



TECHNISCHE UNIVERSITÄT
CHEMNITZ

CHEMISCHES GRUNDPRAKTIKUM

Protokoll
«CfP6 - Filtration und Kristallisation»

Martin Wolf

<martin.wolf@hrz.tu-chemnitz.de>

Betreuerin: Frau Sachse

Datum: 19.05.2006
8:00 Uhr bis 12:00 Uhr

Unterschrift, Martin Wolf

1 Allgemeine Grundlagen

1.1 Filtration

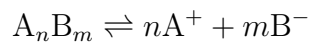
Zu den häufigsten Arbeiten im Laboratorium gehört das Abtrennen einer festen Phase von einer Flüssigkeit, z.B. eines ausgefallten Niederschlages oder eines kristallisierten Stoffes vom Lösungsmittel. Meistens führt man eine solche Trennung mit Hilfe einer Filtration durch.

Zum Filtrieren dienen in erster Linie Papierfilter verschiedener Durchlässigkeit (Porenweite), die man kegelförmig faltet und in Glastrichter einsetzt. Für eine quantitative Bestimmung des Niederschlages benutzt man jedoch stets glatte Filter, von denen der Niederschlag besser zu entfernen ist.

Das Filtrieren lässt sich durch Anwendung von Druck wesentlich beschleunigen. Für Laboratoriumszwecke nutzt man den Atmosphärendruck aus, indem man sogenannte Glasfilternutschen mittels eines Gummistopfens auf eine starkwandige Saugflasche setzt, die mit einer Wasserstrahlpumpe über einer Sicherungsflasche evakuiert wird. Diese Art des Filtrierens nennt man „Absaugen“.

1.2 Lösen von Bariumsulfat (BaSO_4)

Die Löslichkeit l eines Salzes, das wie folgt dissoziiert

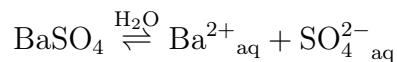


ist folgendermaßen definiert:

$$l = \sqrt[n+m]{\frac{L}{n^n \cdot m^m}} \quad (1)$$

wobei L das Löslichkeitsprodukt des Salzes ist.

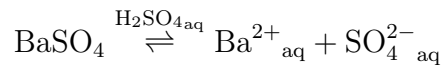
1.2.1 mit destilliertem Wasser



Für die Masse des lösenden Bariumsulfats in 100ml destillierten Wasser folgt aus den obigen Überlegungen:

$$\begin{aligned} m_{\text{BaSO}_4} &= l \cdot V_{\text{Wasser}} \cdot M_{\text{BaSO}_4} \\ &= \sqrt{L} \cdot V_{\text{Wasser}} \cdot M_{\text{BaSO}_4} \\ &= \sqrt{10^{-10} \frac{\text{mol}^2}{\text{l}^2}} \cdot 0,11 \cdot 233,4 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \\ &= 0,23\text{mg} \end{aligned}$$

1.2.2 mit 0,005M Schwefelsäure



Da man bei Lösen von Bariumsulfat mit Schwefelsäure zusätzliche SO_4 -Moleküle in die Lösung bringt, sinkt das Löslichkeitsvermögen von Bariumsulfat, da durch das Massenwirkungsgesetz der Dissoziationsschwerpunkt jetzt auf der Bildung der Festsubstanz liegt. Zur Berücksichtigung der zusätzlichen SO_4 -Moleküle muss die obige Formel zur Lösung in destilliertem Wasser mit dem Faktor $l/c_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ multipliziert werden. Es folgt:

$$\begin{aligned} m_{\text{BaSO}_4} &= l \cdot V_{\text{Wasser}} \cdot M_{\text{BaSO}_4} \cdot \frac{l}{c_{\text{H}_2\text{SO}_4}} \\ &= 0,47\mu\text{g} \end{aligned}$$

1.3 Kristallisation

Die wichtigste Methode zur Reindarstellung fester Stoffe ist die Kristallisation. Darunter versteht man das Abscheiden eines festen Stoffes aus einer Lösung dieses Stoffes in einem geeigneten Lösungsmittel. Vom „Umkristallisieren“ spricht man, wenn der Stoff bereits vor der Reinigung in Form von Kristallen vorlag, aber durch irgendwelche Beimengungen unreinigt war und zur Abtrennung dieser Begleitstoffe wieder aufgelöst wurde.

Ein in einem geeigneten Lösungsmittel gelöster Stoff scheidet sich dann aus der Lösung ab, wenn seine Konzentration die jeweilige Sättigungskonzentration überschreitet. Dies ist eine für jedes System charakteristische Größe, die nur von der Temperatur abhängt und im allgemeinen mit der Temperatur zunimmt. Aus diesen Tatsachen ergeben sich drei grundsätzliche Kristallisationsmethoden:

1. Kristallisation durch Abkühlung
2. Kristallisation durch Verdunsten des Lösungsmittels
3. Kristallisation durch Löslichkeitsbeeinflussung

Beim Abkühlen der heiß gesättigten Lösung eines in der Kälte weniger löslichen Stoffes tritt nicht immer eine Kristallisation ein. Zum Einsetzen der Kristallisation ist oftmals auch nach Überschreiten der Sättigungskonzentration ein äußerer Anstoß nötig. Ohne diesen Anstoß kann die Lösung manchmal sehr lange in diesem metastabilen, sogenannten übersättigten Zustand verbleiben. Das hat folgende Ursache: Grundsätzlich besteht jeder Kristallisationsvorgang aus zwei aufeinanderfolgenden Teilvorgängen, der Keimbildung und dem Kristallwachstum. Die Bildung der ersten Keimkriställchen durch gleichzeitige Aneinanderlagerung vieler Ionen oder Moleküle (erfolgt unter Aufwand der sogenannten Keimbildungsarbeit) kann unter geeigneten Umständen dadurch verhindert werden, dass die thermische Bewegung die Einzelteilchen immer wieder auseinanderführt. Sie wird allerdings in den meisten

Fällen dadurch gefördert, dass immer kleinste Staubkörnchen oder andere winzige Verunreinigungen in den Lösungen vorhanden sind, an denen die Keimbildung viel leichter möglich ist.

Übersättigungen lassen sich vielfach durch sogenanntes „Impfen“ der Lösung mit einem kleinen Kristall des betreffenden Stoffes aufheben. Oftmals hilft auch schon das Reiben der inneren Gefäßwand mit einem Glasstab.

1.3.1 Keimbildungsarbeit

Keimbildungsarbeit ist die Arbeit, die aufgebracht werden muss, damit sich ein Kristallkeim bildet, der Ausgangspunkt für die Kristallisation eines Stoffes ist. Diese Arbeit geht in Form von Oberflächenspannungsenergie in den Kristallkeim hinein.

1.3.2 Homogene Keimbildung

Die homogene Keimbildung resultiert idealerweise aus lokalen Temperaturfluktuationen, die stochastisch über das gesamte Gefüge verteilt sind. Sich vergrößernde Temperaturdifferenzen ΔT , also sinkende Temperaturen, stabilisieren dabei den Effekt der Keimbildung, da die Keimbildungsgeschwindigkeit steigt.

1.3.3 Heterogene Keimbildung

Die heterogenen Keimbildung dagegen erfolgt schon bei kleineren ΔT , also bereits bei höheren Temperaturen. Begründet liegt dies in Gitterfehler und/oder Verunreinigungen, die mit ihrer eigenen Energie die Aktivierungsenergie zur Keimbildung katalytisch senken. Meistens gibt man bewusst einen kleinen Kristall des gelösten Stoffes, den sogenannten Impfkristall, hinein, um die Kristallisation auszulösen.

1.3.4 Keimbildungshäufigkeit

Keimbildungshäufigkeit ist die Wahrscheinlichkeit, dass sich Keime in der übersättigten Lösung bilden. Da bei geringen Temperaturen die thermische Bewegung geringer wird, können die Ionen bevorzugt Kristallkeime bilden. Daher ist die Keimbildungshäufigkeit umgekehrt proportional zur Temperatur.

2 Durchführung und Auswertung des Experimentes

2.1 Saugfiltration am Beispiel der Stoffreinigung von Natriumchlorid (NaCl)

In einem 250ml Becherglas werden etwa 25g verunreinigtes Kochsalz auf 0,1g genau eingewogen. Das Natriumchlorid wird durch Zugabe von etwa 50ml warmen Wasser gelöst und das Ganze durch ein Faltenfilter filtriert. Durch Erhitzen des Filtrats zum Sieden wird die klare Salzlösung soweit eingeeengt, bis die ersten NaCl-Kristalle sichtbar werden (Kristallhaut). Nach kurzem Abkühlen wird die Lösung mit konzentrierter Salzsäure versetzt, bis kein NaCl-Niederschlag mehr entsteht. Das ausgefällte reine NaCl wird mit einer Glasfilternutsche abgesaugt und bei 120°C im Trockenschrank getrocknet. Danach wird es gewogen, wodurch sich der prozentuale NaCl-Gehalt des verunreinigten Stoffgemisches bestimmen lässt. Es folgt also:

$$p_{\text{NaCl}} = \frac{m_{\text{NaCl}}}{m_{\text{Gesamt}}} \cdot 100\% = \frac{11,21\text{g}}{25,00\text{g}} \cdot 100\% = 44,8\%$$

2.2 Kristallisation von Natriumacetat

In drei großen, sauberen Reagenzgläsern werden je 10g Natriumacetat in 4ml Wasser durch Aufkochen gelöst. Die Reagenzgläser verschließt man mit Wattepfropfen und lässt sie im Reagenzglasgestell auf Zimmertemperatur abkühlen. Danach verfährt man wie folgt: Im ersten Glas wird durch Einwerfen eines Natriumacetat-Kriställchens, im zweiten Glas durch Reiben der inneren Glaswand mit einem Glasstab die Kristallisation ausgelöst. Es bildeten sich daraufhin weiße Kristalle und die Reagenzgläser wurden warm. Im dritten Glas, das zur Kontrolle diente, blieb die Kristallisation aus. Daraufhin habe ich dieses Glas langsam erwärmt, sodass etwas Wasser verdampfte. Nach Abkühlung an der Luft setzte schließlich auch hier die Kristallisation ein.

Erklärung:

Durch Zugabe eines Impfkristalles wird der Keimbildungsprozess übersprungen und eine sofortige Kristallisation tritt ein. Beim Reiben der Gefäßwand mit einem Glasstab wird lokal Reibungsenergie in Form von Wärme dem System hinzugefügt, wodurch damit die Keimbildungsarbeit aufgebracht wird. Es setzt also die Keimbildung ein und daraufhin folgt die sofortige Kristallisation. Beim dritten Reagenzglas bleibt selbst beim Abkühlen die Kristallisation aus. Grund dafür ist das Fehlen der Keimbildungsarbeit und die damit ausbleibende Keimbildung. Die Lösung geht also in den übersättigten Zustand über. Doch durch allmähliches Erwärmen und dadurch Verdunsten des Lösungsmittels (Wasser), wird die Konzentration des Natriumacetats erhöht, wodurch die Keimbildungshäufigkeit zunimmt, weil die Natriumacetatmoleküle sich nun enger beieinander befinden. Somit setzt nun auch

hier die Keimbildung ein und die anschließende sofortige Kristallisation. Die Kristallisation ist ein exothermer Prozess, bei dem Oberflächenspannungsenergie frei wird. Deshalb erwärmt sich dabei das Reagenzglas.

2.3 Kristallisation von Benzoesäure

Eine Spatelspitze Benzoesäure wird im Reagenzglas mit 6ml Wasser zum Sieden erhitzt. Anschließend wird ein kleines Filter vorbereitet, mit heißem Wasser angefeuchtet und erwärmt. Die Benzoesäurelösung wird heiß filtriert. Aus dem klaren Filtrat schieden sich beim Abkühlen nadel- bzw. blättchenförmige Benzoesäurekristalle ab.

Erklärung:

Durch Erwärmen des Benzoesäure/Wasser-Gemisches löst sich die Benzoesäure vollständig im Wasser, da dabei die thermische Energie zu groß ist, um Kristallisationskeime bilden zu können. Die eventuellen Verunreinigungen bleiben allerdings als Feststoffe zurück, sodass die übersättigte Benzoesäure mittels Heiß-Filtration gesäubert werden kann. Beim Abkühlen der filtrierten Benzoesäure wird die Löslichkeit herabgesetzt und des können sich Kristallisationskeime bilden, sodass eine sofortige Kristallisation einsetzt.