

Anorganisches Praktikum
3. Semester



FH MÜNSTER
University of Applied Sciences



FB Chemieingenieurwesen
Department of Chemical Engineering

Fachbereich Chemieingenieurwesen
Labor für Anorganische Chemie
und Angewandte Materialwissenschaft

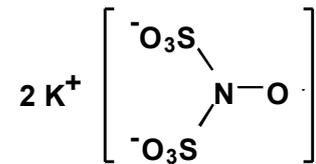
Versuch V3

(Version 07/2019)

Fremy`s Salz

Kaliumnitrosodisulfonat (*Fremy's Salz*)

Formel: $\cdot\text{O-N}(\text{SO}_3\text{K})_2$ bzw. $[\text{O-N}(\text{SO}_3\text{K})_2]_2$



Eigenschaften

Existiert in zwei Modifikationen: aus wässrigen Lösungen von KHCO_3 oder CH_3COOK kristallisiert es oberhalb $30\text{ }^\circ\text{C}$ in orangebraunen, triklinen, paramagnetischen Kristallen; unterhalb $30\text{ }^\circ\text{C}$ erhält man orangegelbe, monokline und diamagnetische Nadeln. In Wasser violette Lösung (Absorptionsmaximum 545 nm).

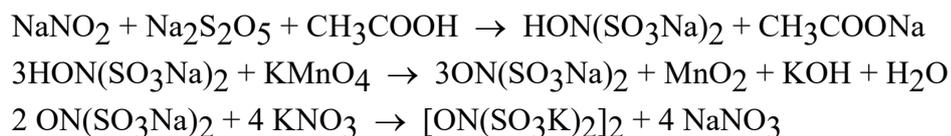
Sehr zersetzlich, besonders in Gegenwart H_3O^+ oder NO_2^- -Ionen. Die wässrige Lösung reiner Präparate hat pH 7. Die Zersetzung ist autokatalytisch, da Wasserstoffionen entstehen. Teilweise zersetzte Präparate reagieren daher in Wasser mehr oder weniger stark sauer, obwohl sie äußerlich unverändert erscheinen. Bei starker Zersetzung Entfärbung, zuerst einzelne Kristalle, dann der ganzen Substanz, und NO -Entwicklung. Nur in sauberen Glasgefäßen unter Vakuum längere Zeit haltbar. Die Reinigung teilweise zersetzter Präparate durch Umkristallisieren aus 2 m CH_3COOK -Lösung soll besonders reine und stabile Präparate ergeben (lösen bei $50\text{ }^\circ\text{C}$, kühlen auf $30\text{ }^\circ\text{C}$ bzw. lösen bei $30\text{ }^\circ\text{C}$ und kühlen auf $0\text{ }^\circ\text{C}$). Wegen der Möglichkeit der autokatalytischen Zersetzung dürfen die Proben nicht in geschlossenen Glasgefäßen aufbewahrt werden, da die Gefahr von (milder) Explosion besteht. Daher dürfen auch keine größeren als die beschriebenen Ansätze dargestellt werden. Lagerung nur im Exsikkator über $\text{CaO}/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -(Warum?) Bei der Zersetzung entstehen nitrose Gase, daher im Abzug handhaben, nicht inhalieren.

Chemikalien:	NaNO_2		besondere Sicherheitshinweise beachten
	dest. H_2O		
	Eis		
	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$		besondere Sicherheitshinweise beachten
	Eisessig		
	Jod		
	Stärke		
	Ammoniak konz.		
	KMnO_4		
	KCl		
	KOH		
	Ethanol		
	Aceton		
	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$		
	CaCl_2		

Herzustellende Lösungen: Lösung 1: 1,45 g NaNO₂ in 7.5 ml Wasser
Lösung 2: 1,8 g Na₂S₂O₅ in 3,8 ml Wasser
Lösung 3: 50 ml 0,1 M Jodlösung
Lösung 4: 0.5 g KMnO₄ in 15 ml Wasser
Lösung 5: 20 ml gesättigte KCl-Lösung (ca. 35%-ig)
Lösung 6: 47.5 ml Ethanol mit 2.5ml konz. Ammoniak
Lösung 7: 50 ml KOH 5%ig

Geräte: Magnetrührer
Büchnertrichter (mit passendem Rundfilterpapier)
Fritte (Nr. 4)
Bechergläser: 100 ml, 250 ml, 400 ml
Analysentrichter mit Filtriergestell, Glasstab
Messpipette
Eisbad (400 ml Becher)
Spatel
Uhrglas
Erlenmeyerkolben 250 ml
Pasteurpipetten
Reagenzglas
Messzylinder 100 ml
pH-Papier

Reaktionsgleichungen



Versuchsdurchführung

Während der gesamten Umsetzung sollte ausreichend Eis zur Verfügung stehen. Als Eisbad eignet sich ein 400 ml Becherglas (breit) in dem man ein 250 ml Becherglas hineinstellt. Nun gibt man in das 250 ml Becherglas die NaNO₂ Lösung und stellt es in das 400 ml Eis-Becherglas. Zu der NaNO₂ Lösung gibt man 10 g zerbröckeltes Eis unter ständigem Rühren hinzu. Zu dieser Lösung wird die Na₂S₂O₅ Lösung und anschließend 1 ml Eisessig hinzugefügt. Sobald die Lösung etwas dunkler wird entnimmt man 0,5 ml mit der Tropfpipette in ein Reagenzglas. Zu dieser Probe gibt man etwas Stärkelösung. Anschließend wird eine 0,1 mol/l Jodlösung tropfenweise zugegeben. Der erste Tropfen sollte die Lösung blau verfärben. Ist eine Blauverfärbung eingetreten, kann mit der Versuchsdurchführung fortgefahren werden!

Zu der Mixtur gibt man jetzt konz. Ammoniak, bis der pH-Wert der Mixtur alkalisch ist (ca. 2 ml, mit pH-Papier überprüfen). Man rührt ständig im Eisbad weiter, während die eiskalte KMnO_4 -Lösung hinzugegeben wird. Das entstandene MnO_2 wird in zwei Schritten abgenutscht: 1. Nutsche mit Filter (5-13 μm); 2. Fritte mit Porengröße 4, 0,5 cm hoch gefüllt mit TiO_2 , bis kein Braunstein mehr vorhanden ist. Das Filtrat sollte so kalt wie möglich gehalten werden. Zu dem violetten Filtrat gibt man nun die gesättigte KCl -Lösung (20 ml). Nach ca. 10 min fällt das Fremy'sche Salz gelb-orange aus. Es ist darauf zu achten, dass die Lösung alkalisch bleibt.

Das Produkt wird abgenutscht, einige Male mit 5%-iger KOH , dann zweimal mit ammoniakalischem Ethanol gewaschen, zuletzt einmal mit Aceton. Das Produkt wird auf einem Uhrglas ausgebreitet, bis das Aceton verdunstet ist. Es wird ein IR-Spektrum und von 300-750 nm ein UV/VIS Spektrum gefahren. Da aus dem UV/VIS-Spektrum der Extinktionskoeffizient der Verbindung bestimmt werden soll, muss die Einwaage bzw. Konzentration bekannt sein!

Abfallentsorgung

Die restliche Substanz wird zu wässriger KI -Lösung (steht aus!) gegeben, die leicht mit CH_3COOH angesäuert wurde (Abzug!). Vermerken Sie Ihre Beobachtungen im Protokoll!

Literatur

Chem. Rev. **71** (1971) 229 - 246