



# Seminar zum Lehramtsgrundpraktikum

Dr. Magdalena Rusan

Anorganische Chemie – Teil 1

12.03.2024

# Anorganische Chemie

## Löslichkeiten von Salzgemischen

Student #	Substanz 1	Substanz 2	Substanz 3
A	Cu	LiCl	ZnSO <sub>4</sub>
B	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnCl <sub>2</sub>	CaSO <sub>4</sub>
C	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CuCl <sub>2</sub>	BaSO <sub>4</sub>
D	SnO <sub>2</sub>	FeCl <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
E	CoCO <sub>3</sub>	CaCl <sub>2</sub>	CuSO <sub>4</sub>
F	Zn	BaCl <sub>2</sub>	Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
G	MnO <sub>2</sub>	CuCl <sub>2</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>

H	CaCO <sub>3</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CoSO <sub>4</sub>
I	BaCO <sub>3</sub>	SnCl <sub>2</sub>	ZnSO <sub>4</sub>
J	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	FeCl <sub>3</sub>	MnSO <sub>4</sub>
K	Fe	LiCl	KCr(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
L	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	KCl	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
M	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> Cl	FeSO <sub>4</sub>
N	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	CrCl <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
O	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	AlCl <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
P	KMnO <sub>4</sub>	NH <sub>4</sub> Cl	KI

Tabelle 3: Löslichkeit von Salzgemischen

Substanz-#	Wasser	6 M HCl	Konz. HNO <sub>3</sub>

- Löslichkeiten in H<sub>2</sub>O, HCl und HNO<sub>3</sub>
- Löslichkeitsprodukte: Bildung von schwerlöslichen Salzen, die ausfallen: Löslichkeitsprodukte aus Literatur vergleichen
- Redoxreaktionen
- Reaktion von Carbonaten mit Säure

# Löslichkeit und Löslichkeitsprodukt



Löslichkeit kann beeinflusst werden durch:

## A) Folgereaktion

Manche Salze haben eine größere Löslichkeit in H<sub>2</sub>O als nach dem Löslichkeitsprodukt zu erwarten wäre. Zum Beispiel: BaCO<sub>3</sub>



→ Gleichgewicht wird dadurch „nach rechts verschoben“, d.h. CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> wird durch die Folgereaktion „verbraucht“



→ dadurch geht mehr BaCO<sub>3</sub> in Lösung bzw. BaCO<sub>3</sub> zeigt bessere Löslichkeit

# Löslichkeit und Löslichkeitsprodukt

## B) Salzeffekt

Zusatz eines Elektrolyten kann Löslichkeit eines Salzes erhöhen

z.B.:

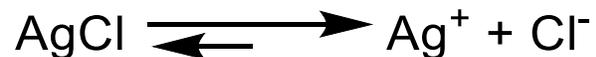
AgCl ist ca. 20 % in H<sub>2</sub>O besser löslich, wenn 0,02 mol/L KNO<sub>3</sub> anwesend ist:

Grund: K<sup>+</sup> - und NO<sub>3</sub><sup>-</sup> - Ionen umgeben Ag<sup>+</sup> - und Cl<sup>-</sup> - Ionen in der Lösung, d.h. sie schirmen sie ab

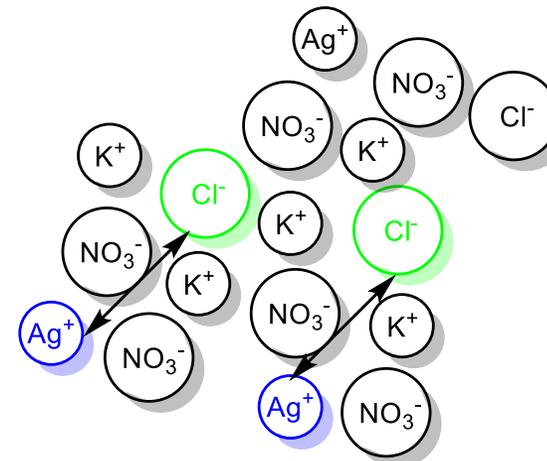
→ Ag<sup>+</sup> und Cl<sup>-</sup> können sich schlechter zu AgCl vereinen

→ damit können mehr Ag<sup>+</sup> und Cl<sup>-</sup> in Lösung bleiben als es nach dem Gleichgewicht für die Fällungsreaktion möglich wäre

→ dieses Gleichgewicht wird also „nach rechts verschoben“



→ Hier zeigt sich, dass die Aktivität von Bedeutung ist statt der Konzentration der Ionen



# Löslichkeit und Löslichkeitsprodukt

## C) Fällungsreaktionen

Gleichionische Zusätze beeinflussen die Gleichgewichte:



→ dann wird  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  zur  $\text{BaSO}_4$ -Lösung gegeben

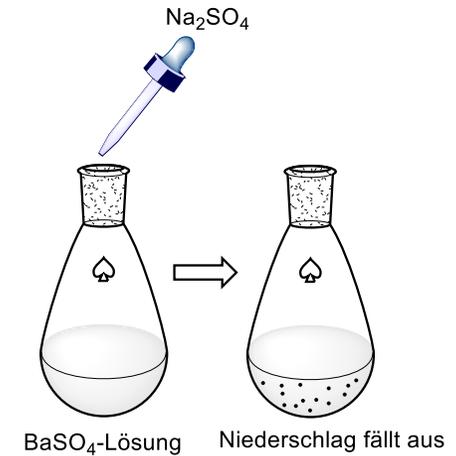
→ Gleichgewicht wird nach links verschoben,  $\text{BaSO}_4$  ausfällt

Möchte man die Fällung verhindern, muss man dafür sorgen, dass das Ionenprodukt unter dem Wert von  $K_L$  bleibt

→ Konzentration einer der beteiligten Ionenarten muss klein gehalten werden

z.B.  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ : will man die Fällung von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  aus einer  $\text{Mg}^{2+}$ -Lösung, die zusätzlich  $\text{NH}_3$  enthält, verhindern, so muss man dafür sorgen, dass die  $\text{OH}^-$ -Konzentration begrenzt wird

→ durch Zusatz von Ionen, die  $\text{OH}^-$ -Ionen „abfangen“: z.B.  $\text{NH}_4^+$ -Ionen



# Anorganische Chemie

## Wasserglas

Als Wasserglas werden aus einer Schmelze erstarrte glasartige, also amorphe, wasserlösliche Natrium-, Kalium- und Lithiumsilicate oder ihre wässrigen Lösungen bezeichnet. Je nachdem, ob überwiegend Natrium-, Kalium- oder Lithiumsilicate enthalten sind, spricht man von Natronwasserglas, Kaliwasserglas oder Lithiumwasserglas.

Wasserglas (vor allem als Natriumsilicat) kann verwendet werden, um „magische Kristallgärten“ zu erzeugen. Dazu wird Wasserglas mit verschiedenen Metallsalzkristallen vermischt. In der Folge wachsen farbige, stängelartige Gebilde aus den Kristallen heraus. Chemisch gesehen ist dies eine Folge der Polymerisation der Natriumsilicationen unter Einfluss der als Lewissäuren dienenden Metallionen; die Farbe der Gebilde entsteht durch die Substitution der Natriumionen durch andere Metallionen. Die farbigen Fortsätze können sowohl stalaktit- als auch stalagmitähnlich sein, abhängig davon, ob die Kristalle nach unten sinken, oder auf der Oberfläche schweben. Dazu ist zu bemerken, dass die Gebilde nur ihrer Form nach grob an die angegebenen Tropfsteinformationen erinnern und dass die Verteilung (oben/unten) vertauscht ist. Das Wachstum dieser Strukturen nach oben entsteht dadurch, dass das Polymer wie eine semipermeable Membran wirkt, die die hochkonzentrierte Metallsalzlösung einschließt; das Wachstum entsteht dementsprechend durch ein kontinuierliches Aufreißen dieser Membran an der Stelle, wo sie am dünnsten ist (oben).

# Anorganische Chemie



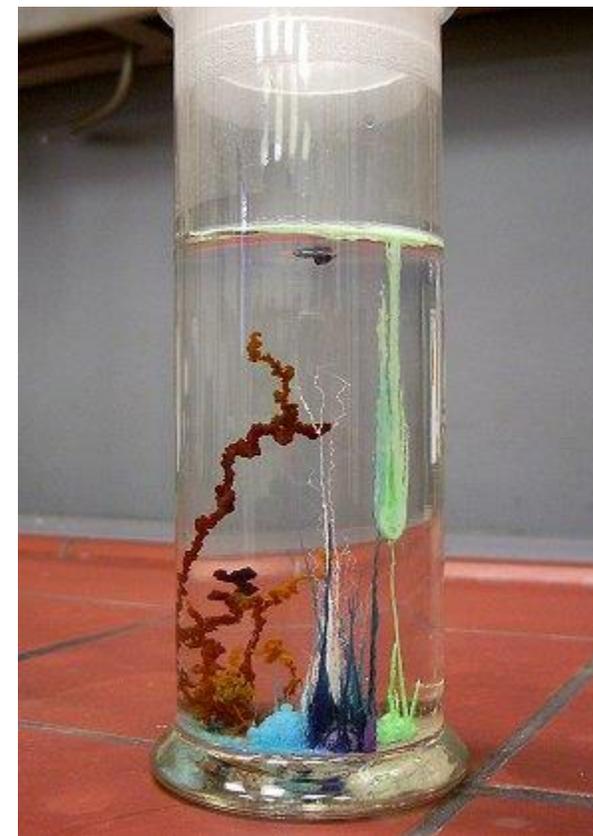
**Herstellung:** → auflösen von Sand in hochkonzentriertem Alkali: alkalische Lösung niedrigmolekularer Natriumpolysilikate

## Kristallgarten

- Zugabe von kristallinen Übergangsmetallsalzen: wirken als Polymerisationskatalysatoren aufgrund ihrer Lewis-Acidität
- schwerlöslichen Metallpolysilikate entstehen, die sich als „schützende Haut“ um die Kristalle herum legen
- Haut wirkt als halbdurchlässige Membran → wegen des osmotischen Drucks werden Wassermoleküle nach innen durchgelassen, während die Metallionen nicht nach außen diffundieren können
  - Volumen im Inneren der Membran wird stetig vergrößert, bis Hülle reißt
  - an neuer Kontaktfläche des Metallsalzes mit dem Natronwasserglas bilden sich neue Polymere und der Prozess beginnt von neuem: der Kristallkeim „wächst“ wie eine Pflanze.

# Anorganische Chemie

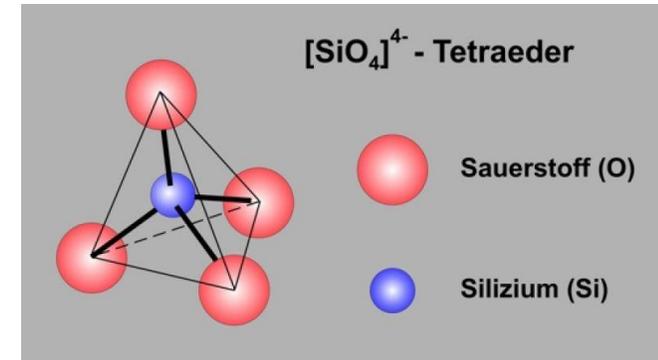
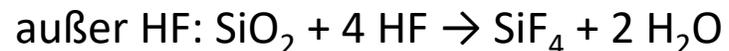
Die Wasserglas-Lösung enthält Silikat-Anionen, die mit den meisten Schwermetall-Kationen schwerlösliche Verbindungen bilden. Die eingeworfenen Salzkristalle beginnen sich aufzulösen, die dabei freigesetzten Kationen bilden sofort eine Silikatschicht um den Kristall, die nur für Wasser, nicht aber für Ionen durchlässig ist - es handelt sich also um eine semipermeable Membran. Da sich der Salzkristall weiter auflöst, diffundiert Wasser ein, wobei der Druck innerhalb der Silikat-Membran steigt. Die Membran reißt auf und es tritt ein kleiner Tropfen der Lösung aus. An der Grenzfläche bildet sich sofort eine neue Silikat-Membran und der Vorgang wiederholt sich. Das Wachstum erfolgt vor allem nach oben - dafür ist einerseits in den Kristallen eingeschlossene Luft verantwortlich, zum anderen auch die Schwerkraft, die dafür sorgt, daß die Membran an der Spitze am dünnsten ist. Je leichter das Salz löslich ist, umso schneller erfolgt das Wachstum, denn umso schneller steigt die Konzentration in der Lösung und es diffundiert damit schneller Wasser ein.



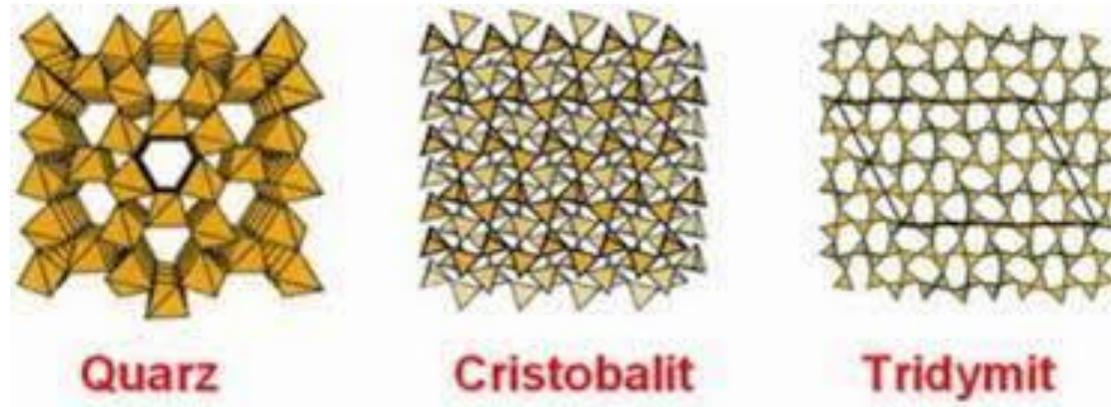
## SiO<sub>2</sub> und Silikate

### Siliziumdioxid SiO<sub>2</sub>

- Polymerer, harter Festkörper mit hohem Schmelzpunkt
- Grundbaustein/Strukturmotiv: SiO<sub>4</sub> - Tetraeder
- Mehrere Modifikationen, die sich in der Anordnung der in der Struktur vorhandenen SiO<sub>4</sub>-Tetraeder unterscheiden
- Am häufigsten Quarz (alle anderen metastabil bei Raumtemperatur)
- Chemisch widerstandsfähig gegenüber fast allen Säuren und Basen:



<https://www.gmg.ruhr-uni-bochum.de/hauptbaueinheit-der-silikate>



[https://www.baua.de/DE/Angebote/Veranstaltungen/Dokumentationen/Gefahrstoffe/pdf/Grenzwert-Symposium-2017-6.pdf?\\_\\_blob=publicationFile&v=2](https://www.baua.de/DE/Angebote/Veranstaltungen/Dokumentationen/Gefahrstoffe/pdf/Grenzwert-Symposium-2017-6.pdf?__blob=publicationFile&v=2)



## Silikate

- Silikate sind wohl die größte Gruppe im Bereich der Minerale und haben eine reichhaltige Strukturchemie
- Erdkruste: > 90% besteht aus Silikaten; Erdmantel: besteht fast vollständig aus Silikaten
- Silikate sind die Salze der Kieselsäure ( $\text{Si}(\text{OH})_4$ ) bzw. ihrer Kondensationsprodukte. Je nachdem wie viele Kieselsäuremoleküle kondensiert sind, entstehen unterschiedlich Silikatanionen, die wiederum mit unterschiedlichen Kationen in Verbindung treten können.

**Kieselsäure:** Kieselsäuren sind die Oxosäuren des Siliciums:  $\text{H}_{2n+2}\text{Si}_n\text{O}_{3n+1}$  bzw.  $\text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$  hier kein Kristallwasser!

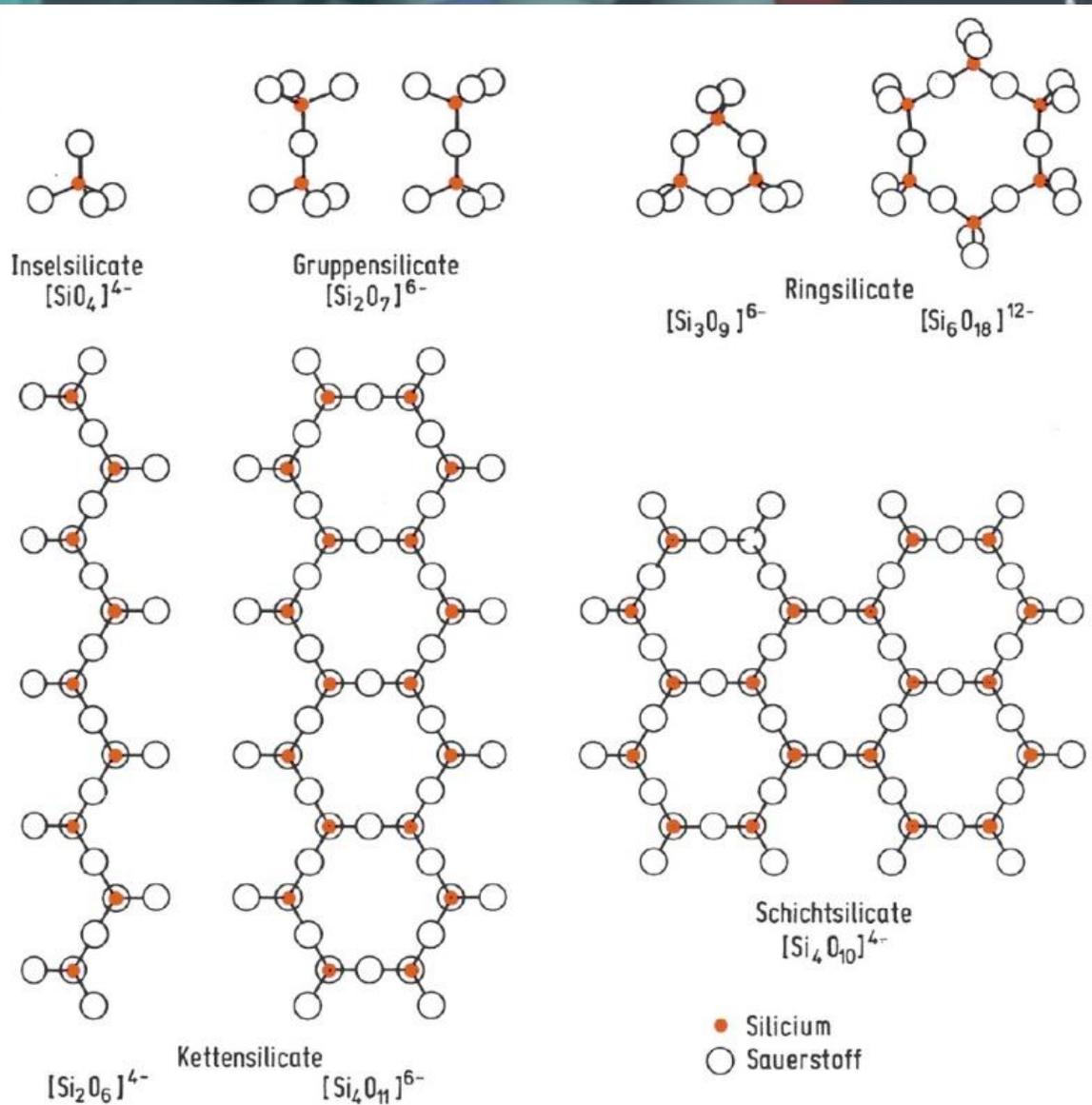
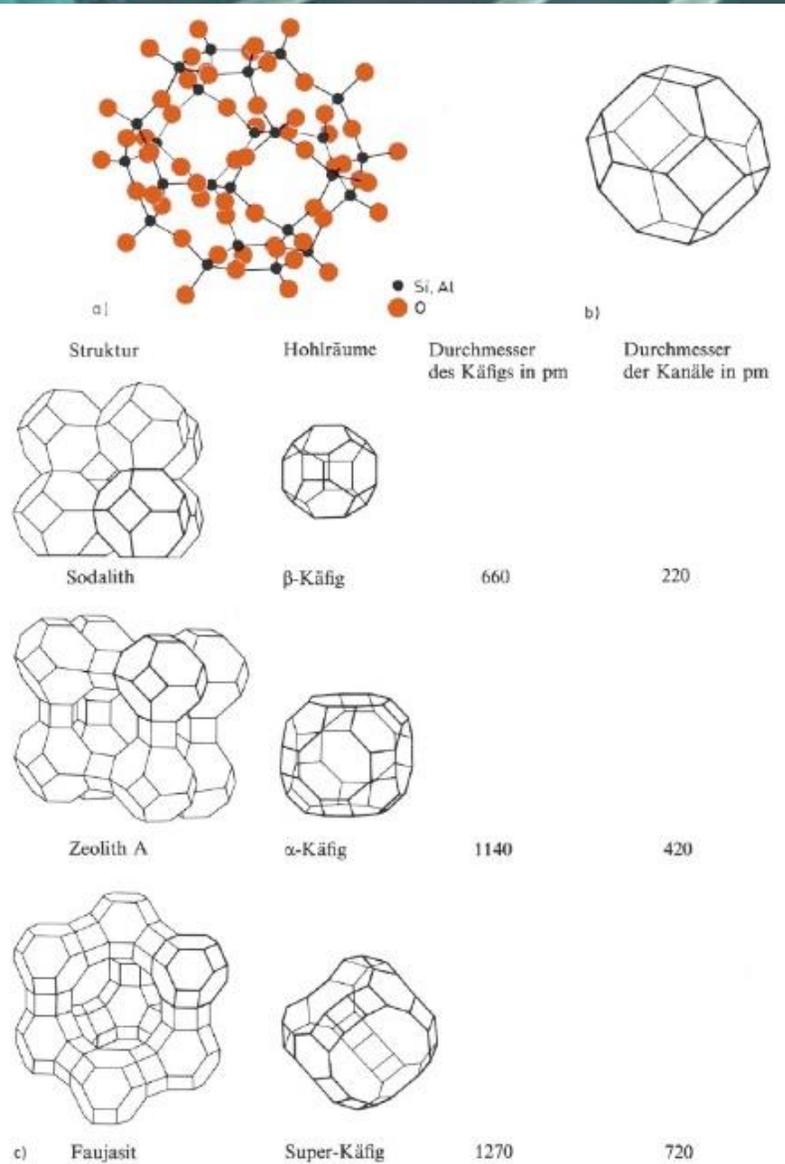
- Kieselsäuren: Sauerstoffsäuren des Siliziums
- Einfachste Kieselsäure: Monokieselsäure (Orthokieselsäure)  $\text{Si}(\text{OH})_4$  oder auch  $\text{H}_4\text{SiO}_4$
- schwache Säure ( $\text{pK}_{a1} = 9.5$ ,  $\text{pK}_{a2} = 11.7$ ) und neigt zur (Poly-)Kondensation





## Silikate

- Silikate sind wohl die größte Gruppe im Bereich der Minerale und haben eine reichhaltige Strukturchemie
- Erdkruste: > 90% besteht aus Silikaten; Erdmantel: besteht fast vollständig aus Silikaten
- Silikate sind die Salze der Kieselsäure ( $\text{Si}(\text{OH})_4$ ) bzw. ihrer Kondensationsprodukte. Je nachdem wie viele Kieselsäuremoleküle kondensiert sind, entstehen unterschiedlich Silikatanionen, die wiederum mit unterschiedlichen Kationen in Verbindung treten können.
- Inselsilikate  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ : isolierte Tetraeder, die mit Kationen in Verbindung treten; z.B. Zirkon, Granat, Topas
- Gruppensilikate  $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ : zwei über eine gemeinsame Ecke verknüpfte Tetraeder; seltenes Vorkommen; z.B. Thortveitit
- Ringsilikate  $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$ ,  $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$ : Dreier- oder Sechsering aus Tetraedern; z.B. Beryll (Beryll mit Chrom- und Vanadiumverunreinigung → Smaragd, mit Titan oder Eisen → Aquamarin)
- Kettensilikate  $[\text{Si}_2\text{O}_6]^{4-}$ ,  $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}$ : Einer- oder Doppelketten aus Tetraedern; z.B. Spodumen
- Schichtsilikate  $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$ : Einzel- oder Doppelschichten aus eckenverknüpften Tetraedern, die durch Van-der-Waals Kräfte (→ weiche Tone), Kationen (→ mittelharte Verbindungen) oder direkt verbunden sind
- Gerüstsilikate: Strukturen aus dreidimensional-verknüpften  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern



# Anorganische Chemie

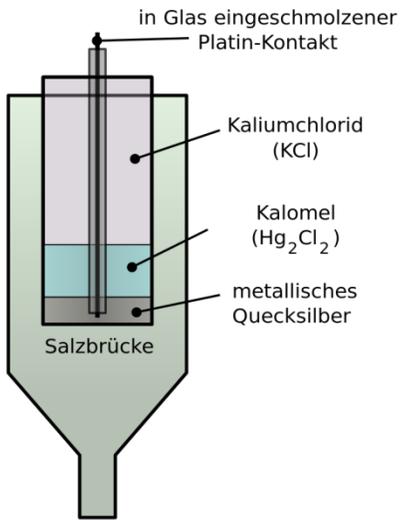


## Elektrodenarten:

Elektrode 1. Art: z.B. Daniell-Element

Elektrode 2. Art: z.B. Kalomelelektrode

## Gaselektroden



Metall/schwerlösliches Salz des Metalls und eine Lösung, die das Anion des schwerlöslichen Salzes enthält  
z.B. Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Cl<sup>-</sup> Kalomelelektrode oder Ag/AgCl/Cl<sup>-</sup> → häufige Bezugselektroden

## Glaselektrode

ionenselektive Elektrode (Oxoniumionen) für pH 1-12

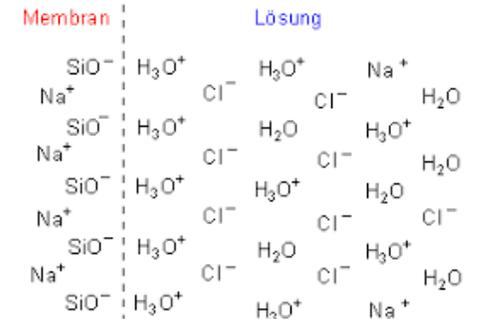
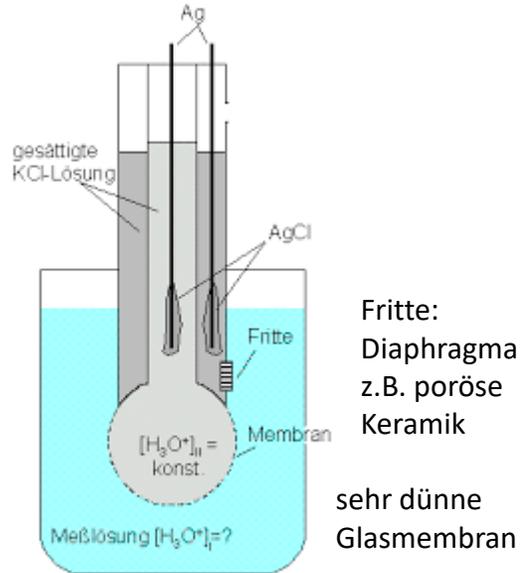
Aufbau (Einstabmesskette):

- dünnwandige Glaskugel mit Lösung von bekannten und konst. pH (Phosphatpuffer); pH = 7
- Innen- und Außenlösung mit zwei Ableitelektroden (z.B. Silber/Silberchlorid-Elektrode) mit konst. KCl-Konzentration
- Glaselektrode taucht in Probelösung mit unbekanntem pH

Wirkungsweise:

- Elektrodenpotentiale entgegengesetzt gleich → Potential der Zelle durch Potentialsprung an Glasmembran bestimmt
- Austausch von Oxonium- gegen Alkali-Ionen des Glases

Berechnung:  $\Delta E = E^0 - 0.059V \cdot pH$

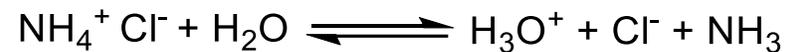




### 3. Salze aus einer schwachen Base mit einer starken Säure

z.B.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$

- werden durch die korrespondierende Säure der Base beeinflusst und reagieren in wässriger Lösung sauer

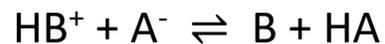


$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_s - \lg c_0)$$

### 4. Salze aus einer schwachen Säure mit einer schwachen Base

z.B.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_4\text{CN}$

- pH-Wert ist variabel und unabhängig von der Konzentration des Salzes



$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_s(\text{BH}^+) + \text{pK}_s(\text{HA}))$$



**Ampholyte**

# Anorganische Chemie



## Puffersysteme

Ein **Puffer** ist ein Stoffgemisch, dessen pH-Wert sich bei Zugabe einer Säure oder einer Base nur unwesentlich verändert.

Pufferlösungen enthalten eine Mischung aus einer **schwachen Säure** und ihrer **korrespondierenden Base**.

z.B. HOAc/OAc<sup>-</sup>

$$K_S = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad \longrightarrow \quad -\lg(K_S) = -\lg \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad \longrightarrow$$

$$-\lg(K_S) = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+] - \lg \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad \longrightarrow \quad \text{p}K_S = \text{pH} - \lg \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad \longrightarrow$$

$$\text{pH} = \text{p}K_S + \lg \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

=

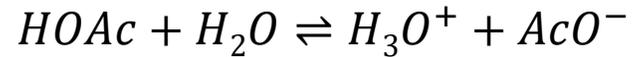
$$\text{pH} = \text{p}K_S - \lg \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

**Henderson-Hasselbalch-Gleichung**

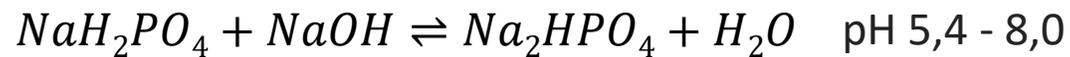
## Anorganische Chemie



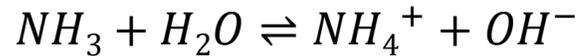
Beispiele:

**Acetat-Puffer**

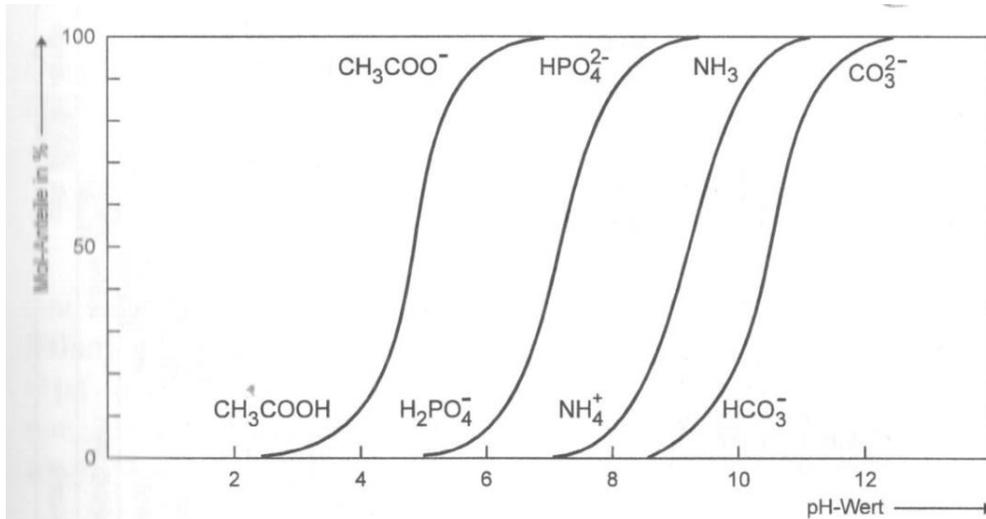
pH 3,7 - 5,7

**Phosphat-Puffer**

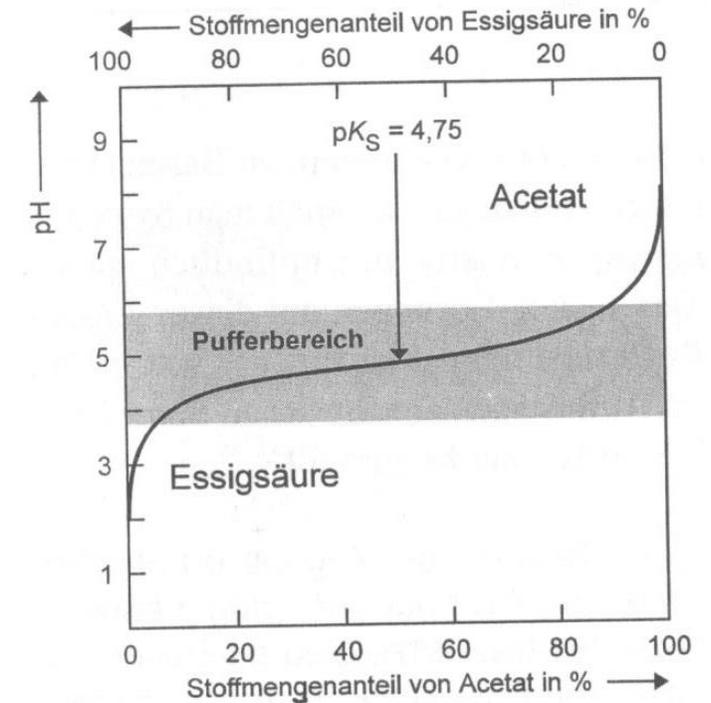
pH 5,4 - 8,0

**Ammoniak-Puffer**

pH 8,2 - 10,2



Verschiedene  
Puffersysteme decken  
bestimmte Arbeits-  
bereiche von pH-Werten  
ab (hier von pH = 4...11).





Sind die Konzentrationen  $[HA]$  und  $[A^-]$  gleich groß, so ist der pH-Wert gleich dem  $pK_s$ -Wert der Säure. Dieser pH-Wert stellt auch den Wendepunkt der Pufferungskurve dar.

**Bei Zugabe von  $H^+$  zum Puffersystem:** Protonen reagieren mit korrespondierender Base zu undissoziierter Säure  $\rightarrow$  Protolysegleichgewicht verschiebt sich nach links, die Protonen werden durch  $A^-$ -Ionen gepuffert und pH-Wert nimmt nur minimal ab. Erst wenn  $[A^-]/[HA]$ -Verhältnis von 1/10 unterschritten wird  $\rightarrow$  starke Abnahme des pH-Wertes bei weiterer  $H^+$ -Zugabe.

**Bei Zugabe von  $OH^-$  zum Puffersystem:**  $OH^-$ -Ionen reagieren mit undissoziierter Säure  $HA$  zu  $A^-$  und  $H_2O$   $\rightarrow$  beide Reaktionsprodukte tragen nicht zur pH-Änderung bei  $\rightarrow$  Protolysegleichgewicht verschiebt sich nach rechts,  $OH^-$ -Ionen werden von  $HA$  gepuffert. Erst wenn  $[A^-]/[HA]$ -Verhältnis von 10 erreicht wird  $\rightarrow$  starke Zunahme des pH-Wertes bei weiterer  $OH^-$ -Zugabe.

**Optimale Pufferwirkung bei:**  $[A^-]/[HA] = 1/1 \rightarrow pH = pK_s$

**Pufferbereich liegt bei  $pH = pK_s \pm 1$**

**Pufferkapazität:** Menge an Säure bzw. Base, die von einem Puffer ohne wesentliche Änderung des pH-Wertes abgefangen werden kann.

Die Wirksamkeit eines Puffersystems nimmt mit seiner Konzentration zu.