

# Skriptum zur Laborübung Materialanalytik

CHE124 LU aus Analytischer Chemie



Version  
SS2019

## **Protokollführung**

Die Protokolle (für jede Probe ist ein separates Protokoll abzugeben) müssen enthalten:

- Probebeschreibung
- Beschreibung der **tatsächlich durchgeführten** praktischen Analysen (**Mengen und Konzentrationsangaben!!!**)
- Reaktionsgleichungen
- Resultate einschließlich der Rechengänge und einer statistischen Auswertung der quantitativen Ergebnisse
- Diskussion der Ergebnisse

# 1 Materialanalytik

## Programm

1. Qualitative Bestimmung der Bestandteile einer Legierung
2. Auswahl des Analysenverfahrens für die quantitative Bestimmung zweier bzw. dreier Bestandteile der Legierung (drei unterschiedliche Methoden)
3. Quantitative Bestimmung zweier oder dreier Bestandteile der Legierung

## Punktebewertung

### a) Ergebnisse:

<b>Qualitative Bestimmung</b>	<b>3 Punkte</b>
<b>Methode 1</b>	<b>4 Punkte</b>
<b>Methode 2</b>	<b>4 Punkte</b>
<b>Methode 3</b>	<b>4 Punkte</b>

**b) Protokoll:** **5 Punkte**

**c) Arbeitsweise:** **5 Punkte**

**Summe:** **max. 25 Punkte**

## Organisation

Jeweils 2 Studierende bilden eine Arbeitsgruppe und bearbeiten gemeinsam eine Probe. Jede/r Studierende löst die Probe selbständig auf und führt die qualitative Analyse durch. Die Auswahl der Analysenverfahren wird gemeinsam getroffen. Die quantitative Bestimmung wird selbständig durchgeführt. Die Herstellung von Stammlösungen und die Kalibrationen können gemeinsam erfolgen. Jede/r Studierende verfasst ein eigenes Protokoll, das eine Woche nach Praktikumsende bei den Betreuern oder im Sekretariat abzugeben ist.

## 1.1 Allgemeines

Die Analyse von Materialien ist ein sehr komplexes Aufgabengebiet. Allein die Bestimmung der elementaren Zusammensetzung anorganischer Stoffe reicht von der Analyse von Rohstoffen, Mineralien, technischen Produkten, Metallen und Legierungen, bis hin zu anorganischen Umweltproben. Die zu ermittelnden Gehalte reichen dabei über viele Zehnerpotenzen, bei Hauptbestandteilen liegen sie im zweistelligen Prozentbereich und im Bereich der Spurenanalytik kommt man bis in den  $\mu\text{g}/\text{kg}$ -Bereich ( $10^{-9}$ ).

Da in einem Labor für analytische Grundlagen kein hoher apparativer Aufwand vertretbar ist, wird die Bestimmung von Hauptbestandteilen mit klassischen Analysenverfahren gelehrt. Auch hier ist natürlich nur eine punktuelle Auswahl eines engen Themengebietes möglich. Dennoch können anhand ausgewählter Beispiele die Vorbereitung fester Proben durch Lösen und Aufschließen, analytische Methoden wie Gravimetrie, Elektrogravimetrie, Photometrie, Potentiometrie und Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) vermittelt werden.

### 1.1.1 Probenvorbereitung, Lösen und Aufschließen

Für eine sinnvolle Analyse fester Materialien, wie Erze, Metalle und Legierungen, ist eine sorgfältige Probennahme nötig. Sie soll eine repräsentative Durchschnittsprobe liefern. Am Ende dieses Prozesses steht die analysenfertig gemahlene Erzprobe, oder die zerspante Metall- oder Legierungsprobe.

#### 1.1.1.1 Lösen und Aufschließen

Um die klassischen, aber auch viele instrumentelle Analysenverfahren anwenden zu können, ist es nötig, diese Proben ganz oder teilweise in Lösung zu bringen. Teilweises Lösen ist auch ein Trennprozess, wenn etwa Spuren aus einer Matrix selektiv gelöst werden. Eine genaue Unterscheidung zwischen Lösen und Aufschließen ist nicht möglich. Meist wird eine Reaktion bei Normaldruck und einer Temperatur bis ca.  $120^\circ\text{C}$  als Lösen, alles andere als Aufschließen bezeichnet.

Man unterscheidet:

1. **Einfaches Lösen ohne chemische Reaktion:** außer Dissoziation, Solvolyse und Solvatation, z.B. Lösen von Salzen in Wasser
2. **Lösen und Aufschließen mit chemischen Reaktionen:**
  - a) Ohne Redoxreaktionen:
    - Lösen mit: Säuren (für Salze, Basen, Oxide)
    - Basen (für Salze, Säuren, Oxide)
    - Komplexbildnern
    - Schmelzflussaufschlüsse mit: Karbonaten, Disulfaten, Boraten
  - b) Lösen mit Oxidation durch:
    - Sauerstoff oder Ozon

- $\text{H}_3\text{O}^+$  (unedle Metalle)
  - $\text{OH}^-$  (Metalle, dabei ist  $\text{H}_2\text{O}$  das eigentliche Oxidationsmittel)
  - konzentrierte Salpetersäure
  - konzentrierte, heiße Schwefelsäure
  - freie Halogene ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$ )
  - Chlorite, Hypochlorite, Chlorate, Perchlorate, Permanganate, Peroxodisulfate
- c) Schmelzflussaufschlüsse mit Oxidation durch:
- Nitrate, Natriumperoxid

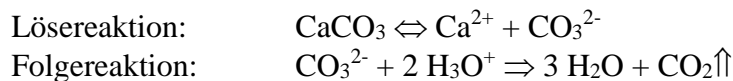
Diese Aufzählung ist keinesfalls vollständig. Relativ selten verwendete Verfahren für anorganische Stoffe wurden weggelassen. Auch Aufschlüsse organischer Stoffe sind nicht angeführt.

Alle Löse- und Aufschlussreaktionen verlaufen nach einem gemeinsamen **Reaktionsschema**:

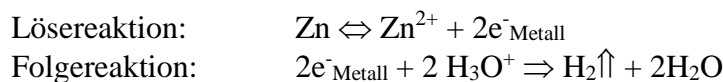
- a) Die eigentliche **Lösereaktion**, die bis zur Gleichgewichtseinstellung abläuft, wobei bei schwerlöslichen Stoffen das Gleichgewicht auf der Seite der festen Phase liegt.
- b) Die durch das Löse- oder Aufschlussmittel ausgelöste Folgereaktion greift in das Lösegleichgewicht ein und verschiebt es auf die Seite der gelösten Phase. Dies geschieht meist durch die Entfernung eines Produktes der Lösereaktion, durch Verflüchtigung, Komplexbildung, Oxidation, Reduktion, Solvatation u. a. Dadurch läuft die Lösereaktion ständig weiter.

Beispiele:

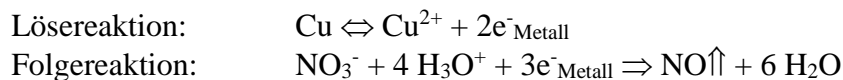
Lösen von Karbonaten in Säure:



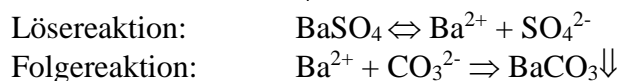
Lösen von Metallen in nicht oxidierenden Säuren:



Lösen von Metallen in oxidierenden Säuren:



Schmelzaufschluss von  $\text{BaSO}_4$  mit einem Alkalikarbonat:



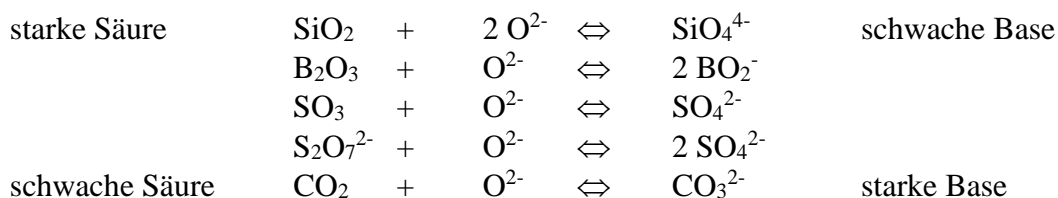
### 1.1.1.2 Reaktionen in Schmelzen

Viele Lösereaktionen verlaufen bei den Temperaturen und Lösemittelkonzentrationen, die in wässrigen Lösungen erreicht werden können, viel zu langsam. In solchen Fällen ist in einer Salzschmelze aufzuschließen, in welcher Temperaturen bis  $1000^\circ\text{C}$  und sehr hohe Konzentrationen erreichbar sind.

In Schmelzen oder anderen protonenfreien Lösungsmitteln gibt es ebenfalls Säure/Base-Reaktionen, die sich aber nicht dem Brönstedt'schen Säure/Base Schema zuordnen lassen. Die auftretenden Reaktionen lassen sich aber nach dem Konzept von Lewis erklären:

Eine Lewissäure ist ein Elektronenpaarakzeptor, eine Lewisbase ein Elektronenpaardonator. Lewissäuren sind Moleküle und Ionen mit unvollständigem Elektronenoktett:  $\text{SO}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$ , ... Moleküle mit polarisierten Doppelbindungen, in denen das positivere Atom die „saure“ Stelle ist:  $\text{CO}_2$ . Lewisbasen sind die meisten Anionen:  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , ..., aber auch Metalloxide.

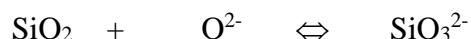
In Schmelzen sauerstoffhaltiger Verbindungen (Oxiden oder Salzen von Sauerstoffsäuren) gibt es analog zu den Protolytssystemen korrespondierende Lewissäure/ Lewisbase-Paare, die durch Aufnahme, oder Abgabe von Oxidionen in einander übergehen:



Wichtig: Die Aufnahme oder Abgabe eines Oxidions ist keine Redoxreaktion, sondern die koordinative Anlagerung seines freien Elektronenpaares an die Elektronenlücke der Lewissäure, bzw. seine Abspaltung von der Lewisbase!

Allgemein gilt:

starke Säure nimmt  $\text{O}^{2-}$  auf und bildet schwache Base:



starke Base bildet schwache Säure und gibt  $\text{O}^{2-}$  ab:



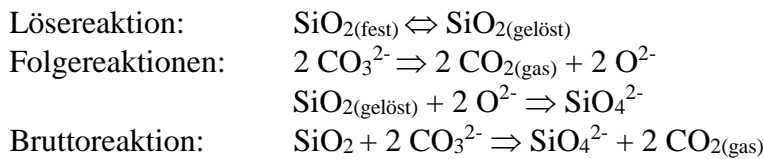
Es gibt aber auch amphotere Verbindungen, die beide Reaktionswege ermöglichen:



Amphotere Oxide können also mit basischen Schmelzen in lösliche Anionen überführt werden, oder mit sauren Schmelzen lösliche Kationen bilden (z.B.:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Beim Lösen basischer Schmelzen in Wasser protolysieren aber manche Anionen wieder zu schwerlöslichen Hydroxiden, was einem Rückgängigmachen des Aufschlusses gleichkommt (z.B.  $\text{TiO}_2$ ).

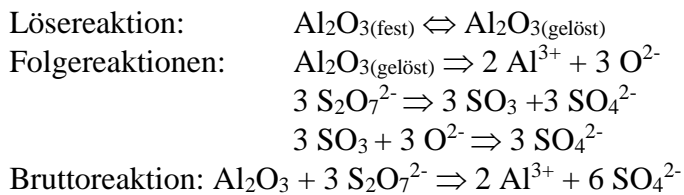
Wichtige Beispiele für basische bzw. saure Aufschlüsse sind:

basisch: Der Aufschluss von Silikaten mit Alkalicarbonaten nach dem Mechanismus:

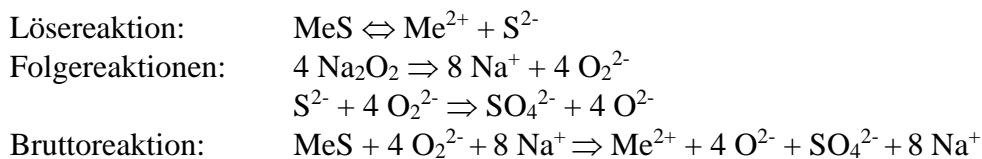


Das entstandene  $\text{SiO}_4^{2-}$  (Orthosilikat) ist wasserlöslich.

sauer: Der Aufschluss von Aluminiumoxid mit Kaliumdisulfat nach folgendem Mechanismus:



Neben diesen redoxneutralen Aufschlüssen kennt man noch oxidierende und reduzierende Schmelzen. Infolge einer Redoxreaktion in der Schmelze bilden sich lösliche Produkte. Wichtigstes Oxidationsmittel ist Natriumperoxid. Es dient z. B. zum Aufschluss von sulfidischen Erzen (schematisch „MeS“) für die darauf folgende Schwefelbestimmung:



Für reduzierende Schmelzen kommt Kaliumcyanid oder Natriumcarbonat mit freiem Kohlenstoff zum Einsatz. Diese Anwendung ist aber auf Sonderfälle beschränkt.

### 1.1.2 Praktische Hinweise

Eine wichtige Voraussetzung zum Lösen mineralischer Proben ist, dass sie „analysenfein“ gemahlen sind. Eine Korngröße  $< 0,1$  mm ist meist ausreichend. Dafür stehen im Labor Reibschalen aus Hartporzellan und für besonders hartes Probengut auch aus Achat zur Verfügung. Proben mit einer Korngröße  $> 2$  mm können in einem Stahlmörser zerkleinert werden. Metallische Proben sind meist in zerspanter Form verfügbar.

Da ein vollständiger Zerkleinerungs- und Mahlvorgang zum Erlangen einer repräsentativen Durchschnittsprobe sehr zeitaufwendig ist, sind die an die Studierenden ausgegebenen Proben bereits analysenfertig.

Die Auswahl geeigneter Materialien für die Reaktionsgefäße ist von entscheidender Bedeutung. Löse- und Aufschlussmischungen können unter Reaktionsbedingungen natürlich auch lösend auf die Gefäßmaterialien wirken und damit die Probe bis zur Unbrauchbarkeit kontaminieren. Grundsätzlich trachtet man danach, unangreifbare Werkstoffe einzusetzen. Ist dies, wie etwa beim Aufschluss mit  $\text{Na}_2\text{O}_2$  nicht möglich, so muss ein Material gewählt werden, das bei der folgenden Analyse nicht stört (siehe Tabelle: Aufschlüsse und Löseverfahren).

Edelmetalle, wie etwa Platin, sind für viele Schmelzreaktionen gut geeignet. Bei seiner Anwendung muss natürlich darauf geachtet werden, keine Substanzen zu verwenden, die Platin angreifen können.

Lösereaktionen können heftig und unter Gasentwicklung verlaufen, was zu Probenverlusten durch Verspritzen führen kann. Daher sollte in bedeckten Gefäßen (Becherglas mit Uhrglas) gelöst oder aufgeschlossen (Tiegel mit Deckel) werden. Trotzdem gehen eine Reihe von Elementen ganz oder teilweise verloren (einige Nichtmetalle, flüchtige Metalle und Metallsalze). Für diese Fälle gibt es geschlossene Aufschlussapparaturen.

Die lösenden Reagenzien müssen meist in großem Überschuss zugegeben werden, was zur Einschleppung von Verunreinigungen führen kann. Bei Spurenbestimmungen kann daher eine Blindwertanalyse der zugesetzten Reagenzien nötig werden. Manche Probenmaterialien lösen sich im gewählten Medium nicht vollständig. Das kann bereits eine Abtrennung nicht zu bestimmender Bestandteile ermöglichen. In manchen Fällen muss dieser Löserückstand aber dann mit einem anderen Verfahren gelöst werden.

Für jedes feste Probenmaterial existieren meist nach technologischen Gesichtspunkten (Erze, Stahl, Leichtmetalle, Buntmetalle...) geordnet, in Büchern, Normen und Regelwerken zusammengefasste Analysenvorschriften. Dazu gehören auch die jeweiligen Löseverfahren.

Für die Praktikumsaufgaben sind die zugehörigen Löseverfahren in den jeweiligen Versuchsbeschreibungen enthalten.

**Tabelle:** Einige wichtige Aufschlüsse und Löseverfahren

Aufschlussmittel	Probegut	Aufschlussmittel (pro 1 g Probe)	Gefäßmaterial	Zeit (min)	Temperatur (°C)
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	Silikate	4 - 5 g	Pt	30-45	900-1000
$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$ (3 : 1)	Silikate	4 - 5 g	Pt	30-45	800-900
$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (3 : 1)	Silikate Oxide	10 - 20 g	Pt	60-80	800-900
$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{O}_2$ (1 : 2)	Chromerze sulfid. Erze	15 - 30 g	Fe, Ag, Ni, $\text{Al}_2\text{O}_3$	15	300-400 (Vorsicht!)



KOH, NaOH (fest)	Si-carbid Bauxite, Silikate	5 - 10 g	Ag, Pt (nur unter N <sub>2</sub> )	20-30	400-500 (Vorsicht!)
K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Säureunlös. Oxide, Spinelle	10 g	Pt	15-25	300-400
HF + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Silikate (Best.der Alkalien)	2-3 mal eindampfen mit HF und abrauchen mit konz. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> im großen Pt-Tiegel, Pt-Schale oder Sigradur- Tiegel (gesinterter, glasartiger Kohlenstoff). HF sehr stark ätzend!!			
NaOH (25%)	Leichtmetall bes. Al-Leg.	25 - 50 mL	Ni-Schale, Ag-Tiegel, Sigradur-Tiegel, Teflon-Becher		
konz. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sb-, As-Erze Bleilegierungen	mehrere Stunden unter Rückfluß kochen, Sb, As gehen III-wertig in Lösung			
HCl (1 : 1)	Karbonate, Oxide, unedle Metalle	10 – 50 mL	Geräteglas		Raum – Siedetemp.
HNO <sub>3</sub> (1 : 1)	Edlere Metalle, Legierungen	10 – 50 mL	Geräteglas		Raum – Siedetemp.
HCl + HNO <sub>3</sub> (3 : 1) „Königswasser“	Rostfreistahl Edelmetalle sulfid. Erze	10 – 50 mL	Geräteglas		Raum- Siedetemp.

## 1.2 Qualitative Bestimmung der Bestandteile einer Legierung

### 1.2.1 Lösen der Probe

Das Lösen und Oxidieren der Probe muss unbedingt im Abzug erfolgen! Es ist eine Schutzbrille zu tragen.

Die Legierungsproben (ca. 0,1 g) werden mit 10 mL konz. HCl und 2 mL konz. HNO<sub>3</sub> in einem bedeckten Becherglas (150 mL, hohe Form) auf dem Sandbad gelöst. Nach dem Lösen der Probe wird diese bis fast zur Trockene eingedampft und mit 20 mL 2 mol/L HCl aufgenommen. Danach wird die Probelösung in einen 100 mL Maßkolben überführt, mit deionisiertem Wasser bis zur Marke aufgefüllt und der Maßkolben geschüttelt.

### 1.2.2 Qualitative Analyse

Für die qualitative Analyse der Legierungskomponenten wird mit der gelösten Probe ein Kationentrennungsgang durchgeführt. Die gelösten Bestandteile der Legierung werden gemäß dem Kationentrennungsgang (siehe Block 1 – Qualitative Analyse) bestimmt.

In den zur Verfügung gestellten Legierungen können die Elemente Fe, Ni, Cr, Al, Cu, Ag und Zn enthalten sein. Der Kationentrennungsgang erfolgt daher für die HCl-Gruppe, die H<sub>2</sub>S-Gruppe und die (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S-Gruppe inklusive der spezifischen Einzelnachweise.

## 1.3 Quantitative Bestimmung der Bestandteile einer Legierung

### 1.3.1 Auswahl der Analysenmethode

Nach der qualitativen Analyse der Kationen werden nach Rücksprache mit den Betreuern die quantitativ zu bestimmenden Elemente und die Analysenmethoden ausgewählt. Als Analysenmethoden können Gravimetrie, Elektrogravimetrie, Photometrie, Potentiometrie und Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) verwendet werden.

Die Arbeitsvorschriften zur Bestimmung der einzelnen Elemente werden zur Verfügung gestellt und liegen in den Praktikumsräumen auf. Aus diesen Vorschriften werden am ersten Praktikumstag geeignete Verfahren ausgewählt, und die Analysenstrategie wird mit den Betreuern diskutiert.

Für jede Legierung muss der Gehalt mindestens zweier Bestandteile bestimmt werden. Hierzu müssen drei verschiedene Analysenmethoden verwendet werden. Bei Proben mit mehreren Legierungskomponenten werden drei Elemente nach drei verschiedenen Methoden quantitativ bestimmt.

### 1.3.2 Durchführung der quantitativen Bestimmungen

Die Analyse der einzelnen Legierungskomponenten wird nach den ausgewählten Vorschriften als Dreifachbestimmung ausgeführt. Die genaue Durchführung, diverse Beobachtungen und die Analysenergebnisse müssen im Protokoll dokumentiert werden. Für die quantitative Bestimmung kann meist die gelöste Probe der qualitativen Analyse verwendet werden. In manchen Fällen ist es notwendig, die Legierung gemäß den Arbeitsvorschriften erneut zu lösen.

#### Literatur

- (1) Handbuch für das Eisenhütten-Laboratorium, Bd. 1 (1960) und Bd. 2 (1966), 2. Auflage, Band 2A (1992), Verlag Stahleisen M.B.H., Düsseldorf.
- (2) J. Mika, Metallurgische Analysen, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1964.
- (3) R. Bock, Aufschlussmethoden in der anorganischen und organischen Chemie, Verlag Chemie, 1972.
- (4) H. Biltz, W. Biltz, Ausführung quantitativer Analysen, 10. Auflage, S. Hirzel Verlag, Stuttgart, 1983.
- (5) J.S. Fritz, G.H. Schenk, Quantitative Analytische Chemie, Vieweg Verlag, Braunschweig/Wiesbaden, 1989.
- (6) G. Jander, K.F. Jahr, Maßanalyse, Walter de Gruyter, Berlin, New York, 16. Auflage, 2003.