verascht werden. Das Veraschen erfolgt vorsichtig mit dem Gasbrenner und bei schräg gestelltem Tiegel (am Tondreieck, immer im Abzug!) bei möglichst tiefer Temperatur.

Ob man das Filter im noch feuchtem Zustand oder nach dem vollständigen Trocknen verascht, wird bei den meisten Arbeitsvorschriften angegeben, richtet sich aber oft auch nach der Ansicht des die Analyse Ausführenden.

Bei vielen Niederschlägen besteht die Gefahr, dass der Kohlenstoff oder die Verbrennungsgase der Cellulose bei höheren Temperaturen den Niederschlag teilweise reduzieren (z.B. Eisen(III)-oxid zu Eisen(II)-oxid oder Bariumsulfat zu Bariumsulfid), wodurch die Auswaage zu gering wird.

Bei schräg gestelltem Tiegel mit besserem Luftzutritt und bei möglichst tiefer Temperatur während der Veraschung besteht eine geringere Reduktionsgefahr.

Beginnt das Papierfilter zu brennen, besteht die Gefahr, dass dabei Teile des Niederschlags wegfliegen. Man löscht dann, indem man den Tiegel kurz mit einem geeigneten Porzellan- deckel (notfalls mit einem Uhrglas) abdeckt (nicht ausblasen!!!).

Beim **Auswaschen des Niederschlags** muss beachtet werden, dass keine Substanz absolut unlöslich ist, und bei zu großen Mengen an Waschflüssigkeit bereits nennenswerte Anteile des Niederschlags gelöst und daher verloren werden können. Oft kann durch geeignete Zusätze zur Waschflüssigkeit die Löslichkeit stark vermindert werden. Auch durch geschickte Wahl der Temperatur und der Arbeitsweise kann ein möglichst hoher Reinigungseffekt bei geringsten Verlusten an gelöster Substanz erreicht werden.

Prinzipiell verwendet man besser viele kleine Portionen an Waschflüssigkeit und nicht einige wenige große Flüssigkeitsmengen. Bei Verwendung von Fildertiegeln wird das Absaugen jeweils einige Zeit eingestellt, damit die herauszulösenden Verunreinigungen aus dem Niederschlag heraus diffundieren können. Wenn man darauf achtet, dass absolut kein Niederschlag verloren geht, kann auch mit einer geeigneten Spatel vorsichtig aufgerührt werden. (Bei der Verwendung von Papierfiltern dürfen diese dabei natürlich nicht beschädigt werden!)

Bei größeren Niederschlagsmengen, besonders bei gelartigen, lässt man die Waschflüssigkeit jeweils nur so weit ablaufen, dass sich im Niederschlag keine Risse bilden, durch welche die nächste Portion Waschflüssigkeit ohne besondere Reinigungswirkung ablaufen würde. Tritt so eine Rissbildung ein, so ist meist ein Aufrühren des Niederschlags bei der nächsten Flüssigkeitszugabe nötig.

Enthält die ursprüngliche Probe größere Mengen an Fremdsubstanzen, so wird ein Teil davon von manchen Niederschlägen so fest eingeschlossen, dass sie sich auch durch gründliches Waschen nicht entfernen lassen. In solchen Fällen ist ein **Umfällen des Niederschlags** notwendig. Der abfiltrierte Niederschlag wird in dann nur einmal kurz gewaschen und anschließend ohne die geringsten Verluste in das ursprüngliche Fällungsgefäß zurückgespült.

Lassen sich kleine Anteile nicht aus dem Filter herauspülen, so werden diese durch Auftropfen eines geeigneten Lösemittels (z.B. verd. Säure) gelöst und durch das Filter hindurch mit Wasser in ein geeignetes Auffanggefäß gespült. Man bringt diese Lösung quantitativ in das Fällungsgefäß, löst den dort befindlichen Niederschlag evtl. durch Zusatz weiterer Säure und wiederholt dann nach entsprechender Verdünnung und pH-Einstellung den Fällungsvorgang aus der nun an Fremdstoffen armen Probenlösung. Filtriert wird dann **durch das selbe Filter** wie beim ersten Fällungsdurchgang!

(Anmerkung: Bleiben beim Rausspülen des Niederschlags nur sehr geringe Mengen im Filter zurück, so kann man meist auf das doch recht umständliche Lösen im Filter verzichten, da man ja ohnehin das selbe Filter wieder benützt!)

3. Schritt:

Der ausgewaschene Rückstand im Filter wird durch eine **entsprechende Wärmebehandlung** (z.B. Trocknen oder Glühen) in die sogenannte **Wägeform** übergeführt.

Die Wärmebehandlung wird im Allgemeinen so lange fortgesetzt, bis sich das Gewicht der Auswaage bei zwei im Abstand von 15–30 Minuten hintereinander ausgeführten Wägeversuchen nicht mehr als um einige Einheiten der vierten Stelle nach dem Komma ändert.

Man bezeichnet dann die Probe als **"gewichtskonstant"** getrocknet bzw. geglüht.

Zu Wägung wird der Tiegel aus dem Trockenschrank genommen und in einem Exsiccator bis auf Raumtemperatur abkühlen gelassen, wofür man mit mindestens 20–30 Minuten rechnen muss. Erst nach dem vollständigen Angleich an die Raumtemperatur, darf der Tiegel auf die Analysenwaage gebracht werden. Bereits einige Grade Übertemperatur bewirken eine Verfälschung des Wägeregebnisses im Milligrammbereich durch das Auftreten von Luftströmungen und Auftriebserscheinungen. Bei mechanischen Waagen kann es durch Wärmeübertragung auch noch zu einer vorübergehenden Verlängerung des Waagbalkens mit den entsprechenden Folgen kommen.

Tiegel die geglüht werden mussten, werden zuerst in ein sauberes Tondreieck oder auf ein Drahtnetz gestellt, bis ihre Temperatur auf unter 200 °C abgesunken ist. Dann erst stellt man sie zum weiteren Abkühlen in den Exsiccator. (Stellt man sie gleich nach dem Glühen auf eine kalte Steinplatte oder Fliese, so bilden sich leicht Sprünge im Tiegelboden bzw. in der Filterplatte. Spätestens beim nächsten Erhitzen ist mit Bruch zu rechnen!)

Besteht die Gefahr, dass die Substanz im Tiegel Feuchtigkeit oder Gase aus der Luft aufnimmt, so stellt man den Tiegel vor dem Abkühlen im Exsiccator in ein passendes Wägegglas und verschließt dieses. Das Wägegglas wärmt man vorher im Trockenschrank an. Die Zeit zum Auskühlen verlängert sich dadurch natürlich beträchtlich.

Alle bei der Auswaage benützten Tiegel und Wägegläschen müssen zur Bestimmung ihres **Leergewichtes** vorher unter den gleichen Bedingungen gewichtskonstant getrocknet bzw. geglüht werden, wie sie später mit der Probe vorgesehen sind. (Also nicht leerer Tiegel bei 1000 °C damit es schneller geht, und die Probe dann bei 700 °C !)

Wie lange man die Trocken- bzw. Glühdauer zwischen zwei Wägeversuchen anzusetzen hat ist bei vielen Arbeitsvorschriften angegeben. Als Richtwert sind ca. 60 Minuten für die erste Wärmebehandlung und dann je 30 Minuten für die Kontrollen auf Gewichtskonstanz anzusehen. Wählt man die Behandlungsintervalle aus Zeitersparnisgründen zu kurz, so verliert man eventuell mehr Zeit wegen der nicht abkürzbaren Abkühlphasen, als hätte man gleich längere Intervalle vorgesehen.

4. Schritt:

Der letzte so erhaltene "**gewichtskonstante Wert**" der Auswaage wird dann zur **Berechnung der endgültigen Analyseergebnisse** verwendet.

Je nach Art der Probe erfolgt die Angabe z.B. in mg/L Probenlösung oder in Massen-% bei Feststoffproben.

Da man praktisch immer zwei oder mehr **Parallelbestimmungen** macht, dürfen deren Einzelwerte nicht wesentlich voneinander abweichen. Erscheinen die Differenzen zwischen den einzelnen Bestimmungen zu groß, dann überlegt man sich wodurch ein Fehler eingetreten sein kann und beginnt mit mind. zwei weiteren Parallelbestimmungen. Keinesfalls bildet man den Mittelwert aus mehreren stark voneinander abweichenden Einzelwerten! (Hat man bereits eine größere Anzahl an Parallelbestimmungen ausgeführt, so wird man einzelne "Ausreißer" natürlich streichen und die halbwegs übereinstimmenden übrigen Werte zu einer Mittelwertbildung für das Endergebnis heranziehen.)

Die **Berechnung des Endergebnisses** aus den letzten, gewichtskonstanten Auswaagen sollte **für jede einzelne Fällung getrennt** erfolgen, damit man größere Streuungen erkennen kann. (Man sollte also nicht jeweils alle für die einzelnen Bestimmungen eingesetzten Probenmengen und alle erhaltenen Auswaagen zusammenzählen und daraus nur ein Endergebnis berechnen!)

Der **Rechenvorgang** selbst gliedert sich dabei in drei Stufen:

1. Stufe: Umrechnung der Auswaage der Wägeform auf den gefragten Stoff mit Hilfe der molaren Massen. Man erhält dabei die Menge der gefragten Substanz in der jeweils zur Fällung vorgelegten Probenmenge.

2. Stufe: Umrechnung der in der 1. Stufe erhaltenen Menge auf die gewünschte Gehaltsangabe wie z.B. g/L, mg/L, g/kg, Massen-%, etc.

3. Stufe: Vergleich der in den ersten beiden Stufen erhaltenen Einzelergebnisse aus mehreren Parallelversuchen, evtl. Streichung von sogenannten "Ausreißern" und Bildung des Mittelwertes. Als letzter Schritt wird das so erhaltene Endergebnis auf eine sinnvolle Anzahl relevanter Stellen gerundet. (Richtwert: höchstens eine Stelle mehr, als z.B. bei der Probenvorlage oder der Auswaage abgelesen werden konnten!)

Rechenbeispiel: Sulfatbestimmung

Fällungsform = Wägeform: BaSO_4 Ergebnis anzugeben in mg/L SO_4^{2-}

$M(\text{BaSO}_4) = 233,40 \text{ g/mol}$ $M(\text{SO}_4^{2-}) = 96,062 \text{ g/mol}$

Probenvorlagen: A: 20 mL B: 25 mL C: 30 mL D: 35 mL E: 40 mL

Auswaagen: 112,4 mg 141,9 mg 167,7 mg 199,2 mg 213,3 mg

Stufe 1:

233,40 g BaSO_4 entsprechen 96,062 g SO_4^{2-}

112,4 mg BaSO_4 entsprechen daher X mg SO_4^{2-}

$$X = \frac{112,4 \cdot 96,062}{233,40} = 46,261 \text{ mg SO}_4^{2-} \text{ (in 20 mL Probenlösung!)}$$

Wichtige Anmerkung:

Das Verhältnis $\frac{96,062}{233,40}$ d.h. $\frac{M(\text{gesuchter Stoff})}{M(\text{Wägeform})}$ nennt man den **gewichtsanalytischen**

oder **gravimetrischen Faktor** f_g (in diesem Beispiel ist $f_g = 0,41158$).

Bei der Ermittlung von f_g sind allerdings stöchiometrische Verhältnisse zu berücksichtigen! Z.B.: gilt daher bei der Umrechnung der Wägeform Fe_2O_3 auf Fe: $f_g = 2 \cdot M(\text{Fe})/M(\text{Fe}_2\text{O}_3)$.

Die Werte dieser Faktoren werden meist in der Analysenvorschrift angegeben und sind auch in vielen Tabellenbüchern zu finden.

Mit f_g wird die Berechnung etwas einfacher weil das Produkt $\text{Auswaage} \cdot f_g$ direkt die Masse des gesuchten Stoffes in der vorgelegten Probenmenge ergibt.

Stufe 2:

20,0 mL Probenlsg. enthalten 46,261 mg SO_4^{2-}

1000 mL Probenlsg. enthalten daher X mg SO_4^{2-}

$$X = \frac{46,261 \cdot 1000}{20,0} = 2313,05 \text{ mg SO}_4^{2-} \text{ (in 1 Liter Probenlösung)}$$

Wendet man diese beiden Berechnungsschritte auf alle fünf Einzelversuche an, so erhält man die folgenden Zwischenergebnisse:

A: 2313,1 mg/L B: 2336,1 mg/L C: 2300,7 mg/L D: 2342,5 mg/L E: 2194,7 mg/L

Stufe 3:

Beim Betrachten der Einzelwerte fällt auf, dass das Ergebnis, das von der größten Vorlage (E) stammt, um ca. 5 % von den anderen abweicht (wahrscheinlich wurde eine zu geringen Menge an Fällungsreagenz zugesetzt und nicht auf vollständige Fällung geprüft), und daher bei der Bildung des Mittelwertes nicht berücksichtigt werden sollte.

Die **Mittelwertbildung** aus A – D ergibt dann den **Rechenwert**: 2323,083 mg/L.

Durch Rundung erhält man das **Endergebnis** von 2323 mg/L SO₄²⁻.

Betrachtet man sowohl die Genauigkeit der Volumenmessung bei den Vorlagen, wie auch die Genauigkeit bei den einzelnen Auswaagen, so wäre jede weitere angegebene Kommastelle als unsinnig zu bezeichnen!

Anmerkung zur Analysenberechnung:

In viele Fällen, besonders bei Routineanalysen, werden die Rechengänge der ersten beiden Stufen zu einer Formel zusammengefasst, in die man dann nur mehr die entsprechenden Zahlen einsetzt. Gegen diese Rechenweise ist dann nichts einzuwenden, wenn man das Ergebnis auf seine Sinnhaftigkeit überprüft. Für die Gravimetrie würde diese Formel lauten:

$$\text{Einzelergebnis} = \frac{\text{Auswaage} \cdot f_g \cdot \text{gesuchtes Volumen}}{\text{Vorlage}}$$

Weitere Anmerkungen:

Wie bei den meisten anderen quantitativen Bestimmungen, sollte man auch in der Gravimetrie **eine gewisse Anzahl an Parallelbestimmungen** an einer Probe ausführen. Da man diese entweder zeitgleich oder zumindest nur kurzzeitig zueinander versetzt durchführt, liegt der nötige Zeit- und Arbeitsaufwand nicht wesentlich über dem einer Einzelbestimmung. Missglückt eine dieser Parallelbestimmungen, so ist das dann meist nicht all zu schlimm.

In diesem Zusammenhang taucht immer die Frage auf, ob man dabei zwei, drei, vier oder auch mehr gleich große Vorlagen verwenden soll, oder ob man die Vorlagenmengen der einzelnen Parallelversuche stärker variieren sollte (siehe obiges Rechenbeispiel).

Für lauter gleich große Vorlagen spricht ein evtl. etwas geringerer Vorbereitungsaufwand und oft auch eine geringe Zeitersparnis bei der Durchführung, weil z.B. die zuzusetzenden Reagenzmengen von der ersten Parallelbestimmung auf die anderen übertragen werden können.

Gegen lauter gleich große Vorlagen sprechen aber auch eine Reihe von Möglichkeiten:

- Bei völlig unbekanntem Proben könnten alle Auswaagen außerhalb sinnvoller Grenzen liegen. Die gesamte Arbeit dient dann bestenfalls als Vorversuch.
- Bei evtl. fehlerhafter Ausführung der Analyse wird wahrscheinlich bei allen Parallelproben der gleiche Fehler gemacht und man erhält so auch gut übereinstimmende Einzelergebnisse (man hat also wenig Grund am Ergebnis zu zweifeln).
- Es ergibt sich eine gewisse Erwartungshaltung z.B. bezüglich ungefähr gleich großer Auswaagen, welche das korrekte Arbeiten beeinflussen könnte.

Variiert man die vorgelegten Probenmengen über einen größeren Bereich (z.B. 1:2 bis 1:5), so ergibt sich oft ein etwas höherer Arbeitsaufwand. (z.B. beim Abmessen der Vorlage sind verschiedene Vollpipetten nötig oder beim Einstellen eines vorgeschriebenen pH-Bereiches braucht man länger usw.). Doch es ergeben sich dadurch auch eine **Reihe von Vorteilen**:

- Bei unbekanntem Proben ist die Wahrscheinlichkeit größer, dass zumindest einige der Auswaagen in einer sinnvollen Größe liegen.
- Bei Proben, deren ungefähre Gehalt völlig unbekannt ist, wird man die Probenvorlage sogar noch über einen wesentlich größeren Bereich variieren, und die weitere Bearbeitung von denjenigen Parallelversuchen einstellen, bei denen sich im Zuge der Fällung herausstellt, dass viel zu viel oder zu wenig Probensubstanz vorliegt.

- Stimmen die erhaltenen Einzelergebnisse nicht übereinander, so ergibt sich oft ein Trend bei den Werten, der Schlüsse auf eventuelle Fehler zulässt.

(Analysenwerte der geringeren Vorlagen stimmen überein; bei den größeren Vorlagen werden die Ergebnisse immer kleiner \Rightarrow wahrscheinlich zu wenig Fällungsreagenz.)

(Analysenwerte steigen von den kleinen Vorlagen zu den größeren hin regelmäßig an \Rightarrow beim Waschen des Niederschlags zu viel von diesem gelöst oder zu schlecht ausgewaschen oder zu viele Fremdionen okkludiert.)

EISEN als EISEN (III) - OXID

Grundlagen:

Eisen(III)-Ionen werden durch Hydroxylionen als schwerlösliches, wasserhaltiges Eisen(III)-hydroxid gefällt:



Da hierbei nur Fe(III)-Ionen quantitativ erfasst werden, muss vor der Fällung alles vorhandene Fe(II) oxidiert werden. (Fe^{2+} würde sonst teilweise als Amminokomplex in Lösung bleiben.) Die Fällungsform Fe(OH)_3 wird nach dem Filtrieren und Auswaschen durch Glühen in die Wägeform Fe_2O_3 übergeführt:



Geräte:

400-mL-Becherglas, Vollpipetten, Messpipette, Glasstab, evtl. Gummiwischer, pH-Papier, Analysentrichter, Schwarzbandfilter mit ca. 11 cm \varnothing , Glasspritzflasche, Gasbrenner, Ceranplatte mit Ständer, Reagenzglas, Porzellantiegel, Stativ, Filterring, Trockenschrank, Tondreieck, Tiegelofen, Tiegelzange, Exsiccator, Analysenwaage

Reagenzien:

Perhydrol (oder konz. Salpetersäure oder Bromwasser), konzentrierte Salzsäure, halbkonzentrierte Ammoniaklösung, Ammonnitrat, verd. Salpetersäure ($c = 2 \text{ mol/L}$), Silbernitratlösung ($w = 5\%$), verd. Salzsäure ($c = 2 \text{ mol/L}$)
Waschflüssigkeit: Ammonnitratlösung ($w = 1\%$), die man mit verd. Ammoniak gegen Methylorange alkalisch stellt.

Arbeitsvorschrift:

Die Probenlösung mit ca. 30–150 mg Eisen wird in einem 400-mL-Becherglas mit etwa 2 mL Perhydrol (oder mit ca. 500 mg Ammonperoxodisulfat) versetzt, mit ca. 5 mL konz. HCl angesäuert und dann auf ca. 200 mL Gesamtvolumen verdünnt.

Man erhitzt fast bis zum Sieden und gibt dann unter Rühren in schneller Tropfenfolge so lange halbkonzentrierte Ammoniaklösung zu, bis die Lösung zwar deutlich alkalisch reagiert, einen pH-Wert von 10 aber auch nicht überschreitet.

Anschließend lässt man noch einige Minuten fast bei Siedehitze absetzen, und dekantiert bzw. filtriert dann heiß durch ein Schwarzbandfilter (ca. 11 cm \varnothing).¹⁾

¹⁾ Lassen sich Niederschlagsreste aus dem Becherglas nicht herausspülen, so wischt man sie mit kleinen Filterpapierstückchen vom Glas ab und verascht diese gemeinsam mit dem Filter. Man kann die anhaftenden Niederschlagsmengen auch in ganz wenig HCl lösen und nach dem Verdünnen das Eisen nochmals ausfällen.

Der Niederschlag wird dann am Filter mit heißer Waschflüssigkeit (aus der Glasspritze oder mit einer Messpipette zugeben!) so lange gewaschen, bis im Filtrat keine Chloridionen mehr nachgewiesen werden können.²⁾ Die Flüssigkeit soll dabei immer nur so weit aus dem Filter ablaufen gelassen werden, dass sich im Niederschlag keine Risse bilden.³⁾

Das Filter mit dem Niederschlag wird dann in einem bei ca. 800 °C gewichtskonstant geglüht und gewogenen Porzellantiegel gebracht, im Trockenschrank weitgehend getrocknet und dann bei möglichst tiefer Temperatur und reichlichem Luftzutritt vorsichtig verascht, ohne dass dabei das Papier zu brennen beginnt. (Notfalls wird der Tiegel mit einem Deckel kurz verschlossen, um die Flamme zu ersticken.) Abschließend, wenn das gesamte Papier vollständig verascht ist, wird bei 700 °C bis max. 850 °C bis zur Gewichtskonstanz geglüht. (Erster Glühvorgang ca. 30 Minuten, dann jeweils 15 Minuten.)

Zur Berechnung:

$$M(\text{Fe}) = 55,847 \text{ g/mol} \quad M(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 159,692 \text{ g/mol} \quad f_g = 0,69943$$

Wissenswertes:

Zum Oxidieren des Fe^{2+} kann statt Bromwasser auch 1 mL konz. Salpetersäure oder 1 mL phosphorsäurefreies Perhydrol verwendet werden. Bei Verwendung von Salpetersäure wird man den Zusatz an konz. Salzsäure entsprechend reduzieren.

Die störenden Ionen Ti^{4+} , Al^{3+} und Cr^{3+} müssen abwesend sein, da sie in gleicher Weise mitgefällt werden.

Die störenden Anionen PO_4^{3-} und SiO_3^{2-} werden ebenfalls mitgefällt und beim Glühen nicht entfernt. Man beachte, dass Silikation auch in älteren Ammoniaklösungen enthalten sein kann!

Tartrate, Citrate, Fluoride und Pyrophosphate bilden mit dem Eisen wasserlösliche Komplexe und verhindern so ganz oder teilweise die Hydroxidfällung.

Alkali- und Erdalkalisalze stören die Bestimmung dann nicht, wenn genügend Ammoniumsalze anwesend sind und CO_2 -freies Ammoniak zur Fällung verwendet wird. Bei Gegenwart von Mg-Salzen ist ein Umfällen aber sehr zu empfehlen.

²⁾ Zur Prüfung werden einige mL des Filtrats in einer Eprovette mit verd. Salpetersäure stark angesäuert (pH-Kontrolle!) und diese Mischung dann mit einigen Tropfen Silbernitratlösung versetzt. Ist noch Chloridion im Filtrat vorhanden, dann fällt ein weißer, käsiger Niederschlag aus. Sind nur mehr sehr geringe Chloridmengen in der Lösung, so erhält man nur eine mehr oder weniger starke Trübung.

³⁾ Bei größeren Niederschlagsmengen kann man die Arbeitsweise folgendermaßen variieren und in kürzerer Zeit einen besseren Reinigungseffekt erreichen:
Man lässt den Ndg. gut absetzen und dekantiert die obenstehende Lösung so weit wie möglich durch das Filter. (Wenn dabei geringe Niederschlagsanteile ins Filter kommen stört das nicht.) Der im Becherglas verbliebene Ndg. wird mit heißer Waschflüssigkeit auf ca. das doppelte bis dreifache Volumen aufgefüllt, gut durchgerührt, evtl. erhitzt und wieder absetzen gelassen. Dann wird wieder dekantiert. Diesen Vorgang wiederholt man mind. 3 – 6 mal. Dann bringt man den Niederschlag auf das Filter und wäscht dort endgültig chloridfrei.

Größere Mengen von Fremdionen werden vom Ndg. teilweise adsorbiert und sind nur schwer auszuwaschen. Es ist dann oft ratsam, den Ndg. einmal umzufällen:

Man wäscht dazu den Ndg. am Filter nur zweimal kurz aus und spült ihn dann ohne Verlust mit einem dünnen Wasserstrahl in das Becherglas zurück. Der im Filter haftende Rest wird durch Auftropfen von heißer, verd. HCl durch das Filter hindurch gelöst und dieses dann mit heißer, ca. 0,1-molarer HCl und abschließend mit heißem Wasser gewaschen. Als Auffanggefäß für das Filtrat dient das Becherglas mit dem Ndg., welcher dabei gelöst wird. Nach Zusatz von HCl zum vollständigen Lösen erfolgt eine nochmalige Fällung, wie in der Arbeitsvorschrift angegeben.

Der Ndg. ist in Wasser extrem wenig löslich ($<0,05$ mg/L), so dass auch größere Waschwassermengen verwendet werden können.

Das dadurch mögliche gründliche Auswaschen ist besonders in Bezug auf anwesende Chloridionen sehr wichtig. Diese können bei höherer Temperatur Eisen(III)-chlorid bilden, welches sich beim Erhitzen bereits ab ca. 300°C verflüchtigt.

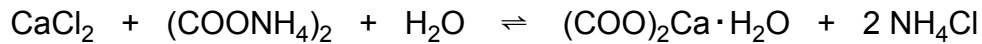
Die vom Ndg. adsorbierten Fremdionen werden in alkalischer Lösung durch einen reichlichen Überschuss von Ammoniumionen verdrängt. Diese sollen daher sowohl bei der Fällung wie auch im Waschwasser enthalten sein. Die im Ndg. verbleibenden Ammoniumsalze verflüchtigen sich dann beim Glühen.

Das rotbraune Fe_2O_3 wird bei höheren Temperaturen durch reduzierende Gase wie z.B. CO oder auch beim Glühen über 1100°C zu schwarzem, magnetischem Fe_3O_4 reduziert. Mit einem Magnetstäbchen lässt sich dieser Fehler (bei entsprechendem Verdacht) nach der letzten Gewichtsbestimmung leicht nachweisen!

CALCIUM als CALCIUMOXALAT

Grundlagen:

Die Calciumionen werden durch Neutralisation einer heißen, sauren, oxalathaltigen Lösung als kristallwasserhaltiges Ca-Oxalat ausgefällt:



Der pH-Wert bei der Fällung soll relativ genau zwischen 4,5 – 5,0 liegen, was durch Zugabe eines entsprechend umschlagenden pH-Indikators (Methylrot) zur Fällungslösung erreicht wird.

Die Löslichkeit von Ca-Oxalat liegt bei ca. 6 mg/L und wird durch die anwesenden überschüssigen Oxalationen noch stark zurückgedrängt. Das niedere Löslichkeitsprodukt des Ca-Oxalats von $2 \cdot 10^{-9}$ bewirkt bereits bei pH-Werten von 4,0 und darüber eine praktisch vollständige Ausfällung des Calciums.

Auch Mg-Oxalat besitzt eine relativ geringe Löslichkeit von ca. 25 mg/L. Trotzdem ist bis zu einer Mg-Menge von 150 mg in der Vorlage eine relativ ungestörte Ca-Fällung möglich. Das liegt daran, dass Mg-Oxalat auch aus sehr übersättigten Lösungen sehr stark verzögert ausfällt. Der Niederschlag bildet sich oft erst nach einigen Stunden.

Der schwach saure pH-Wert bewirkt darüber hinaus durch Zurückdrängung der Dissoziation der Oxalsäure eine Verringerung der Oxalationenkonzentration. Diese reicht dann zwar noch zur vollständigen Fällung des Calciums, aber nicht mehr für Magnesium. Mit steigendem pH-Wert steigt aber die Gefahr einer Magnesiumfällung.

Bei richtiger Ausführung nimmt der Ca-Niederschlag nicht mehr als 0,2% Magnesium auf, auch wenn 150 mg Magnesium in der Vorlage sind. Die Methode ist daher gut zur Bestimmung von Calcium neben Magnesium geeignet. Bei einer anschließend evtl. vorgesehenen Mg-Fällung mit Oxin ist zu beachten, dass die Mg-Oxalatfällung durch größere Oxalatenmengen in der Lösung stark verzögert wird.

(Eine Phosphatfällung wird ebenfalls stark verzögert!)

Nach der Fällung wird der Niederschlag durch ein geeignetes, feinporiges Filter abfiltriert, gewaschen und dann der vorgesehenen Wärmebehandlung unterzogen.

Anmerkung: Die Calciumbestimmung stellt ein "Schulbeispiel" dar bezüglich der gewünschten Wägeform und der jeweils dazu nötigen Auswahl des eingesetzten Filters bzw. der erforderlichen Aufarbeitung und Wärmebehandlung.

Als Wägeform stehen zur Wahl: krist. Ca-Oxalat, Ca-Carbonat, Ca-Oxid und Ca-Sulfat.

Für welche Wägeform man sich entscheidet hängt wohl von den vorhandenen Geräten ab. Es besteht auch die Möglichkeit, nach der genauen Auswaage einer Wägeform diese durch eine Weiterbehandlung in eine andere Wägeform überzuführen und durch deren Auswaage eine gewisse Kontrolle zu erhalten.

Geräte:

400-mL-Becherglas, Uhrglas zum Becherglas passend, Vollpipetten, Messpipette, Glasstab, evtl. Gummiwischer, pH-Papier, Gasbrenner, Ceranplatte mit Ständer, Saugflasche mit Tulpe und wahlweise Porzellanfildertiegel A1 oder Glasfildertiegel D4, oder Analysentrichter mit Blaubandfilter (ca. 11 cm \varnothing) und Porzellantiegel, Spritzflasche, Reagenzglas, Stativ; Filterring, Trockenschrank, Tondreieck, Tiegelofen, Tiegelflange, Wägegläschen (zum verwendeten Tiegel passend), Exsiccator (evtl. mit Natronkalkfüllung), Analysenwaage

Reagenzien:

Konzentrierte Salzsäure, halbkonzentrierte Ammoniaklösung, verd. Salpetersäure ($c = 2 \text{ mol/L}$), Silbernitratlösung ($w = 5\%$), Methylrot-Indikatorlösung, wasserfreies Aceton, evtl. konz. Schwefelsäure

Fällungsreagenz: 0,3-molare Ammonoxalatlösung (42,6 g $(\text{COONH}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ werden in 960 mL warmen Wasser gelöst und nach dem Abkühlen filtriert.)

Waschflüssigkeit: Ammonoxalatlösung ($w = 0,1\%$)

Arbeitsvorschrift (für die Fällung):

Die Probenlösung mit max. 200 mg Calcium, die auch bis zu 150 mg Magnesium enthalten darf, wird in einem 400-mL-Becherglas auf etwa 150 mL verdünnt und mit 5 mL konz. HCl sowie einigen Tropfen Methylrotlösung (rot pH 4,4 – 6,2 gelb) versetzt.

Man erwärmt auf etwa 70°C und gibt dann unter Umrühren ca. 70 mL, ebenfalls auf 70°C erwärmte Ammonoxalatlösung zu, wobei bereits ein Teil des Niederschlags ausfallen darf.

Anschließend wird unter dauerndem Umrühren so lange halbkonzentriertes Ammoniak zugetropft, bis der Indikator nach Orange umschlägt (\Rightarrow pH 4,5 – 5,0).

Man lässt die Lösung dann noch ohne weiteres Erhitzen zwei Stunden stehen und dekantiert bzw. filtriert dann durch ein entsprechend ausgewähltes Filter. Die letzten Niederschlagsreste spült man wie üblich mit etwas klarem Filtrat aus dem Becherglas.

Die Auswahl des Filters richtet sich nach der gewünschten Wägeform und der dadurch notwendigen Wärmebehandlung.

a) Auswaage als $(\text{COO})_2\text{Ca} \cdot \text{H}_2\text{O}$:

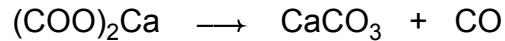
Die Lösung mit dem Niederschlag wird durch einen Glasfildertiegel D4 oder einen Porzellanfildertiegel A1 filtriert und gut mit der Waschflüssigkeit gewaschen. Durch vorsichtiges Spülen mit wenig heißem Wasser, das man mit der Pipette auftröpfert, wird das Ammonoxalat der Waschflüssigkeit entfernt. Um das anschließende Trocknen zu erleichtern, wird daraufhin durch dreimaliges Waschen mit wasserfreiem Aceton das Wasser verdrängt und längere Zeit gut abgesaugt. Das endgültige Trocknen erfolgt bei 100 bis max. 105°C bis zur Gewichtskonstanz.

(Achtung auf die Temperatur! Beim Erhitzen über 105°C besteht die Gefahr, dass ein Teil des Kristallwassers verloren geht.)

b) Auswaage als CaCO₃ :

Zur Filtration ist nur ein Porzellanfildertiegel A1 geeignet. Der Niederschlag wird nach der Filtration mit Waschflüssigkeit gewaschen, dann gut getrocknet und anschließend in einem regelbaren elektrischen Tiegelofen sehr langsam auf 500 °C erhitzt.

Im Temperaturbereich 350–450 °C beginnt die oft recht stürmische Zersetzung des Oxalats zu Carbonat:



Abschließend wird noch 1–2 Stunden bei 500 ± 25 °C bis zur Gewichtskonstanz weiterbehandelt. Achtung! Oberhalb ca. 550 °C beginnt die Zersetzung des gebildeten CaCO₃ zu CaO. (Prüfintervalle ca. 30 Min.)

c) Auswaage als CaO :

Die Filtration erfolgt durch einen Porzellanfildertiegel A1 oder ein dichtes Papierfilter (Blauband). Nach dem Waschen des Niederschlags mit der Waschflüssigkeit wird der Fildertiegel zuerst getrocknet und dann vorsichtig weiter erhitzt, um das Oxalat zu zersetzen.

Bei Verwendung eines Papierfilters wird dieses in einem Porzellantiegel vorsichtig (evtl. feucht) verascht und dann erst die Temperatur langsam weiter gesteigert.

Abschließend wird in beiden Fällen bei höchsten Temperaturen (1000–1200 °C) geglüht bis Gewichtskonstanz erreicht ist.

Nach dem Glühen stellt man den Tiegel jeweils noch relativ heiß in den Exsiccator in ein entsprechend zurecht gebogenes Tondreieck neben ein passendes Wägegläschen. (Als Exsiccatorfüllung wählt man am besten Natronkalk oder Natronasbest.)

Zum Wiegen stellt man den Tiegel sofort nach dem Öffnen des Exsiccators in das Wägegläschen und verschließt dieses. (Prüfintervalle ca. 15 Minuten)

d) Auswaage als CaSO₄ :

Soll das Calcium als CaSO₄ ausgewogen werden, wird ein dichtes Papierfilter verwendet und gearbeitet wie unter Punkt c).

Durch kurzes, scharfes Glühen wird der Niederschlag in das Oxid übergeführt. Nach dem völligen Erkalten des Tiegels versetzt man rasch mit 2–3 mL Wasser und dann vorsichtig mit einigen Tropfen konz. HCl, bis alles CO₂-Entwicklung gelöst ist (keine CO₂-Entwicklung!). Schließlich gibt man eine angemessene Menge Schwefelsäure zu (ca. 0,5 mL konz. Säure), dampft auf dem Sandbad vorsichtig möglichst weit ein und erhitzt nach dem Verjagen der Schwefelsäure auf schwache Rotglut bis zur Gewichtskonstanz. (600–800 °C; Prüfintervalle ca. 20 Minuten) Eine merkliche Zersetzung von CaSO₄ erfolgt erst oberhalb von 1100 °C.

Zur Berechnung :

M(Ca) = 40,08 g/mol	M((COO) ₂ Ca · H ₂ O) = 146,117 g/mol	f _g = 0,27430
	M(CaCO ₃) = 100,090 g/mol	f _g = 0,40044
	M(CaO) = 56,080 g/mol	f _g = 0,71470
	M(CaSO ₄) = 136,143 g/mol	f _g = 0,29440

Wissenswertes:

Ein Auswaschen des Ammonoxalats, das sich zur Verringerung der Löslichkeit des Niederschlags in der Waschflüssigkeit befindet, ist nur bei Methode a) nötig.

Bei den anderen Methoden wird es durch die Behandlung bei höherer Temperatur zu gasförmigen Stoffen zersetzt.

CaO als Wägeform besitzt viele Nachteile. Es ist nicht nur ziemlich hygroskopisch, sondern zieht wegen des stark basischen Charakters auch CO_2 aus der Luft an. (Daher wird auch eine stark basische Exsiccatorfüllung vorgeschlagen!)

Im Zusammenhang mit dem relativ ungünstigen gravimetrischen Faktor ergeben sich daher leicht zu hohe Werte, wenn nicht mit großer Vorsicht und vor allem unter weitgehendem Ausschluss von Feuchtigkeit und CO_2 gearbeitet wird. Eine offene Wägung des Tiegels sollte jedenfalls nicht erfolgen.

In Sonderfällen ist die gravimetrische Ausfällung (etwa zur Abtrennung des Calciums aus einer Mischung) mit einer maßanalytischen Bestimmung zu kombinieren.

Der gut ausgewaschene Ca-Oxalatniederschlag kann in einer entsprechenden Menge verdünnter Schwefelsäure gelöst werden, wobei die äquivalente Menge Oxalsäure freigesetzt wird. Nach Überführung in einen geeigneten Kolben, in dem man natürlich auch das gesamte zum Nachspülen nötige Wasser sammelt, wird mit gestellter Permanganatlösung die Oxalsäure titriert und so indirekt das Calcium des Niederschlags bestimmt.

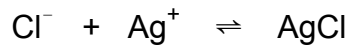
Die Wägeformen Calciumcarbonat und Calciumoxid lassen sich auch in verdünnter Salzsäure lösen. Nach Überführung in einen geeigneten Kolben (einschließlich aller Spülwässer), wird der nötige pH-Wert eingestellt und mit EDTA-Titerlösung das Calcium titriert.

In den Wägeformen Calciumoxalat bzw. Calciumsulfat ist eine komplexometrische Calciumbestimmung nur durch eine Rücktitration möglich, indem man den Niederschlag vorher in einer genau gemessenen überschüssigen Menge EDTA-Lösung löst.

CHLORID als SILBERCHLORID

Grundlagen:

Die Chloridionen werden aus schwach salpetersaurer Lösung durch Zugabe von Silberionen als schwerlösliches, käsiges Silberchlorid ausgefällt und nach entsprechender Aufarbeitung auch als solches ausgewogen:



Die Löslichkeit des Niederschlags hängt stark sowohl von der Temperatur als auch von anderen anwesenden Stoffen ab:

es lösen sich bei 20 °C ca. 1,4 mg/L, bei 100 °C ca. 22 mg/L in reinem Wasser
in 10⁻³-molarer Ag-Nitratlösung sind nur 1,4 µg/L löslich (bei 20 °C)

Die Löslichkeit wird durch anwesende Ammoniumsalze und auch Alkalisalze ebenfalls erhöht. Höhere Säurekonzentrationen steigern die Löslichkeit ebenfalls. Man gibt daher nur so viel Salpetersäure zu, wie zur Verhinderung der Ausfällung anderer Anionen nötig ist.

Der Niederschlag wird zu Beginn der Fällung kolloidal ausgefällt und ballt sich beim ersten Überschuss an Silberionen durch Umladungserscheinungen zu seiner typischen käsigen Form zusammen. Erwärmen und Rühren am Ende des Fällungsvorganges unterstützt diesen Prozess.

Besonders zu beachten ist die Eigenschaft des Niederschlags in reinem Wasser zu peptisieren und dadurch wieder kolloidal in Lösung zu gehen. Er lässt sich dann mit herkömmlichen Filtern nicht mehr abtrennen. Zum Waschen des Niederschlags verwendet man daher stark verdünnte Salpetersäure, um diesen Vorgang zu verhindern.

Silberchlorid ist empfindlich gegen kürzerwelliges Licht, und färbt sich daher besonders bei Tageslicht und bei Licht von Leuchtstoffröhren bald dunkel. Die Färbung stammt von kolloidal im Niederschlag verteiltem metallischem Silber. Stark reduzieren kann man diese Verfärbung, indem man die Beleuchtung bzw. die Beleuchtungszeit einschränkt (Steh- und Wartezeiten im Dunkeln), und indem man der Lösung vor der Fällung etwas Methylorange zusetzt. Der durch diese photochemische Zersetzung verursachte Analysenfehler ist dann im Allgemeinen zu vernachlässigen.

Geräte:

400-mL-Becherglas, Uhrglas zum Becherglas passend, Vollpipetten, Messpipette, Glasstab, evtl. Gummiwischer, pH-Papier, Gasbrenner, Ceranplatte mit Ständer, Saugflasche mit Tulpe und Glasfiliertiegel D4, Reagenzglas, Trockenschrank, Tiegelzange, Exsiccator, Analysenwaage

Reagenzien:

Verd. Salpetersäure (c = 2 mol/L), Methylorangellösung (w = 0,1 % in Wasser),

Verd. Salzsäure (c = 2 mol/L), halbkonzentrierte Ammoniaklösung

Fällungsreagenz: 0,1-molare Ag-Nitratlösung (1,7 g AgNO₃ werden in Wasser zu 100 mL gelöst)

Waschflüssigkeit: 1 mL verd. Salpetersäure in 200 mL Wasser

Arbeitsvorschrift:

Die Probenlösung mit ca. 20–100 mg Cl^- -Ionen wird in einem 400-mL-Becherglas mit 1 mL verd. Salpetersäure angesäuert und auf ca. 200 mL verdünnt. (Sollte der pH-Wert deutlich unter 2,0 liegen, so wird mit verd. NaOH tropfenweise auf einen Wert von pH 2,0 – 2,5 korrigiert.)

Man setzt 10 Tropfen Me-Orangelsg. zu und beginnt dann unter kräftigem Rühren die Silbernitratlösung zuzutropfen, bis sich der ausgefällte Niederschlag deutlich zusammenballt bzw. offensichtlich kein weiterer Niederschlag mehr ausgefällt wird. Dann tropft man noch weitere 2 mL der Silbernitratlösung zu. Man lässt den Niederschlag gut absetzen, entnimmt 1–2 mL der klaren Lösung aus dem Fällungsgefäß und prüft in einem Reagenzglas die Vollständigkeit der Fällung (am besten durch Zusatz von einem Tropfen verd. HCl, wobei zumindest eine weiße Trübung entstehen muss). (Anmerkung: für 100 mg Cl^- sind ca. 29 mL Fällungsreagenz nötig.)

Nach der Fällung wird die Lösung mit dem Niederschlag unter ständigem Rühren bis nahe zum Sieden erhitzt und bei dieser Temperatur mit einem Uhrglas bedeckt stehen gelassen damit sich der Niederschlag weiter zusammenballt. Dann lässt man im Dunkeln abkühlen.

Die kalte Lösung wird dann durch einen Glasfiliertiegel D4 (vorher bei 120–130 °C gewichtskonstant getrocknet) filtriert, wobei man die letzten Niederschlagsanteile mit Hilfe von etwas klarem Filtrat vollständig auf das Filter spült.

Das Filter und der Ndg. werden mit kleinen Portionen kalter Waschflüssigkeit (durch Auftropfen mit der Pipette, je ca. 10 mL) solange gewaschen, bis in der durchlaufenden Waschflüssigkeit kein Silber mehr nachweisbar ist (6–10 mal, zwischendurch immer gut absaugen!).⁴⁾

Dann wird einmal mit 10 mL kaltem Wasser gewaschen, möglichst gut trockengesaugt und dann im Trockenschrank bei 120–130 °C gewichtskonstant getrocknet (mind. 2 Stunden), wobei man den Tiegel auf ein Uhrglas stellt. Das Abkühlen des Tiegels vor den einzelnen Wägungen erfolgt jeweils in einem Exsiccator, und sollte 20 Minuten nicht unterschreiten.

Zur Berechnung:

$$M(\text{Cl}^-) = 35,453 \text{ g/mol} \quad M(\text{AgCl}) = 143,321 \text{ g/mol} \quad f_g = 0,24737$$

Wissenswertes:

Schwermetallionen könnten mitgefällt werden und sind vorher zu entfernen.

Das gleiche Verfahren kann auch zur Bestimmung von Bromid, Iodid und Rhodanid sowie (nach entsprechender Reduktion) von Hypochlorit, Chlorit und Chlorat dienen.

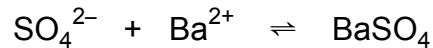
Der durch photochemische Zersetzung des Niederschlags zu Ag-Metall und Chlorgas entstehende Fehler ist am größten, wenn die Zersetzung noch vor dem Filtrieren und Waschen erfolgt. Das gebildete Chlor reagiert mit dem Ag-Ionenüberschuss und bildet neues AgCl, die entstandene Ag-Menge, die sich im Ndg. befindet wird aber auch mitgewogen. Die Auswaage ist daher zu hoch. Wird der Niederschlag nach dem Waschen belichtet, so gehen nur geringe Mengen Chlor verloren. (Zu geringe Auswaage!) Der Fehler bleibt auch bei extremer Belichtung unter 0,1 %.

⁴⁾ Zur Prüfung werden einige mL des Filtrats in einer Epruvette mit einem Tropfen verd. Salzsäure versetzt. Ist noch Silberion vorhanden, so bildet sich ein weißer Niederschlag oder zumindest eine weiße Trübung. (Betrachten gegen dunklen Hintergrund!)

SULFAT als BARIUMSULFAT

Grundlagen:

Die Sulfationen werden aus schwach salzsaurer Lösung bei Siedehitze durch Zugabe von Bariumchlorid als Bariumsulfat ausgefällt und nach entsprechender Aufarbeitung als solches ausgewogen:



Obwohl diese Bestimmungsmethode sehr große Bedeutung besitzt, gibt es bei ihr eine Anzahl von Fehlermöglichkeiten.

Die Fällung muss im pH-Bereich 2,0–2,5 erfolgen. Bei höheren pH-Werten besteht die Gefahr, dass auch andere Anionen als Ba-Salze ausgefällt werden (z.B. auch Carbonat). In stärker sauren Lösungen hingegen steigt die Löslichkeit des Ba-Sulfats an, d.h. die Fällung bleibt unvollständig.

Beispiele für die Zunahme der Löslichkeit des Ba-Sulfatniederschlags:

0,1-molare HCl: 10 mg/L	0,5-molare HCl: 47 mg/L
1,0-molare HCl: 89 mg/L	2,0-molare HCl: 101 mg/L

Die Genauigkeit der Sulfatbestimmung wird besonders stark beeinträchtigt durch die Erscheinung, dass andere in der Lösung befindliche Salze mit gleichem Anion (z.B. Alkalisulfate) oder mit gleichem Kation (z.B. Bariumchlorid) in den Bariumsulfatkristall mit eingebaut werden und auch durch gründliches Waschen des Ndg. nicht entfernt werden können.

Sind außer H_2SO_4 auch noch Fremdsalze in der Lösung, so steigt diese Gefahr noch wesentlich an. Besonders reichlich werden Ca^{2+} , Fe^{3+} und Cr^{3+} mitgefällt. In geringerem Ausmaß werden aber auch die Sulfate von Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} und Al^{3+} okkludiert.

Diese Kationen binden die ihnen entsprechende Menge Sulfationen und entziehen sie der Ba-Fällung. Da sie eine viel geringere molare Masse als Barium besitzen, ergibt sich eine zu geringe Auswaage.

Die zwei- und dreiwertigen Kationen müssen daher vor der Fällung beseitigt werden. Das geschieht entweder durch Ausfällung, oder durch Maskierung mit einem starken Komplexbildner (z.B. EDTA) oder am besten durch Verwendung von Kationenaustauschern.

Befinden sich in der Lösung größere Mengen von Nitrat-, Chlorat- oder Phosphationen, so enthält der Ndg. auch Anteile von den Ba-Salzen dieser Anionen. Die Folge ist eine zu große Auswaage. Die Entfernung erfolgt vor der Fällung durch mehrmaliges Abrauchen mit HCl⁵⁾ bzw. durch Ausfällen des Phosphats.

⁵⁾ Zum Abrauchen mit HCl wird die Probenlösung fast zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wird dann mit etwas konz. HCl versetzt und wieder eingedampft. Dieser Vorgang wird je nach Menge der Begleitstoffe noch einige Male wiederholt. Chlorat- und Nitrationen werden durch diesen Vorgang teilweise als freie Säuren verdampft und teilweise unter Chlorentwicklung zersetzt. Bei der gesamten Prozedur dürfen natürlich keinerlei Verluste (z.B. durch Spritzer) auftreten!

Es hat sich gezeigt, dass das Okkludieren von Ba-Chlorid am besten unterdrückt wird, wenn die Fällung aus stärker verdünnter Lösung bei Siedehitze und tropfenweiser Reagenzzugabe erfolgt.

Bariumsulfat fällt als extrem feinkörniger Niederschlag aus, und lässt sich so kaum filtrieren.

Lässt man die Fällungslösung mit dem Niederschlag längere Zeit bei höherer Temperatur stehen, so wachsen die größeren Niederschlagskristalle, während sich die feinsten Teilchen langsam auflösen. Der Niederschlag wird also durch längeres Stehen gröber und daher besser filtrierbar. ⁶⁾

Geräte:

400-mL-Becherglas, Uhrglas zum Becherglas passend, Vollpipetten, Messpipette, Glasstab, evtl. Gummiwischer, pH-Papier, Gasbrenner, Ceranplatte mit Ständer, Saugflasche mit Tulpe und Porzellanfiltrertiegel A1 (evtl. auch Glasfiltrertiegel D4; siehe unter Wissenswertes) oder Analysentrichter mit Blaubandfilter (ca. 11 cm \varnothing) und Porzellantiegel, Spritzflasche, (elektrisches) Wasserbad, Reagenzglas, Stativ; Filtering, Trockenschrank, Tondreieck, Tiegelofen, Tiegelflange, Exsiccator, Analysenwaage

Reagenzien:

Verd. Salzsäure ($c = 2 \text{ mol/L}$), verd. Ammoniak ($c = 2 \text{ mol/L}$), verd. Salpetersäure ($c = 2 \text{ mol/L}$), Silbernitratlösung ($w = 5\%$), evtl. Indikatorlösungen von Thymolblau oder p-Xylenolblau oder m-Kresolpurpur, evtl. konz. Schwefelsäure, evtl. konz. Sodalösung

Fällungsreagenz: 0,2-molare Bariumchloridlösung (4,9 g $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ werden in Wasser zu 100 mL gelöst)

Arbeitsvorschrift (für die Fällung von Schwefelsäure):

Die Probenlösung mit ca. 50–200 mg Sulfationen wird in einem 400-mL-Becherglas mit 3 mL verd. HCl angesäuert und auf ca. 250 mL verdünnt. (Sollte der pH-Wert deutlich unter 2,0 liegen, so wird mit Ammoniak tropfenweise auf einen Wert von pH 2,0–2,5 korrigiert. Zur Vereinfachung der Arbeit setzt man evtl. Indikatoren wie Thymolblau, p-Xylenolblau oder m-Kresolpurpur zu; alle rot pH 1,2–2,8 gelb.)

Die Lösung wird dann fast bis zum Sieden erhitzt. Unter ständigem Rühren setzt man dann langsam und tropfenweise die Bariumchloridlösung zu, bis die Fällung vollständig ist. Man lässt dazu von Zeit zu Zeit absetzen und beobachtet, ob sich beim Zutropfen noch weiterer Ndg. bildet. (Anm.: für 200 mg Sulfat sind ca. 10,5 mL Fällungsreagenz nötig.) Ein zu großer Überschuss an BaCl_2 sollte dabei wegen der starken Okklusionsfähigkeit des Ndg. vermieden werden.

Nach der Fällung wird die Lösung mit dem Ndg. im bedeckten Becherglas entweder noch mindestens zwei Stunden bei 70–80 °C stehen gelassen (Wasserbad), oder man lässt sie überhaupt bei Raumtemperatur über nacht stehen. Mit einem Tropfen Fällungsreagenz wird dann nochmals auf vollständige Fällung geprüft.

⁶⁾ Der Grund für dieses Kristallwachstum liegt darin, dass die kleinen Teilchen eine geringfügig höhere Löslichkeit besitzen als die großen. Letztere kristallisieren aus der für sie übersättigten Lösung aus, welche für die kleinen Teilchen noch gar nicht gesättigt ist und diese daher löst.

Die erkaltete Lösung wird dann durch einen Porzellanfiltertiegel A1 (vorher bei ca. 850 °C gewichtskonstant gegläht!) oder durch ein Blaubandfilter dekantiert bzw. filtriert, wobei man die letzten Niederschlagsanteile mit Hilfe von etwas Filtrat vollständig auf das Filter spült.

Das Filter und der Ndg. werden mit kleinen Portionen heißem Wasser (durch Auftropfen mit der Pipette, je ca. 5 mL) solange gewaschen, bis in der durchlaufenden Waschflüssigkeit kein Chlorid mehr nachgewiesen werden kann (6 – 8 mal). (Nachw. siehe Fußnote ²⁾ bei der Fe-Bestimmung!)

Verwendet man ein Papierfilter so wird dieses noch schwach feucht in einem Porzellantiegel (vorher bei 850 °C gewichtskonstant gegläht!) vorsichtig und bei möglichst viel Luftzutritt verascht, bis der Tiegelinhalt kohlenstofffrei (also weiß) ist.

Der Porzellanfiltertiegel wird vor dem Glühen vollständig getrocknet.

Abschließend werden beide Tiegelarten bei ca. 850 °C bis zur Gewichtskonstanz gegläht. (ca. 30 Minuten, Prüfintervalle ca. 15 Minuten)

Zur Berechnung:

$$M(\text{SO}_4^{2-}) = 96,062 \text{ g/mol} \quad M(\text{BaSO}_4) = 233,39 \text{ g/mol} \quad f_g = 0,41159$$

Wissenswertes:

Auch bei richtiger Ausführung der Fällung, lässt sich eine geringfügige Okklusion von Bariumchlorid im Ndg. nicht verhindern. Der dadurch verursachte Fehler wird aber durch die beim Waschen in Lösung gehenden Niederschlagsmengen kompensiert.

Die Angabe, dass für 200 mg Sulfat ca. 10,5 mL Fällungsreagenz nötig sind, ist bei völlig unbekanntem Proben leider nur bedingt brauchbar. Wie Versuche jedoch zeigten, ergeben sich selbst bei einem 100%igen Ba-Chloridüberschuss nur ca. um 0,2–0,4% höhere Werte, als sie bei einem Überschuss von nur 5% Ba-Chloridlösung erhalten werden, solange man die Fällung nur heiß und tropfenweise durchführt. Die Gefahr, durch zu wenig Fällungsreagenz falsche Ergebnisse zu erhalten, ist also wesentlich größer, als durch eine "Überdosierung". Trotzdem sollte man aber den Reagenzzusatz nicht übermäßig vergrößern!

Die okkludierten Bariumchloridanteile im Ndg. lassen sich wenn nötig bestimmen, indem man den Ndg. nach der letzten Auswaage im Tiegel mit etwas konz. Schwefelsäure gut befeuchtet, diese vorsichtig abraucht und dann nochmals gewichtskonstant glüht.

Die Gewichtszunahme ist der molaren Massendifferenz BaSO_4 minus BaCl_2 proportional, woraus sich der BaCl_2 -Anteil errechnen lässt.

Es ist ratsam, eine kleine Probe des Filtrats in einem Reagenzglas mit etwas verd. Schwefelsäure zu versetzen. Dabei sollte eine leichte Trübung von BaSO_4 entstehen. Fällt sehr viel Niederschlag aus, ist der BaCl_2 -Überschuss in der Fällungslösung zu groß und es sind eventuell zu hohe Werte zu erwarten. Bildet sich nicht einmal eine schwache Trübung, besteht die Gefahr einer unvollständigen Fällung. Eventuell prüft man dann eine zweite Probe aus dem Filtrat mit Bariumchloridlösung. Ergibt sich dabei auch nur die geringste Trübung, sollte man die Analyse verwerfen.

Beim Veraschen des Papierfilters muss auf möglichst tiefe Temperatur und gute Luftzufuhr geachtet werden (Tiegel schräg stellen). Ansonsten besteht die Gefahr, dass das BaSO_4 durch den Kohlenstoff des Papiers oder durch die Verbrennungsgase teilweise zu BaS reduziert wird. Die Folge wäre eine zu geringe Auswaage. Eine Prüfung auf etwa entstandenes BaS ist möglich, indem man den Niederschlag nach der Auswaage mit etwas konz. Schwefelsäure anfeuchtet. Auch kleinste Mengen an BaS machen sich durch H_2S -Geruch bemerkbar.

Bei Anwesenheit größerer Mengen von Fremdsalzen in der Probe, die auch nach dem Entfernen störender Ionen noch anwesend sind (besonders Alkali- und Ammonsalze), ist es günstiger die Bariumchloridlösung, unter Rühren in einem Guss zuzusetzen.

Da bei dieser Bestimmung die Fällungsform identisch mit der Wägeform ist, und Ba-Sulfat kein Kristallwasser bindet, besteht durchaus die Möglichkeit, den Niederschlag vor der Auswaage bei wesentlich tieferen Temperaturen zu behandeln. Es ergibt sich dadurch die Möglichkeit, für die Filtration einen Glasfiliertiegel D4 zu verwenden. Das Trocknen des Tiegels bzw. des Niederschlags sollte aber bei möglichst hoher Temperatur im Bereich von $150\text{--}300\text{ }^\circ\text{C}$ erfolgen. (Daraus ergibt sich, dass auch beim Glühen des Porzellanfiliertiegels deutlich tiefere Temperaturen ebenfalls zum Ziel führen! Nur zum Entfernen des Kohlenstoffs aus einem Papierfilter sind Temperaturen von über $700\text{ }^\circ\text{C}$ nötig.)

Zur Tiegelreinigung wird dieser zuerst mechanisch von der Hauptmenge des Niederschlags befreit. Dann kocht man den Filtertiegel 5–10 Minuten mit konz. Sodalösung, spült anschließend mit Wasser, dann mit verd. HCl und zum Schluss wieder mit Wasser. (Auch eine Reinigung mit warmer, konzentrierter Schwefelsäure ist mit der dazu nötigen Vorsicht möglich.)

MAGNESIUM als OXINAT

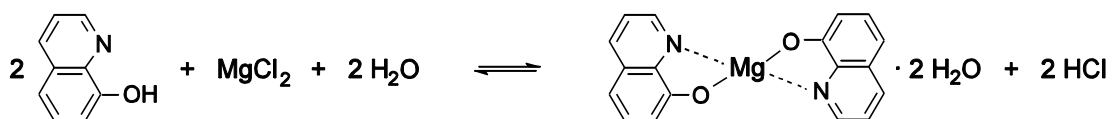
Grundlagen:

8-Hydroxichinolin (kurz Oxin) bildet mit zahlreichen Kationen schwerlösliche Innerkomplexsalze. Für jedes dieser Kationen gibt es einen eigenen pH-Bereich, innerhalb dessen die Fällung vollständig ist. Außerhalb des Bereiches ist die Fällung unvollständig oder bleibt ganz aus:

Ion	Fällungsbeginn bei pH	quant. Fällung im pH-Bereich	Ion	Fällungsbeginn bei pH	quant. Fällung im pH-Bereich
Al ³⁺	2,9	4,2 – 9,8	Pb ²⁺	4,8	8,4 – 12,3
Mg ²⁺	7,0	8,7 – 10,0	Bi ³⁺	3,7	5,0 – 9,4
Ca ²⁺	6,8	9,2 – 12,7	Cu ²⁺	3,0	3,3 – 14,5
Zn ²⁺	3,3	4,4 – 13,5	Fe ³⁺	2,5	4,1 – 11,2
Mn ²⁺	4,3	5,9 – 9,5	Ni ²⁺	3,5	4,6 – 10,0
Cd ²⁺	4,5	5,5 – 13,2	Co ²⁺	3,6	4,9 – 11,6

Durch geeignete Wahl und genaue Einstellung des pH-Wertes ist es daher möglich, verschiedene Metalle als Oxinate quantitativ auszufällen und andere anwesende Metallionen (besonders Mg²⁺ oder Ca²⁺) vollständig in Lösung zu halten.

Magnesium wird bei der Bestimmung mit Oxin aus ammoniakalischer Lösung im pH-Bereich von 9–10 als hellgelbes Mg-Oxinat mit zwei Molekülen Kristallwasser gefällt:



Nach dem Filtrieren durch einen Glasfildertiegel D4 und einem entsprechenden Waschprozess, kann möglichst schonend bei 100–105 °C getrocknet werden und der kristallwasserhaltige Niederschlag direkt zur Auswaage gebracht werden.

Eine andere Möglichkeit besteht darin, den Niederschlag mindestens zwei Stunden bei 140 °C gewichtskonstant zu trocknen, wobei er sein Kristallwasser vollständig abgibt. Wägeform ist in diesem Fall daher kristallwasserfreies Mg-Oxinat. Die Trocknungstemperatur sollte 150 °C aber nicht übersteigen, weil dann bereits eine thermische Zersetzung des Niederschlags eintritt.

Geräte:

400-mL-Becherglas, Uhrglas zum Becherglas passend, Vollpipetten, Messpipette, Glasstab, evtl. Gummiwischer, pH-Papier, Gasbrenner, Ceranplatte mit Ständer, Saugflasche mit Tulpe und Glasfiliertiegel D4, Reagenzglas, Trockenschrank, Tiegelzange, Exsiccator, Analysenwaage

Reagenzien:

Verd. Salzsäure ($c = 2 \text{ mol/L}$), verd. Ammoniaklösung ($c = 2 \text{ mol/L}$),

Fällungsreagenz: 0,1-molare Oxinacetatlösung (14,52 g Oxin werden in 60 g bzw. 57 mL Eisessig warm gelöst, und die nach dem Abkühlen klare Lösung auf 1 Liter verdünnt.)

Waschflüssigkeit: 0,02-molare Na-acetatlösung (2,72 g/L $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ in Wasser)

Arbeitsvorschrift:

Die Probenlösung mit 5–30 mg Magnesium wird in einem 400-mL-Becherglas auf pH 4–6 eingestellt. Nach dem Verdünnen auf ca. 150 mL lässt man unter Rühren 30 mL Oxinacetatlösung zufließen.

Die Lösung, die noch immer klar sein muss, wird unter weiterem Rühren auf 75–85 °C erwärmt und dann durch langsames Zutropfen von 25 mL verd. Ammoniak im Zeitraum von etwa 10–15 Minuten auf einen pH-Wert von 9–10 eingestellt. (War die Ausgangslösung zu stark sauer, muss evtl. durch weitere Ammoniakzugabe auf den richtigen Wert korrigiert werden!)

Man lässt nun unter häufigem Umrühren bei 60–70 °C mit einem Uhrglas bedeckt stehen (etwa 30 Minuten), und dekantiert bzw. filtriert dann nach dem Absetzen des Niederschlags durch einen D4-Glasfiliertiegel. Zum Ausspülen des Becherglases von den letzten Niederschlagsresten verwendet man wiedererwärmtes Filtrat.

Der Ndg. wird anschließend mit 25 mL, 80–90 °C heißer Waschflüssigkeit und darauf folgend mit 5 mL heißem Wasser durch Auftropfen mit einer Pipette gewaschen.

Abschließend wird der Tiegel mit dem Niederschlag mindestens zwei Stunden entweder bei 100–105 °C oder bei 140 °C getrocknet, wobei zum Schluss die Gewichtskonstanz in Intervallen von etwa 30 Minuten kontrolliert wird.

Zur Berechnung:

$$M(\text{Mg}) = 24,305 \text{ g/mol} \quad M(\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}) = 348,645 \text{ g/mol} \quad f_g = 0,069713$$

$$M(\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2) = 312,614 \text{ g/mol} \quad f_g = 0,077748$$

Wissenswertes:

Der Niederschlag besitzt einen extrem kleinen stöchiometrischen Faktor, so dass auch kleine Mg-Mengen in der Vorlage eine relativ große und daher gut wägbare Auswaage ergeben.

Die angegebene Menge Mg^{2+} in der Probe darf nicht wesentlich überschritten werden, weil sonst die eingesetzte Oxinmenge für eine vollständige Fällung nicht ausreicht.

Ein **zu großer Überschuss an Oxin** in der Fällungslösung muss aber vermieden werden, weil sonst das relativ schwer lösliche, **dunkelgelb gefärbte Ammoniumoxinat** ausfallen kann, das sich aus dem Niederschlag kaum mehr auswaschen lässt und später mitgewogen wird.

Die Löslichkeit des Niederschlags liegt bei ca. 2,5 mg/L Wasser und muss beim Waschvorgang beachtet werden.

Größere Mengen an Oxalationen in der Lösung (z.B. weil vorher damit Calcium abgetrennt wurde) können eine Ausfällung des Mg-Oxinats sehr stark verzögern.

Viele andere Kationen stören die Mg-Bestimmung, weil sie ebenfalls gefällt werden (siehe Tabelle). Sie können aber unter Umständen vorher aus schwach essigsaurer Lösung ausgefällt werden. Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Sb^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} usw. sind vor der Mg-Oxinatfällung durch natronalkalische Tartratlösung zu maskieren; der pH-Wert soll dann zwischen 11 – 14 liegen.

Bei Gegenwart von viel Alkaliionen ist eine Umfällung des Mg-Oxinats ratsam. Dazu wird der Niederschlag nach kurzem Auswaschen mit verdünnter HCl gelöst und dann der ganze Fällungsvorgang wiederholt.

Das Trocknen und Auswiegen des Niederschlags kann man umgehen, wenn man den Tiegelinhalt nach dem Auswaschen in verd. HCl auflöst, die Lösung mit viel Wasser durch den Tiegel quantitativ in ein zum Titrieren geeignetes Gefäß saugt und dort das gelöste Oxin einer **bromatometrischen Titration** unterzieht. An einem Oxinrest werden dabei zwei Wasserstoffatome durch Brom ersetzt und es bilden sich 2 HBr-Moleküle.

Ein Molekül Mg-Oxinat verbraucht bei der Titration daher vier Moleküle Brom. Das Magnesium reagiert bei der Titration also praktisch 8-wertig, was einen entsprechend hohen Verbrauch an Titerlösung ergibt. (siehe "Bromatometrie"!)

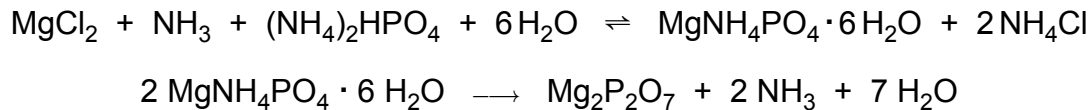
Theoretisch denkbar ist es auch, das Metalloxinat zu glühen und das jeweils dabei entstehende Metalloxid auszuwiegen. Zur Filtration muss dann natürlich ein gewichtskonstant geglühter Porzellanfildertiegel (A1) verwendet werden!

Vorsicht, die meisten Oxinate sind bei höheren Temperaturen sehr flüchtig. Die dadurch entstehenden Verluste lassen sich vermeiden, wenn man den Niederschlag im Tiegel vor dem Erhitzen mit 2–5 g wasserfreier Oxalsäure überschichtet.

Die **Tiegelreinigung** erfolgt mit heißer verd. Salzsäure, nachdem man die Hauptmenge des Niederschlags mechanisch entfernt hat.

MAGNESIUM als MAGNESIUMPYROPHOSPHAT

Bei dieser früher wichtigen gravimetrischen Mg-Bestimmungsmethode, wird das Magnesium aus einer ammoniakalischen, Ammoniumionen enthaltenden Lösung mit Diammonphosphat als kristallines Magnesiumammoniumphosphat ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) ausgefällt. Durch Glühen bei $900\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$ entsteht daraus die Wägeform Magnesiumpyrophosphat ($\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$).



Die Methode liefert zwar bei exakter und umsichtiger Ausführung recht gute und genaue Ergebnisse (besser als 0,3% Fehler!), besitzt aber sehr viele Fehlermöglichkeiten:

Der Niederschlag ist relativ gut löslich: ca. 500 mg/L Wasser, ca. 100 mg/L in 1-molarer Ammoniaklösung; Ammoniumsalze erhöhen die Löslichkeit noch.

Die notwendige, genau der Formel entsprechende Zusammensetzung ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) erhält man nur, wenn die Ionen in der Fällungslösung in annähernd gleicher Konzentration vorhanden sind. Je nach Abweichung von dieser Bedingung, entsteht sonst teilweise auch $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ oder $\text{Mg}(\text{NH}_4)_4(\text{PO}_4)_2$. Der Niederschlag muss daher fast immer umgefällt werden.

Da viele andere Kationen in ammoniakalischer Lösung mit Phosphat ebenfalls ausgefällt werden, ist eine Abtrennung von Magnesium mit dieser Methode nicht möglich.

Größere Mengen anwesende organische Anionen (besonders Oxalat) können die quantitative Ausfällung oft tagelang verzögern.

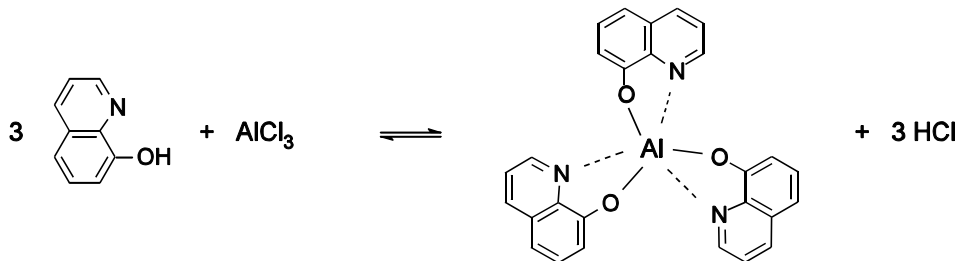
Zur Fällung sollten nur möglichst neue Bechergläser benützt werden. Der Niederschlag besitzt nämlich die Eigenschaft, dass auch feinste Kratzer im Glas als Kristallisationskeime wirken, an denen die Niederschlagskristalle wachsen. Er haftet dann sehr fest an diesen Stellen und ist mechanisch oft nur sehr schwer zu entfernen. Daher darf auch beim Umrühren mit einem Glasstab die Wand des Becherglases mit diesem nicht berührt werden, weil das den gleichen Effekt auslösen würde.

Analog zur Mg-Bestimmung sind auch die Bestimmung von Zn und Mn, vor allem aber von Phosphat möglich und üblich.

ALUMINIUM als ALUMINIUMOXINAT

Grundlagen:

Wie viele andere Kationen, bildet Al^{3+} mit 8-Hydroxichinolin ein in Wasser schwer lösliches Innerkomplexsalz (siehe Magnesium !):



Der grüngelb gefärbte Niederschlag kristallisiert ohne Kristallwasser und kann nach dem Trocknen bei 130°C direkt zur Auswaage gebracht werden. Die Löslichkeit des Niederschlags liegt bei etwa 5 mg/L Wasser und somit etwa doppelt so hoch, als beim Mg-Niederschlag. Durch den extrem niederen stöchiometrischen Faktor wird die dadurch gegebene Fehlermöglichkeit aber wieder etwas eingeschränkt.

In organischen Lösungsmitteln wie z.B. Alkoholen ist der Niederschlag wesentlich besser löslich als in Wasser. Diese müssen daher bei der Analyse abwesend sein.

Die Fällung erfolgt heiß und vorzugsweise im pH-Bereich zwischen 4,2 und 5,0 aus mit Na-Acetat und Essigsäure gepufferter Lösung. Sie kann wenn nötig auch aus tartrathaltiger, ammoniakalischer Lösung bis ca. pH 9,5 erfolgen.

Aus natronalkalischer Lösung erfolgt bei Anwesenheit von Tartrat keine Fällung (Maskierung). Das Arbeiten bei pH 4,2–5,0 hat den Vorteil, dass evtl. anwesendes Magnesium bzw. Calcium nicht mitgefällt wird.

Geräte:

400-mL-Becherglas, Uhrglas zum Becherglas passend, Vollpipetten, Messpipette, Glasstab, evtl. Gummiwischer, pH-Papier, Gasbrenner, Ceranplatte mit Ständer, Saugflasche mit Tulpe und Glasfiltertiegel D4, Reagenzglas, Trockenschrank, Tiegelzange, Exsiccator, Analysenwaage

Reagenzien:

Verd. Salzsäure ($c = 2 \text{ mol/L}$), verd. Ammoniaklösung ($c = 2 \text{ mol/L}$), evtl. Weinsäure

Fällungsreagenz: 0,1-molare Oxinacetatlösung (14,52 g Oxin werden in 60 g bzw. 57 mL Eisessig warm gelöst, und die nach dem Abkühlen klare Lösung auf 1 Liter verdünnt.)

Waschflüssigkeit: 10 mL 2-molare Essigsäure + 5 mL 2-molare Natronlauge auf 1000 mL verdünnen (entspricht $1,2 \text{ g/L}$ Essigsäure + $0,4 \text{ g/L}$ NaOH).

Arbeitsvorschrift:

Die Probenlösung mit 5–30 mg Aluminium wird in einem 400-mL-Becherglas auf ca. 50 mL verdünnt und unter starkem Umschwenken tropfenweise mit verd. Natronlauge versetzt, bis die erste Trübung auftritt. Dann werden 5 mL verd. HCl zugesetzt und die dadurch wieder klare Lösung auf ca. 140 mL verdünnt. (Diese Prozedur ist nötig um einen definierten Säuregehalt in der Lösung zu erreichen!)

Man lässt unter Rühren 40 mL Oxinacetatlösung zufließen und erwärmt die noch immer klare Lösung auf 75–85 °C.

Im Zeitraum von 10–15 Minuten werden unter Rühren langsam 15 mL verdünntes Ammoniak zugetropft, wobei beim Auftreten der ersten Trübung die Ammoniakzugabe für 2 Minuten unterbrochen aber weiter gerührt wird.

Dann wird die restliche Ammoniakmenge weiter zugetropft.

Nach der Zugabe wird der pH-Wert geprüft. Er soll zwischen 4,2 und 4,8 liegen und wird notfalls durch Zutropfen von weiterem Ammoniak korrigiert.

Abschließend wird noch 30 Minuten bei 60–70 °C gerührt, dann absetzen gelassen und heiß durch einen D4-Glasfiliertiegel dekantiert bzw. filtriert. Zum Hinüberspülen der letzten Niederschlagsreste verwendet man einen Teil des Filtrats, welches man wieder erwärmt.

(Anmerkung: Das klare Filtrat muss noch gelb gefärbt sein, sonst ist zu befürchten, dass eine zu geringe Menge Fällungsreagenz zugesetzt wurde!).

Der Niederschlag wird anschließend mit 25 mL, 80–90 °C heißer Waschflüssigkeit und darauf folgend mit 5 mL heißem Wasser – durch Auftropfen mit einer Pipette – gewaschen (Pumpe dazwischen immer abstellen!).

Abschließend wird der Tiegel mit dem Niederschlag mindestens zwei Stunden bei 150 °C getrocknet, wobei am Ende die Gewichtskonstanz in Intervallen von 30 Minuten kontrolliert wird.

Zur Berechnung:

$$M(\text{Al}) = 26,9815 \text{ g/mol} \quad M(\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3) = 459,445 \text{ g/mol} \quad f_g = 0,058726$$

Wissenswertes:

Die meisten Bemerkungen bei der Magnesiumoxinatfällung gelten sinngemäß auch bei der Aluminiumbestimmung (stöchiometrischer Faktor, Probenmenge, Oxinüberschuss, Löslichkeit, Trocknungstemperatur, Tiegelreinigung, Verglühen der Niederschläge, Bromatometrie usw.)

Bei Trockentemperaturen über 130 °C verflüchtigen sich kleine Mengen an mitgefälltem Oxin. Das ist zwar vorteilhaft, macht sich allerdings durch intensiven Geruch bemerkbar.

Eventuell vorhandene störende Kationen und Anionen, die ebenfalls gefällt würden, müssen vorher mit Hilfe anderer Methoden entfernt werden, da Aluminium mit Oxin auch bereits im sauren Bereich einen Niederschlag bildet.

ALUMINIUM als ALUMINIUMOXID

Grundlagen:

Aluminium lässt sich im pH-Bereich 6,5–9,0 quantitativ als $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ausfällen. Bei tieferen pH-Werten ist die Fällung noch unvollständig bzw. kolloidal, bei höheren pH-Werten besteht die Gefahr, dass ein Teil des Aluminiums wieder als Aluminat in Lösung geht. Die Fällung erfolgt heiß in Ammoniumsalz enthaltender Lösung. Probleme mit einer anderen Wertigkeitsstufe (wie etwa beim Fe) gibt es beim Al nicht.

Dafür besteht die Gefahr der sehr schlechten Filtrierbarkeit. Man setzt daher schon bei der Fällung 1/4 Tablette Filterschleim oder etwas möglichst fein zerfasertes Filterpapier zu. Die Fällungsform wird nach dem Veraschen bei möglichst hoher Temperatur in die Wägeform Aluminiumoxid übergeführt, wobei natürlich keine Reduktionsgefahr besteht.

Geräte:

400-mL-Becherglas, Vollpipetten, Messpipette, Glasstab, evtl. Gummiwischer, pH-Papier, Analysentrichter, Weißbandfilter mit ca. 11 cm \varnothing , Gasbrenner, Ceranplatte mit Ständer, Reagenzglas, Porzellantiegel, Stativ; Filterring, Trockenschrank, Tondreieck, Tonesse mit Gasgebläsebrenner oder Tiegelofen der Temperaturen bis 1200 °C ermöglicht, Tiegelzange, Exsiccator, Analysenwaage

Reagenzien:

Verd. Salpetersäure (c = 2 mol/L), verd. Salzsäure (c = 2 mol/L), halbkonz. Ammoniaklösung, Ammonchlorid, Ammonnitrat, Phenolrotindikatorlösung, Filterschleimtabletten, Silbernitratlösung (w = 5%),

Waschflüssigkeit: Ammonnitratlösung (w = 2%), die man mit verd. Ammoniak gegen Phenolrot gerade auf einen rötlichen Farbton einstellt.

Arbeitsvorschrift:

Die saure Probenlösung mit 50–150 mg Aluminium wird in einem 400-mL-Becherglas auf etwa 200 mL verdünnt und mit etwa 10 Tropfen Phenolrotlösung (gelb pH 6,4–8,0 rot) versetzt.

Man setzt ca. 5 g reines Ammonchlorid und etwa 1/4 Tablette Filterschleim zu, erhitzt fast bis zum Sieden und gibt unter Rühren tropfenweise halbkonzentrierte Ammoniaklösung zu, bis die Lösung einen rötlichen Farbton annimmt. Dann kocht man zwei Minuten auf, prüft den pH-Wert, lässt absetzen und dekantiert bzw. filtriert durch ein Weißbandfilter (11–12,5 cm \varnothing).

Nach dem sehr gründlichen Auswaschen mit Waschflüssigkeit prüft man auf Chloridfreiheit (siehe dazu Anm. 2 bei der Eisenbestimmung). Man lässt die Flüssigkeit dann möglichst vollständig abtropfen, bringt das Filter in einen Porzellantiegel, trocknet im Trockenschrank und verascht dann das Papier mit Hilfe eines Gasbrenners.

Abschließend wird der bedeckte Tiegel in einer Tonesse mit Hilfe eines Gebläsebrenners oder mit einem dazu geeigneten elektrischen Muffelofen bei möglichst hoher Temperatur (mindestens 1150–1200 °C) gewichtskonstant gegläht. (Prüfintervalle ca. 15 Minuten)

Zur Berechnung:

$$M(\text{Al}) = 26,9815 \text{ g/mol} \quad M(\text{Al}_2\text{O}_3) = 101,962 \text{ g/mol} \quad f_g = 0,52925$$

Wissenswertes:

Der Niederschlag neigt sehr stark zur Adsorption anderer anwesender Ionen und sollte nach dem Fällungsvorgang möglichst bald abfiltriert und gewaschen werden.

Bei Anwesenheit größerer Mengen Alkali- oder Erdalkaliionen sollte fast immer umgefällt werden, da sonst die Werte bis zu 50% zu hoch ausfallen können.

Zum Umfällen wird der Niederschlag wie beim Eisen beschrieben in das Becherglas zurückgespült bzw. am Filter gelöst. Zur Aufschlammung im Becherglas setzt man dann ca. 1/4 des Volumens an konz. HCl zu und erwärmt etwa 30 Minuten am kochenden Wasserbad, um alles $\text{Al}(\text{OH})_3$ zu lösen. Dann verdünnt man und beginnt mit der Fällung wie oben beschrieben.

Die störenden Anionen Fluorid oder Tartrat verhindern ganz oder teilweise die Fällung.

Sulfate und Phosphate werden vom Niederschlag als basische Salze aufgenommen und sind auch durch Umfällen kaum entfernbare. Sie müssen daher vorher entfernt werden.

Silikat wird als SiO_2 mitgefällt und mitgewogen.

Auch anwesende Fe^{3+} -, Cr^{3+} - und Ti^{4+} -Ionen sowie andere leicht hydrolysierende Kationen werden ganz oder teilweise mitgefällt.

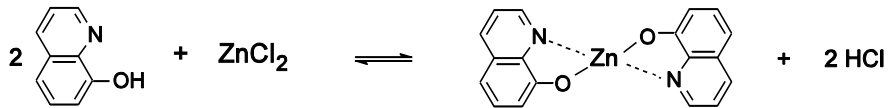
Bei Anwesenheit von Calcium muss mit carbonatfreiem Ammoniak gearbeitet werden, um eine Fällung von Calciumcarbonat zu verhindern.

Beim Glühen des $\text{Al}(\text{OH})_3$ entsteht zuerst $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, das sehr stark hygroskopisch ist und sich daher nur schwer analytisch genau wiegen lässt. Erst oberhalb 1100°C geht dieses in das nicht hygroskopische $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ über, welches sich problemlos wiegen lässt. Normale elektrische Glühöfen reichen daher meist nicht aus.

ZINK als ZINKOXINAT

Grundlagen:

Wie viele andere Kationen, bildet Zn^{2+} mit 8-Hydroxichinolin ein in Wasser schwer lösliches Innerkomplexsalz (siehe Magnesium !):



Der gelb gefärbte Niederschlag wird am besten aus gepufferter Lösung ausgefällt. Er kristallisiert ohne Kristallwasser und kann daher nach dem Trocknen bei 130–140 °C direkt zur Auswaage gebracht werden. Durch den sehr niederen stöchiometrischen Faktor wird auch bei der Zinkbestimmung eine recht hohe Genauigkeit erreicht.

In organischen Lösungsmitteln wie z.B. Alkoholen ist der Niederschlag wesentlich besser löslich als in Wasser. Diese müssen daher bei der Analyse abwesend sein.

Die Fällung erfolgt heiß und vorzugsweise im pH-Bereich zwischen 4,5 und 5,2 aus mit Na-Acetat und Essigsäure gepufferter Lösung. Sie kann wenn nötig auch aus tartrathaltiger, ammoniakalischer Lösung bis ca. pH 10,5 erfolgen.

Das Arbeiten bei pH 4,5–5,2 hat aber den Vorteil, dass evtl. anwesendes Magnesium bzw. Calcium nicht mitgefällt wird.

Geräte:

400-mL-Becherglas, Uhrglas zum Becherglas passend, Vollpipetten, Messpipette, Glasstab, evtl. Gummiwischer, pH-Papier, Gasbrenner, Ceranplatte mit Ständer, Saugflasche mit Tulpe und Glasfiliertiegel D4, Reagenzglas, Trockenschrank, Tiegelzange, Exsiccator, Analysenwaage

Reagenzien:

Verd. Salzsäure ($c = 2 \text{ mol/L}$), verd. Ammoniaklösung ($c = 2 \text{ mol/L}$), evtl. Weinsäure, konz. Essigsäure, festes Natriumacetat

Fällungsreagenz: 0,1-molare Oxinacetatlösung (14,52 g Oxin werden in 60 g bzw. 57 mL Eisessig warm gelöst, und die nach dem Abkühlen klare Lösung auf 1 Liter verdünnt.)

Waschflüssigkeit: 10 mL 2-molare Essigsäure + 5 mL 2-molare Natronlauge auf 1000 mL verdünnen (entspricht 1,2 g/L Essigsäure + 0,4 g/L NaOH).

Arbeitsvorschrift:

Die Probenlösung mit 15–80 mg Zink wird in einem 400-mL-Becherglas auf ca. 150 mL verdünnt und unter starkem Umschwenken tropfenweise mit verd. Ammoniak versetzt, bis die erste Trübung auftritt. Dann werden 5 mL konz. Essigsäure zugesetzt wodurch die Lösung wieder klar wird. Zur Abpufferung der Säure setzt man dann 5 g festes Natriumacetat zu.

Die Lösung wird dann auf 60 °C erwärmt und unter Rühren mit 30 mL der Oxinlösung versetzt.

Man lässt den gebildeten Niederschlag etwas absetzen und prüft durch Zugabe einiger weiterer Tropfen Oxinlösung die Fällung auf Vollständigkeit. (Die klare obenstehende Lösung muss einen zumindest schwach gelben Farbton aufweisen, was einen geringen Oxinüberschuss anzeigt.)

Nach der Oxinzugabe wird der pH-Wert geprüft. Er soll zwischen 4,5 und 5,2 liegen und wird notfalls durch Zusatz von weiterem Natriumacetat (oder von Essigsäure) korrigiert.

Abschließend wird noch kurz zum Sieden erhitzt und dann der Niederschlag bei bedecktem Becherglas absetzen gelassen. Es wird dann noch heiß durch einen D4-Glasfiliertiegel dekantiert bzw. filtriert. Zum Hinüberspülen der letzten Niederschlagsreste verwendet man einen Teil des Filtrats, welches man vorher wieder erwärmt.

(Anmerkung: Das klare Filtrat muss noch gelb gefärbt sein, sonst ist zu befürchten, dass eine zu geringe Menge Fällungsreagenz zugesetzt wurde!).

Der Niederschlag wird anschließend fünfmal mit je 5 mL, 80–90 °C heißer Waschflüssigkeit und darauf folgend mit 5 mL heißem Wasser (durch Auftropfen mit einer Pipette) gewaschen (Pumpe dazwischen immer abstellen!).

Abschließend wird der Tiegel mit dem Niederschlag mindestens zwei Stunden bei 130–140 °C getrocknet, wobei man am Ende die Gewichtskonstanz in Intervallen von 30 Minuten kontrolliert.

Zur Berechnung:

$$M(\text{Zn}) = 65,38 \text{ g/mol} \quad M(\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2) = 353,69 \text{ g/mol} \quad f_g = 0,18485$$

Wissenswertes:

Die meisten Bemerkungen bei der Magnesiumoxinatfällung gelten sinngemäß auch bei der Zinkbestimmung (stöchiometrischer Faktor, Probenmenge, Oxinüberschuss, Löslichkeit, Trocknungstemperatur, Tiegelreinigung, Verglühen der Niederschläge, Bromatometrie usw.)

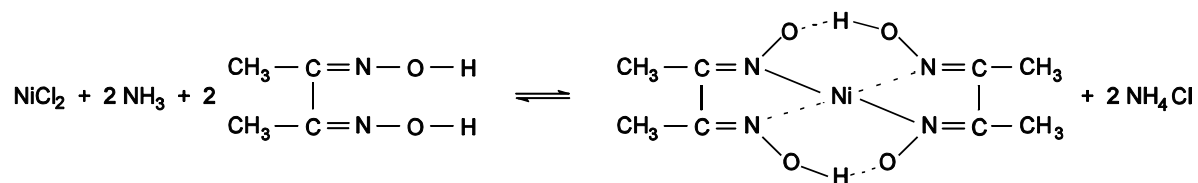
Bei Trockentemperaturen über 130 °C verflüchtigen sich kleine Mengen an mitgefälltem Oxin. Das ist zwar vorteilhaft, macht sich allerdings durch intensiven Geruch bemerkbar.

Eventuell vorhandene störende Kationen und Anionen, die ebenfalls gefällt würden, müssen vorher mit Hilfe anderer Methoden entfernt werden, da Zink mit Oxin auch bereits im sauren Bereich einen Niederschlag bildet.

NICKEL mit DIACETYLDIOXIM

Grundlagen:

Nickelionen bilden in schwach essigsaurer bis ammoniakalkalischer Lösung mit Diacetyldioxim ein schwer lösliches, scharlachrotes Innerkomplexsalz. Der nadelig - flockige Niederschlag kann nach entsprechender Trocknung direkt ausgewogen werden:



Der Niederschlag ist löslich in Mineralsäuren, in konzentrierteren ammoniakalischen Lösungen und in Lösungen mit höherem Alkoholgehalt. Natürlich ist die Löslichkeit auch von der Temperatur abhängig (0,6 mg/100 mL heißem Wasser, <0,1 mg/100 mL kaltem Wasser).

In schwach essigsaurer, gepufferter Lösung lässt sich Nickel auch neben Zn^{2+} , Mn^{2+} und Fe^{2+} ohne größere Störungen fällen (evtl. muss einmal umgefällt werden).

Bei Anwesenheit von Fe^{3+} , Cr^{3+} und Al^{3+} werden diese Ionen durch Zusatz von Weinsäure komplex gebunden (maskiert), worauf die Ni-Fällung in ammoniakalischer Lösung ohne Störung erfolgen kann.

Störende Ionen, die ebenfalls Niederschläge bilden sind nur Bi^{3+} , Au^{3+} und Pd^{2+} .

Geräte:

400-mL-Becherglas, Uhrglas zum Becherglas passend, Vollpipetten, Messpipette, Glasstab, evtl. Gummiwischer, pH-Papier, Gasbrenner, Ceranplatte mit Ständer, Saugflasche mit Tulpe und Glasfiliertiegel D4, Reagenzglas, Trockenschrank, Tiegelzange, Exsiccator, Analysenwaage

Reagenzien:

Verd. Salzsäure (c = 2 mol/L), verd. Ammoniaklösung (c = 2 mol/L), evtl. Weinsäure
Fällungsreagenz: 0,1-molare Lsg. von Diacetyldioxim-Na-Salz in Wasser (16 g/L in Wasser)
oder: 0,1-molare Lsg. von Diacetyldioxim in Ethanol (11,5 g/L in Ethanol lösen)

Arbeitsvorschrift:

Die Probenlösung mit ca. 10–60 mg Nickelionen wird in einem 400-mL-Becherglas mit 2 mL 2-molarer HCl versetzt und mit Wasser auf ca. 200 mL verdünnt. Durch tropfenweises Zugeben von 2-molarem Ammoniak (meist sind 2–3 mL nötig) wird auf pH 3–4 eingestellt und anschließend zum Sieden erhitzt. Man nimmt dann von der Heizstelle und versetzt langsam mit 25 mL Fällungsreagenz. Mit verdünntem Ammoniak wird sodann tropfenweise und unter Rühren auf pH 8–9 eingestellt.

Nach einer Stehzeit von ca. 10 Minuten, in der aber oft umgerührt wird, lässt man absetzen und prüft die oben stehende klare Lösung durch Zusatz von ca. 0,5 mL Fällungsreagenz auf vollständige Fällung.

(Anmerkung: Leider setzt sich in vielen Fällen ein großer Teil des Niederschlags wegen eingeschlossener Gasbläschen nicht ab, sondern schwimmt an der Flüssigkeitsoberfläche. Man versucht dann am besten aus der sich bildenden klaren Lösungsschicht mit einer Pipette eine kleine Menge zu entnehmen und prüft diese in einer Epruvette auf Vollständigkeit der Fällung. Man vergesse aber nicht, anschließend wieder alle entnommenen Flüssigkeits- und Niederschlagsmengen in die Hauptlösung zurückzuspülen.)

Falls keine weitere Fällung eintritt, wird unter öfterem Umrühren noch ca. 30 Minuten bedeckt stehen gelassen und nach dem Absetzen des Ndg. noch warm durch einen D4-Glasfiliertiegel dekantiert. Mit dem letzten Flüssigkeitsanteil schwemmt man den Ndg. in den Filtertiegel und spült die letzten Ndg.-Reste im Becherglas mit etwas Filtrat in den Tiegel.

Zum Waschen bringt man zuerst 10 mL warmes und dann 20 mL kaltes Wasser in mehreren Portionen auf den Ndg., wobei man auch etwas umrühren kann (Vorsicht vor Verlusten!). Das Vakuum wird dabei abgestellt und nur zwischendurch wird die Lsg. abgesaugt. Nach dem letzten Waschvorgang wird möglichst gut trockengesaugt und dann bei 110–120 °C gewichtskonstant getrocknet (mind. 2 Stunden), wobei man den Tiegel auf ein Uhrglas stellt.

Das Abkühlen des Tiegels vor den einzelnen Wägungen erfolgt jeweils in einem Exsiccator. (Meist sind dazu mind. 20 Minuten nötig!)

Zur Berechnung:

$$M(\text{Ni}) = 58,70 \text{ g/mol} \quad M(\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2) = 288,93 \text{ g/mol} \quad f_g = 0,20317$$

Wissenswertes:

Der sehr kleine gravimetrische Faktor wirkt sich auf die Genauigkeit sehr günstig aus, weil jeder Wägefehler auf nur ca. 1/5 seiner Größe reduziert das Endergebnis beeinflusst.

Bei Anwesenheit von Fe^{3+} , Al^{3+} oder Cr^{3+} versetzt man die HCl-saure Lösung mit 20 mL 1-molarer (ca. 150 g/L) Weinsäurelösung, verdünnt auf 200 mL und arbeitet wie oben weiter. Tritt dann bei pH 4–5 eine Fällung auf, so hat man zu wenig Maskierungsmittel zugegeben.

Sind größere Mengen Fe^{2+} - oder Co^{2+} -Ionen in der Lösung, so bilden diese mit dem Fällungsreagenz wasserlösliche Innerkomplexsalze und verbrauchen so einen Teil des Fällungsmittels. Es ist dann evtl. nötig, eine größere Reagenzmenge einzusetzen, um eine vollständige Fällung zu erreichen. In Extremfällen kann ein Umfällen des Niederschlags nötig sein.

Bei Verwendung der alkoholischen Reagenzlösung sind zwei Fehlermöglichkeiten zu beachten: Ein zu hoher Ethanolgehalt in der Fällungslösung erhöht die Löslichkeit des Ni-Niederschlags, was zu niedrigeren Ergebnissen führen kann.

Verdunstet aus der Fällungslösung mit einem größeren Reagenzüberschuss beim längeren, offenen Stehen ein zu großer Teil des Ethanols, so kann ein Teil des Diacetyldioxims, das in Wasser relativ schwer löslich ist, ausfallen. Es wird dann mitgewogen, was zu hohen Werten ergibt. Der Einsatz von Diacetyldioxim-Na-Salz zur Fällung ist daher meistens günstiger.

Tiegelreinigung: Zuerst mechanisch, dann Ndg.-Reste lösen in verd. HCl, dann spülen.

CARBONATBESTIMMUNG nach GEISSLER

Grundlagen:

Die in eine spezielle kleine Glasapparatur analytisch genau eingewogene, carbonathaltige Probe wird durch Zulaufen lassen einer starken Säure zersetzt. Das dabei gebildete CO_2 -Gas wird durch Absaugen aus dem Gerät entfernt. Aus dem Gewichtsverlust wird der Carbonatgehalt berechnet.

Die Größe des Geissler-Apparates ist so gehalten, dass er mit allen vorgesehenen Chemikalien in richtiger Weise gefüllt auf jeder üblichen Analysenwaage gewogen werden kann.

An der Absaugöffnung befindet sich eine mit konz. Schwefelsäure gefüllte Gaswascheinrichtung. Diese lässt bei richtiger Anwendung nur Luft und CO_2 durch. Wasserdampf und Flüssigkeitströpfchen werden zurückgehalten. (Auf diese Art verlorengelungene Anteile aus dem Reaktionsgemisch würden bei der abschließenden Wägung fehlen und einen zu hohen Carbonatgehalt vortäuschen.) Umgekehrt muss die beim Absaugen des CO_2 durch die Apparatur gesaugte Luft vorher getrocknet werden, weil sonst die in ihr enthaltene Luftfeuchtigkeit in der Schwefelsäure festgehalten würde. Das dadurch erhöhte Gewicht der Apparatur würde zu niedere Analyseergebnisse bewirken. Die Trocknung der Luft erfolgt am einfachsten durch Aufstecken eines kleinen Trockenrohres auf das HCl-Voratsgefäß.

Geräte:

Geissler-Apparat, mit Trockenmittel gefülltes Trockenröhrchen, Analysenwaage, Wasserbad, Wasserstrahlpumpe, Schläuche, T-Stück, Schraubquetschhahn

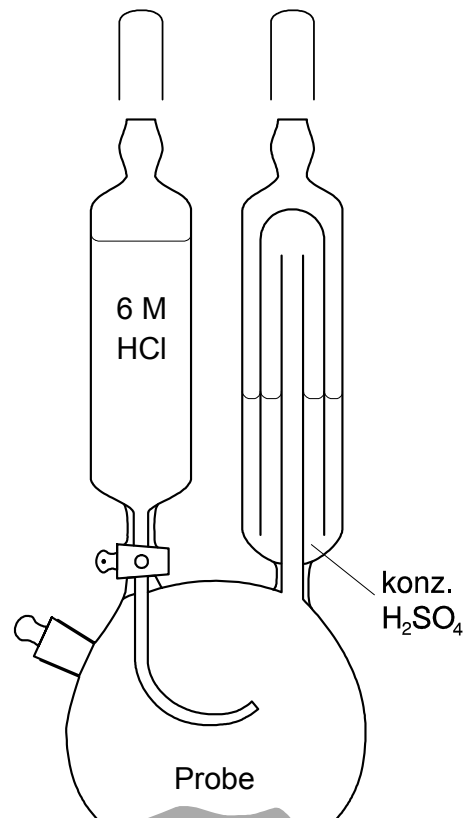
Reagenzien:

Halbkonz. Salzsäure, konz. Schwefelsäure

Arbeitsvorschrift:

3–5 g der zerkleinerten Probe werden analysengenau in den sauberen, trockenen Geissler-Apparat eingewogen. Anschließend wird bei geschlossenem Ablaufhahn der Behälter für die Zersetzungssäure mit halbkonzentrierter Salzsäure gefüllt. In die Gaswascheinrichtung kommt etwa bis zur halben Höhe konzentrierte Schwefelsäure.

Nach dem Verschließen der beiden Öffnungen mit Aufsteckkappen wird das Gesamtgewicht der Apparatur vor der Reaktion analysengenau bestimmt. Dann werden die beiden Aufsteckkappen entfernt, die HCl zufließen gelassen und der Hahn sofort wieder geschlossen. Das entwickelte CO_2 -Gas entweicht durch die konzentrierte Schwefelsäure.



Wenn die Reaktion abgeklungen ist, wird der untere Teil des Apparates ca. 30 Minuten in ein 50–60 °C warmes Wasserbad gestellt. Abschließend wird etwa 5 Minuten lang trockene Luft durch das Gerät gesaugt. Es wird dazu auf das HCl-Gefäß ein gefülltes Trockenrohr aufgesteckt, der Hahn geöffnet und der Auslass der Gaswascheinrichtung an eine Wasserstrahlpumpe angeschlossen. Der Luftstrom darf dabei nicht zu heftig sein, um ein Mitreißen von Schwefelsäure zu vermeiden. (Evtl. baut man in die Schlauchleitung zur Pumpe ein T-Stück ein und reguliert den Luftstrom mit einem Schraubquetschhahn.)

Nach dem Saugvorgang besteht das gesamte Gasvolumen im Gerät wieder aus Luft wie vor der Zersetzung. Man lässt vollständig abkühlen, wischt wenn nötig das Gerät trocken, setzt die selben Aufsteckkappen wieder auf und wiegt das Gerät analysengenau zurück.

Zur Berechnung:

$M(\text{CO}_2) = 44,011 \text{ g/mol}$	$M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 105,990 \text{ g/mol}$	$f_g = 2,4083$
	$M(\text{NaHCO}_3) = 84,007 \text{ g/mol}$	$f_g = 1,9088$
	$M(\text{K}_2\text{CO}_3) = 138,206 \text{ g/mol}$	$f_g = 3,1403$
	$M(\text{CaCO}_3) = 100,087 \text{ g/mol}$	$f_g = 2,2741$

Wissenswertes:

Da bei richtiger Ausführung die Massendifferenz (vor bzw. nach der Zersetzung) nur vom entwichenen CO_2 stammt, lässt sich mittels der molaren Massen leicht auf die Menge jedes gefragten Carbonats zurückrechnen, welches sich unter den obigen Bedingungen mit HCl zersetzen lässt. Das Analysenergebnis wird meist in Prozent bezogen auf die Einwaage angegeben.

Die Methode nach Geissler ist eine der wichtigsten und einfachsten Analysenmöglichkeiten zur Bestimmung von Carbonaten in technischen Mischungen (besonders Waschmittel- und Hilfsmittelmischungen, Gesteinsproben usw.).

Störungen sind möglich durch die Anwesenheit von Stoffen, welche mit HCl ebenfalls gasförmige Zersetzungsprodukte liefern. Zu beachten sind dabei besonders Sulfit, Dithionit und verwandte Stoffe. Durch Zusatz von Persulfat zur Probe als auch zur konz. Schwefelsäure lassen sich Verluste durch SO_2 vermeiden. Bei Anwesenheit von oxidierenden Stoffen (z.B. Bleichmitteln und bei Waschmitteln mit hohem Bleichmittelgehalt), kann es zur Entwicklung von Chlorgas kommen. Durch Zusatz von viel FeSO_4 zur Probe lässt sich die Chlorentwicklung meist verhindern (Vorversuche im Reagenzglas oder in kleinen Erlenmeyerkolben!). Eventuell ist ein Ersatz der HCl durch ca. 50%ige Schwefelsäure möglich.

Umgekehrt ist eine Zersetzung im Geisslerapparat durchaus auch zur Bestimmung von leicht zersetzbaren Sulfiten, Sulfiden usw. geeignet, wenn auf die richtige Wahl der Zersetzungssäure und eventueller Zusätze geachtet wird. Manchmal ist auch eine Variation bei den Temperatur- und Zeitbedingungen nötig.