

Praktikumsanleitung

zum

Chemischen Grundpraktikum
für Lehramtsstudierende

(Anorganisch-chemischer Teil)

Ludwig-Maximilians-Universität München

Department Chemie

Ein paar einleitende Worte...

Das Ihnen nun vorliegende Praktikumsskript ist eine schon mehrfach überarbeitete und neu gestaltete Form des bisherigen Praktikums (d.h. dieses Skript ersetzt die früheren „Projekte“ Kalkkreislauf und Bleiche, Desinfektion, oxidativer Stress). Grundidee hinter den Änderungen war die Erkenntnis, dass viele Studenten zum Zeitpunkt ihres Staatsexamens mit den grundlegenden anorganisch-chemischen Konzepten in Bezug auf das chemische Gleichgewicht nur sehr oberflächlich vertraut waren. Es erschien mir deshalb sinnvoll, diesem Missstand dadurch abzuhelpfen, dass in Form von neuen Praktikumsversuchen zu den wesentlichen „anorganischen“ Gleichgewichten, nämlich Säure-Base-Chemie, Koordinationschemie, Redoxchemie und Festkörper- Lösungs- Gleichgewichte das Verständnis gefördert werden sollte. *. Um zu unterstreichen, dass die Grenze zwischen „anorganischer“ und „physikalischer“ Chemie fließend ist, werden Sie einige Methoden, die Sie in den Kapiteln „Farbe“ und „Elektrochemie“ kennengelernt haben, intensiv in den folgenden Kapiteln anwenden.* Im Gegenzug hierzu wurden alle früheren benoteten Analysen aus dem Praktikum entfernt.

Darum wurde ein erster Versuch mit dem neuen Konzept mit einer kleinen Gruppe von 6 Studenten im Frühjahr 2013 durchgeführt; darauf aufbauend befasste sich ein Lehramtsstudent in seiner Staatsexamens-Zulassungsarbeit mit einer ersten Optimierung, die dann im Frühjahr 2014 erstmals mit einem einzelnen Saal des Grundpraktikums erprobt wurde. Mit den neuen Erkenntnissen bearbeitete dann ein weiterer Lehramtsstudent im Rahmen seiner Zulassungsarbeit die Versuche, woraus dann das Praktikumsskript des Frühjahrs 2015 resultierte. Im folgenden Jahr kamen dann eine Reihe neuer Experimente hinzu, um zu erreichen, dass nicht alle Studenten genau das Gleiche machen, und um gleichzeitig das exzessive Abschreiben von Protokollen zu vermindern. Gleichzeitig wurden einige Experimente entfernt, die sich nicht bewährt hatten.

Sie sehen also, dieses Skript hat dynamischen Charakter, indem ständig die Erfahrungen des einen Jahres zur Optimierung für das Skript des folgenden Jahres herangezogen werden. Es ist demnach essentiell, dass Sie die Protokolle sorgfältig führen und den tatsächlichen Versuchsablauf dokumentieren und nicht nur die Versuchsvorschrift abschreiben. Dabei schreibt jeder Student in sein Laborjournal nur die Experimente hinein, die er/ sie selbst durchgeführt hat.

Jeder Student wird im Laufe dieses Praktikums 21 bis 22 Versuche durchführen, wovon die meisten in Gruppenarbeit (Zweier bis Vierer-Gruppen) organisiert wird (siehe Tabelle im Anhang 1).

Die einzelnen Kapitel des Skripts sind immer gleich gegliedert: Der Kapitelüberschrift folgt zunächst eine theoretische **Einführung** in das Thema des jeweiligen Kapitels. **Es ist sehr wichtig, dass Sie diesen Teil vor dem Experiment sorgfältig durchlesen!** Wenn Sie etwas nicht verstehen, fragen Sie Ihren Assistenten oder Tutor, *bevor* Sie mit der praktischen Arbeit anfangen. So vermeiden Sie unnötige Fehler. Der Einführung schließt sich dann die Beschreibung der **Durchführung** an, in der zunächst dargestellt wird, welche Chemikalien Sie benötigen, gefolgt von der eigentlichen Versuchsanleitung. Abgeschlossen wird das Kapitel mit dem Abschnitt **Auswertung**, in dem zum einen festgelegt ist, was Sie nun mit den erhaltenen experimentellen Ergebnissen anfangen sollen, zum anderen ein paar Fragen zum Weiterdenken gestellt werden. **Es wäre sehr sinnvoll, wenn jeweils zum Ende eines Praktikumstages sich alle Studenten mit den Assistenten und Tutoren versammeln und gemeinsam über diesen Abschnitt diskutieren.** Das verhindert, dass hinterher im Laborjournal Falsches steht!

Zusätzlich zum Laborjournal sollte jeder Saal eine Zusammenstellung aller ausgefüllter Tabellen bei mir abgeben.

Sie haben im ersten Teil des Praktikums neben grundlegenden Arbeitstechniken auch den sicheren Umgang mit Gefahrstoffen geübt sowie die Bedeutung von Betriebsanweisungen kennengelernt. Dieses Wissen, dass chemische Substanzen in der Regel Gefahrstoffe sind und einen besonnenen Umgang mit ihnen benötigen, „dürfen“ Sie nicht nur, sondern „müssen Sie jetzt auch umsetzen! **Informieren** Sie sich **vor** jedem Versuch über die damit verbundenen Gefahren und **handeln** Sie entsprechend!

München, im Januar 2017

Prof. Dr. Karlheinz Sünkel

Inhaltsverzeichnis

Kapitel 1 : Säure-Base-Chemie	5
1. Säure- und Basenstärke. Der pH- Wert	5
2. Hydrolyse.....	9
3. Verhalten von Nichtmetalloxiden und Metalloxiden in wässriger Lösung.	11
4. Amphiprotische Salze und Puffer	13
5. Titrationsen	16
6. Fotometrische Bestimmung eines pK_a -Wertes.	21
Kapitel 2 Koordinationschemie	27
7. Hydratation.....	27
8. Farbigkeit von Komplexen. Absorptionsspektren. Spektrochemische Reihe.....	30
9. Bestimmung von Komplexbildungskonstanten.....	36
10. Komplexometrische Titration.....	51
Kapitel 3 Redoxreaktionen	55
11. „Edle“ und „Unedle“ Metalle: Verhalten gegenüber verschiedenen Säuren und Laugen....	55
12. Redox titrationen	57
Kapitel 4 Festkörper und Lösung.....	62
13. Hydroxide	62
14. Bestimmung von Löslichkeitsprodukten	64
15. Fällungstitration	68
16. Kältemischungen	71
17. Löslichkeiten von Salzgemischen	71
Kapitel 5 ANHANG I	74
Kapitel 6 ANHANG II	75
Kapitel 7 ANHANG III	78

Kapitel 1 : Säure-Base-Chemie

1. Säure- und Basenstärke. Der pH- Wert

Einführung :

Das Konzept der „Stärke“ von Säuren (und analog von Basen) bezieht sich auf das Ausmaß der Dissoziation ihrer wässrigen Lösungen. Demnach wird eine Säure (Base) als „stark“ bezeichnet, wenn sie mehr oder weniger unabhängig von ihrer analytischen Konzentration vollständig dissoziiert. Für das Dissoziationsgleichgewicht der Säure „HA“:



lässt sich eine Gleichgewichtskonstante K° formulieren, die die „Aktivitäten“ der einzelnen im Gleichgewicht vorkommenden Spezies enthält:

$$K^\circ = \frac{\{H_3O^+\}\{A^-\}}{\{HA\}\{H_2O\}}$$

In Lösungen, die relativ wenige Ionen enthalten (sie besitzen eine geringe „Ionenstärke“) ist $\{H_2O\} \approx 1$ und die Aktivitäten können durch Konzentrationen ersetzt werden. Je nach dem Wert der Dissoziationskonstante K lassen sich dann Rechenansätze machen, die eine Vorhersage der Konzentration der durch die Dissoziation gebildeten Hydroniumionen erlauben.

- Für „starke“ Säuren erwartet man $[H_3O^+] = C_0$, für Laugen entsprechend $[OH^-] = C_0$, wobei C_0 die eingesetzte „analytische“ Ausgangskonzentration ist.
- Für „mittelstarke“ Säuren nicht allzu großer Verdünnung, d.h. das Produkt aus K und C_0 ist deutlich größer als 10^{-14} , muss man die quadratische Gleichung:

$$[H_3O^+]^2 + K*[H_3O^+] - K*C_0 = 0$$

lösen. Für mittelstarke Basen gilt eine entsprechende Gleichung für $[OH^-]$

- Für „mittelschwache“ und „schwache“ Säuren gilt :

$$[H_3O^+] \approx \sqrt{K*C_0}$$

Für Basen entsprechender Stärke gilt ein entsprechender Ansatz für $[OH^-]$.

Das Ausmaß der Dissoziation beeinflusst auch die elektrische Leitfähigkeit, da beim elektrischen Stromfluss durch Elektrolyte die Ladung durch Ionen getragen wird. Der Strom kann nur fließen, wenn sich die Ionen bewegen können (Lösung oder Schmelze). Die spezifische Leitfähigkeit (das ist der am Messgerät abgelesene Wert) steigt grob qualitativ betrachtet sowohl für starke, wie für schwache Elektrolyte mit zunehmender Konzentration, weil die Kon-

zentration der Ionen ansteigt. Allerdings herrscht vor allem bei höheren Konzentrationen keine Proportionalität.

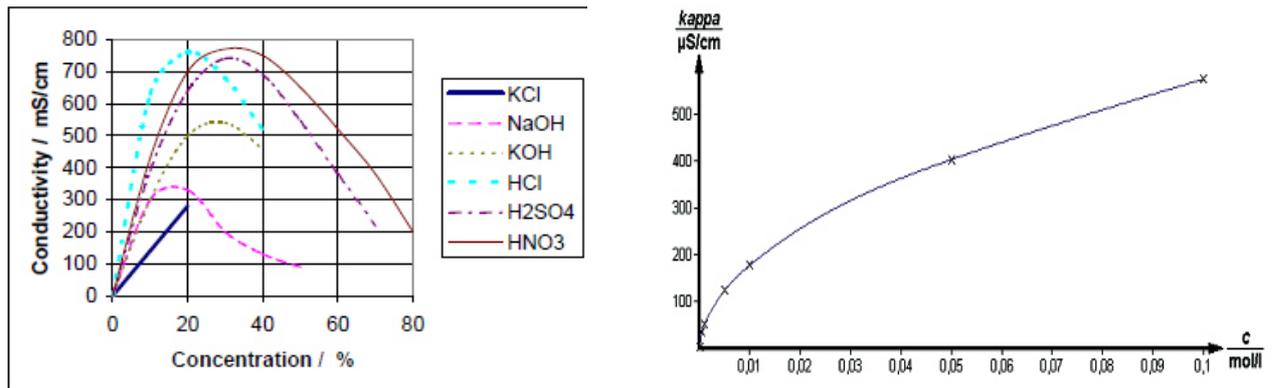


Abb. 1: links: Abhängigkeit der Leitfähigkeit starker Elektrolyte von der Konzentration.[Bildquelle: SARTORIUS, Manual of Electrochemical Analysis, Part 3] Rechts: Abhängig der Leitfähigkeit der Essigsäure von der Konzentration[Bildquelle: PHYWE, Laboratory Experiments, Chemistry, P3060640]

Die molare Leitfähigkeit ergibt sich aus der spezifischen Leitfähigkeit, indem man diese durch die Konzentration der Lösung dividiert:

$$\Lambda = \kappa / c$$

Wenn wie üblich die spezifische Leitfähigkeit in [mS/cm] und die Konzentration in [mol/dm³] angegeben werden, und man berücksichtigt, dass einerseits 1 mS = 10⁻³ S = 10⁻³ Ω⁻¹ und andererseits 1 dm³ = 10³ cm³ sind, ergibt sich als Einheit für die Äquivalentleitfähigkeit 1 cm²/(Ωmol).

In diesem Experiment sollen Sie überprüfen, inwieweit Theorie und Wirklichkeit miteinander übereinstimmen. Durch Leitfähigkeitsmessung bestimmen Sie das Ausmaß der Dissoziation, durch Messung mit dem pH- Meter erfassen Sie die Aktivität der Hydronium-Ionen

Informationen rund um das Thema „Glaselektroden“, also den hier verwendeten pH-Elektroden, erhalten Sie im Internet unter:

<http://www.chemieunterricht.de/dc2/tip/Tipp-#173>

Durchführung

Sie benötigen folgende „eingestellten“ 1.0 M Stammlösungen:

H₂SO₄; HCl; H₃PO₄; Essigsäure „HOAc“; Ameisensäure HCOOH; HNO₃; NaOH; NH₃.

Dazu festes CaCl₂ * 2 H₂O (ca. 160 g), NaCl (ca.65 g), LiCl (ca. 50 g)

ACHTUNG: pH-Elektroden und Leitfähigkeitsmesszellen sind nach jeder Messung mit VE-Wasser abzuspülen!

- a) Acht Studenten stellen aus der ihnen zugewiesenen Stammlösung L_0 (Konzentration $C_0 = 1.0 \text{ M}$) durch entsprechendes Verdünnen mit VE- Wasser im 250 mL Messkolben fünf Lösungen L_i mit den Konzentrationen $C_1 = 0.3 \text{ M}$, $C_2 = 0.1 \text{ M}$, $C_3 = 0.05 \text{ M}$, $C_4 = 0.01 \text{ M}$ und $C_5 = 0.005 \text{ M}$ nach folgendem Schema her:

Ausgangslösung	L_0	L_0	L_2	L_2	L_4
Zielkonzentration	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5
V_L [mL]	75	25	125	25	125
V_{VE} [mL]	175	225	125	225	125

Zuordnung Student-Substanz:

Substanz	H_2SO_4	HCl	H_3PO_4	HNO_3	HOAc	HCOOH	NaOH	NH_3
Student	A	B	C	D	E	F	G	H

Füllen Sie jeweils 50 mL in einen Erlenmeyerkolben passender Größe und bestimmen sowohl den pH-Wert mit Hilfe eines vorher kalibrierten pH-Meters als auch die Leitfähigkeit mit einem Leitfähigkeitsmessgerät (Achtung! Auf Messbereich des Gerätes achten! Falls Werte in „ $\mu\text{S}/\text{cm}$ “ angezeigt werden, in der Tabelle den Faktor 10^{-3} nicht vergessen!). Tragen Sie die Ergebnisse in die untenstehende Tabelle ein

- b) Die restlichen Studenten untersuchen den Einfluss der Ionenstärke auf die pH- Werte. Hierzu verwenden Sie einerseits als Säuren/ Laugen HCl, HNO_3 , HOAc bzw. NaOH in den Konzentrationen C_2 und C_4 , andererseits als die Ionenstärke bestimmende Salze CaCl_2 , NaCl und LiCl (d.h. jeder Student untersucht 3 Lösungen)

	HCl	HNO_3	HOAc	NaOH	HCl	HNO_3	HOAc	NaOH
Konz.	C_2	C_2	C_2	C_2	C_4	C_4	C_4	C_4
Student	I	J	K	L	M	N	O	P

Für die Messung fügen Sie zu jeweils 50 mL Säure/Base- Lösung ca. 20 g festes $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bzw. 8 g NaCl bzw. 6 g LiCl (genaue Einwaage notieren!) hinzu und rühren bis zur völligen Auflösung um. Bestimmen Sie den pH-Wert der Lösungen. Achten Sie darauf, die Elektroden nach jeder Messung sehr sorgfältig (!!!) mit viel VE-Wasser abzuspülen!

Tabelle 1. pH-Werte und Äquivalentleitfähigkeiten wichtiger Säuren und Basen

Säure bzw. Base	(H ₂ SO ₄ bzw. HCl bzw. H ₃ PO ₄ bzw. HNO ₃ bzw. HOAc bzw. NaOH bzw. NH ₃) (ohne bzw. mit Salzzugabe)				
Konzentration	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅
κ [mS/ cm]					
Λ = κ / C _i					
α					
pH (gemessen)					
pH (berechnet)					

Auswertung

- Bestimmen Sie mithilfe der *im Anhang* gegebenen Säuredissoziationskonstanten, welche der pH- Formeln angewendet werden muss, berechnen Sie hieraus den Wert von „pH“ = - log [H₃O⁺] und tragen Sie diesen Wert in obige Tabelle ein!
- Vergleichen Sie diese Werte mit den gemessenen Werten und diskutieren Sie die Abweichungen (wir schließen den Fall eines falsch kalibrierten pH-Messgerätes aus!!! Siehe auch unten unter d)).
- (nur für die Gruppen „ohne Salzzusatz“) Berechnen Sie aus den gemessenen Leitfähigkeiten und den Konzentrationen die Äquivalentleitfähigkeiten, tragen Sie diese in die Tabelle ein und erstellen eine grafische Darstellung des Zusammenhangs Λ-C. Versuchen Sie eine Extrapolation zu dem zu C = 0 gehörigen Wert der Äquivalentleitfähigkeit Λ_∞ bei „unendlicher Verdünnung“. Was fällt Ihnen auf? Berechnen Sie den Dissoziationsgrad α nach der Formel von Arrhenius ($\alpha = \Lambda / \Lambda_{\infty}$) und tragen Sie das Ergebnis in die Tabelle ein!
- (nur für die Gruppen „mit Salz“). Aufgrund des hohen Anteils an Salz ist die Leitfähigkeit dieser Lösungen außerhalb des Messbereichs, weshalb sich eine Leitfähigkeitsmessung erübrigt. Berechnen Sie die Ionenstärke dieser Lösungen nach $I = 0.5 \sum (z_i^2 \cdot C_i)$! Sie können das Programm CURTIPOT verwenden, um den Einfluss solcher Ionenstärken auf den zu erwartenden pH-Wert vorherzusagen und vergleichen Sie nun mit Ihren Messwerten!

Literaturtipp:

Jander Blasius: Einführung in das anorganisch- chemische Praktikum ab S. 454 und ab S.480

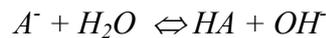
Mortimer: Chemie ab S. 303

pH-Berechnungsprogramm CURTIPOT: [http://www2.iq.usp.br/docente/gutz/Curtipot_.html]

2. Hydrolyse

Einführung:

Die Salze mittelstarker und schwächerer Säuren reagieren mit Wasser unter Rückbildung der undissoziierten Säuren, wodurch Hydroxidionen freigesetzt werden, also alkalische Lösungen entstehen. Analoges gilt für Salze mittelstarker und schwächerer Basen, wodurch saure Lösungen entstehen.



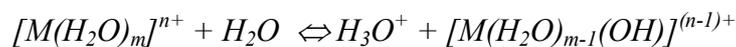
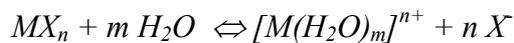
Aufgrund der Beziehung:

$$pK_a(HA) + pK_b(A^-) = 14$$

$$\text{bzw. } pK_a(BH^+) + pK_b(B) = 14$$

lassen sich mit den unter 1. angegebenen Formeln Erwartungswerte für die pH- Werte berechnen.

Salze von Metallen höherer Oxidationsstufen (> II) übertragen ihre Lewis-Acidität auf das koordinierte Wasser, wodurch dieses als Brönstedsäure reagiert - diese Salzlösungen reagieren sauer.



Es lassen sich Regeln zur generellen Voraussage über den sauren oder basischen Charakter von Salzlösungen formulieren.

- 1.) Salze von starken Basen mit starken Säuren beeinflussen den pH-Wert nicht!
- 2.) Salze von starken Basen mit schwachen Säuren ergeben basische Lösungen
pH-Wert > 7
- 3.) Salze von schwachen Basen mit starken Säuren ergeben saure Lösungen, pH < 7
- 4.) Salze von schwachen Basen mit schwachen Säuren können saure oder basische Lösungen ergeben. Der pH-Wert hängt davon ab, ob der saure Charakter des Kations oder der basische Charakter des Anions überwiegt.

Dieser Zusammenhang wird noch ersichtlicher, wenn man sich die aufgelisteten pK_s bzw. pK_b Werte in Tabellenform betrachtet (sh. Anhang).

In Analogie zu den unter 1. besprochenen „Mineralsäuren“ lassen sich auch für diese Systeme Säurekonstanten angeben und der hieraus zu erwartende pH- Werte berechnen.

In diesem Experiment bestimmen Sie die pH-Werte einer Reihe von Salzlösungen und ordnen Sie den entsprechenden Hydrolysereaktionen zu.

Durchführung

Sie arbeiten in 6 Gruppen. Sie benötigen folgende (festen) Chemikalien:

NaCl (C16); NaNO₃ (C51); Na₂SO₄*10H₂O (C53); NaOAc*3H₂O (C44); Na₂CO₃ (C88);

Na₃PO₄*12H₂O ; NH₄Cl (C1); AlCl₃*6 H₂O (C45); CrCl₃*6 H₂O (C73); FeCl₃*6 H₂O(C74);

Fe(NO₃)₃* 9H₂O; FeSO₄*7 H₂O (R8)

Stellen Sie *einmal pro Saal* durch Auflösen jeweils 50 mL von 0.5 M Lösungen der in Tab.2 angegebenen Salze her (gegebenfalls Hydratwasser berücksichtigen!) und –falls nötig– filtrieren Sie durch ein Filterpapier. Jede Gruppe bekommt 2 Salze zugewiesen und stellt aus den jeweiligen Stammlösungen durch Verdünnen zwei weitere Lösungen der Konzentrationen 0.1 M und 0.05 M her. Bestimmen Sie mit dem pH-Meter den jeweiligen pH-Wert und tragen ihn in die folgende Tabelle ein:

Tabelle 2: Hydrolyse

Salz	C [mol/L]	NaCl	NaNO ₃	Na ₂ SO ₄ *10H ₂ O	NaOAc*3H ₂ O	Na ₂ CO ₃	Na ₃ PO ₄ *12H ₂ O
Einwaage [g]							
pH	0.5						
	0.1						
	0.05						
Salz		AlCl ₃ * 6H ₂ O	CrCl ₃ * 6H ₂ O	FeCl ₃ * 6H ₂ O	Fe(NO ₃) ₃ * 9H ₂ O	FeSO ₄ * 7H ₂ O	NH ₄ Cl
Einwaage [g]							
pH	0.5						
	0.1						
	0.05						

Auswertung

- a) Stellen Sie die Hydrolyse- Gleichungen auf (falls eine signifikante Abweichung von pH=7 gemessen wurde, d.h. ΔpH > 1)!

- b) Errechnen Sie die „theoretisch“ zu erwartenden pH- Werte! Falls Unterschiede zu den gemessenen Werten auftreten, versuchen Sie eine Erklärung zu finden!
- c) Angenommen, Sie finden im Labor ein Fläschchen mit der Beschriftung „Eisenchlorid“. Wie können Sie unter Zuhilfenahme einer pH- Elektrode feststellen, ob es sich um Eisen(II)-Chlorid oder Eisen(III)-Chlorid handelt? (Reaktionsgleichung)

Literaturtipp: Mortimer ab S. 319. Kapitel 19.6

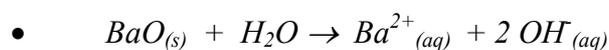
3. Verhalten von Nichtmetalloxiden und Metalloxiden in wässriger Lösung.

Einführung:

In diesem Versuchsabschnitt wollen wir uns mit dem unterschiedlichen Verhalten von Metalloxiden und Nichtmetalloxiden in wässriger Lösung auseinandersetzen. Die Versuche hierzu sind auch gut in der Schule durchzuführen.

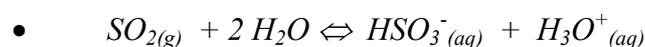
Prinzipiell lassen sich Oxide in vier verschiedene Gruppen bezüglich ihrer Reaktivität in wässrigen Lösungen gliedern.

- **Basische Oxide:** Hierzu gehören die meisten Metalloxide der unedleren Metalle. Sie werden auch als Basenanhydride bezeichnet und lösen sich in Säuren. Aufgrund des hohen Elektronegativitätsunterschieds hat die Bindung i.d.R. ionischen Charakter. Beim Lösungsvorgang von Bariumoxid (BaO) beispielsweise, liegen somit $Ba^{2+}_{(aq)}$ und $O^{2-}_{(aq)}$ Ionen vor. Da O^{2-} eine sehr starke Base darstellt, wird es in wässrigen Lösungen zum Hydroxid protoniert und die Lösung wird basisch.



- **Amphotere Oxide:** Die Oxide weniger elektropositiver Elemente wie beispielsweise Al_2O_3 oder ZnO reagieren je nach Reaktionspartner sauer oder basisch.

- **Saure Oxide:** Hierzu gehören fast alle Nichtmetalloxide. Sie werden auch Säureanhydride genannt und reagieren mit Wasser unter Bildung von Säuren. Bekannte Beispiele sind Kohlenstoffdioxid oder auch Schwefeldioxid.



- **Indifferente/neutrale Oxide:** Oxide, die keine Reaktion mit Wasser eingehen und somit neutral wirken. Beispiele: CO, NO

Durchführung

Jeder Student führt die folgenden Experimente eigenständig durch!

Benötige Chemikalien:

Kupfer, $\text{HNO}_3(\text{conc})$; Schwefelpulver; Magnesiumband; Calciumcarbonat; Kaliumcarbonat ;
Natriumcarbonat; Indikator: Lackmus

Arbeiten im Abzug! Sie haben zu Beginn des Praktikums (Versuche 1.13 und 1.22)

„Gasentwicklungsapparaturen“ kennengelernt. Verwenden Sie diese auch hier

- a) **NO_2** Wiederholen Sie Versuch 1.22, füllen Sie aber in das Reagenzglas eine verdünnte Lackmus- Lösung!
- b) **SO_2** Entzünden Sie im Rundkolben eine kleine Menge Schwefelpulver und setzen Sie das Gasentwicklungsrohr rasch auf. Füllen Sie in das Reagenzglas wie vorhin eine verdünnte Lackmuslösung!
- c) **CaO** Ein kleiner Erlenmeyerkolben wird etwa zur Hälfte mit VE-Wasser gefüllt. Das Wasser wird mit einigen Tropfen Lackmus versetzt. Auf eine Magnesiumrinne wird etwas CaCO_3 (alternativ K_2CO_3 oder Na_2CO_3) gegeben (Spitze der Magnesiumrinne), in der Bunsenbrenner-flamme etwa eine Minute erhitzt und anschließend in die Lackmus-Lösung gegeben.
- d) **MgO** Ein kleiner Erlenmeyerkolben wird etwa zur Hälfte mit VE-Wasser gefüllt. Das Wasser wird mit einigen Tropfen Lackmus versetzt. Mit der Tiegelzange wird ein etwa 4 cm langes Stück Magnesium-band in der Bunsenbrenner-flamme entzündet. **Vorsicht:** Nicht direkt in die Flamme sehen! Halten Sie das brennende Stück über eine Porzellanschale. Geben Sie das entstandene weiße Pulver in die Lackmus- Lösung.

Auswertung:

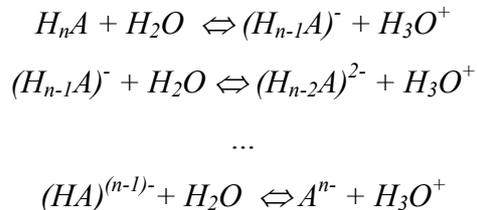
- a) Protokollieren Sie die ablaufenden Farbveränderungen während der Versuche. Geben Sie hierbei an in wie weit sich der pH-Wert verändert hat.
- b) Stellen Sie für die jeweiligen Versuche (auch Teilreaktionen) die Reaktionsgleichungen auf.

Literaturtipp: Mortimer Kapitel 15.5 saure und basische Oxide.

4. Amphiprotische Salze und Puffer

a) Einführung

Es gibt eine Reihe wichtiger anorganischer und organischer Säuren, die mehrere acide Protonen besitzen.



Man nennt solche Säuren „mehrbasisig“. Zu ihnen gehören z.B. die Schwefelsäure, Kohlensäure, Phosphorsäure, die Oxalsäure oder die Zitronensäure. Während die beiden Endglieder der Dissoziation H_nA und A^{n-} reine Säuren bzw. Basen sind, können die dazwischen liegenden Dissoziationsstufen sowohl als Säure als auch als Base wirken, man sagt, sie sind „amphiprotisch“. Man kann zeigen, dass unter bestimmten Voraussetzungen gilt, dass der pH-Wert der Spezies „ $(HA)^-$ “ berechnet werden kann nach:

$$pH (HA^-) = \frac{1}{2} [pK_a(H_2A) + pK_a (HA^-)]$$

und dass dieser pH-Wert unabhängig von der Salzkonzentration ist.

In diesem Experiment wollen wir überprüfen, ob der tatsächliche pH-Wert mit dem errechneten übereinstimmt und ob dieser pH- Wert tatsächlich unabhängig von der Konzentration ist.

Durchführung

Sie benötigen folgende (festen) Chemikalien:

NaHCO₃(R5); KHSO₄ (R9); NaH₂PO₄*2 H₂O (C47); Na₂HPO₄ (C46)

4 Studenten, jeder ein Salz!

Stellen Sie zunächst durch entsprechende Einwaagen (für C₁) jeweils 50 mL „Stammlösungen“ der 4 Salze her. Verdünnen Sie jeweils 10 mL hiervon mit VE-Wasser, um Lösungen der Konzentrationen C₂ bis C₄ zu erhalten. Bestimmen Sie die pH- Werte! Tragen Sie Ihre Messwerte in die Tabelle ein:

Tabelle 3: Amphiprotische Salze

Salz	NaHCO ₃	KHSO ₄	NaH ₂ PO ₄ * 2H ₂ O	Na ₂ HPO ₄
Einwaage für C ₁				
	pH			
C ₁ = 1.0 M				
C ₂ = 0.5 M				
C ₃ = 0.1 M				
C ₄ = 0.05 M				

Auswertung

- Berechnen Sie mithilfe der im Anhang gegebenen pK-Werte die „erwarteten“ pH-Werte!
- Diskutieren Sie etwaige Unterschiede.

Literaturtipp: Mortimer, Kapitel 19.5 S. 316

b) Einführung

In der belebten Natur ist es häufig notwendig, dass in einem „Medium“ (z.B. im Blut, oder in der Zelle) ein konstanter pH-Wert aufrechterhalten wird, der durch externe Einflüsse nur unwesentlich verändert werden darf, um nicht die Funktionalität, u.U. sogar die Lebensfähigkeit eines Systems zu gefährden. Chemische Systeme, die eine solche pH-Konstanz gewährleisten sollen, werden als „Puffer“ bezeichnet. Im menschlichen Körper sind die wichtigsten Puffersysteme der Carbonatpuffer im Blut und der Phosphatpuffer in den Zellen. Für diese Systeme konnten vor nahezu einem Jahrhundert die Mediziner Henderson und Hasselbalch zeigen, dass der pH-Wert eines solchen aus der Säure HA und ihrer konjugierten Base A⁻ bestehenden Puffers sich über die nach ihnen benannte Gleichung errechnen lässt:

$$pH = pK_a + \log ([A^-]/[HA])$$

Die Menge einer Säure oder Base, die nach Zugabe zur Pufferlösung zu einer maximalen pH-Wert-Änderung von ± 1.0 führt, wird als „Pufferkapazität“ bezeichnet.

Durchführung

Sie arbeiten in 4 Gruppen, von denen zwei jeweils einen Puffer getrennt bearbeiten
Wir benötigen folgende Chemikalien (Lösungen müssen gegebenenfalls durch Einwiegen
bzw. Verdünnen hergestellt werden!)

Jeweils 1.0 M und 0.1 M Lösungen von Essigsäure, Natriumacetat, Kaliumdihydrogen-
phosphat , Dikaliummonohydrogenphosphat (beide letztere beim Assistenten); sowie
Natronlauge (1 M), Salzsäure (1 M), Phenolphthalein (I9), Methylorange (I2)

Wichtig: Warten Sie mit dem Notieren des pH- Wertes, bis das pH- Meter keine Veränderung
mehr zeigt.

i. **Essigsäure-Acetat-Puffer.** (Gruppen 1 und 2)

Stellen Sie folgende Mischungen her und bestimmen Sie jeweils den pH-Wert!

Tabelle 4: Acetatpuffer

Gruppe 1	Mischung	1	2	3
	HOAc 1.0M	25 mL	10 mL	40 mL
	NaOAc 1.0M	25 mL	40 mL	10 mL
	pH			
Gruppe 2	Mischung	4	5	6
	HOAc 0.1M	25 mL	10 mL	40 mL
	NaOAc 0.1M	25 mL	40 mL	10 mL
	pH			

ii. **Phosphat-Puffer.** (Gruppen 3 und 4)

Stellen Sie folgende Mischungen her und bestimmen Sie jeweils den pH-Wert!

Tabelle 5: Phosphatpuffer

Gruppe 3	Mischung	1	2	3
	KH ₂ PO ₄ 1.0M	25 mL	10 mL	40 mL
	K ₂ HPO ₄ 1.0M	25 mL	40 mL	10 mL
	pH			
Gruppe 4	Mischung	4	5	6
	KH ₂ PO ₄ 0.1M	25 mL	10 mL	40 mL
	K ₂ HPO ₄ 0.1M	25 mL	40 mL	10 mL
	pH			

Weiteres Vorgehen für beide Puffersysteme gleich!

a) Zu jeweils 25 mL Mischung werden einige Tropfen **Phenolphthalein** (Farbumschlag bei pH= 8,2) sowie aus einer Bürette 10 mL (Mischungen **1-3**) bzw. 1.0 mL (Mischungen **4-6**) der 1 M Natronlauge gegeben. pH-Wert Messen! Anschließend wird so lange NaOH zugetropft, bis ein anhaltender Farbumschlag erkennbar ist. Notieren Sie das benötigte Gesamtvolumen an NaOH-Lösung!

b) Zu weiteren 25 mL der Mischungen werden einige Tropfen **Methylorange** sowie aus einer anderen Bürette 10 mL (Mischungen **1-3**) bzw. 1.0 mL (Mischungen **4-6**) der 1 M Salzsäure gegeben. pH-Wert messen! Anschließend wird so lange HCl zugetropft, bis ein anhaltender Farbumschlag erkennbar ist. Notieren Sie das benötigte Gesamtvolumen an HCl-Lösung!

Auswertung:

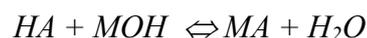
- Berechnen Sie die pH-Werte der Mischungen **1 - 6**. Diskutieren Sie gegebenenfalls auftretende Abweichungen!
- Berechnen Sie die pH-Wert nach Zugabe der 10 mL bzw 1.0 mL Natronlauge bzw. der Salzsäure . Stimmt Ihr Messergebnis damit überein?
- Berechnen Sie die zu erwartende Menge an Natronlauge bzw. Salzsäure bis zum Farbumschlag. Stimmt der Wert mit den von Ihnen gemessenem Ergebnis überein? (Falls Abweichung: diskutieren)

Literaturtipp: Mortimer Kapitel 19.4 Pufferlösungen

5. Titrationsen

Einführung

Setzt man eine Säure HA mit einer äquivalenten Menge einer Base MOH um, bilden sich entsprechende molare Mengen des Salzes MA (bzw. dissoziiert in M^+ und A^-) und H_2O :
„Titrationsgleichung“:



Man kann den Verlauf der Titration verfolgen, indem man entweder die Farbänderung eines zugesetzten Indikators, die Änderung des pH-Werts mittels eines pH-Meters oder die Änderung der Leitfähigkeit mittels eines Konduktometers verfolgt. Ein geeigneter Indikator (siehe Abschnitt 7) muss aus einem Farbstoff bestehen, der selbst als Säure-Base-Paar fungieren kann und im protonierten Zustand eine andere Farbe besitzt als im unprotonierten Zustand. Ein pH-Meter zeigt im Falle der Titration einer Säure (Base) mit einer Base (Säure)

die Abnahme (Zunahme) der Hydroniumionen-Aktivität (!) entsprechend der Titrationsgleichung auf. Die graphische Auftragung des pH-Verlaufs ergibt immer eine „S-förmige“ Kurve, und der Äquivalenzpunkt liegt beim „Wendepunkt“ dieser Kurve.

Die Änderung der Leitfähigkeit während der Titration beruht darauf, dass Hydronium-ionen und Hydroxid-ionen eine deutlich höhere Leitfähigkeit besitzen als andere Ionen und natürlich erst recht als undissoziierte Verbindungen. Zu Beginn der Titration einer Säure HA liegen je nach Säurestärke Hydroniumionen, Ionen des Säureanions sowie die undissoziierte Säure vor. Bei Zugabe der Base MOH werden entsprechend der Titrationsgleichung Hydronium-ionen zu Wasser umgesetzt und durch die Basen-Kationen M^+ ersetzt. Da diese eine deutlich geringere Leitfähigkeit besitzen als Hydronium-ionen, nimmt die Gesamtleitfähigkeit ab.

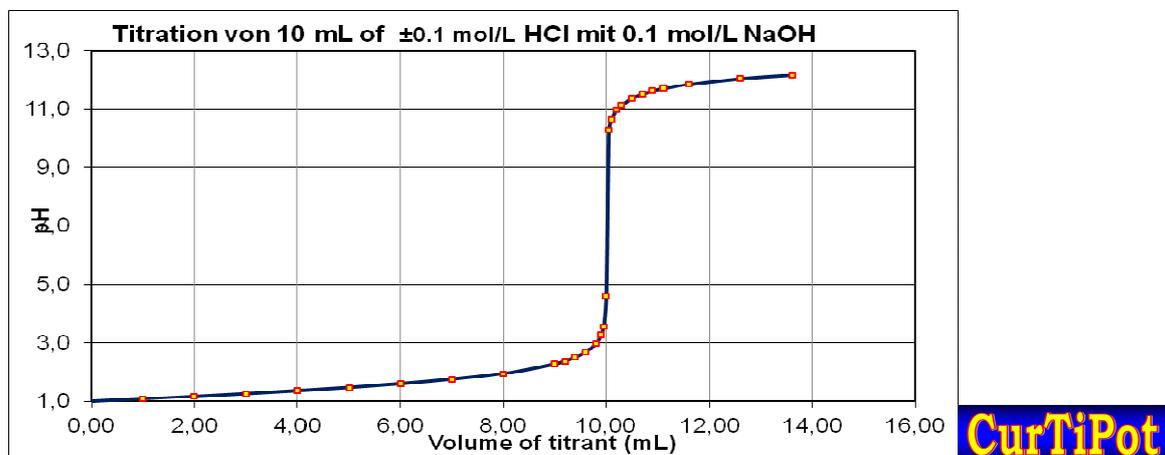
Beim Äquivalenzpunkt liegen nur noch die Basenkationen M^+ , das Säureanion A^- sowie die hieraus durch Hydrolyse sowie durch Autodissoziation gebildeten Hydroniumionen und Hydroxidionen des Wassers vor. Bei weiterer Basenzugabe steigt die Zahl der Basenkationen und der Hydroxidionen wieder an, die Leitfähigkeit nimmt wieder zu. Der Äquivalenzpunkt ist durch ein **Leitfähigkeitsminimum** charakterisiert.

Die zu erwartende pH-Wertänderung lässt sich berechnen. Der Prozentsatz der zugesetzten OH- Ionen bei einer Alkalimetrie (Bestimmung des Säuregehalts bei Zugabe von Base) bzw. die zugesetzte Menge an H^+ Ionen bei einer Acidimetrie wird als **Titrationegrad** bezeichnet.

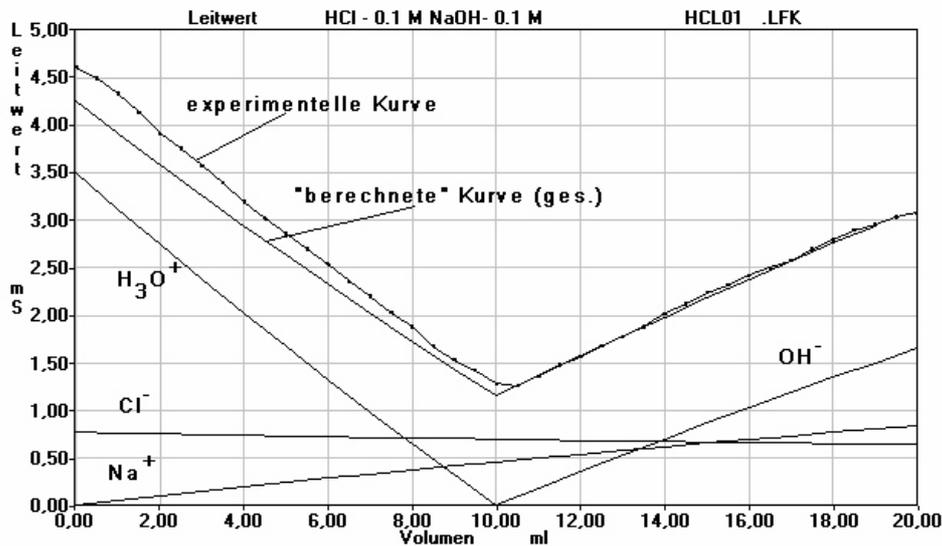
Mit geeigneten Programmen (z.B. „CurTiPot“

[http://www2.iq.usp.br/docente/gutz/Curtipot_.html] lassen sich Titrationskurven simulieren.

Die „theoretische“ Titrationskurve für die Titration von HCl mit NaOH sieht z.B. so aus:



Eine konduktometrische Titration derselben Säure mit derselben Base sollte wie folgt aussehen (Vergleich experimentelle mit berechneter Titrationskurve [KAPPENBERG, AK Computer, Konduktometrie, Kap. D00]:



In diesem Experiment wollen wir 3 wichtige Titrationsarten (starke Säure mit starker Base, schwache Säure mit starker Base und schwache Base mit starker Säure) untersuchen.

Durchführung

In Zweiergruppen. Jede Gruppe führt 3 Titrations durch!

Benötigte Chemikalien:

- NaOH (c = 0,5 M) und HCl (c = 0,1 M), als Indikator **Bromthymolblau (I8)**.
- NaOH (c = 0,5 M) und Essigsäure (c = 0,1 M), als Indikator **Phenolphthalein (I9)**.
- HCl (c=1,0 M) und NH_3 (c=0,1 M), als Indikator **Methylorange (I2)**.

1) Titration einer starken Säure mit einer starken Base

In ein 150 ml Becherglas werden 50 ml 0.1M HCl gegeben und mit **Bromthymolblau** versetzt (Rührfisch!). Die Bürette wird mit der 0.5M NaOH-Lösung gefüllt. Lassen Sie vor der Titration etwas NaOH aus der Bürette fließen (extra Gefäß), um keine Luft in selbiger zu haben. Sowohl das pH-Meter als auch die Leitfähigkeits Elektrode werden so in das Becherglas getaucht, dass der Messkopf ganz bedeckt ist und ohne dass dabei direkter Kontakt mit dem Rührfisch entsteht. Dies kann gerade zu Beginn etwas schwierig werden. Nehmen Sie ein möglichst „passendes“ Becherglas! Beginnen Sie mit der Messung des ersten Werts erst nachdem Sie den Indikator zugegeben haben. Tragen Sie die Werte in die

vorliegende Tabelle ein. Warten Sie einige Sekunden bis sich der Wert der Messgeräte stabilisiert hat, bevor Sie ihn eintragen.

Tabelle 6: Titration von 0.1 M HCl mit 0.5 M NaOH

NaOH / mL	0	1	2	3	4	5	6	7	8	8.5
pH-gem.										
κ [mS/cm]										
Indikatorfärbung										
NaOH / mL	9	9.5	10	10.5	11	11.5	12	13	14	15
pH-gem.										
κ [mS/cm]										
Indikatorfärbung										

2) Titration einer schwachen Säure mit einer starken Base.

In ein 150 mL Becherglas werden 100 mL 0.1M Essigsäure gegeben und mit **Phenolphthalein** versetzt (Rührfisch!). Die Bürette wird mit der hergestellten 0.5M NaOH- Lösung gefüllt. Im weiteren verfahren Sie wie im Versuchsteil a).

Tabelle 7: Titration von 0.1 M HOAc mit 0.5 M NaOH

NaOH / mL	0	2	4	6	8	9	10	11	12	14
pH-gem.										
κ [μ S/cm]										
Indikatorfärbung										
NaOH / mL	16	18	18.5	19	19.5	20	20.5	21	23	25
pH-gem.										
κ [μ S/cm]										
Indikatorfärbung										

3) Titration einer schwachen Base mit einer starken Säure

In ein 150 mL Becherglas werden 100 mL 0.1M NH_3 - Lösung gegeben und mit **Methylorange** versetzt (Rührfisch!). Die Bürette wird mit der 1.0M HCl -Lösung gefüllt. Im weiteren verfahren Sie wie im Versuchsteil a).

Tabelle 8: Titration von 0.1 M NH_3 mit 1.0 M HCl

HCl / mL	0	1	2	3	3.5	4	4.5	5	5.5	6	6.5
pH-gem.											
κ [$\mu\text{S}/\text{cm}$]											
Indikator- färbung											
HCl / mL	7	7.5	8	8.5	9	9.5	10	10.5	11	12	
pH-gem.											
κ [$\mu\text{S}/\text{cm}$]											
Indikator- färbung											

Auswertung:

- Zu den Titrations werden 2 Graphen erstellt, die Sie in dasselbe Diagramm eintragen
 - Graph des pH-Wert in Bezug auf das zugetropfte Volumen.
 - Graph der Leitfähigkeit in Bezug auf das zugetropfte Volumen.
- Formulieren Sie jeweils die zu den Titrations gehörenden Reaktionsgleichungen! Berechnen Sie anhand dieser die „theoretischen“ Äquivalenzpunkte (Volumen und pH-Wert)
- Vergleichen Sie die experimentell mit den 3 Verfahren (pH-Wert, Indikatorfarbumschlag, Leitfähigkeit) bestimmten Äquivalenzpunkte mit den unter b) errechneten Werten! Erklären Sie die eventuellen Unterschiede!?
- Wieso ist es wichtig die Messung erst nach Zugabe des Indikators zu beginnen?

Literatur:

Mortimer Kapitel 19.6 – 19.7 ; Schmidkonz, *Praktikum Anorganische Analyse-qualitativer und quantitativer Teil* 2.Aufl. ab Seite 198

6. Fotometrische Bestimmung eines pK_a -Wertes.

Einführung

Schulversuche zum Thema „Indikator“ sowohl allgemeiner Natur als auch zum hier behandelten Zusammenhang Farbigkeit-pH finden Sie im Internet auf der Seite:

<http://www.chemieunterricht.de/dc2/indikator/>

Wie wir im vorausgehenden Kapitel bereits gehört haben, sind Säure-Base-Indikatoren Substanzen, die im protonierten Zustand eine andere Farbe aufweisen als im unprotonierten, mit anderen Worten, sie sind selbst Säuren und Basen. Gängige Indikatoren in der „Säureform“ haben pK_a -Werte im Bereich 1-10 (sh. Anhang), decken also den Bereich mittelstarker bis schwacher Säuren ab. Grundsätzlich gilt immer die Gleichgewichtsbeziehung:



In verdünnten Lösungen geringer Ionenstärke ist $\{H_2O\} \approx 1$ und die Aktivitäten lassen sich durch Konzentrationen ersetzen, sodass man durch Umformung erhält:

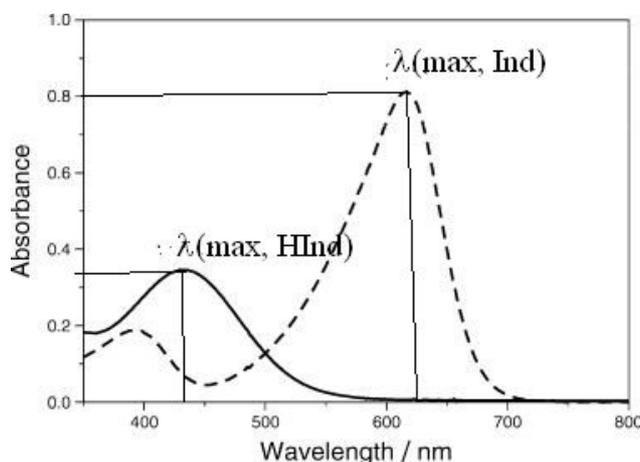
$$[H_3O^+] = K_a \cdot [HInd]/[Ind^-]$$

Da Indikatoren Farbstoffe sind, machen wir uns die Proportionalität von Extinktion und Konzentration, also das Lambert-Beer-Gesetz zunutze (sh. Abschnitt „Farbe“). Zur Erinnerung:

$$A_{\lambda_i} = \epsilon_i \cdot C_i \cdot d$$

Wobei A_{λ_i} die Absorption der Spezies „i“ bei der Wellenlänge λ , ϵ_i der Extinktionskoeffizient der Spezies „i“ bei der entsprechenden Wellenlänge, C_i die Konzentration der Spezies „i“ und d die Schichtdicke ist.

Die folgende Abbildung zeigt die überlagerten Spektren des Indikators Bromthymolblau in seiner völlig protonierten („HInd“) und völlig deprotonierten Form („Ind“).



In einer Lösung, in der der Indikator in seinen beiden Formen die einzige farbgebende Spezies ist, gilt in guter Näherung:

$$A = A(\text{HInd}) + A(\text{Ind}^-) = (\varepsilon_{\text{HInd}}[\text{HInd}] + \varepsilon_{\text{Ind}^-}[\text{Ind}^-]) \cdot d$$

Befinden wir uns im stark sauren Bereich, liegt der Indikator zu nahezu 100% als "HInd" vor, also $[\text{Ind}^-] \approx 0$ und $[\text{HInd}] \approx C_0$. Nehmen wir ein UV-Vis-Spektrum bei diesem pH-auf, gilt in guter Näherung für die Absorption allgemein:

$$A = \varepsilon_{\text{HInd}} \cdot C_0 \cdot d$$

und speziell bei der Wellenlänge $\lambda(\text{max, HInd}) = \lambda_1$ des Absorptionsmaximums:

$$A_1^\circ = \varepsilon_{\text{HInd}}(\lambda_1) \cdot C_0 \cdot d = \varepsilon_1^\circ \cdot C_0 \cdot d$$

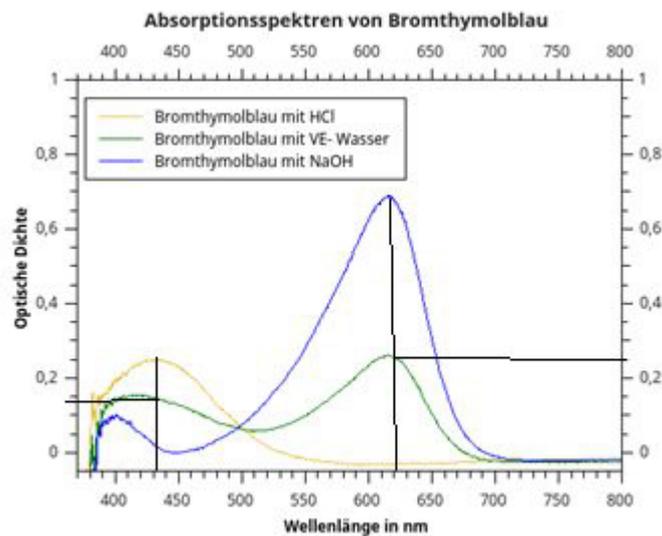
woraus sich ε_1° berechnen lässt.

Befinden wir uns im stark alkalischen Bereich, liegt der Indikator zu nahezu 100% als „Ind⁻“ vor, also $[\text{HInd}] \approx 0$ und $[\text{Ind}^-] \approx C_0$. Nehmen wir erneut ein UV-Vis-Spektrum auf, gilt analog für das Absorptionsmaximum bei der Wellenlänge $\lambda(\text{max, Ind}) = \lambda_2$

$$A_2^\circ = \varepsilon_{\text{Ind}^-}(\lambda_2) \cdot C_0 \cdot d = \varepsilon_2^\circ \cdot C_0 \cdot d$$

woraus sich der Extinktionskoeffizient $\varepsilon_{\lambda, \text{Ind}}$ berechnen lässt.

Bei einem „mittleren“ pH-Wert liegt der Indikator in beiden Formen vor.



Im „Idealfall“ absorbiert die deprotonierte Spezies bei der Wellenlänge λ_1 fast überhaupt nicht, $\varepsilon_{\text{Ind}^-}(\lambda_1) \approx 0$, und umgekehrt, also $\varepsilon_{\text{HInd}}(\lambda_2) \approx 0$. (wie Sie in der obigen Abbildung erkennen können, ist dies bei λ_2 zutreffend, während bei λ_1 durchaus eine Absorption des deprotonierten Indikators vorhanden ist). Dann gilt unter Berücksichtigung der oben hergeleiteten Formeln (in obiger Abbildung sind senkrechte Linien bei den Wellenlängen λ_1 und λ_2 eingetragen. Die Schnittpunkte dieser Linien mit der „grünen“ Kurve ergeben die zugehörigen Absorptionen $A(\lambda_1)$ und $A(\lambda_2)$, hier also ca. 0,13 und 0,25):

$$A(\lambda_1) = \varepsilon_{\text{HInd}}(\lambda_1) \cdot [\text{HInd}] \cdot d = A_1^\circ \cdot [\text{HInd}] \cdot (d/C_0)$$

$$A(\lambda_2) = \varepsilon_{\text{Ind}}(\lambda_2) \cdot [\text{Ind}] \cdot d = A_2^\circ \cdot [\text{Ind}] \cdot (d/C_0)$$

Dividiert man die erste Gleichung durch die zweite, ergibt sich:

$$A(\lambda_1)/A(\lambda_2) = (A_1^\circ/A_2^\circ) \cdot ([\text{HInd}]/[\text{Ind}])$$

bzw.:

$$[\text{HInd}]/[\text{Ind}] = [A(\lambda_1)/A(\lambda_2)] [A_2^\circ/A_1^\circ] = "Q"$$

Misst man den pH-Wert dieser Lösung mit einem pH-Meter, lässt sich durch Einsetzen der Wert für K_a berechnen:

$$K_a = [\text{H}_3\text{O}^+] / Q$$

Prinzipiell genügt die Messung und Auswertung der UV-Vis-Spektren bei 3 verschiedenen pH-Werten, um den pK_a -Wert des Indikators zu bestimmen.

Bei nicht allen Indikatoren (wie z.B. bei Bromthymolblau) gibt es bei den Absorptionsmaxima der protonierten Spezies keine Absorption der deprotonierten Spezies und/oder umgekehrt.

Manchmal lassen sich aber Wellenlängen finden, bei denen die eine Spezies überhaupt nicht absorbiert, während die andere eine signifikante Absorption aufweist. In diesen Fällen kann man statt „ λ_{max} “ diese Wellenlänge verwenden (im abgebildeten Spektrum wäre dies z.B. bei $\lambda_1 \approx 450 \text{ nm}$ der Fall). In den Fällen, in denen dies nicht möglich ist, muss man von den „Mischabsorptionen“ die Absorption der jeweils anderen Komponente bei dieser Wellenlänge subtrahieren.

Wir wollen in diesem Versuch die Indikatoren Bromthymolblau („BTB“), Bromcresolgrün („BCG“) sowie Methylrot („MR“) untersuchen.

Durchführung

Sie arbeiten in 7 Gruppen. Sie benötigen BTB-Lsg. (0.04%), BCG-Lsg. (0.05%) und MR-Lsg. (0.05%); HCl und NaOH (jeweils 1 M); NaCl-Lsg (0.1 M), KCl-Lsg. (1.0 M), NaOAc-Lsg. (0.1 M, herstellen durch Mischen von jeweils 25 mL 1.0 M HOAc und 1.0 M NaOH im 250 mL Messkolben und Auffüllen mit VE-Wasser); Pufferlösungen pH= 4; 7.

Das grundsätzliche Vorgehen ist für alle Indikatoren das Gleiche. Es wird deshalb nur bei Bromthymolblau ausführlich beschrieben; bei den anderen Indikatoren werden nur die unterschiedlichen Parameter erläutert.

a) Bromthymolblau/ Gruppe 1

- i. Geben Sie ca. 50 mL der Pufferlösung (pH= 7) in ein 150 mL Becherglas mit Rührfisch und fügen Sie dann unter Rühren 20 Tropfen Indikatorlösung hinzu. Die Lösung sollte eine grüne Farbe annehmen. (Falls die Lösung blau ist, solange HCl tropfenweise unter

- Rühren zufügen bis ein grüner Farbton entsteht. Falls die Lösung gelb ist, entsprechend NaOH zufügen.) Überprüfen Sie mit einem pH-Meter den tatsächlichen pH-Wert.
- ii. Geben Sie mit der Messpipette jeweils 5,00 mL in drei trockene 100 mL Erlenmeyerkolben, und beschriften Sie diese mit „A“, „B“ und „C“.
 - iii. In den Behälter „A“ geben Sie zusätzlich exakt 1,00 mL der 1 M HCl- es sollte eine gelbe Lösung entstehen. In den Behälter „B“ geben Sie exakt 1,00 mL der 1 M NaOH- es sollte eine blaue Lösung entstehen. In den Behälter „C“ geben Sie 1,00 mL VE-Wasser- die Lösung sollte grün bleiben.
 - iv. Starten Sie das USB-Spektrometer, die Lichtquelle und die „SpectraSuite“-Software, wie in der Kurzanleitung zu Beginn des Praktikumsskripts beschrieben.
 - v. Bereiten Sie 4 Küvetten vor. Füllen Sie eine zu ca. $\frac{3}{4}$ mit VE-Wasser– dies ist Ihre „Referenz“. In die anderen 3 Küvetten füllen Sie jeweils die Lösungen „A“, „B“ und „C“, sodass sie ebenfalls zu $\frac{3}{4}$ gefüllt sind. Bestimmen Sie in den „übriggebliebenen“ Lösungen die pH- Werte.
 - vi. Stellen Sie die Referenzküvette in den Küvettenhalter und regeln Sie über die Software/ Integration Time die Empfindlichkeit des Spektrometers ein. Dann über „Store Reference Spectrum“ dieses speichern. Dann durch Schließen des Shutters und „Store Dark Spectrum“ dieses speichern. Das Spektrometer ist jetzt fertig zur Aufnahme von Spektren.
 - vii. Ersetzen Sie die Referenzküvette durch die Küvette „A“ und nehmen Sie das Absorptionsspektrum auf. Bestimmen Sie das Absorptionsmaximum durch Klicken und lesen die Wellenlänge λ_1 und den zugehörigen Absorptionswert A_1° ab. Aktivieren Sie am Bildschirm das „Malstift“- Icon.
 - viii. Wiederholen Sie diese Prozedur für die Küvette „B“ . Bestimmen Sie so λ_2 und A_2°
 - ix. Nehmen Sie schließlich das Spektrum der Küvette „C“ auf. Lesen Sie bei λ_1 die Absorption $A(\lambda_1)$ und bei λ_2 die Absorption $A(\lambda_2)$ ab.
 - x. Speichern Sie das überlagerte Spektrum ab („Strg-C“, dann in *Libre Office Calc* (grünes Tabellen-Icon am linken Bildschirmrand anklicken!) mit „Strg-V“ Spektrale Daten einlesen, und dann als Excel-File speichern); (alternativ Bildschirmfoto: „Shift P“, Format „jpg“). Tragen Sie Ihre Ergebnisse in folgende Tabelle ein:

Probe	pH-Wert	λ_1	$A(\lambda_1)$	λ_2	$A(\lambda_2)$
A					
B					
C					

b) Bromthymolblau/ Gruppe 2

Alles gleich wie bei Gruppe 1, außer dass Sie statt bei λ_1 bei $\lambda_1' = 453 \text{ nm}$ ablesen.

c) Bromthymolblau/ Gruppe 3

Alles gleich wie bei Gruppe 1, außer dass Sie statt der Pufferlösung eine 0.1M NaCl- Lösung verwenden.

d) Bromcresolgrün/ Gruppe 4

- i. Geben Sie 10 mL 1.0 M HCl in ein Reagenzglas, fügen 1-2 Tropfen BCG-Lösung dazu, schütteln gut um und beschriften Sie das Reagenzglas mit „A“
- ii. Geben Sie 10 mL 1.0 M NaOH in ein Reagenzglas, fügen 1-2 Tropfen BCG-Lösung dazu, schütteln gut um und beschriften Sie das Reagenzglas mit „B“
- iii. Geben Sie 10 mL Pufferlösung pH = 7.0 in ein Reagenzglas, fügen 1-2 Tropfen BCG-Lösung dazu, schütteln gut um und beschriften Sie das Reagenzglas mit „C“
- iv. Verfahren Sie weiter wie bei Gruppe 1 unter iv. bis x. angegeben.

e) Bromcresolgrün/ Gruppe 5

Alles gleich wie bei Gruppe 4, außer dass Sie für Lösung C eine Pufferlösung pH = 4.0 verwenden.

f) Bromcresolgrün/ Gruppe 6

Alles gleich wie bei Gruppe 4, außer dass Sie für Lösung C eine 0.1 M NaCl- Lösung verwenden. Bestimmen Sie den pH- Wert dieser Lösung!

g) Methylrot/ Gruppe 7

- i. Geben Sie in einen 100 mL- Messkolben der Reihe nach 1.00 mL der MR-Lösung, 10.0 mL einer 0.10 M Essigsäure sowie 10.0 mL einer 1.0 M KCl- Lösung und füllen Sie mit VE-Wasser bis zum Eichstrich auf. Schütteln Sie gut um! Geben Sie die Lösung in einen passenden Erlenmeyer und beschriften diesen mit „A“. Messen Sie den pH-Wert!
- ii. Geben Sie in einen 100 mL- Messkolben der Reihe nach 1.00 mL der MR-Lösung, 10.0 mL einer 0.10 M Natriumacetatlösung sowie 9.0 mL einer 1.0 M KCl- Lösung und füllen Sie mit VE-Wasser bis zum Eichstrich auf. Schütteln Sie gut um! Geben Sie die Lösung in einen passenden Erlenmeyer und beschriften diesen mit „B“. Messen Sie den pH- Wert!
- iii. Geben Sie in einen 100 mL- Messkolben der Reihe nach 1.00 mL der MR-Lösung, jeweils 5.0 mL einer 0.10 M Essigsäure und einer 0.10 M Natriumacetatlösung sowie 10.0 mL einer 1.0 M KCl- Lösung und füllen Sie mit VE-Wasser bis zum Eichstrich

auf. Schütteln Sie gut um! Geben Sie die Lösung in einen passenden Erlenmeyer und beschriften diesen mit „C“. Messen Sie den pH- Wert!

iv. Verfahren Sie weiter wie bei Gruppe 1 unter iv. bis x. angegeben.

Auswertung:

a) Übertragen Sie die Spektren (am besten „überlagert“ wie in der Abbildung auf S. 22) in Ihr Laborjournal (entweder ausdrucken und einkleben oder Erstellen eines elektronischen Dokuments, in dem Sie alle Spektren und auch späteren digitalen Files „ablegen“).

b) Berechnen Sie das Verhältnis der Extinktionskoeffizienten bei den Absorptionsmaxima der Proben „A“ und „B“ gemäß:

$$\epsilon_A = A_1^\circ / C_0 \cdot d; \epsilon_B = A_2^\circ / C_0 \cdot d \text{ und damit}$$

$$\epsilon_A / \epsilon_B = A_1^\circ / A_2^\circ = f_{AB}$$

c) Berechnen Sie das Verhältnis der Absorptionswerte der Probe „C“ bei $\lambda_{1,1}$ und $\lambda_{2,2}$ gemäß:

$$A_1 / A_2 = f_C$$

d) Berechnen Sie hieraus das Konzentrationsverhältnis $[HInd]/[Ind^-]$ gemäß:

$$[HInd]/[Ind^-] = f_C / f_{AB} = Q,$$

$$\text{und daraus: } K_a = [H_3O^+] / Q \approx 10^{-pH} / Q$$

Tragen Sie Ihr Ergebnis in untenstehende Tabelle ein!

e) Vergleichen Sie Ihren Wert mit dem „Literaturwert“. (siehe Anhang). Diskutieren Sie eventuelle Abweichungen!

Tabelle 9: Säuredissoziationskonstanten von BTB, BCG und MR-Indikator

Gruppe	1	2	3	4	5	6	7
K_a							
pK_a							

Literaturtipp: Mortimer Kapitel 19.3 & 34.5

Kapitel 2 Koordinationschemie

Beispiele für Schulversuche zu diesem Thema finden Sie auf folgender Internetseite

<http://www.chemieunterricht.de/dc2/komplexe/> (in linker Spalte auf „Experimente“ klicken)

:

7. Hydratation

Einführung

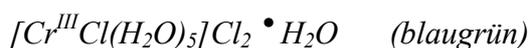
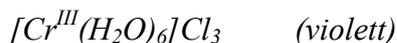
Es gibt im festen Zustand „wasserfreie“ Salze wie etwa NaCl und „wasserhaltige“ Salze wie z.B. $KCr(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$. Die Schreibweise „ $\cdot 12 H_2O$ “ ist lediglich eine Angabe der analytischen Zusammensetzung und sagt nichts darüber aus, ob das Wasser in irgendeiner Weise an Kationen und/oder Anionen gebunden oder „irgendwie“ lose im Kristallverband vorliegt. Gibt man beide Typen von Salzen in Wasser, lagern sich zunächst Wassermoleküle aufgrund ihres Dipolmoments mit dem Sauerstoffende an die Kationen und dem Wasserstoffende an die Anionen an die Oberfläche der Kristallite an. Wenn das Salz wasserlöslich ist, befinden sich dann die Kationen und Anionen vollständig umgeben von Wassermolekülen in Lösung. Die Kationen sind dann direkt an eine charakteristische Anzahl von Wassermolekülen (meist 6, aber auch 4, 5, 8 oder 9 können beobachtet werden) „koordinativ“ über deren Sauerstoffatome gebunden, während die Anionen meist lose über Wasserstoffbrückenbindungen an mehrere Wassermoleküle über deren H-Atome gebunden sind. Je nach Ladungsdichte des Zentralions werden diese in der sogenannten „primären“ Koordinationssphäre gebundenen Wassermoleküle so polarisiert, dass sich weitere Wassermoleküle über Wasserstoffbrückenbindungen in einer zweiten, manchmal sogar dritten „Hydrathülle“ anlagern.

Dieser ganze „Hydratation“ genannte Prozess ist exotherm, wobei die Exothermie mit der Ladungsdichte deutlich zunimmt.

Da auch die Anionen über freie Elektronenpaare verfügen und damit Lewis-Basen darstellen, können sie mit dem Wasser in Konkurrenz um die Koordinationsstellen am Kation treten.

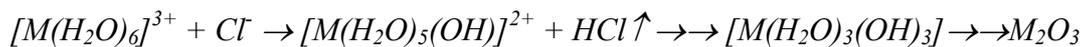
Inwieweit diese Konkurrenz „erfolgreich“ für das Anion verläuft, hängt von dessen Lewis-Basizität und natürlich auch von seiner Menge ab. Das Phänomen, dass Wasser entweder direkt an ein Metallion koordiniert oder nur indirekt über Wasserstoffbrückenbindungen gebunden ist, wird „Hydratisomerie“ genannt.

Beispiel:





Ein weiteres Phänomen, das wir bereits im Kapitel „Säure-Base-Chemie“ kennengelernt haben, ist die Umwandlung der Lewis-Basizität des Wassers in eine Brönsted-Acidität durch Koordination an ein Metall - es tritt „Hydrolyse“ auf und die Lösungen reagieren sauer. Eine Besonderheit tritt dann auf, wenn das Anion mit „H⁺“ zu einer flüchtigen Verbindung reagieren kann, wie z.B. HCl. Wasserhaltige Salze solcher Anionen lassen sich dann nicht durch Erhitzen „entwässern“, z.B. :



Wichtig: Stellen Sie sicher, dass Sie mit den folgenden Begriffen gut umgehen können!

1.) **Gitterenergie:**

Beim Zusammenfügen zweier Ionen (negativ und positiv) in Gasphase zu einem Kristall wird Gitterenergie frei. Je größer die Ladung der Ionen, um so höher die Gitterenergie. (Je nach Literatur wird die Gitterenergie auch umgekehrt betrachtet. Sie wäre somit die Energie die aufgebracht werden muss, wenn ein Kristall in seine gasförmigen Ionen zerlegt wird.)

2.) **Hydratationsenthalpie:**

Beim Übergang von Ionen im Gaszustand zu hydratisierten Ionen wird Energie frei.

Die Enthalpie hängt von der Konzentration der entstehenden Lösung ab.

Hydratationsenthalpie: bei H₂O als Lösungsmittel

Solvatationsenthalpie: bei anderen Lösungsmitteln

3.) **Lösungsenthalpie:**

Wenn es zum Auflösen einer Substanz kommt, wird in Abhängigkeit der Konzentration Energie frei oder aufgenommen. Die Lösungsenthalpie setzt sich zusammen aus der Energie, die aufgebracht werden muss, um die Teilchen zu trennen (Gitterenergie) und der Solvatationsenthalpie / Hydratationsenthalpie.

Wir wollen uns in diesem Experiment mit der Wärmetönung der Hydratation, der Hydratisomerie und der “Zersetzungs-Hydrolyse” beschäftigen.

Durchführung

Beide Versuchsteile werden in jeweils 7 Gruppen durchgeführt, von denen jede jeweils ein Salz bearbeitet.

Sie benötigen die folgenden festen Chemikalien:

AlCl₃ wasserfrei, CaCl₂ wasserfrei, FeCl₃ wasserfrei (alle beim Assistenten) ; NaCl (C16)

AlCl₃*6H₂O (C45), CaCl₂*6H₂O (C19), FeCl₃*6H₂O (C74); CuSO₄*5H₂O (C40),

Fe₂(SO₄)₃*xH₂O (C24), KCr(SO₄)₂*12H₂O (C11), FeSO₄*7H₂O (R8)

Wichtig: Verwerfen Sie Ihre Produkte nicht bevor Sie die entsprechenden Auswertungen gemacht haben!!

- a) Geben Sie in 7 Erlenmeyerkolben jeweils 10 mL VE- Wasser und einen Magnet-Rührfisch und bestimmen Sie die Temperatur T_0 . Wiegen Sie jeweils 10 mmol und 15 mmol der Salze entsprechend untenstehender Tabelle ein (ACHTUNG! Vom wasserfreien AlCl_3 lediglich 1 mmol und 1.5 mmol entnehmen) und lösen diese (im Abzug!) in den 7 Erlenmeyerkolben. Bestimmen Sie die Temperatur T_e nach ca. 1 Minute,.

Tabelle 10: Hydratationswärmern von Metallchloriden

	AlCl_3	CaCl_2	NaCl	FeCl_3	$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Einwaage [mmol]	1	10	10	10	10	10	10
[g]							
T_0							
T_e							
ΔT							
Einwaage [mmol]	1.5	15	15	15	15	15	15
[g]							
T_0							
T_e							
ΔT							

- b) Geben Sie jeweils eine Spatelspitze der 7 wasserhaltigen Salze auf Uhrgläser (oder kleine Kristallisierschalen), nehmen Sie ein Foto auf und erhitzen Sie sie im auf 140° geheizten Trockenschrank 2h. Beobachtung? Aus dem Trockenschrank herausnehmen und 15 min abkühlen. Erneute Aufnahme eines Fotos! Anschließend vorsichtig Wasser zutropfen. Erneute Aufnahme eines Fotos! (Fotos in digitales Protokoll einfügen)

Auswertung

- a) Wie verändern sich die Farben während des Lösevorgangs? Wie lässt sich dies erklären? Wie erklären Sie sich die unterschiedlichen Temperaturänderungen?
- b) Wie ändern sich die Farben der verschiedenen Salze durch das Erhitzen, und wie lässt sich dies erklären? Warum nehmen nicht alle erhitzten Salze nach der Wasserzugabe die ursprüngliche Farbe wieder an?

Um die Farbveränderungen möglichst korrekt erklären zu können, empfiehlt es sich, die Auswertung nach Vollendung des folgenden Versuchs zu schreiben.

Literaturtipp: Mortimer Kapitel 30.4, 14.1-14.4 (Löslichkeiten & Bindungsisomere)

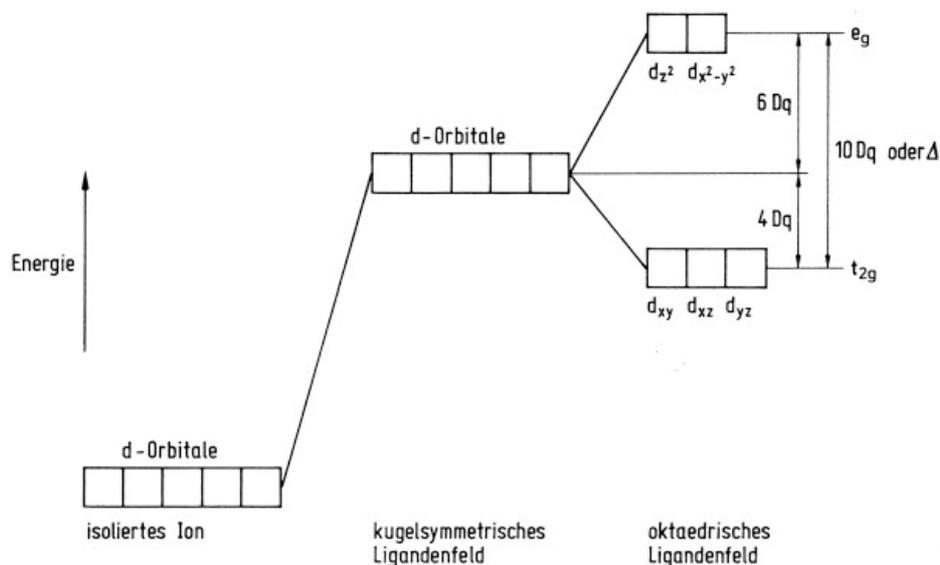
8. Farbigkeit von Komplexen. Absorptionsspektren.

Spektrochemische Reihe

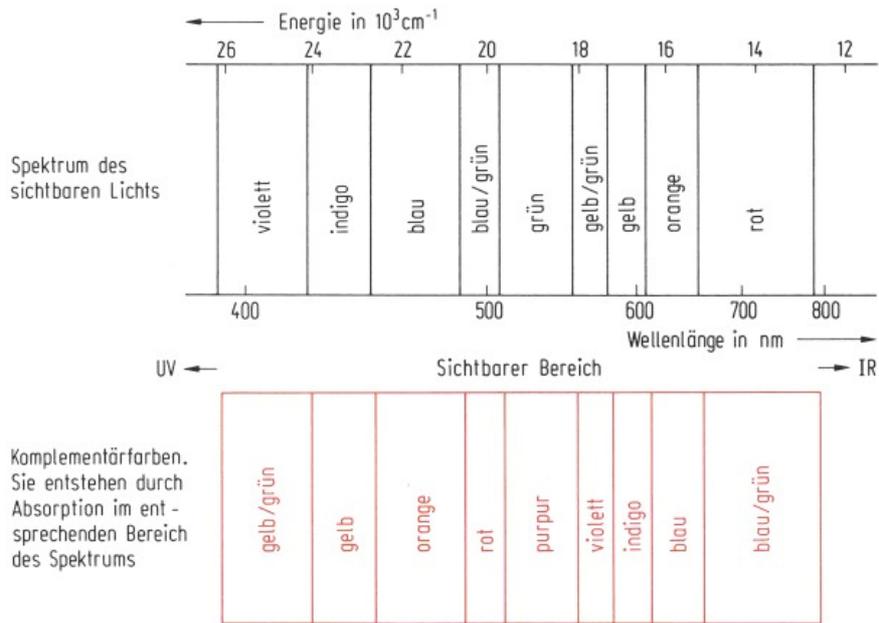
(Zu allgemeinen Aspekten von Farbigkeit vergleiche Kapitel 2 im PC-Teil des Praktikums)

Einführung

Die wässrigen Lösungen vieler Salze von Übergangsmetallen (das sind Metalle die in ihrer Valenzschale über d -Elektronen verfügen) sind mehr oder weniger gefärbt. Dies rührt in der Regel von den in wässriger Lösung vorhandenen Hexaaqua-Komplexen $[M(H_2O)_6]^{n+}$ her, die wir auch schon im vergangenen Kapitel kennengelernt haben. Für eine einfache Erklärung kann man die „**Kristallfeldtheorie**“ heranziehen, die besagt, dass z.B bei diesen oktaedrischen Komplexen die 6 Wasserliganden ein „Kristallfeld“ erzeugen, das die energetische Äquivalenz der d -Elektronen aufhebt und dazu führt, dass die Orbitale d_{xy} , d_{xz} und d_{yz} relativ zu den anderen beiden d -Orbitalen energetisch abgesenkt werden.

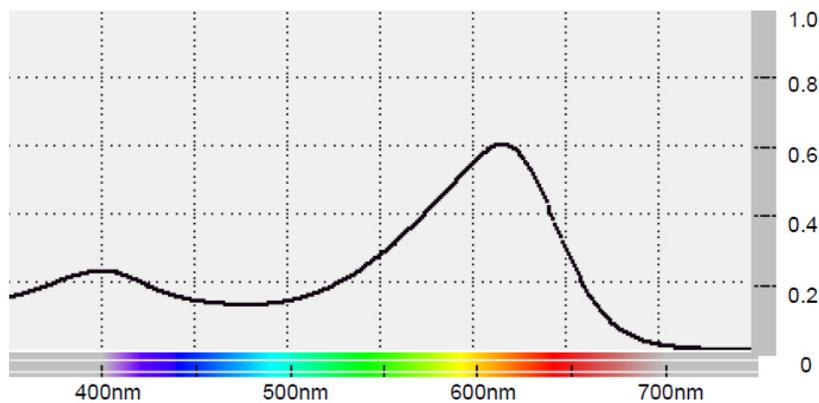


Die vorhandenen *d*-Elektronen werden auf diese Orbitale nach gewissen Regeln verteilt. Die *d*-Elektronen niedrigerer Energie können aus dem sichtbaren Licht nur solche Photonen absorbieren, deren Energie genau der Differenz zum höher liegenden Orbital entspricht. Die **Komplementärfarbe** des absorbierten Lichtes wird soweit es im Bereich des sichtbaren Lichtes ist und die restliche Strahlung reflektiert wird, von unserem Auge als die „Farbe“ des Komplexes wahrgenommen.



© 2007 Walter de Gruyter, Riedel/Janiak: Anorganische Chemie.

So könnte ein UV/Vis-Absorptionsspektrum eines blauen Komplexes aussehen.



Das angeregte Elektron hat somit die $10Dq$ mit einer Energie von $\lambda=620 \text{ nm}$ überwunden.

Die (erweiterte) Kristallfeldtheorie sagt auch voraus, dass die Größe der Aufspaltung sowohl vom Liganden als auch vom Metall abhängt. Vergleichen wir lediglich Hexaqua-Komplexe miteinander, sollte die Aufspaltung sowohl von der Stellung des Metalls im PSE (z.B. „oben“ oder „unten“) als auch von seiner Oxidationsstufe abhängen. Substituieren wir bei

konstantem Metall einen oder mehrere Wasserliganden durch andere Moleküle oder Ionen, kann der Wert $10Dq$ größer oder kleiner werden. Dabei zeigt sich hauptsächlich ein Effekt durch die Stellung des direkt an das Metallatom gebundenen Ligandenatoms (des sogenannten „Donoratoms“) im PSE, während die Ligandenperipherie bis auf einige (wichtige) Ausnahmen von untergeordneter Bedeutung ist. Eine Auflistung der Liganden nach steigendem oder sinkendem Wert von $10Dq$ (bei sonst konstantem Metall- und Formeltyp) nennt man „spektrochemische Reihe“

- a) **Zur „Einstimmung“ wollen wir untersuchen, wie sich die Farbe eines Metallsalzes ändert, wenn wir es in verschiedenen Säuren oder Basen auflösen.**

Durchführung

Dieses Experiment **in 6 Gruppen** durchführen! **Jede** Gruppe ist für jeweils **ein** Metallion (Cr(III), Mn(II), Fe(II), Fe(III), Co(II), Cu(II)) zuständig!

Benötigte Chemikalien:

$KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (C11); $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ (C73); $MnSO_4 \cdot H_2O$ (C42); $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ (beim Ass.); $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (R8); $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ (beim Assistenten); $Fe_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$ (C24); $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (C74); $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ (C123; Giftsatz!); $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (C122, Giftsatz!); $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (C40); $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (R17);

Jeweils $\approx 6M$ Lösungen von HCl, NaOH, NH_3 bzw. 3 M H_2SO_4 ,

Jede Gruppe löst im Reagenzglas einige Spatelspitzen „ihres“ Chlorids in ca. 10 mL HCl. Dann werden in jeweils 3 Reagenzgläser einige Spatelspitzen des entsprechenden Sulfats gegeben und einmal 10 mL H_2SO_4 , einmal 10 mL NaOH und einmal 10 mL NH_3 gegeben. Schütteln Sie um, und falls nötig, stellen Sie das Reagenzglas in ein Becherglas mit heißem Leitungswasser. Tragen Sie die beobachteten Farben in nachstehende Tabelle ein!

Tabelle 11: Farben von Metallkomplexen

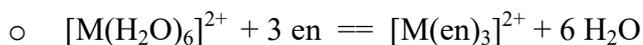
Ion	Feststoff	MCl_x in HCl	MSO_4 in H_2SO_4	MSO_4 in NaOH	MSO_4 in NH_3
Cr(III)					
Mn(II)					
Fe(II)					
Fe(III)					
Co(II)					
Cu(II)					

b) In diesem Kapitel stellen zwei Gruppen eine Reihe Komplexe mit Stickstoffliganden her und nehmen ihre UV-VIS-Spektren auf. Zwei weitere Gruppen untersuchen die spektrochemische Reihe anhand von Fe(III)-Komplexen.

i. **Gruppe 1: Vergleich von Ethylendiamin („en“-Komplexen des Typs $[M(en)_3]^{n+}$**

Durchführung

Sie benötigen $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, $FeCl_2 \cdot 4H_2O$, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (C122), $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (R17); sowie Ethylendiamin (beim Assistenten), 6 M HCl und 30% H_2O_2 .



Stellen Sie durch entsprechendes Einwiegen im Erlenmeyerkolben jeweils 50 mL 0.02 M wässrige Lösungen der zweiwertigen Chloride her. Nehmen Sie von jeder Lösung ein Spektrum auf. Geben Sie nun jeweils 5.0 mL Ethylendiamin hinzu, rühren für 5 Minuten kräftig und nehmen erneut ein Spektrum auf!



Lösen Sie 12.0 g $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ in 35 mL VE- Wasser (dauert ein wenig). Lösen Sie in einem 150 mL Erlenmeyerkolben 9.0 mL wasserfreies Ethylendiamin in 25 mL VE-Wasser, kühlen die Mischung im Eisbad und fügen 8.5 mL 6 M HCl hinzu. Sobald sich das $CoCl_2$ vollständig gelöst hat, geben Sie diese Lösung zur Ethylendiamin-Lösung unter Rühren hinzu und fügen Sie dann 10 mL einer 30% H_2O_2 - Lösung hinzu. ACHTUNG: Kräftige Gasentwicklung, deshalb ABZUG! Wenn nach einigen Minuten Rühren die Gasentwicklung beendet ist, decken den Erlenmeyerkolben mit einem passenden Uhrglas ab und stellen Sie das Ganze auf eine Heizplatte und erhitzen bis zum Sieden. Nach 2 Minuten schalten Sie die Heizung aus, warten kurz bis das Sieden wieder aufhört und entnehmen eine Probe zur Aufnahme eines Spektrums.

Auswertung:

- Übertragen Sie die aufgenommenen Spektren in Ihr digitales Laborjournal!
- Tragen Sie die gefundenen Absorptionsmaxima (Wellenlänge und A) in die untenstehende Tabelle ein.
- Vergleichen Sie die Spektren der beiden Cobalt- Komplexe! Was fällt Ihnen auf? Erklärung!

Tabelle 12: Absorptionsspektren von „en“-Komplexen

Verb	Mn(II)	Fe(II)	Co(II)	Co(III)	Cu(II)
λ_{\max}					
A					

ii. **Gruppe 2: Untersuchungen zum Chelateffekt anhand von Kupferkomplexen**

Durchführung

Sie benötigen $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (C40), 1M und 6 M NH_3 , H_2SO_4 , Ethylendiaminlösung (selbst herstellen), Na_2EDTA -Lösung („Titriplex-III“), Murexid, Essigsäure, Natriumacetat (C44)

- $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+} + 4 \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$
 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]^{2+} + 2 \text{en} \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+} + 4 \text{NH}_3$
 Zu 4 mL einer 0.025 M CuSO_4 -Lösung in einem Reagenzglas werden 20 Tropfen 1M NH_3 gegeben und kräftig umgeschüttelt. Nehmen Sie ein Spektrum auf. Fügen Sie jetzt 20 Tropfen einer 5% wässrigen Ethylendiamin-Lösung hinzu und schütteln erneut kräftig um. Nehmen Sie ein zweites Spektrum auf (V1).
- $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+} + \text{en} \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$
 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+} + 2 \text{en} \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$
 Zu 15 mL einer 1 M CuSO_4 -Lösung in einem kleinen Erlenmeyerkolben werden unter Rühren 1.0 mL Ethylendiamin gegeben. Die Farbe sollte von hellblau nach dunkelblau wechseln. Nehmen Sie ein Spektrum auf! Fügen Sie unter Rühren weitere 1.0 mL Ethylendiamin hinzu, wodurch sich eine dunkelviolette Lösung ergeben sollte. Nehmen Sie erneut ein Spektrum auf (V2)! Zu weiteren 15 mL einer 1 M CuSO_4 -Lösung geben Sie 2.0 mL Ethylendiamin unter Rühren hinzu und nehmen Sie ein weiteres Spektrum auf (V3). Fügen Sie jetzt 15 mL einer 1 M H_2SO_4 zu. Beobachtung?
- Zu 50 mL einer 0.001 M CuSO_4 -Lösung wird tropfenweise soviel 6 M NH_3 -Lösung gegeben, bis ein pH von 7.9 erreicht ist. Jetzt werden 1-2 Tropfen frischer Murexidlösung unter Rühren hinzugefügt. Beobachtung? Nehmen Sie ein Spektrum auf! Dann werden 5.0 mL einer 0.01 M Na_2EDTA -Lösung unter Rühren hinzugefügt und erneut ein Spektrum aufgenommen. Nach nochmaliger Zugabe von 5.0 mL der 0.01 M Titriplex-III-Lösung wird erneut ein Spektrum erstellt.

- Wiederholen Sie das letzte Experiment, aber bei einem pH von 4.0 (hergestellt durch „richtiges“ Mischen von Essigsäure und Natriumacetat (sh. Versuch „Puffer“))

Auswertung:

- Übertragen Sie die aufgenommenen Spektren in Ihr digitales Laborjournal!
- Tragen Sie die gefundenen Absorptionsmaxima (Wellenlänge und A) in die untenstehende Tabelle ein.
- Beschreiben Sie den Farbverlauf beim Versetzen der Cu(II)-Lösung zunächst bei Zugabe des Murexids und dann bei Zugabe des EDTA. Gibt es klare „Farbumschläge“? Vergleichen Sie andererseits Aussehen und Absorptionsmaxima der aufgenommenen Spektren.
- Was lässt sich über die relative Ligandenstärke von H₂O, NH₃, en, Murexid, EDTA aussagen. Diskutieren Sie!

Tabelle 13: Chelateffekt und Absorptionsspektren bei Kupfer-amin-Komplexen

Verb	[Cu(NH ₃) ₄ (H ₂ O)] ²⁺	[Cu(en) ₂ (H ₂ O)] ²⁺			[Cu(en)(H ₂ O) ₃] ²⁺	[Cu(murexid),	[Cu(edta)] ²⁻
		V1	V2	V3			
λ _{max}							
A							

iii. Untersuchungen zur spektrochemischen Reihe anhand von Eisenkomplexen

(Gruppen 3 und 4)

Durchführung

Sie benötigen Fe(NO₃)₃·9H₂O (beim Assistenten), KSCN (C83), NaF (C110, Giftschränk!), Na₂S₂O₃·5H₂O (C55), FeCl₃·6H₂O (C74) als Feststoffe, K₃[Fe(CN)₆] (G28) und FeCl₃/HCl (S14) als Lösungen sowie 1.0 M NaOH.

- Stellen Sie durch Auflösen einer entsprechenden Menge an festem Fe(NO₃)₃·9H₂O 50 mL einer 0.20 M Lösung her. Geben Sie in vier kleine Erlenmeyerkolben jeweils 10 mL dieser Lösung. Zum ersten Kolben fügen Sie 0.20 g KSCN, zum zweiten 0.50 g NaF, zum dritten 2.0 mL der 1.0 M NaOH und zum vierten 0.50 g Na₂S₂O₃ hinzu. Schütteln Sie die vier Mischungen gut um. In einen weiteren kleinen Erlenmeyer wiegen Sie etwa 1 g FeCl₃·6H₂O ein und fügen ca. 50 mL VE-Wasser unter Umschütteln zu. Verteilen Sie die 6 Lösungen auf 6 Küvetten

- Füllen Sie in 2 Küvetten jeweils 3 mL VE-Wasser und tropfen Sie zur einen 5 Tropfen von $K_3[Fe(CN)_6]$, zur anderen 5 Tropfen von $FeCl_3$ in HCl hinzu.
- Nehmen Sie der Reihe nach die Absorptionsspektren auf und speichern Sie sie. Sollte der gemessene Absorptionswert größer als 1.5 sein, verdünnen Sie vorsichtig, bis Sie in diesem Bereich sind. Übertragen Sie die Spektren in Ihr digitales Protokoll.
- Bestimmen Sie die Wellenlängen der Absorptionsmaxima und die zugehörigen Absorptionswerte und tragen Sie sie in untenstehende Tabelle ein

Tabelle 14. Absorptionsspektren von Fe(III) mit verschiedenen Liganden

	Fe(NO ₃) ₃ +..	Farbe	λ_{max} / Å	Salz (Gruppe 4)	Farbe	λ_{max} / Å
Gruppe 3	H ₂ O			K ₃ [Fe(CN) ₆]		
	KSCN			FeCl ₃ in HCl		
	NaF			FeCl ₃ *6 H ₂ O in Wasser		
	NaOH					
Gruppe 4	Na ₂ S ₂ O ₃					

Auswertung

- Welche Komplexe liegen in den verschiedenen Lösungen vor?
- Sehen alle Absorptionsspektren grundsätzlich gleich aus? Wenn nicht, wie lassen sich die Unterschiede erklären?
- Versuchen Sie, anhand der Lage der Absorptionsmaxima eine „spektrochemische“ Reihe aufzustellen!

Mortimer ab Kapitel 30 (Generelles über Komplexe keine Absorptionsspektren)

9. Bestimmung von Komplexbildungskonstanten

Einführung

Man kann Komplexbildungsreaktionen in wässriger Lösung als Substitutionsreaktionen behandeln. Hierbei geht man davon aus, dass ein Metallion zunächst hydratisiert als Aqua-Komplex $[M(H_2O)_n]^{m+}$ vorliegt. Bei Zugabe eines einzähnigen Liganden L (besetzen jeweils **eine** Koordinationsstelle, also ein freies **Elektronenpaar** am Zentralatom z.B. Cl) wird zunächst ein Wassermolekül durch den Liganden L ersetzt (bei einem mehrzähnigen Liganden wie EDTA eventuell mehrere Wassermoleküle):



(bei einem geladenen Liganden L ändert sich die Gesamtladung entsprechend).

Wie bei allen Gleichgewichtsreaktionen kann man auch für diese Substitutionsreaktion das **Massenwirkungsgesetz** aufstellen und eine Gleichgewichtskonstante K_1° formulieren:

$$K_1^\circ = \frac{\{[M(H_2O)_{n-1}(L)]^{m+}\}\{H_2O\}}{\{[M(H_2O)_n]^{m+}\}\{L\}}$$

Bei verdünnten Lösungen ist $\{H_2O\} \approx 1$ und man kann die Aktivitäten durch Konzentrationen ersetzen. Andernfalls muss man sich dessen bewusst sein, dass die entsprechende Konzentrations-Gleichgewichtskonstante nur für die jeweilige Ionenstärke gilt, bei der sie bestimmt wurde. Je nach Reaktionskinetik und stöchiometrischen Verhältnissen ist auch eine weitere Substitution der koordinierten Wasserliganden bis zum vollständigen Ersatz möglich; für jede Stufe lassen sich Gleichgewichtskonstanten formulieren, und für die Gesamtreaktion dann auch eine Gesamt-Gleichgewichtskonstante K° :



$$\text{und } K^\circ = \frac{\{[M(L)_n]^{m+}\}\{H_2O\}^n}{\{[M(H_2O)_n]^{m+}\}\{L\}^n}$$

K° ergibt sich aus dem Produkt der Stufenbildungskonstanten: $K^\circ = K^\circ_1 * K^\circ_2 * K^\circ_3 * \dots$

K° wird als Gesamtbildungskonstante bezeichnet und gibt an, wie **stabil** ein Komplex ist. Je größer der Wert für K° ist, desto stabiler. (Bei großem K° ist der Zähler, also die Konzentration des gebildeten Komplexes, größer als die Konzentration der eingesetzten Edukte).

Wie wir schon sowohl in den Kapiteln „Farbe“ als auch „Säure-Base-Chemie“ bei der Bestimmung der Säuredissoziationskonstante eines Farbindikators gesehen haben, lässt sich bei farbigen Substanzen die Proportionalität von Absorption und Konzentration nach dem **Lambert-Beerschen Gesetz** zur Bestimmung von Gleichgewichtskonzentration einsetzen.

In dem hier vorliegenden Fall geht man nun so vor, dass man entweder durch Verwendung eines sehr großen molaren Überschusses des Metallions gegenüber dem Liganden L sicherstellt, dass die gesamte Menge des Liganden oder durch einen sehr großen Überschuss des Liganden die gesamte Menge des Metallions komplexiert wird (Prinzip von LeChatelier).

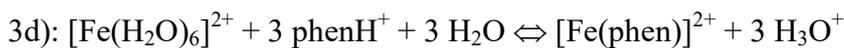
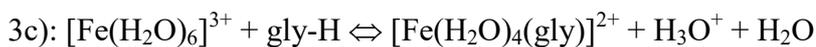
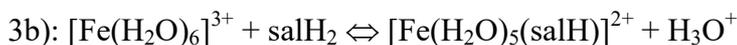
Aus der Menge des eingesetzten Liganden (bzw. im 2. Fall des Metalls) lässt sich direkt die Menge des gebildeten Komplexes errechnen. Nimmt man nun die UV-Vis-Spektren verschiedener solcher Lösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen auf, lässt sich eine Kalibriergerade erstellen (vergl. Experiment 2.8. im Kapitel „Farbe“!). (Bei den im Praktikum verwendeten Spektrometern übernimmt die Software diese Aufgabe)

Vermisst man nun eine Lösung, die eine unbekannte Menge desselben Komplexes enthält, lässt sich mit Hilfe dieser Kalibriergeraden die Konzentration errechnen. (Auch dies wird im Praktikum von der verwendeten Software erledigt)

Dies macht man sich nun im eigentlichen Experiment zunutze. Man gibt zu einer definierten Menge des Liganden unterschiedliche Mengen des Metallions hinzu (oder umgekehrt), sodass dabei die relativen molaren Verhältnisse $L:M$ im Bereich 5:1 bis 1:1 abgedeckt werden.

Da man aufgrund der Einwaagen weiß, wie groß die Gesamtmengen an Metallion und Ligand sind und man photometrisch die Menge des gebildeten Komplexes (eigentlich seine Konzentration) bestimmt hat, sind alle Größen die im Ausdruck für die Gleichgewichtskonstante vorkommen, bekannt. Durch mehrfache Messung ist eine Mittelung und damit eine Erhöhung der Genauigkeit möglich.

Wir wollen in dem Versuchsteil „Fotometrische Bestimmungen“ die Komplexbildungskonstanten folgender Reaktionen ermitteln



Eine alternative Methode zur Bestimmung von Komplexbildungskonstanten macht sich die Konzentrationsabhängigkeit der Potentiale einer galvanischen Zelle zunutze.

Angenommen, eine Zelle bestehe aus einem Metall M und seinem Ion M^{n+} . Dann gilt für das Potential dieser Zelle nach Nernst:

$$E (M/M^{n+}) = E^\circ + (0.059/n) \log \{M^{n+}\}$$

Befindet sich das Metallion gleichzeitig in einem Komplexbildungsgleichgewicht:



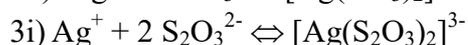
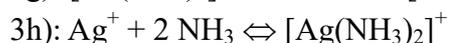
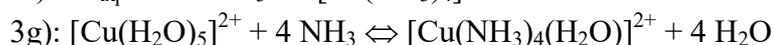
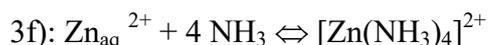
ergibt sich nach Auflösen nach $\{M^{n+}\}$ und Einsetzen in die Nernst-Gleichung

$$E = E^\circ + (0.059/n) \log [K_f^{-1} * \{[ML_x]^{n+}\} / \{L\}^x]$$

Setzt man den Liganden in sehr großem Überschuss ein und ist $K_f \gg 1$, kann man näherungsweise annehmen, dass $\{L\} \approx \{L\}_0 * [(V_L)/(V_L+V_M)]$ und $\{[ML_x]^{n+}\} \approx \{M^{n+}\}_0 * [(V_M)/(V_L+V_M)]$. Setzt man die Aktivitätskoeffizienten alle gleich 1, kann man die Aktivitäten durch die Konzentrationen ersetzen. Wenn man dann noch annehmen kann, dass nur ein einziger Komplex mit definiertem x gebildet wird, sind unter dem Logarithmus außer K_f nur bekannte Größen. Schaltet man diese Zelle gegen eine andere Zelle, die dasselbe Redoxpaar M/M^{n+} enthalten und $[M^{n+}] = [M^{n+}]_0$, errechnet sich die zu erwartende Zellspannung ΔE zu:

$$\Delta E = (0.059/n) \log \left[\frac{[V_M/(V_L+V_M)]}{[L]_0^x [V_L/(V_L+V_M)]^x} \right] - (0.059/n) \log K_f$$

Wir wollen in dem Versuchsteil „Elektrochemische Bestimmungen“ die Bildungskonstanten für folgende Gleichgewichte bestimmen:



Bilden Sie 6 Gruppen im Saal! Gruppen 1-4 bestimmen die Gleichgewichtskonstanten fotometrisch, während Gruppen 5 und 6 die elektrochemischen Bestimmungen durchführen.

Fotometrische Bestimmungen

a) Gruppe 1



Durchführung

Sie benötigen festes KSCN (C83), festes $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, 1.0 M HNO_3

- i. *Herstellung der Standardlösungen.* Stellen Sie durch Auflösen von festem KSCN im 250 mL Messkolben eine 0.00200 M Lösung her („L₀“) sowie durch Auflösen von festem $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ in einem anderen 250 mL Messkolben eine 0.200 molare Lösung („L₁“) her. Verdünnen Sie 1 mL von L₁ mit 100 mL VE-Wasser und stellen damit eine ca. 0.00200 M Lösung („L₂“) her; durch Verdünnen einer 1.0 M HNO_3 eine 0.05 M HNO_3 (250 mL Messkolben).

Anmerkung: Sie benötigen lediglich ca. 40 mL von L₀, 26 mL von L₁ und 15 mL von L₂ sowie ca. 100 mL der verdünnten HNO_3 . Sie können sich aber L₁, L₂ und die HNO_3 mit Gruppe 2 teilen!

- ii. *Vorbereitung der Kalibrierung.* Stellen Sie dann in jeweils einem 50 mL Erlenmeyerkolben fünf *unterschiedlich* konzentrierte salpetersaure Lösungen von $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{SCN})]^{2+}$ („FeSCN“) gemäß folgender Tabelle her (berechnen Sie die Konzentrationen und tragen sie in Spalte 7 ein):

Kolben-#	V _{L0} [mL]	n _{SCN} [μmol]	V _{L1} [mL]	n _{Fe3+} [mmol]	V _{HNO3} [mL]	V _{ges} [mL]	c _{FeSCN} [mmol/L]
1	5.0		5.0		15.0	25	0.4
2	4.0		5.0		16.0	25	
3	3.0		5.0		17.0	25	
4	2.0		5.0		18.0	25	
5	1.0		5.0		19.0	25	

- iii. *Kalibrierung des USB-Spektrometers.* Nehmen Sie ein Absorptionsspektrum auf.. Als Referenzlösung verwenden Sie die 0.05 M HNO₃.
- iv. *Aufnahme der Kalibriergerade*
- Füllen Sie die Küvette zu ca. 2/3 mit der Lösung aus Kolben #1 und setzen sie in den Küvettenhalter ein. Öffnen Sie das **Datei**-menü und wählen Sie *Neu-Neue Konzentrationsmessung*, dann „*Aktive Verarbeitung*“ und klicken Sie auf „*Annehmen*“
 - Im sich neu öffnenden Fenster „*Kalibrierung aus Lösungen bekannter Konzentration*“ auswählen und auf „*Next*“ klicken. Bei der folgenden Bereichsauswahl „*One wavelength*“ den Zahlenwert „447“ einstellen und erneut auf „*Next*“ klicken. Im folgenden Dialogfeld die für Lösung #1 berechnete Konzentration eintragen und dann der Reihe nach auf „*letzten Scan verwenden*“ und „*Probe hinzufügen*“ klicken. Dieselbe Prozedur für die vier übrigen Lösungen durchführen. Zum Abschluss einen Namen für die Verbindung eingeben und die Konzentrationseinheit „mmol/L“ eingeben. Das Programm berechnet jetzt eine „*Best-Fit*“-Gerade. Überprüfen Sie, ob der *Regressionsgrad* auf „1“ gesetzt ist und auch der „*Nullachsenabschnitt*“ angeklickt wurden.
 - Speichern Sie die Kalibrierung und klicken Sie auf „*Finish*“.
- v. *Bestimmung der Gleichgewichtskonstante*
- Setzen Sie hierzu die folgenden 5 Lösungen in 25mL-Erlenmeyerkolben an und füllen Sie die leeren Zellen der Tabelle aus:

Kolben-#	V _{L0} [mL]	n _{SCN} [μmol]	V _{L2} [mL]	n _{Fe} [μmol]	V _{HNO3} [mL]	V _{ges} [mL]	[SCN] ₀ , [mmol/L]	[Fe] ₀ , [mmol/L]
A	5.0		1.0		4.0	10.0		
B	5.0		2.0		3.0	10.0		
C	5.0		3.0		2.0	10.0		
D	5.0		4.0		1.0	10.0		
E	5.0		5.0		0.0	10.0	1.0	1.0

- Um die erste Zeile in untenstehender Tabelle ausfüllen zu können, müssen die Absorptionsspektren aufgenommen werden.
Eine Küvette zu 2/3 mit der Lösung aus Kolben-# A füllen und in den Küvettenhalter setzen. Auf „*Single Update*“ klicken und den angezeigten Wert in die Tabelle

eintragen.

Dieselbe Prozedur für die übrigen 4 Kolben wiederholen.

Übertragen Sie die Inhalte der letzten beiden Spalten obiger Tabelle in die untenstehende Tabelle..

Die Messungen sind jetzt beendet. Hierzu im **Datei**-menü „**Exit**“ wählen

Tabelle 15 :Bestimmung der Komplexbildungskonstante von „FeSCN“

Versuch	A	B	C	D	E
[FeSCN] = [Fe] ₁ , [mmol/L]					
[Fe] ₀ , [mmol/L]					1.0
[Fe] _e =[Fe] ₀ -[Fe] ₁ , [mmol/L]					
[SCN] ₀ , [mmol/L]					1.0
[SCN] _e = [SCN] ₀ -[Fe] ₁ , [mmol/L]					
K					

Auswertung

- Warum wird im salpetersauren Milieu gearbeitet?
- Welche Struktur hat der gebildete Thiocyanat-Komplex?
- Welche Voraussetzungen müssen gelten, damit die Annahme, dass im ersten Teil des Versuchs das gesamte Thiocyanat als $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NCS})]^{2+}$ vorliegt, gerechtfertigt ist?
- Welche Voraussetzung muss ferner gelten, dass die Annahme, die Absorption bei 447 nm sei proportional zur Konzentration von $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NCS})]^{2+}$ gültig ist?
- Füllen Sie die Tabelle aus und berechnen Sie hieraus die Gleichgewichtskonstante K:

$$K = [\text{Fe}]_1 / ([\text{Fe}]_e * [\text{SCN}]_e)$$

Bilden Sie aus den 5 Spalten den Mittelwert und vergleichen Sie mit dem Literaturwert!

b) Gruppe 2



Durchführung

Sie benötigen festes Natriumsalicylat („Na(salH)“), festes $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, 1.0 M HNO_3

- Herstellung der Standardlösungen.* Stellen Sie durch Auflösen von festem Natriumsalicylat 100 mL einer 0.00200 M Lösung her („L₀“) sowie durch Auflösen von

festem $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in einem anderen 250 mL Messkolben eine 0.200 molare Lösung („L1“) her. Verdünnen Sie 1 mL von L1 mit 100 mL VE-Wasser und stellen damit eine ca. 0.00200 M Lösung („L2“) her; durch Verdünnen einer 1.0 M HNO_3 eine 0.05 M HNO_3 (250 mL Messkolben).

Anmerkung: Sie benötigen lediglich ca. 40 mL von L_0 , 26 mL von L1 und 15 mL von L2 sowie ca. 100 mL der verdünnten HNO_3 . Sie können sich aber L1, L2 und die HNO_3 mit Gruppe 1 teilen, also sprechen Sie sich vorher ab!

Für die Referenzlösung lösen Sie 0.20 g (≈ 0.5 mmol) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in 50 mL der 0.05 M HNO_3 auf.

- ii. *Vorbereitung der Kalibrierung.* Stellen Sie dann in jeweils einem 50 mL Erlenmeyerkolben fünf unterschiedlich konzentrierte salpetersaure Lösungen von $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{salH})]^{2+}$ („Fesal“) gemäß folgender Tabelle her (berechnen Sie die Konzentrationen und tragen sie in Spalte 7 ein):

Kolben-#	V_{L0} [mL]	n_{SalH} [μmol]	V_{L1} [mL]	n_{Fe} [mmol]	V_{HNO_3} [mL]	V_{ges} [mL]	c_{Fesal} [mmol/L]
1	5.0		5.0		15.0	25	0.4
2	4.0		5.0		16.0	25	
3	3.0		5.0		17.0	25	
4	2.0		5.0		18.0	25	
5	1.0		5.0		19.0	25	0.08

- iii. *Kalibrierung des USB-Spektrometers.* Gehen Sie wie üblich vor. Referenzlösung siehe oben. Nehmen Sie ein Spektrum der Lösung aus Kolben-#1 auf und bestimmen Sie λ_{max} .
- iv. *Aufnahme der Kalibriergerade (siehe Seite 39f)*
- v. *Bestimmung der Gleichgewichtskonstante*
- o Setzen Sie hierzu die folgenden 5 Lösungen in 25mL-Erlenmeyerkolben an und füllen Sie die leeren Zellen der Tabelle aus:

Kolben-#	V_{L0} [mL]	n_{SalH} [μmol]	V_{L2} [mL]	n_{Fe} [μmol]	V_{HNO_3} [mL]	V_{ges} [mL]	$[\text{salH}]_0$, [mmol/L]	$[\text{Fe}]_0$, [mmol/L]
A	5.0		1.0		4.0			
B	5.0		2.0		3.0			
C	5.0		3.0		2.0			
D	5.0		4.0		1.0			
E	5.0		5.0	10.0	0.0	10.0	1.0	1.0

- Um die erste Zeile in untenstehender Tabelle ausfüllen zu können, müssen die Absorptionsspektren aufgenommen werden.
Eine Küvette zu 2/3 mit der Lösung aus Kolben-# A füllen und in den Küvettenhalter setzen. Auf „Single Update“ klicken und den angezeigten Wert in die Tabelle eintragen.
Dieselbe Prozedur für die übrigen 4 Kolben wiederholen.
*Die Messungen sind jetzt beendet. Hierzu im **Datei**-menü „Exit“ wählen*
- Übertragen Sie die Inhalte der letzten beiden Spalten obiger Tabelle in die untenstehende Tabelle.

Auswertung

- Warum wird im salpetersauren Milieu gearbeitet?
- Welche Struktur besitzt Salicylsäure? Welche Struktur könnte der Eisensalicylat-Komplex besitzen?
- Welche Voraussetzungen müssen gelten, damit die Annahme, dass im ersten Teil des Versuchs das gesamte Salicylat als $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{salH})]^{2+}$ vorliegt, gerechtfertigt ist?
- Welche Voraussetzung muss ferner gelten, dass die Annahme, die Absorption bei λ_{max} sei proportional zur Konzentration von $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{salH})]^{2+}$ gültig ist?
- Füllen Sie die Tabelle aus und berechnen Sie hieraus die Gleichgewichtskonstante K:
 - $K = [\text{Fe}]_1 / ([\text{Fe}]_e * [\text{salH}]_e)$
 - Bilden Sie aus den 5 Spalten den Mittelwert und vergleichen Sie mit dem Literaturwert!

Tabelle 16: Bestimmung der Komplexbildungskonstante von Fe-salicylat

Versuch	A	B	C	D	E
$[\text{Fesal}] = [\text{Fe}]_1$, [mmol/L]					
$[\text{Fe}]_0$, [mmol/L]					1.0
$[\text{Fe}]_e = [\text{Fe}]_0 - [\text{Fe}]_1$, [mmol/L]					
$[\text{salH}]_0$, [mmol/L]					1.0
$[\text{salH}]_e = [\text{salH}]_0 - [\text{Fe}]_1$, [mmol/L]					
K					

c) **Gruppe 3**



Die hier vorgestellte Methode stellt eine indirekte Methode dar. Einem Metallion werden 2 miteinander konkurrierende Liganden angeboten, von denen nur einer einen stark gefärbten Komplex bildet.

Durchführung

Sie benötigen KSCN (C83), Glycin (beim Assistenten), $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (C74), 1.0 M HNO_3

- i. *Herstellung der Standardlösungen.* Stellen Sie durch Verdünnen einer 1.0 M HNO_3 eine 0.2 molare HNO_3 her. Stellen Sie durch Auflösen von festem KSCN (733 mg in 1.0L VE-Wasser) eine 0.00755 M Lösung her („L0“) sowie durch Auflösen von festem FeCl_3 (3.15 g in 50.0 mL 0.2 M HNO_3) eine 0.388 molare Lösung („L1“) und daraus durch Verdünnen mit 0.2 M HNO_3 eine 0.0194 molare Lösung („L2“) und durch Auflösen von festem Glycin (474 mg in 500 mL VE-Wasser) eine 0.00632 molare Lösung („L3“);
- ii. *Vorbereitung der Kalibrierung.* Stellen Sie dann in jeweils einem 100 mL Messkolben fünf unterschiedlich konzentrierte salpetersaure Lösungen von $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{SCN})]^{2+}$ („FeSCN“) gemäß folgender Tabelle her (berechnen Sie die Konzentrationen und tragen sie in Spalte 7 ein):

Kolben-#	V_{L0} [mL]	n_{SCN} [μmol]	V_{L1} [mL]	V_{HNO_3} [mL]	V_{ges} [mL]	[FeSCN]; [mmol/L]
1	5.0		5.0	90.0	100	0.3775
2	4.0		5.0	91.0		
3	3.0		5.0	92.0		
4	2.0		5.0	93.0		
5	1.0	7.55	5.0	94.0		0.0755

- iii. *Kalibrierung des USB-Spektrometers.* Gehen Sie wie üblich vor. Als Referenzlösung verwenden Sie eine Lösung, die Sie durch Verdünnen von 3.0 mL L2 mit 0.2 M HNO_3 auf 25.0 mL erhalten haben..
- iv. *Aufnahme der Kalibriergerade (siehe S.39, allerdings bei „One wavelength“ den Zahlenwert „457“ einstellen)*
- v. *Bestimmung der Gleichgewichtskonstante*
 - o Setzen Sie hierzu die folgenden 6 Lösungen in 25mL-Erlenmeyerkolben an und füllen Sie die leeren Zellen der Tabelle aus. Berechnen Sie die Gesamtkonzentration von Glycin $[\text{glyH}]_0$ in Kolben F.

Kolben- #	V _{L0} [mL]	n _{SCN} [μmol]	V _{L3} [mL]	n _{gly} [μmol]	V _{L2} [mL]	n _{Fe} [μmol]	V _{HNO3} [mL]	V _{ges} [mL]	[SCN] ₀ , [mmol/L]	[Fe] ₀ , [mmol/L]
A	1.0		0	0	1.0		23.0			
B	1.0		0	0	2.0		22.0			
C	1.0		0	0	3.0		21.0			
D	1.0		0	0	4.0		20.0			
E	1.0		0	0	5.0	97.0	19.0	25.0	0.302	3.880.
F	1.0		1.0	6.32	2.0		21.0			

- Um die erste Zeile in untenstehender Tabelle ausfüllen zu können, müssen die Absorptionsspektren aufgenommen werden.
Eine Küvette zu 2/3 mit der Lösung aus Kolben-# A füllen und in den Küvettenhalter setzen. Auf „Single Update“ klicken und den angezeigten Wert in die Tabelle eintragen.
Dieselbe Prozedur für die übrigen 5 Kolben wiederholen.
- Übertragen Sie die Inhalte der letzten beiden Spalten obiger Tabelle in die untenstehende Tabelle.
- Die Messungen sind jetzt beendet. Hierzu im **Datei**-menü „Exit“ wählen

Tabelle 17: Bestimmung der Komplexbildungskonstante von „FeSCN“

Versuch	A	B	C	D	E
[FeSCN] = [Fe] ₁ , [mmol/L]					
[Fe] ₀ , [mmol/L]					3.880
[Fe] _e =[Fe] ₀ -[Fe] ₁ , [mmol/L]					
[SCN] ₀ , [mmol/L]					0.302
[SCN] _e = [SCN] ₀ - [Fe] ₁ , [mmol/L]					
K					

Auswertung

- a) Warum wird im salpetersauren Milieu gearbeitet?
- b) Welche Voraussetzungen müssen gelten, damit die Annahme, dass im ersten Teil des Versuchs das gesamte Thiocyanat als $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NCS})]^{2+}$ vorliegt, gerechtfertigt ist?
- c) Welche Voraussetzung muss ferner gelten, dass die Annahme, die Absorption bei 457 nm sei proportional zur Konzentration von $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NCS})]^{2+}$ gültig ist?
- d) Füllen Sie die Tabelle aus und berechnen Sie hieraus die Gleichgewichtskonstante K:

$$K = [\text{Fe}]_1 / ([\text{Fe}]_e * [\text{SCN}]_e)$$

Bilden Sie aus den 5 Spalten den Mittelwert und vergleichen Sie mit dem Literaturwert!

e) Für die Berechnung der Bildungskonstante des Glycin- Komplexes gehen Sie wie folgt vor:

- Aus der Absorptionsmessung erhalten Sie den Wert für $[Fe]_1$
- Aus der vorhergehenden Tabelle entnehmen Sie die Werte für $[Fe]_0$ und $[SCN]_0$
- Berechnen Sie $[SCN]_e = [SCN]_0 - [Fe]_1$ (warum ist das so?)
- Mit der unter d) ermittelten Gleichgewichtskonstante lässt sich dann auch $[Fe]_e$ bestimmen zu $[Fe]_e = [Fe]_1 / K * [SCN]_e$
- Wegen $[Fe]_0 = [Fe]_1 + [Fe]_e + [Fe(gly)]$ lässt sich $[Fe(gly)]$ berechnen.
- Damit wird $[gly]_e = [gly]_0 - [Fe(gly)]$
- Und schließlich ergibt sich dann der Wert für $K' = [Fe(gly)] / [Fe]_e * [gly]_e$
Vergleichen Sie diesen Wert mit dem Literaturwert ($K = 95.9 \text{ L/mol}$).

d) Gruppe 4:



Durchführung

Sie benötigen 0.025 M Ferroin- Lösung, Phenanthrolin (beides beim Assistenten), $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (R8), 1.0 M H_2SO_4

- i. *Herstellung der Standardlösungen.* Stellen Sie durch Verdünnen einer 1.0 M H_2SO_4 eine 0.5 molare H_2SO_4 , durch Verdünnen von 1.0 mL der aufstehenden Ferroin-Lösung mit 0.5 M H_2SO_4 im 250 mL Messkolben eine $1.0 \cdot 10^{-4}$ M Ferroin-Lösung (L_0); durch Auflösen von festem Phenanthrolin in 0.50 M H_2SO_4 eine 0.0100 M Lösung („L1“) sowie durch Auflösen von festem $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ in 0.50 M H_2SO_4 eine 0.0100 molare Lösung („L2“) her.
- ii. *Vorbereitung der Kalibrierung.* Stellen Sie dann in jeweils einem 50 mL Erlenmeyerkolben fünf unterschiedlich konzentrierte schwefelsaure Lösungen von $[Fe(\text{phen})_3]^{2+}$ („Fephen“) gemäß folgender Tabelle her (berechnen Sie die Konzentrationen und tragen sie in Spalte 6 ein):

Kolben-#	V_{L0} [mL]	n_{ferroin} [μmol]	$V_{H_2SO_4}$ [mL]	V_{ges} [mL]	[Fephen]; [$\mu\text{mol/L}$]
1	9.0		1.0	10.0	
2	7.0		3.0	10.0	
3	5.0		5.0	10.0	
4	3.0		7.0	10.0	
5	1.0	0.10	9.0	10.0	

- iii. *Kalibrierung des USB-Spektrometers.* Gehen Sie wie üblich vor. Als Referenzlösung verwenden Sie die 0.5 M H_2SO_4 . Da die Herstellung der Probelösung über Nacht

dauert, empfiehlt es sich, die Kalibrierung ebenfalls erst am nächsten Tag durchzuführen!

- iv. Aufnahme der Kalibriergerade (siehe S.39, allerdings bei „One Wavelength“ den Zahlenwert „510“ einstellen!)
- v. Bestimmung der Gleichgewichtskonstante
 - o Setzen Sie hierzu die folgenden 3 Lösungen in 25mL-Erlenmeyerkolben an (ACHTUNG! Langsame Reaktion! Über Nacht rühren!) und füllen Sie die leeren Zellen der Tabelle aus:

Kolben-#	V _{L1} [mL]	n _{phen} [μmol]	V _{L2} [mL]	n _{Fe} [μmol]	V _{H2SO4} [mL]	V _{ges} [mL]	[phen] ₀ , [mmol/L]	[Fe] ₀ , [mmol/L]
A	2.0	20.0	5.0	50.0	13.0	20.0		
B	4.0		5.0		11.0			
C	4.0		10.0		6.0			

- o Um die erste Zeile in untenstehender Tabelle ausfüllen zu können, müssen die Absorptionsspektren aufgenommen werden. Eine Küvette zu 2/3 mit der Lösung aus Kolben-# A füllen und in den Küvettenhalter setzen. Auf „Single Update“ klicken und den angezeigten Wert in die Tabelle eintragen. Dieselbe Prozedur für die übrigen beiden Kolben wiederholen. Übertragen Sie die Inhalte der letzten beiden Spalten obiger Tabelle in die untenstehende Tabelle.
- o Die Messungen sind jetzt beendet. Hierzu im **Datei**-menü „Exit“ wählen

Tabelle 18: Komplexbildungskonstante von Ferroin

Versuch	A	B	C
[Fephen] = [Fe] ₁ , [mmol/L]			
[Fe] ₀ , [mmol/L]			
[Fe] _e =[Fe] ₀ -[Fe] ₁ , [mmol/L]			
[phen] ₀ , [mmol/L]			
[phen] _e = [phen] ₀ -[Fe] ₁ , [mmol/L]			
K			

Auswertung

- a) Warum wird im schwefelsauren Milieu gearbeitet?

- b) Welche Struktur hat der gebildete Phenanthrolin-Komplex?
 c) Füllen Sie die Tabelle aus und berechnen Sie hieraus die Gleichgewichtskonstante K:

a. $K = [\text{Fe}]_i / ([\text{Fe}]_e \cdot [\text{phen}]_e)$

Bilden Sie aus den 3 Spalten den Mittelwert und vergleichen Sie mit dem Literaturwert ($5.9 \cdot 10^5$)!

Elektrochemische Bestimmungen

Diese Bestimmungen laufen alle nach demselben Schema ab. Sie erstellen für jedes zu untersuchende Gleichgewicht eine galvanische Zelle. Jede dieser Zellen besteht aus 2 Bechergläsern mit Salzlösungen MX definierter Konzentration, in die jeweils ein Metalldraht oder -blech bestehend aus dem Metall M eintaucht. Die beiden Metalle sind elektrisch leitend über ein Voltmeter (Präzision etwa 1 mV) verbunden und die beiden Lösungen sind über eine Salzbrücke verbunden. Zu einem der beiden Bechergläser wird eine Lösung des betreffenden Liganden in großem molaren Überschuss gegeben und die entstandene Spannung wird gemessen. Für die grundsätzliche Konstruktion von galvanischen Zellen wird auf Versuch 4.3. im Teil Elektrochemie verwiesen.

Durchführung

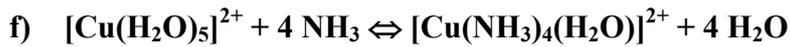
Sie benötigen 0.010 M AgNO₃-Lösung & 0.10 M NH₃ (jeweils durch Verdünnen herstellen!), 0.10 M Na₂S₂O₃-Lösung; 0.10 M Zn(NO₃)₂- & 0.10 M Cu(NO₃)₂- Lösungen (jeweils durch Einwiegen herstellen), eingestellte 6.0 M NH₃- Lösung, Zinkblech, Kupferblech, Silberblech,.

Gruppe 5 bearbeitet die Versuche 3e) und 3g) und Gruppe 6 die Versuche 3f) und 3h).



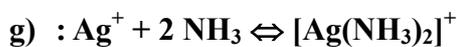
Füllen Sie in zwei 100 mL-Bechergläser jeweils 25 mL einer 0.10 M Zn(NO₃)₂- Lösung. In das erste Becherglas geben Sie unter andauerndem Rühren zusätzlich 25 mL VE-Wasser, in das zweite 25 mL 6.0 M Ammoniaklösung. Stellen Sie in beide Bechergläser ein –wie in V 4.3 beschrieben- gereinigtes Zinkblech hinein. Verbinden Sie beide Bechergläser wieder wie in V 4.3 beschrieben einerseits mit einer Salzbrücke, andererseits über Krokodilklemmen mit einem Voltmeter. Messen Sie die Spannung und tragen Sie das Ergebnis in untenstehende Tabelle ein.

Wiederholen Sie den Versuch unter Verwendung einer 0.010 M Zn(NO₃)₂- Lösung und 0.10 M Ammoniaklösung.

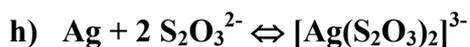


Füllen Sie in zwei 100 mL-Bechergläser jeweils 25 mL einer 0.10 M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung. In das erste Becherglas geben Sie unter andauerndem Rühren zusätzlich 25 mL VE-Wasser, in das zweite 25 mL 6.0 M Ammoniaklösung. Stellen Sie in beide Bechergläser ein –wie in V 4.3 beschrieben- gereinigtes Kupferblech hinein. Verbinden Sie beide Bechergläser wieder wie in V 4.3 beschrieben einerseits mit einer Salzbrücke, andererseits über Krokodilklemmen mit einem Voltmeter. Messen Sie die Spannung und tragen Sie das Ergebnis in untenstehende Tabelle ein.

Wiederholen Sie den Versuch unter Verwendung einer 0.010 M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung und 0.10 M Ammoniaklösung.



Füllen Sie in zwei 50 mL-Bechergläser jeweils 15 mL einer 0.010 M AgNO_3 -Lösung. In das erste Becherglas geben Sie unter andauerndem Rühren zusätzlich 15 mL VE-Wasser, in das zweite 15 mL 0.01 M Ammoniaklösung. Stellen Sie in beide Bechergläser ein –wie in V 4.3 beschrieben- gereinigtes Silberblech hinein. Verbinden Sie beide Bechergläser wieder wie in V 4.3 beschrieben einerseits mit einer Salzbrücke, andererseits über Krokodilklemmen mit einem Voltmeter. Messen Sie die Spannung und tragen Sie das Ergebnis in untenstehende Tabelle ein.



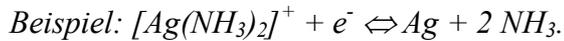
Füllen Sie in zwei 50 mL-Bechergläser jeweils 15 mL einer 0.010 M AgNO_3 -Lösung. In das erste Becherglas geben Sie unter andauerndem Rühren zusätzlich 15 mL VE-Wasser, in das zweite 15 mL 0.10 M Natriumthiosulfatlösung. Stellen Sie in beide Bechergläser ein –wie in V 4.3 beschrieben- gereinigtes Silberblech hinein. Verbinden Sie beide Bechergläser wieder wie in V 4.3 beschrieben einerseits mit einer Salzbrücke, andererseits über Krokodilklemmen mit einem Voltmeter. Messen Sie die Spannung und tragen Sie das Ergebnis in untenstehende Tabelle ein.

Auswertung

- a) Berechnen Sie das Potential E_{ref} in den Referenzzellen und tragen Sie den Wert in die Tabelle ein. Verwenden Sie $E^\circ(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) = -0.76 \text{ V}$, $E^\circ(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) = 0.34 \text{ V}$, $E^\circ(\text{Ag}/\text{Ag}) = 0.80 \text{ V}$. Nernst-Gleichung: $E = E^\circ + (0.059/n) \log [M^{n+}]$

b) Berechnen Sie unter der Annahme, dass das Metallion nahezu vollständig in der komplexierten Form vorliegt und dass der Ligand im Überschuss vorlag, zunächst die Restkonzentration des Liganden, $[L]_e$ und tragen Sie diese in die Tabelle ein.

c) Formulieren Sie das Redoxgleichgewicht für jede einzelne „Komplexierungs-Zelle“.



$$V = \Delta E = \Delta E^\circ + 0.059 \lg \left(\frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[NH_3]^2 * [Ag^+]_0} \right);$$

da NH₃ in 10fachem Überschuss eingesetzt wurde, kann man in erster Näherung davon ausgehen, dass alles Silber komplexiert vorliegt. Dadurch vereinfacht sich dieser Ausdruck für V zu:

$$\Delta E = \Delta E^\circ - 0.118 \lg [NH_3]_e. \text{ (warum ist das so?)}$$

Mit den bekannten Werten von $[NH_3]_e$ und der gemessenen Zellspannung lässt sich hieraus ΔE° errechnen.

d) *Wegen des grundsätzlichen Zusammenhangs: $\Delta E^\circ = (0.059/n) * \lg K$ ist dann $\lg K$ und damit K ganz leicht zu berechnen. Tragen Sie diesen Wert in die Tabelle ein.*

e) Vergleichen Sie Ihre Werte mit den Literaturwerten! Überprüfen Sie, ob die gemachten Näherungen berechtigt waren.

Tabelle 19: Elektrochemische Bestimmung von Komplexbildungskonstanten

Versuch	3e (1)	3e(2)	3f (1)	3f(2)	3g	3h
$[M^{n+}]_0$ [mol/L]	0.05	0.005	0.05	0.005	0.005	0.005
$[L]_0$, [mol/L]	3.0	0.05	3.0	0.05	0.05	0.05
V [mV]						
E_{ref} [mV]						
$[L]_e$	2.8	0.03				
ΔE°						
K						

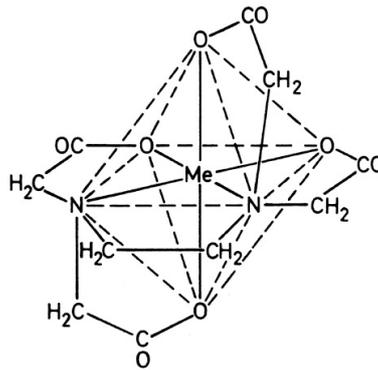
10. Komplexometrische Titration.

Einführung

Wir haben im letzten Kapitel gehört, dass sich durch Zugabe von einzähnigen Liganden je nach Reaktionsstöchiometrie und Kinetik ein oder mehrere koordinierte Wasser-Liganden substituieren lassen. Die Lage des jeweiligen Substitutionsgleichgewichts hängt von der Natur der Metalle und Liganden sowie ihrer relativen Affinität ab. Thermodynamisch betrachtet gilt wie immer, dass eine Reaktion „freiwillig“ abläuft, wenn die Änderung der freien Enthalpie (ΔG) negativ ist. Es gilt ferner die Beziehung:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

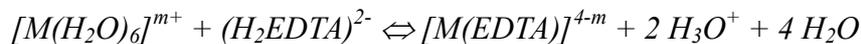
Der erste Term, die Reaktionsenthalpie, oft auch „Wärmetönung“ genannt, hängt bei Komplexen mit einzähnigen Liganden vor allem von der Natur der Donoratome der Liganden ab. Sind mehrzähnige Liganden im Spiel, die das Metallion über mehrere Donoratome unter Ausbildung von „Chelatringen“ koordinieren können, wird ΔH auch durch Anzahl und Größe der Chelatringe beeinflusst: je mehr Fünf- und Sechsringe gebildet werden können, umso exothermer ist die Reaktion. Der zweite Term, der neben der Temperatur die Reaktionsentropie beinhaltet, ist im hier betrachteten Fall ein Maß für die Änderung der Teilchenzahlen bei der Substitution. Bei einzähnigen Liganden ist in der Regel (d.h. wenn sich bei der Substitution nicht gleichzeitig auch die Koordinationszahl ändert) die Teilchenzahl unverändert und $\Delta S \approx 0$. Bei mehrzähnigen Liganden steigt die Teilchenzahl bei der Substitution an, da ein solcher Ligand mehrere koordinierte Wassermoleküle freisetzt, und damit steigt die Entropie, $\Delta S > 0$. Die Kombination von exothermer Reaktion und Entropiezunahme bewirkt, dass ΔG immer negativ ist und damit Substitutionsreaktionen mit mehrzähnigen Liganden thermodynamisch bevorzugt sind. Dies macht man sich nun bei der „komplexometrischen“ Bestimmung von Metallionen zunutze. Hier kommt der (in der Regel) sechszähnige Ligand „EDTA⁴⁻“ (EthylenDiaminTetraAcetat) zum Einsatz, der in seiner vollständig deprotonierten Form Metallionen über zwei Stickstoff- und vier Sauerstoffatome koordinieren kann:



© 2007 Walter de Gruyter, Riedel/Janiak: Anorganische Chemie.

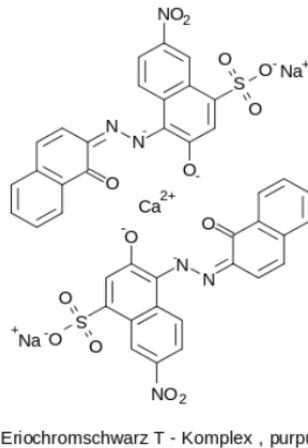
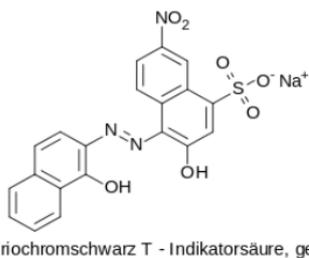
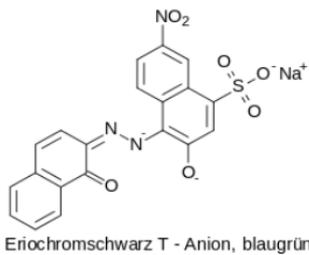
Aus praktischen Gründen wird er aber in seiner lediglich zweifach deprotonierten Form „ H_2EDTA^{2-} “, als sogenanntes „Titriplex III“ in den Handel gebracht.

Die Substitutionsreaktion mit einem hydratisierten Metallion läuft daher nach folgender Gleichung ab:



Da bei dieser Reaktion Hydroniumionen gebildet werden, kommt bei manchen Metallen die Reaktion vorzeitig zum Erliegen, da diese mit dem Metall um die basischen Ligandenzentren konkurrieren. Diese Hydroniumionen müssen deshalb abgefangen werden, was prinzipiell durch Basenzugabe erfolgen kann (in unserem Fall Ammoniak). Hierbei muss allerdings beachtet werden, dass viele Schwermetalle schwerlösliche Hydroxide bilden, die dem Gleichgewicht entzogen werden könnten. Deshalb muss man die Bestimmungen in der Regel in gepufferter Lösung durchführen. Da man bei einer Titration ohne elektrochemische Detektion auch irgendwie erkennen muss wann der Äquivalenzpunkt erreicht ist, benötigt man irgendeine Art von Indikator. Als am besten geeignet haben sich hierfür Farbstoffe erwiesen, die selbst als Liganden gegenüber dem zu bestimmenden Metall wirken können und im komplexierten Zustand eine deutlich verschiedene Farbe besitzen als im freien Zustand. Damit sie auch verlässlich den Äquivalenzpunkt anzeigen können, müssen sie bessere Liganden als Wasser und schlechtere Liganden als EDTA sein, und schnell reagieren. Im Internet finden Sie auf folgender Seite Informationen rund um die Bestimmung der Wasserhärte:

<http://www.chemieunterricht.de/dc2/haerte/>



In diesem Versuch werden wir die Wasserhärte von verschiedenen Leitungswässern testen.

Durchführung

Wir führen diesen Versuch in **Zweiergruppen** unabhängig voneinander durch.

Sie benötigen EDTA-Lösung (Titriplex (III)) ($c = 0,01 \text{ mol/l}$), konz. NH_3 , Indikator-Puffertabletten.(Eriochromschwarz T)

Der Versuchsaufbau wie bei allen Titrationen. Die Härtebestimmung erfolgt idealerweise in Gefäßen aus hochwertigem, alkalienbeständigem Glas oder am besten in Gefäßen aus klarem Polycarbonat. Wenn man keine Weithals-Erlenmeyerkolben hat, kann man auch Becher aus Polycarbonat (Recyclingsymbol PC) verwenden.

Wir lassen das Wasser aus der Wasserleitung einige Minuten laufen und füllen dann einige Liter ab, damit wir zur Untersuchung als Standard immer das gleiche Wasser benutzen können. Eine Bürette wird mit EDTA-Lösung ($c = 0,01 \text{ mol/l}$) beschickt. Wir geben in einen Erlenmeyerkolben 50 mL der Wasserprobe und lösen darin eine Indikator-Puffertablette (Eriochromschwarz T) auf. Dazu geben wir 0.5 mL (nicht mehr!) konz. Ammoniaklösung, wobei sich die zunächst gelbe Lösung rot verfärbt. Nun lassen wir EDTA-Lösung aus der Bürette zulaufen und vermischen jeweils gut (Rührfisch).

Den Umschlagpunkt erkennen wir daran, dass sich die Lösung grau-grün färbt. Zur ersten Orientierung fügen wir die EDTA- Lösung in 4mL- Schritten durch und tragen die beobachteten Färbungen in die Tabelle ein. Wiederholen Sie die Titration, dieses Mal aber die

letzten 4 ml vor dem Farbumschlag tropfenweise und bestimmen Sie so den Äquivalenzpunkt exakt! Anschließend wird der Versuch mit dem von Ihnen mitgebrachten Leitungswasser durchgeführt (auch hier 50 ml).

Tabelle 20 Leitungswasser

V _{edta} [mL]	Ind.Färbg. / Laborwasser	Ind.Färbg./ „Heimwasser“	V _{edta} [mL]	Ind.Färbg. / Laborwasser	Ind.Färbg./ „Heimwasser“
0			12		
2			14		
4			16		
6			18		
8			20		
10					

Farbumschlag bei [mL]: _____ (LW) / _____ (HW)

Auswertung:

- a) Warum ist es wichtig, dass der pH-Wert stets im Basischen gehalten wird? (abgesehen von dem Konkurrenzverhalten zum Liganden)
- b) Warum ist es wichtig, das Wasser erst einige Zeit laufen zu lassen, bevor es verwendet wird?
- c) Berechnen Sie die Härte des Labor- Leitungswassers, sowie des „eigenen“ Leitungswassers. Beachte: Der Tropfen der den Farbumschlag ausmacht (0,04 ml) muss bei der Berechnung abgezogen werden!
- d) Vergleichen Sie die verschiedenen Leitungswässer miteinander. Wie kommt es zu den unterschiedlichen Härtegraden?
- d) Vergleichen Sie die von Ihnen ermittelten Härtegrade mit denen, die Ihre Wasserwerke angeben. Diskutieren Sie Abweichungen. (Es gibt außer „ungenaueres Arbeiten“ auch andere Gründe für Abweichungen!!!)

Kapitel 3 Redoxreaktionen

11. „Edle“ und „Unedle“ Metalle: Verhalten gegenüber verschiedenen Säuren und Laugen

Einführung

In der Natur kommen die meisten Metalle in der Regel nur in Form ihrer chemischen Verbindungen – Halogeniden, Oxiden, Sulfiden, Silikaten usw. – vor, da sie durch Luftsauerstoff und/ oder Wasser, manchmal in Abhängigkeit vom pH der Umgebung, „oxidiert“ wurden:



Einige wenige Metalle kommen aber elementar vor und wurden deshalb früher als „edel“ bezeichnet – dazu gehören z.B. Kupfer, Silber und Gold. Mit mehr oder weniger großem Aufwand lassen sich aber alle Metalle elementar gewinnen. Interessanterweise zeigt es sich, dass eine Reihe der eigentlich „unedlen“ Metalle luftbeständig zu sein scheinen – viele „Alltagsmetalle“ wie Eisen, Zink, Chrom, und Aluminium, zeigen dieses „unerwartete“ Verhalten. Dies ist auf die Bildung dünner Schichten von Oxiden, Hydroxiden u.ä. zurückzuführen, die fest an der Oberfläche haften und das darunter befindliche Metall vor weiterem Zugriff der Luft bzw. des Wassers schützen. Man sagt, diese Metalle sind „passiviert“. Man kann den Effekt dieser Passivierung unterdrücken, indem man entweder durch Pulverisieren eine sehr große Oberfläche schafft, durch Zugabe von Säuren die Oberflächenoxide bzw. -hydroxide auflöst oder durch Alkalien in lösliche Hydroxido-Komplexe überführt. So sollte aufgrund des Standardpotentials von Aluminium ($E^\circ = -1,67V$) dieses von H^+ -Ionen zu Al^{3+} oxidiert werden können, was ein Auflösen des Metalls zur Folge hätte. Kupfer, mit einem Standardpotential welches über dem von H^+ liegt, sollte somit nicht oxidiert werden und in Folge dessen nicht in Lösung gehen. Doch auch die „edleren“ Metalle lassen sich in Lösung bringen, indem man „oxidierende“ Säuren wie Salpetersäure oder auch Königswasser verwendet. Wirken „normale Säuren“ nur über ihre Protonen, so können **oxidierende Säuren** auch über ihre **Anionen** wirken. Ob und in welcher Art eine Säure reagiert, hängt allerdings auch mit deren Konzentration zusammen. Wenn Sie die Nernst-

Gleichung, welche das elektrochemische Potential beschreibt (Formelsammlung) genau betrachten, fällt Ihnen diese Abhängigkeit in Form des logarithmischen Terms auf.

In diesem Versuch wollen wir einige unedle und edle Metalle in kompakter sowie pulverisierter Form in ihrem Verhalten gegenüber verschiedenen Säuren und Laugen untersuchen. (Sie haben am Anfang des Praktikums schon die Reaktion von Zink mit Säuren und Laugen im Kapitel „Gefahrstoffe“ kennengelernt. Entsprechende Vorsichtsmaßnahmen sind auch hier zu beachten!)

Schulversuche zu diesem Thema finden Sie im Internet unter:

<http://www.chemieunterricht.de/dc2/tip/>, Tipp-#200

Durchführung

Sie arbeiten in Zweiergruppen. Sie benötigen folgende Chemikalien: Mg-Band (C92), Al-Grieß (R2), Sn-Granalien (C95), Cu-Pulver (C17), Cu-Späne (C89), Fe-Pulver (C75), Fe-Nägel (R31).

HCl, HNO₃, H₂SO₄, H₃PO₄ : jeweils „konzentriert“ und ca. 0.1 M (**selbst herstellen** durch Verdünnen der im *allgemeinen Reagenziensatz* aufstehenden 1 M Säuren). Ca. 6 M NaOH

Geben Sie jeweils eine Spatelspitze der Metalle in ein Reagenzglas und geben Sie (im Abzug!) ca. 1 mL Säure oder Lauge dazu. Tragen Sie Ihre Beobachtungen (keine Reaktion: „k.R.“; Gasentwicklung: „G“; Auflösung: „+“; Farbe?) in die folgende Tabelle ein:

Tabelle 21: Verhalten von Metallen gegen Säuren und Laugen

Gruppe	Säure/ Lauge	HCl, verd	HNO ₃ , conc	HNO ₃ , verd	H ₂ SO ₄ , conc	H ₂ SO ₄ , verd	H ₃ PO ₄ , conc	H ₃ PO ₄ , verd	NaOH
A	Mg-Band								
B	Al-Grieß								
C	Sn-Granalien								
D	Cu-Pulver								
E	Cu-Späne								
F	Fe-Pulver								
G	Fe-Nägel								

Auswertung

- a) In welche Oxidationsstufe(n) werden die von Ihnen untersuchten Metalle oxidiert?
- b) Welche Produkte können aus den Säuren bzw. der Lauge grundsätzlich entstehen?
Lassen sich hier Gesetzmäßigkeiten erkennen?
- c) Suchen Sie die Redoxpotentiale der verwendeten Säuren heraus. Lässt sich hiermit eine Vorhersage über die Reaktion mit den verschiedenen Metallen treffen?
- d) Stellen Sie anhand der gefundenen Redoxpotentiale die wahrscheinlichsten Redoxgleichungen auf, die zu den von Ihnen beobachteten Reaktionen geführt haben!
Trennen Sie hierbei die Oxidation von Reduktion und Gesamtreaktion.
- e) Begründen Sie für jede einzelne Reaktion deren Reaktionsverlauf. (oxidierende Säure, Konzentration, Standardpotentiale, etc.)

12. Redox titrationen

Einführung

Zur quantitativen Bestimmung von Elementen, die in mindestens zwei stabilen, unter definierten Bedingungen ineinander umwandelbaren Oxidationsstufen vorkommen können, lassen sich Redox titrationen heranziehen. Hier macht man sich die Tatsache zunutze, dass Redoxreaktionen nach definierten Stöchiometrien ablaufen müssen, da genauso viele Elektronen aufgenommen werden müssen wie vorher abgegeben wurden, und umgekehrt. Man unterscheidet „Oxidimetrien“ und „Reduktometrien“, je nachdem ob das zu bestimmende Ion bei der Titration oxidiert oder reduziert werden soll. Während rein theoretisch viele Elemente die entsprechenden Voraussetzungen zu erfüllen scheinen, ist die „langsame“ Kinetik von vielen Redoxreaktionen problematisch, da eine Titration ja auch in einem vernünftigen Zeitrahmen abgeschlossen werden soll – diese Problematik gilt sowohl für die zu bestimmenden Elemente, die Titrationsreagenzien und v.a. auch die verwendbaren Indikatoren. Die Indikatorproblematik entfällt bzw. wird minimiert, wenn die Titrationsreaktion selbst mit einem deutlichen Farbwechsel einhergeht – dies ist v.a. bei der „Permanganometrie“ (Titration mit KMnO_4) und der „Iodometrie“ (direkte Titration mit Iod-Lösung oder Rücktitration mit Thiosulfatlösung) der Fall. Im ersten Fall macht man sich die fast völlige Entfärbung der violetten Permanganat-Lösung bei der Reduktion zu Mn(II) zunutze, während bei der Iodometrie die Entfärbung von elementarem Iod (in wässriger

Lösung braun) oder besser noch die Entfärbung des blauen Iod-Stärke-Komplexes ausgenutzt wird.

In diesem Experiment untersuchen wir die permanganometrische Bestimmung von Fe(II), Natriumperborat sowie einer „unbekannten“ Peroxid-Probe sowie die iodometrische Bestimmung von Natriumthiosulfat und Ascorbinsäure.

Durchführung

Arbeit in insgesamt 6 Gruppen. Jede Gruppe bearbeitet einen Teilversuch.

Sie benötigen die folgenden Chemikalien:

0.1 M FeSO₄-Lösung: 0.025 mol FeSO₄*7 H₂O (R8) im 250 mL-Messkolben einwiegen und mit 0.1 M H₂SO₄ auf 250 mL auffüllen. Frisch hergestellte, gesättigte Stärke-Lösung.

1.0 M H₃PO₄; 0.02 M KMnO₄; 0.1 M H₂SO₄ (durch Verdünnen herstellen!); 1.0 M H₂SO₄; 0.05 M Iod-Lösung; 0.1 M Na₂S₂O₃;

Festes Natriumperborat, „NaBO₃*4H₂O“; feste Ascorbinsäure (C71); „Friscodent“-Tabletten.

a) Permanganometrie von Fe(II)

Titrationsgleichung: $5 \text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ \leftrightarrow 5 \text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$

Offensichtlich oxidiert 1 mol KMnO₄ 5 mol FeSO₄. Wenn wir also 100 mL einer 0.1 m FeSO₄ haben, sind darin 10 mmol Fe(II) enthalten. Diese können mit (10 mmol :5) = 2 mmol KMnO₄ oxidiert werden. Verwenden wir eine 0.02 m KMnO₄- Lösung, benötigen wir hierzu 100 mL, also das gleiche Volumen wie die eingesetzte FeSO₄- Lösung!

Geben Sie in einen 250 mL-Erlenmeyerkolben 25.0 mL der sauren 0.1 M FeSO₄- Lösung und fügen 2.5 mL 1.0 M H₃PO₄ zu. Füllen Sie eine Bürette mit der 0.02 M KMnO₄-Lösung und titrieren bis zur bleibenden Rosafärbung. Verbrauch? Berechnen Sie hieraus die in Ihrer Probe enthaltene Menge Eisen „n’_{Fe}“. Tragen Sie die Ergebnisse in die untenstehende Tabelle ein.

b) Permanganometrie von einer Fe(II)- Lösung unbekannter Konzentration.

Stellen Sie am Tag vorher einen beschrifteten 250 mL Messkolben heraus. Nach Erhalt füllen Sie mit 0.1 M H₂SO₄ auf 250 mL auf. Verfahren Sie ansonsten wie bei A1!

c) Iodometrie. Bestimmung einer Iodlösung mit Natriumthiosulfat.

Titrationsgleichung: $\text{I}_2 + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \leftrightarrow 2 \text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$

Offensichtlich oxidiert 1 mol Iod 2 mol Natriumthiosulfat. Wenn wir 100 mL einer 0.05 m Iodlösung haben, sind darin 5 mmol I₂ enthalten. Diese können demnach 10 mmol S₂O₃²⁻ oxidieren. Wenn wir eine 0.1 m Na₂S₂O₃- Lösung verwenden, benötigen wir hiervon 100 mL, also das gleiche Volumen wie die eingesetzte Iod-Lösung.

Geben Sie in einen 250mL-Erlenmeyerkolben 25.0 mL der 0.05 M Iodlösung und fügen unter magnetischem Rühren 25 mL dest. Wasser hinzu. Füllen Sie in eine Bürette die 0.1 M Na₂S₂O₃- Lösung und tropfen diese in 1 mL-Schritten zur Iodlösung unter Rühren hinzu, bis etwa 20 mL zugetropft wurden. Geben Sie jetzt 5 mL der selbsthergestellten filtrierten Stärkelösung in den Erlenmeyerkolben unter Rühren hinzu und tropfen dann die Lösung aus der Bürette langsam zu, bis die tiefblaue Farbe verschwunden ist. Wieviel Na₂S₂O₃- Lösung wurde verbraucht? Berechnen Sie hieraus die in Ihrer Probe enthaltene Menge Iod „n’_{I2}“. Tragen Sie die Ergebnisse in die untenstehende Tabelle ein.

Tabelle 22: Permanganometrie von Fe(II) und Iodometrie von Thiosulfat

	V _{Fe-Lsg} bzw. V _{I2-Lsg} [mL]	n _{Fe} bzw. n _{I2} [mmol]	V _{KMnO4} [mL]	n _{KMnO4} [mmol]	n’ _{Fe} bzw. n’ _{I2} [mmol]
a)					
b)					
c)					

d) Permanganometrie von Perborat.



*Natriumperborat wird gerne als „NaBO₃*4H₂O“ formuliert, was äquivalent zu „NaBO₂*3H₂O*H₂O₂“ ist (auch wenn die wahre Konstitution ganz anders ist, aber das spielt für die Titrationsgleichung keine Rolle). 2 Mol KMnO₄ oxidieren also 5 mol Natriumperborat . Wenn wir für die Bestimmung 100 mL der KMnO₄-Lösung verbrauchen, haben wir also 2 mmol KMnO₄ verbraucht, was 5 mmol Natriumperborat entspricht.*

Wiegen Sie in einen 250 mL Messkolben ca. 1.0 g Natriumperborat genau ein, geben ca. 50 mL Wasser hinzu und füllen mit 0.1 M H₂SO₄ auf 250 mL auf. Schütteln Sie gut um. Entnehmen Sie exakt 50 mL dieser Lösung und titrieren diese mit der KMnO₄-Lösung bis die rosa Farbe mindestens 30 Sekunden bestehen bleibt. Tragen Sie die Ergebnisse in die untenstehende Tabelle ein.

e) Permanganometrie einer peroxidhaltigen Probe.

Titrationsgleichung wie bei d)

Die ausgegebene Friscodent- Tablette (wiegen!) wird in ca. 100 mL Wasser im Becherglas aufgelöst (dauert 90 Minuten!). Die Lösung wird vollständig (!) in einen 250 mL – Messkolben überführt, mit 30 mL 1M Schwefelsäure angesäuert und mit Wasser bis zur 250-mL-Marke aufgefüllt. Dann werden 25 mL der entstandenen Mischung mit 25 mL Schwefelsäure angesäuert und mit Wasser auf 100 mL verdünnt. Es wird solange mit der

Permanganatlösung titriert, bis die erste Rosafärbung mindestens 30 Sekunden bestehen bleibt. Tragen Sie die Ergebnisse in die untenstehende Tabelle ein.

f) Iodometrie von Ascorbinsäure.



Geben Sie ca. 0.15- 0.2 g Ascorbinsäure (genau einwiegen!) in einen 250 mL-Erlenmeyer-Kolben und fügen einen Rührfisch, etwa 100 mL Wasser und 5 mL Stärkelösung hinzu, verschließen den Kolben und rühren solange bis das Pulver aufgelöst ist. Eine Bürette wird mit der 0.05 M Iodlösung gefüllt. Tropfen Sie die Bürettenlösung zügig zu der Lösung im Kolben zu, wobei darauf zu achten ist, dass möglichst wenig Luft zutreten kann (Öffnung mit Alufolie verschließen und kleines Loch als Durchtrittsöffnung für den Bürettenauslauf eindrücken). Die Titration ist beendet, wenn die Blaufärbung dauerhaft verbleibt. Wieviel Iodlösung wurde verbraucht? Tragen Sie die Ergebnisse in die untenstehende Tabelle ein .

Tabelle 23: Permanganometrie von Peroxoverbindungen und Iodometrie von Ascorbinsäure

Versuch	d)	e)	f)
Einwaage [mg] bzw. molare Menge	-	-	-
Bei Titration eingesetzte Molzahl [mmol]			
Verbrauch (mL)			
Gehalt (mmol)			

Auswertung

- Informieren Sie sich, warum bei a/b im schwefelsauren Milieu gearbeitet wird und warum Phosphorsäure zugesetzt wird. Erklären Sie eventuell auftretende Abweichungen zwischen den „berechneten“ und gefundenen Molmengen!
- Wie ist die tatsächliche chemische Struktur von „Natriumperborat“?
- Friscodent enthält $KHSO_5 \cdot H_2O$. Das ist chemisch äquivalent zu $KHSO_4 \cdot H_2O_2$.. Errechnen Sie aus dem Verbrauch Permanganatlösung die ursprünglich vorhandene (Verdünnung berücksichtigen!) molare Peroxidmenge und vergleichen Sie diese mit dem Ihnen vom Assistenten ausgegebenen Sollwert. Erklären Sie eventuell auftretende Abweichungen!

Informationen zu einer alternativen Bestimmung von Peroxiden mittels Iodometrie finden Sie im Internet auf folgender Seite:

<http://www.chemieunterricht.de/dc2/tip/> , Tip.#211

- d) Was ist „Ascorbinsäure“? Zeichnen Sie die Strukturformel! Was wird aus der Ascorbinsäure bei der Redoxreaktion? Bestimmen Sie die Oxidationsstufen der an der Redoxreaktion beteiligten C- Atome. Wieviele Elektronen werden demnach übertragen? Welcher Verbrauch an Iod-Lösung wäre zu erwarten? Erklären Sie eventuell auftretende Abweichungen! Eine Reihe von zusätzlichen Möglichkeiten der quantitativen Bestimmung von Ascorbinsäure sowie allgemeine Informationen zu diesem Molekül finden Sie im Internet unter:

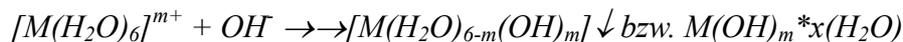
<http://www.chemieunterricht.de/dc2/asch2/>

Kapitel 4 Festkörper und Lösung

13. Hydroxide

Einführung

Die meisten Metalle (außer den Alkali- und Erdalkalimetallen) bilden in wässriger Lösung bei pH-Erhöhung schwerlösliche Hydroxide.



Im Allgemeinen sind die Löslichkeiten der Hydroxide höherwertiger Metalle geringer als die von Metallen in niedrigeren Oxidationsstufen. So ist das langsame Ausfallen von $Fe(OH)_3$ beim Stehen eisenhaltiger Mineralwässer an Luft auf die langsame Oxidation des ursprünglich vorhandenen Fe(II) durch Luftsauerstoff unter gleichzeitiger pH-Erhöhung infolge des Ausgasens des unter Druck eingepressten Kohlendioxids zurückzuführen.

Eine Besonderheit beim Ausfallen vieler Hydroxide ist die hohe Tendenz zur Bildung kolloider Lösungen (sichtbare Teilchen in der Lösung), die dann beim Zusammenballen große Mengen Wasser über Wasserstoffbrücken einbinden, sodass sehr schwer filtrierbare Niederschläge entstehen. Beim Versuch der „Trocknung“ durch Temperaturerhöhung auf ca. 100°C geben diese Niederschläge das derart gebundene Wasser aber nicht einfach ab, sondern unter parallelem Einsetzen von Kondensationsreaktionen bilden sich dann hydratisierte Oxid-Hydroxide, die dann erst bei deutlich höheren Temperaturen in Oxide umgewandelt werden.
Z.B.:



Außerdem sind nahezu alle Hydroxide in überschüssigem Alkali mehr oder weniger löslich, wobei sich die Löslichkeitsunterschiede über viele Größenordnungen erstrecken können. So ist der große Löslichkeitsunterschied zwischen $Al(OH)_3$ und $Fe(OH)_3$ in konzentrierter heißer NaOH Grundlage der Trennung beider Metalle beim Bauxit-Aufschluss.

Löslichkeitsberechnungen über das „Löslichkeitsprodukt“:



$$K_L = \{[M(H_2O)_m]^{n+}\} \{X^-\}^n$$

sind bei Hydroxiden ($X = OH$) in der Regel nicht anwendbar, da die auf der „rechten“ Seite des Gleichgewichts befindlichen Spezies miteinander reagieren und nicht nebeneinander existenzfähig sind sowie wegen des kolloiden bzw. nichtstöchiometrischen Charakters von „ $M(OH)_n$ “ dessen Aktivität deutlich von 1 abweicht und in der Regel außerdem unbekannt ist.

Berechnungen, ab welchem pH-Wert Hydroxide ausfallen sollten, sind deshalb nur als grobe Näherung zu verstehen.

Die drei möglichen Fälle:

- 1) **Das Ionenprodukt ist kleiner als L:** Die Lösung ist somit nicht gesättigt.
Folge: Es kann weitere Substanz in Lösung gebracht werden.
- 2) **Das Ionenprodukt ist gleich L:** Die Lösung ist gesättigt.
Folge: Sie steht im Gleichgewicht mit ungelöster Substanz.
- 3) **Das Ionenprodukt ist größer als L:** Die Lösung ist übersättigt.
Folge: Es kommt zur Fällung, bis der Wert von L erreicht ist.

Wir wollen in diesem Experiment überprüfen, bei welchem pH- Wert die Hydroxide der folgenden Ionen auszufallen beginnen: Al^{3+} , Bi^{3+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} .

Durchführung

Sie arbeiten in Zweiergruppen. Jede Gruppe macht alle Versuche! Sie benötigen die folgenden Feststoffe: $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (C45), $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (C63), $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (C74), $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (C19), $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (C66), $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (R8), $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (C40), ZnCl_2 (C70). HNO_3 (0.1 M), NaOH (1 M).

- a) Stellen Sie einmal für den ganzen Saal jeweils 250 mL 0.1 M Salzlösungen in 0.1 M HNO_3 her, indem Sie im 250 mL Messkolben jeweils 25 mmol der festen Salze mit 0.1 M HNO_3 bis zum Eichstrich auffüllen und gut umschütteln.
- b) Geben Sie in ein 100 mL Becherglas 10 mL der sauren Salzlösung und tropfen aus einer Bürette unter Rühren langsam (!) 1 M NaOH zu, bis ein sich bildender Niederschlag nicht mehr auflöst. Notieren Sie das Volumen V_{NaOH} der verbrauchten Natronlauge. Bestimmen Sie den pH-Wert der Lösung über dem Niederschlag. Tragen Sie beide Werte in untenstehende Tabelle ein.
- c) Wiederholen Sie diese Bestimmung für jede der 7 restlichen Salzlösungen.

Tabelle 24: Fällungs-pH von Metallhydroxiden

Ion	Al^{3+}	Bi^{3+}	Fe^{3+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Fe^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
V_{NaOH} [mL]								
pH_{gem}								
pH_{min}								

Auswertung

- a) Berechnen Sie mit Hilfe der im Anhang angegebenen Löslichkeitsprodukte den pH-Wert, bei dem die Ausfällung der Hydroxide beginnen sollte. Tragen Sie diesen Wert ebenfalls in obige Tabelle ein.

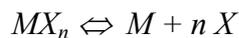
Beispiel: Für das Hydroxid eines zweiwertigen Ions gilt: $K_L = [M][OH]^2$, bzw. aufgelöst nach $[OH] = \sqrt{K_L/[M]}$. Da in unserem Versuch $[M]_0 = 0.1 \text{ mol/L}$ ist, heißt das, dass $[OH] = \sqrt{10 K_L}$. Für das bestlösliche Hydroxid $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ist $K_L = 5.47 \cdot 10^{-6}$ und damit die Mindestkonzentration $[OH]_{\min} = 7.4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$. Dies entspricht einem $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 11.9$.

- b) Vergleichen Sie die Zahlenwerte der beiden letzten Zeilen und diskutieren Sie die evtl. auftretenden Differenzen.

14. Bestimmung von Löslichkeitsprodukten

Einführung

Betrachten wir das allgemeine Lösungsgleichgewicht einer schwerlöslichen Substanz MX_n



(Ladungen ignoriert) gibt es grundsätzlich 3 Ansätze zur Bestimmung des Löslichkeitsproduktes:

- Suspendieren einer genau gewogenen Menge des festen Salzes MX_n in einer definierten Menge V_E Wasser – Filtration nach einer gewissen Zeit – Trocknen des ungelösten Feststoffes und Wiegen. Differenzbildung ergibt die Menge gelösten Salzes, woraus die gelöste molare Menge und daraus das Löslichkeitsprodukt berechnet werden kann. Alternativ oder zusätzlich Untersuchung des Filtrats und Bestimmung des gelösten M und/ oder X
- Versetzen einer Lösung von M mit überschüssiger Lösung von X sodass MX ausfällt und anschließende Bestimmung des Überschusses an X oder umgekehrt.
- Titration eines definierten Volumens einer Lösung bekannter Konzentration an M mit einer Lösung bekannter Konzentration von X bis zur dauerhaften Bildung eines Niederschlags (oder umgekehrt).

Das letzte Verfahren entspricht dem Vorgehen im vorigen Kapitel „Hydroxide“.

In diesem Kapitel werden wir Beispiele zu der zweiten Bestimmungsmethode kennenlernen. Eine Variante des ersten Verfahrens werden wir im zweiten Teil des Praktikums kennenlernen (LAAC1- analytischer Teil).

Bilden Sie 7 Gruppen!

a) Fotometrische Bestimmung des Löslichkeitsproduktes von Kupfertartrat.

(Gruppe 1)

Das Experiment basiert wieder auf der Anwendung des Lambert-Beer-Gesetzes auf eine Lösung von Kupfertartrat.

Durchführung

Sie benötigen eine 0.10 M CuSO_4 - Lösung und eine 0.10 M Natriumtartrat- Lösung (hergestellt durch Auflösen festen $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in VE- Wasser).

- i. Stellen Sie eine gesättigte Lösung von Kupfertartrat her durch Zusammengeben von 4 mL CuSO_4 - Lösung, 5 mL Tartrat-Lösung und 1 mL VE-Wasser in einem kleinen Erlenmeyerkolben unter kräftigem Rühren für mindestens 15 min. Filtrieren Sie die sich bildende Suspension durch einen Trichter mit Filterpapier.
- ii. Beschriften Sie 5 Reagenzgläser mit #1 bis #5 und stellen Sie 5 Kupfertartrat-Lösungen nach folgender Tabelle zusammen (füllen Sie die Lücken aus):

#	V_{CuSO_4} [mL]	V_{tart} [mL]	VE- Wasser	$[\text{CuC}_4\text{H}_4\text{O}_6]$, [mmol/L]
1	2.0	5.0	3.0	20
2	1.8	5.0	3.2	
3	1.5	5.0	3.5	
4	1.2	5.0	3.8	
5	1.0	5.0	4.0	

- iii. Erstellen *der Kalibriergerade*. Als Referenzlösung verwenden Sie eine Lösung, die Sie durch Vermischen von 5 mL Natriumtartrat-Lösung mit 10 mL VE- Wasser erhalten haben. Dann nehmen Sie ein Spektrum der Lösung #1 auf und bestimmen λ_{max} . Dann gehen Sie wie in den früheren Kapiteln zur Bestimmung einer Kalibriergerade vor.
- iv. Füllen Sie jetzt eine Küvette mit dem Filtrat der vorher hergestellten gesättigten Kupfertartrat- Lösung und bestimmen Sie wie üblich im Spektrometer die Konzentration.

b) Fotometrische Bestimmung des Löslichkeitsproduktes von Kupfertartrat.

(Gruppe 2)

Wie bei Gruppe 1, außer, dass Sie die gesättigte Kupfertartratlösung mit 4 mL 0.5 M CuSO_4 - Lösung, 5 mL 0.5 M Natriumtartrat- Lösung und 1 mL VE-Wasser herstellen.

Auswertung Gruppen 1 und 2

- Berechnen Sie aus der gefundenen Konzentration das Löslichkeitsprodukt. Setzen Sie dafür an:



Das ist zwar nicht ganz richtig, da in Lösung verschiedene Tartrato-Komplexe des Kupfers vorliegen und damit die Stöchiometrie wesentlich komplizierter ist. Aus der in der Gleichung gegebenen Stöchiometrie ergibt sich, dass $[\text{Cu}^{2+}] = [\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}]$ ist und damit $K_L = [\text{Cu}^{2+}]^2$

- Bei welcher wichtigen Nachweisreaktion in der organischen Chemie spielt ein Kupfertartrat-Komplex eine wichtige Rolle?

c) Elektrochemische Bestimmung des Löslichkeitsprodukts von AgCl (Gruppen 3 und 4)

Die Vorgehensweise entspricht der Vorgehensweise bei der Bestimmung der Komplexbildungskonstante von $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$.

Durchführung

Sie benötigen eine 0.10 M AgNO_3 - Lösung, eine 0.010 M AgNO_3 - Lösung und eine 0.20 M Lösung von KCl sowie 2 Silberbleche.

- Füllen Sie in zwei 50 mL-Bechergläser jeweils 15 mL einer 0.10 M AgNO_3 - Lösung (Gruppe 3) bzw. 0.010 M AgNO_3 - Lösung (Gruppe 4). In das erste Becherglas geben Sie unter andauerndem Rühren zusätzlich 15 mL VE-Wasser, in das zweite 15 mL 0.20 M KCl- Lösung. Stellen Sie in beide Bechergläser einen –wie in V 4.3 beschriebenen– gereinigten Silberdraht hinein. Verbinden Sie beide Bechergläser wieder wie in V 4.3 beschrieben einerseits mit einer Salzbrücke, andererseits über Krokodilklemmen mit einem Voltmeter. Messen Sie die Spannung und tragen Sie das Ergebnis in untenstehende Tabelle ein.

d) Elektrochemische Bestimmung des Löslichkeitsprodukts von AgBr (Gruppen 5 und 6)

Die Vorgehensweise entspricht der Vorgehensweise bei der Bestimmung des Löslichkeitsproduktes von AgCl. Verwenden Sie aber statt einer KCl- eine KBr- Lösung.

Sie benötigen eine 0.10 M AgNO₃- Lösung, eine 0.010 M AgNO₃- Lösung und eine 0.20 M Lösung von KBr sowie 2 Silberbleche.

e) Elektrochemische Bestimmung des Löslichkeitsprodukts von AgI (Gruppe 7)

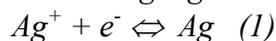
Die Vorgehensweise entspricht der Vorgehensweise bei der Bestimmung des Löslichkeitsproduktes von AgCl. Verwenden Sie aber statt einer KCl- eine KI- Lösung.

Sie benötigen eine 0.10 M AgNO₃- Lösung, und eine 0.20 M Lösung von KI sowie 2 Silberbleche.

Auswertung Gruppen 3-7

Vergegenwärtigen Sie sich nochmals die Vorgänge in beiden Halbzellen.

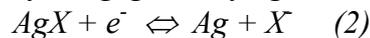
In der Referenzzelle läuft immer derselbe Vorgang ab:



Die Nernstgleichung liefert für diese Halbzelle:

$$E_1 = E^\circ + 0.059 \log [\text{Ag}^+]_0$$

In der eigentlichen Messzelle läuft hingegen der folgende Vorgang ab:



Hierfür sagt die Nernstgleichung voraus:

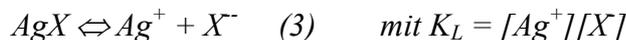
$$E_2 = E_2^\circ - 0.059 \log [\text{X}^-]$$

Für die Zellspannung $\Delta E = E_1 - E_2$ ergibt sich damit:

$$\Delta E = (E^\circ + \log [\text{Ag}^+]_0) - (E_2^\circ - \log [\text{X}^-]) = (E^\circ - E_2^\circ) + 0.059 \log ([\text{Ag}^+]_0 [\text{X}^-])$$

Wir bestimmen durch Messung ΔE . Die Konzentration $[\text{Ag}^+]_0$ in der Referenzzelle ist vorgegeben einerseits durch die verwendete AgNO₃- Lösung, andererseits die 1:1 Verdünnung durch VE-Wasser bzw. KX-Lösung. Der Wert für $E^\circ = 0.80 \text{ V}$ ist bekannt. Unter der Annahme, dass wegen des verwendeten Halogenidüberschusses nahezu alles Silber als AgX vorliegt, ergibt sich für $[\text{X}^-] = [\text{X}^-]_0 - [\text{Ag}^+]_0$ und damit lässt sich E_2° berechnen.

Jetzt betrachten wir den Gleichgewichtsfall, in der festes AgX im Gleichgewicht mit seiner gesättigten Lösung ist:



Wie man unschwer erkennen kann, gilt: (3) = (2) - (1), also die Differenz der beiden Halbzellenreaktionen. Befindet sich eine solche Zelle im Gleichgewicht, wird $\Delta E = 0$.

Damit gilt der folgende Zusammenhang:

$$\Delta E = (E^\circ - E_2^\circ) + 0.059 \log [\text{Ag}^+]_e [\text{X}^-]_e = \Delta E^\circ + 0.059 \log K_L = (!) 0, \text{ oder:}$$
$$-\log K_L = pK_L = (\Delta E^\circ / 0.059)$$

Und damit haben wir den gewünschten Zusammenhang.

- a) Füllen Sie die Tabelle aus und berechnen Sie die pK_L- Werte.
- b) Vergleichen Sie Ihre Werte mit den Literaturwerten und diskutieren Sie eventuelle Unterschiede.

Tabelle 25: Elektrochemische Bestimmung von Löslichkeitsprodukten

Gruppe	3	4	5	6	7
[Ag ⁺] ₀	0.05	0.005	0.05	0.005	0.05
[X ⁻] ₀	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
[X ⁻]					
ΔE [mV]					
E ₂ [°]					
ΔE [°] [mV]					
pK _L					

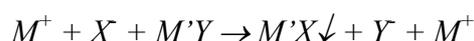
15. Fällungstitation

Einführung

Im Internet finden Sie zu diesem Thema ebenfalls einen Schulversuch:

<http://www.chemieunterricht.de/dc2/tip/>, Tipp-#206

Wird aus der Lösung eines voll dissoziierten Metallsalzes M⁺X durch sukzessive Zugabe definierter Mengen eines Fällungsreagenz M'Y eines der beiden Ionen in einen schwerlöslichen Niederschlag überführt, ändert sich die Anzahl der Ionen bei gleicher Ladung von M und M' bzw. von X und Y nicht:



Da aber in der Regel verschiedene Ionen unterschiedliche Leitfähigkeiten besitzen (sh. die Experimente im Abschnitt Elektrochemie) sollte sich bei geschickter Reaktionsführung die Änderung der Leitfähigkeit während der Titration zur Bestimmung des Äquivalenzpunktes heranziehen lassen. An diesem sollte die ursprüngliche Lösung von M⁺ und X⁻-Ionen in eine Lösung von M'⁺ und X⁻-Ionen (oder M⁺ und Y⁻-Ionen) umgewandelt worden sein- die Änderung der Leitfähigkeit basiert also aus dem vollständigen Ersatz von M durch M' (oder X durch Y). Je nach relativer Äquivalentleitfähigkeit von M und M' (bzw. X und Y) sinkt oder steigt die gemessene Leitfähigkeit kontinuierlich. Bei Überschreiten des Äquivalenzpunktes nimmt die Leitfähigkeit auf jeden Fall zu, da jetzt auch die Y-Ionen (bzw. M'-Ionen) zur Leitfähigkeit beitragen. Wir wollen uns in diesem Versuch die beiden Varianten am Beispiel der Fällung von AgCl ansehen.

Durchführung

Bilden Sie 7 Gruppen!

Sie benötigen für diesen Versuch jeweils 0.1 M Lösungen von AgNO_3 , NaCl , K_2SO_4 und BaCl_2 , die Sie durch Einwaage selber herstellen, sowie eine eingestellte 0.1 M CaCl_2 -Lösung.

- Geben Sie eine definierte Menge (*Gruppe 1* 10 mL, *Gruppe 2* 15 mL) der AgNO_3 -Lösung in ein schmales 50 mL Becherglas und fügen Sie 10 mL dest. Wasser zu. Bestimmen Sie die elektrische Leitfähigkeit. Fügen Sie aus einer Bürette 20 mL der 0.1 M NaCl -Lösung in Schritten von 1.0 mL zu und bestimmen jeweils die Leitfähigkeit. Tragen Sie das Ergebnis in untenstehende Tabelle ein!
- Geben Sie eine definierte Menge (*Gruppe 3* 10 mL, *Gruppe 4* 15 mL) der NaCl -Lösung in ein schmales 50 mL Becherglas und fügen Sie 10 mL dest. Wasser zu. Bestimmen Sie die elektrische Leitfähigkeit. Fügen Sie aus einer Bürette 20 mL der 0.1 M AgNO_3 -Lösung in Schritten von 1.0 mL zu und bestimmen jeweils die Leitfähigkeit. Tragen Sie das Ergebnis in untenstehende Tabelle ein!
- Geben Sie eine definierte Menge (*Gruppe 5* 10 mL, *Gruppe 6* 15 mL) der AgNO_3 -Lösung in ein schmales 50 mL Becherglas und fügen Sie 10 mL dest. Wasser zu. Bestimmen Sie die elektrische Leitfähigkeit. Fügen Sie aus einer Bürette 15 mL der 0.1 M CaCl_2 -Lösung in Schritten von 1.0 mL zu und bestimmen jeweils die Leitfähigkeit. Tragen Sie das Ergebnis in untenstehende Tabelle ein!
- Geben Sie eine definierte Menge (*Gruppe 7*, 10 mL,) der K_2SO_4 -Lösung in ein schmales 50 mL Becherglas und fügen Sie 10 mL dest. Wasser zu. Bestimmen Sie die elektrische Leitfähigkeit. Fügen Sie aus einer Bürette 15 mL der 0.1 M BaCl_2 -Lösung in Schritten von 1.0 mL zu und bestimmen jeweils die Leitfähigkeit. Tragen Sie das Ergebnis in untenstehende Tabelle ein!

Auswertung

- Suchen Sie in einer Leitfähigkeitstabelle die Äquivalentleitfähigkeiten von Na^+ , Ag^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , SO_4^{2-} , Cl^- und NO_3^- heraus! Welchen Verlauf der Leitfähigkeit erwarten Sie für die verschiedenen Titrationsen?
- Erstellen Sie die Titrationsgleichungen! Welche Menge an Titrand sollten Sie demnach verbrauchen?

Tabelle 26 Fällungstirationen zur Chlorid-Bestimmung

Gruppe	1	2	3	4	5	6	7
V_0/mL	10	15	10	15	10	15	10
Titrand	0.1 M NaCl		0.1 M AgNO ₃		0.1 M CaCl ₂		0.1 M BaCl ₂
$V_{\text{Titrand}}/\text{mL}$	Leitfähigkeit						
0							
1							
2							
3							
4							
5							
6							
7							
8							
9							
10							
11							
12							
13							
14							
15							
16							
17							
18							
19							
20							

c) Übertragen Sie die Messwerte in eine Excel- Tabelle und versuchen Sie hieraus die Äquivalenzpunkte zu bestimmen. Wie stimmen die so gewonnenen Werte mit den „theoretisch“ berechneten überein?

- d) Diskutieren Sie, ob sich die hier durchgeführten Bestimmungen für eine genaue quantitative Analyse eignen!

16. Kältemischungen

Zu diesem Versuch finden Sie im Internet Zusatzinformationen:

<http://www.chemieunterricht.de/dc2/tip/> ,Tip #14

Die folgende Tabelle basiert auf der dort abgebildeten.

Tabelle 27: Kältemischungen

Substanz	Kältemischung	Niedrigste erreichbare Temperatur	Tatsächlich erreichte Temperatur
CaCl ₂ * 6H ₂ O	20 g /50 g Eis	-9°	
CaCl ₂ * 6H ₂ O	20 g/ 25 g Eis	-21.5°	
CaCl ₂ * 6H ₂ O	31 g/ 25 g Eis	-41°	
CaCl ₂ * 6H ₂ O	36 g/ 25 g Eis	-55°	
NH ₄ Cl	25 g/ 100 g Eis	-15.4°	
NaCl	33 g/ 100 g Eis	-21.3	
MgCl ₂ * 6 H ₂ O	21 g /25 g Eis	-94°	

Durchführung:

Bilden Sie 7 Gruppen. Jede Gruppe bekommt eine Kältemischung zugewiesen. Sie benötigen die folgenden Chemikalien: CaCl₂*6H₂O (C19), NH₄Cl (C1), NaCl (C16), MgCl₂*6 H₂O (C66), Eis.

- Setzen Sie die Kältemischungen an und überprüfen Sie die erreichte Temperatur mit einem Kältethermometer! Tragen Sie Ihr Ergebnis in die Tabelle ein!
- Welche mikroskopischen Vorgänge führen zu diesen Effekten?

17. Löslichkeiten von Salzgemischen

Einführung

In der qualitativen Analyse werden oft Salzgemische zur Untersuchung ausgegeben. Am Anfang einer solchen Analyse stehen in der Regel Versuche, die Analysesubstanz in Lösung zu bringen. Hierfür werden üblicherweise in dieser Reihenfolge die Löslichkeiten in Wasser, Salzsäure, Salpetersäure und Königswasser untersucht. Dabei kann es nun vorkommen, dass die feste Mischung nur Bestandteile enthält, die jede für sich in einem Medium löslich wären, beim gemeinsamen Lösungsversuch sich aber gegenseitig ausfällen. So sind z.B. Bariumnitrat und Natriumsulfat beide wasserlöslich. Gibt man aber auf die feste Mischung Wasser, so

erfolgt nach anfänglicher Auflösung schnell die Ausfällung von Bariumsulfat, sodass in der wässrigen Phase nur noch Natrium- und Nitrationen vorliegen.

Grund hierfür, sind die unterschiedlichen Löslichkeiten der Verbindungen. Weist Bariumnitrat eine Löslichkeit von 90 g/l und Natriumsulfat von 170 g/l auf, so ist Bariumsulfat mit nur 2,5 mg/l in Wasser löslich. Wenn also Natriumsulfat zusammen mit Bariumnitrat in einer Lösung vorliegt, überschreitet dies die Löslichkeit von Bariumsulfat und dieses fällt aus. Auch die verschiedenen Lösungsmittel haben einen Einfluss auf die Löslichkeit der verschiedenen Salze. So können Säuren durch Protonieren einer Spezies diese polarisieren und somit für polare Lösungsmittel löslicher machen. Hinzu kommt, dass das protonierte Ion nun nicht mehr im Löslichkeitsprodukt des eingesetzten Salzes auftritt und nun weiter in Lösung gehen kann.

Aber auch ein negativer Effekt auf die Löslichkeit kann unter bestimmten Umständen auftreten. So sollte für Natriumchlorid eine verminderte Löslichkeit in Lösungen mit entsprechender Salzsäurekonzentration erwartet werden, da das bei der Dissoziation der Säure auftretende Chlorid-Ion in das Löslichkeitsprodukt mit einfließt.

Wir wollen in diesem Versuch die gegenseitige Beeinflussung von Löslichkeiten in verschiedenen Lösungsmitteln untersuchen.

Student #	Substanz 1	Substanz 2	Substanz 3
A	Cu	LiCl	ZnSO ₄
B	Bi ₂ O ₃	ZnCl ₂	CaSO ₄
C	Sb ₂ O ₃	CuCl ₂	BaSO ₄
D	SnO ₂	FeCl ₃	K ₂ SO ₄
E	CoCO ₃	CaCl ₂	CuSO ₄
F	Zn	BaCl ₂	Bi(NO ₃) ₃
G	MnO ₂	CuCl ₂	(NH ₄) ₂ SO ₄
H	CaCO ₃	Bi ₂ O ₃	CoSO ₄
I	BaCO ₃	SnCl ₂	ZnSO ₄
J	Li ₂ CO ₃	FeCl ₃	MnSO ₄
K	Fe	LiCl	KCr(SO ₄) ₂
L	Fe ₂ O ₃	KCl	Al ₂ (SO ₄) ₃
M	Al ₂ O ₃	NH ₄ Cl	FeSO ₄
N	K ₂ CO ₃	CrCl ₃	Fe ₂ (SO ₄) ₃
O	(NH ₄) ₂ CO ₃	AlCl ₃	Cr ₂ O ₃
P	KMnO ₄	NH ₄ Cl	KI

Jeder Student erhält eine der obigen Dreierkombinationen zugewiesen (Suchen Sie sich die Chemikalien aus den aufstehenden Reagenziensätzen zusammen!)

Durchführung

Geben Sie in ein Reagenzglas einen kl. Spatel voll Substanz und etwa 2 cm hoch Lösungsmittel (gemäß untenstehender Tabelle; konz. HNO₃ auf jeden Fall im Abzug!!). Schütteln Sie vorsichtig um und betrachten Sie das Ergebnis. Erwärmen Sie dann im Wasserbad und betrachten Sie erneut das Ergebnis! Tragen Sie in die Tabelle zum einen ein, ob sich die Probe löst („+“ oder „-“), und zum anderen, welche Beobachtung Sie eventuell gemacht haben (Gasentwicklung: „G“; Farbreaktion: „F“)

Tabelle 28: Löslichkeit von Salzgemischen

Substanz-#	Wasser	6 M HCl	Konz. HNO ₃
1			
2			
3			
1+2			
1+3			
2+3			
1+2+3			

Auswertung:

- Schlagen Sie nach, welche Löslichkeiten die jeweiligen Reinsubstanzen haben sollten! Stimmen Ihre Beobachtungen hiermit überein?
- Diskutieren Sie für jeden Einzelfall, warum eine bestimmte Mischung ein anderes Lösungsverhalten als die Reinsubstanzen aufweist!
- Begründen Sie das unterschiedliche Lösungsverhalten in den verschiedenen Lösungsmitteln für die Ihnen zugewiesenen Verbindungen.
- Sie wollen die Chlorid-Ionen einer Lösung mittels Silbernitrat (AgNO₃) fällen. Wie würden Sie sicherstellen, dass alle Ionen aus der Lösung entfernt wurden?

Literaturtip: Mortimer Kapitel 15.1 Metathese- Reaktionen

Kapitel 5 ANHANG I

Tabelle 29: Aufgabenverteilung bei einem Saal mit 16 Studenten

Kap	Vers	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	
1	1a	X	X	X	X	X	X	X	X									
	1b									X	X	X	X	X	X	X	X	
	2a	Gr. 1		Gr. 2		Gr. 3			Gr. 4			Gr. 5			Gr. 6			
	3a	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
	4a	X	X	X	X													
	4b					Gr. 1			Gr. 2			Gr. 3			Gr. 4			
	5a	Gr. 1		Gr. 2		Gr. 3		Gr. 4		Gr. 5		Gr. 6		Gr. 7		Gr. 8		
	5b	Gr. 1		Gr. 2		Gr. 3		Gr. 4		Gr. 5		Gr. 6		Gr. 7		Gr. 8		
	5c	Gr. 1		Gr. 2		Gr. 3		Gr. 4		Gr. 5		Gr. 6		Gr. 7		Gr. 8		
	6a	Gr. 1																
	6b			Gr. 2														
	6c					Gr. 3												
	6d							Gr. 4										
	6e									Gr. 5								
	6f											Gr. 6						
	6g															Gr. 7		
	2	7a	Gr. 1		Gr. 2		Gr. 3		Gr. 4		Gr. 5		Gr. 6		Gr. 7			
7b		Gr. 1		Gr. 2		Gr. 3		Gr. 4		Gr. 5		Gr. 6		Gr. 7				
8a		Gr. 1		Gr. 2		Gr. 3			Gr. 4			Gr. 5		Gr. 6				
8b)i		Gr. 1																
8b)ii						Gr. 2												
8b)iii										Gr. 3			Gr. 4					
9a)i		Gr. 1																
9a)ii					Gr. 2													
3a)iii							Gr. 3											
9a)iv										Gr. 4								
3b)i													Gr. 5					
9b)ii															Gr. 6			
9b)iii														Gr. 5				
9b)iv															Gr. 6			
10a	Gr. 1		Gr. 2		Gr. 3		Gr. 4		Gr. 5		Gr. 6		Gr. 7		Gr. 8			
3	11a	Gr. 1		Gr. 2		Gr. 3		Gr. 4		Gr. 5		Gr. 6			Gr. 7			
	12a	Gr. 1																
	12b			Gr. 2														
	12c				Gr. 3													
	12d						Gr. 4											
	12e									Gr. 5								
	12f														Gr. 6			
4	13a	Gr. 1		Gr. 2		Gr. 3		Gr. 4		Gr. 5		Gr. 6		Gr. 7		Gr. 8		
	14a	Gr. 1																
	14b			Gr. 2														
	14c						Gr. 3		Gr. 4									
	14d									Gr. 5		Gr. 6						
	14e														Gr. 7			
	15a	Gr. 1		Gr. 2														
	15b					Gr. 3		Gr. 4										
	15c									Gr. 5		Gr. 6						
	15d													Gr. 7				
	16a	Gr. 1		Gr. 2		Gr. 3		Gr. 4		Gr. 5		Gr. 6			Gr. 7			
	17a	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X

Kapitel 6 ANHANG II

Tabelle 30: Wichtige pK_a -Werte

Säure	pK_a° (25°C)	Säure	pK_a° (25°C)	Säure	pK_a° (25°C)
HCl	-6	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	2.22	Bromkresolgrün	4.90
H_2SO_4	-3	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	3.70	Phenolphthalein	9.5
HSO_4^-	1.92	$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	4.90	Thymolblau	1.65/9.05
H_3PO_4	1.96	$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$	7.5	Methylorange	3.46
H_2PO_4^-	7.21	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	9.4	Bromthymolblau	7.10
HPO_4^{2-}	12.32	$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	11.2	Methylrot	5.0
CH_3COOH	4.76	$[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$	12.7		
H_2CO_3	6.52	$[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$	13.6		
HCO_3^-	10.40	$[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	13.9		
NH_4^+	9.24	$[\text{K}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$	14.0		

Tabelle 31. Wichtige Komplexbildungskonstanten

Komplex	pK_f	Komplex	pK_f
$\text{Mg}^{2+}/\text{Calmagit}$	-5.69	$[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$	-5.77
$\text{Ca}^{2+}/\text{Calmagit}$	-3.64	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	-7.20
$\text{Ca}^{2+}/\text{EDTA}$	-10.26 (pH=10)	$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$	-13
$\text{Mg}^{2+}/\text{EDTA}$	-8.23 (pH=10)	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	-9.64
$[\text{CoCl}_4]^{2-}$	5.19	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	-12.89
$[\text{Fe}^{\text{III}}\text{salicylat}]$	-16.9	$[\text{Cu}(\text{murexid})]^+$	-4
$[\text{Fe}^{\text{III}}\text{glycinat}]$	-8	$[\text{CuEDTA}]^{2-}$	-19
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NCS})]^{2+}$	-2.26		

Tabelle 32: Löslichkeitsprodukte einiger Hydroxide

Verb.	K_L (mol/L) ^x [bei....°C]
$\text{Al}(\text{OH})_3$	$1,50 \cdot 10^{-15}$ [18]
$\text{Bi}(\text{OH})_3$	$4,30 \cdot 10^{-31}$ [25]
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$5,47 \cdot 10^{-6}$ [18]
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$1,64 \cdot 10^{-14}$ [18]
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$1,10 \cdot 10^{-36}$ [18]
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	$5,60 \cdot 10^{-20}$ [25]
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$1,20 \cdot 10^{-11}$ [18]
$\text{Zn}(\text{OH})_2$	$1,00 \cdot 10^{-17}$ [25]

Tabelle 33 Molmassen und Löslichkeiten der eingesetzten Chemikalien

Konz.	Stoff	IM SAAL	MOLMASSE	Löslichkeit (g/L) bei 20°C	Löslichkeit (mol/L)
Fest	Ag blech	ja	107,87	unlöslich	
Fest	AgNO_3	C50	169,87	2192	8,76
Fest	Al	R2	26,98	unlöslich	
Fest	AlCl_3	ja	133,34	Exotherme Zersetzung!	
Fest	$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	C45	241,43	456	
Fest	Ascorbinsäure	C71	176,12	333	
Fest	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	C63	485,07	(Zersetzung)	
Fest	CaCl_2	ja	110,99	745	
Fest	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	ja	147,02	977	
fest	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	C19	219,08	5360	
Fest	CaCO_3	C87	100,09	$4,8 \cdot 10^{-9}$	$6,9 \cdot 10^{-5}$

Fest	CoCl ₂ *6H ₂ O	C122	237,93	536	
Fest	CoSO ₄ *7H ₂ O	C123	281,10	604	
Fest	CrCl ₃ *6H ₂ O	C73	266,45	590	
Fest	Cu	C71/C89	63,55	unlöslich	
Fest	CuCl ₂ *2H ₂ O	R17	170,47	1104	
fest	Cu(NO ₃) ₂ *3H ₂ O	C26	241,60	1378	
Fest	CuSO ₄ *5H ₂ O	C40	249,68	208	1,30
Flüssig	Ethylendiamin	ja	60,10		
Fest	Fe	R31/C75	55,85	unlöslich	
Fest	Fe(NO ₃) ₃ *9H ₂ O	ja	404,00	(1500 Hexahydrat)	
Fest	Fe ₂ (SO ₄) ₃ *9H ₂ O	C24	562,01	4400	
Fest	FeCl ₂ *4H ₂ O	ja	198,81	1601	
Fest	FeCl ₃	ja	162,2	744	
Fest	FeCl ₃ *6H ₂ O	C74	270,3	919	4,49
0.1 M	FeCl ₃ /HCl	S14			
Fest	FeSO ₄ *7H ₂ O	R8	278,01	266	1,69
Fest	Glycin	ja	75,07		
Fest	K ₂ CO ₃	C29	138,21	1120	
Fest	K ₂ HPO ₄	ja	174,18	(1590:Hydrat)	
0.0025 M	K ₃ [Fe(CN) ₆]	G28	329,26	330	
Fest	KBr	C28	119,01	535	
Fest	KCl	C79	74,56	344	
Fest	KCr(SO ₄) ₂ *12H ₂ O	C11	499,4	244 (25°C)	
Fest	KH ₂ PO ₄	ja	136,09	227	
Fest	KHCO ₃	C80	100,12	224	
Fest	KHSO ₄	R9	136,17	363	
Fest	KI	C37	166,01	1280	
Fest	KOH	C35	56,11	1070	
Fest	KSCN	C83	97,18	1772	
Fest	Mg	C92/R39	24,31	Als Band unlöslich	
Fest	MgCl ₂ *6H ₂ O	C66	203,30	(546:Hydrat)	4,93
Fest	MnCl ₂ *4H ₂ O	ja	197,91	1510	
Fest	MnSO ₄ *H ₂ O	C42	169,01	520	
Fest	Natriumtartrat	ja	194,05	290	
Fest	Na ₂ CO ₃	C88	105,99	71	
Fest	Na ₂ HPO ₄	C46	141,96	1000	
Fest	Na ₂ S ₂ O ₃ *5H ₂ O	C55	248,17	794	
Fest	NaBO ₃ **4H ₂ O	ja	153,86	25,5	
Fest	NaCl	C16	58,44	359	5,42
Fest	NaF	C110	41,99	42,2	
Fest	NaHCO ₃	R5	84,01	69	
Fest	NaH ₂ PO ₄ *2H ₂ O	C47	156,01	600	
Fest	NaNO ₃	C51	85,00	921	
Fest	NaOAc*3H ₂ O	C44	136,08	1190	
Fest	Na ₂ SO ₄ *10 H ₂ O	C53	322,19	110	
Fest	Natriumsalicylat	ja	160,11		
Fest	NH ₄ Cl	C1	53,49	297	
Fest	(NH ₄) ₂ CO ₃	R42	96,09	1000	
Fest	Phenanthrolin	ja	180,21		
Fest	Schwefelpulver	R37	256 (S ₈)	unlöslich	
Fest	Sn	C49/C95	118,69	unlöslich	
Fest	ZnCl ₂	C70	136,28	432	
Fest	Zn(NO ₃) ₂ *6H ₂ O	C22	297,47	1843	

Tabelle 34: Eingestellte Lösungen

Molarität	Substanz	Chemikalien ausgabe	Im Saal	Molmasse
0.10 M	AgNO ₃	ja	ja	169,87
0.1 M	CuSO ₄	ja	ja	159,60
0.025 M	Ferrouin	ja	ja	596,27
1.0 M	H ₂ SO ₄		ja	98,07
1.0 M	H ₃ PO ₄		ja	98,00
1.0 M	HCl	ja	ja	36,46
0.1 M	HCl	ja	ja	
1.0 M	HNO ₃		ja	63,01
1.0 M	HOAc	ja	ja	60,05
0.05 M	I ₂	ja	ja	253,81
1.0 M	KCl		ja	74,56
0.02 M	KMnO ₄	ja	ja	158,04
0.1 M	Na ₂ EDTA*2H ₂ O	ja	ja	372,24
0.1 M	Na ₂ S ₂ O ₃	ja	ja	158,10
0.1 M	NaCl		ja	58,44
1.0 M	NaOH	ja	ja	40,00
1.0 M	NH ₃		ja	17,03
6.0 M	NH ₃		ja	

Kapitel 7 ANHANG III

Tabelle 35: GHS-Einordnung der verwendeten Chemikalien

(NH ₄) ₂ CO ₃	R42	H 302
Ag		ungefährlich
AgNO ₃	C50	H272+314+400+410
Al	R2	H 250+261
AlCl ₃		H 314
AlCl ₃ *6H ₂ O	C45	H315+319+335
Ascorbinsäure	C71	ungefährlich
Bi(NO ₃) ₃	C63	H 272+315+319+335
CaCl ₂		H 319
CaCl ₂ *2H ₂ O		
CaCl ₂ *6H ₂ O	C19	
CaCO ₃	C87	ungefährlich
CoCl ₂ *6H ₂ O	C122	H350i+341+360F+302+334+317+400+410
CoSO ₄	C123	H350+341+360F+302+334+317+400+410
CrCl ₃ *6H ₂ O	C73	H 302
Cu	C17/C89	H 228+400+410
Cu(NO ₃) ₂	C26	H272+302+315+319+400+410
CuCl ₂	R17	H 302+315+319+400+410
CuSO ₄ *5H ₂ O	C40	H 302+315+319+400+410
Ethylendiamin		H226+302+312+314+317+334
Fe	C75	H 228
Fe(NO ₃) ₃ *9H ₂ O		H272+315+319
Fe ₂ (SO ₄) ₃	C24	H 290+302+315+318
FeCl ₃		H 302+315+317+318
FeCl ₃ *6H ₂ O	C74	H302+314
FeCl ₃ /HCl	S14	H 302+315+317+318+335
FeSO ₄	R8	H 302+315+319
Glycin		H319
K ₂ CO ₃	C29	H 315+319+335
KBr	C28	ungefährlich
K ₂ HPO ₄		ungefährlich
K ₃ [Fe(CN) ₆]	G28	EUH032
KH ₂ PO ₄		ungefährlich
KHCO ₃	C80	ungefährlich
KCl	C79	ungefährlich
KCr(SO ₄) ₂	C11	H 315+319
KHSO ₄	R9	H 314+335
KI	C37	ungefährlich
KOH	C35	H 290+302+314
KSCN	C83	H302+312+332+412
Mg	C92/R39	H250+260
MgCl ₂	C66	ungefährlich
MnCl ₂	?	H 301+411
MnSO ₄	C42	H 373+411
Na ₂ CO ₃	C88	H 319
NaHCO ₃	R5	H 319
Na ₂ HPO ₄	C46	ungefährlich
Na ₂ SO ₄ *10H ₂ O	C53	ungefährlich
Na ₂ S ₂ O ₃	C55	H315+319+335
NaBO ₃ *4H ₂ O		H272+302+318+(/331)+335+360Df
Na-acetat	C44	ungefährlich
NaCl	C16	ungefährlich
NaF	C110	H 300+315+319
NaNO ₃	C51	H 272+302
Na-Salicylat		H302+319
Na-tartrat		ungefährlich
NH ₄ Cl	C1	H 302+319
Phenanthrolin		H 301+400+410

Schwefel	R37	H315
Sn	C49/C95	ungefährlich
Zn(NO ₃) ₂	C22	H272+302+315+319+335+400+410
ZnCl ₂	C70	H 302+314+400+410
Ammoniak	Konz, 1 m	H 314+335+400
Essigsäure	Konz	H 226+314
Natronlauge	1 m, 6 m	H 290+314
Salpetersäure	Konz, 1 m, 6 m	H 272+290+314
Salzsäure	Konz, 1 m, 6 m	H 314+335
Schwefelsäure	Konz, 1 m, 3 m	H 290+314

Tabelle 36: Bezug H-Satz und BA LAAC1

	BA-LAAC1 Feststoffe	BA-LAAC1 Flüssigkeiten
H224	-	15
H225	-	16L(wassermisch bar)
H226	-	17 (wassermischbar)
H228	16S	-
H242		15
H250	14	
H251	14	
H252	14	
H260	13	
H261	136	
H271	18S	18L
H272	18S	18L
H290	8S (sauer) 7S (basisch)	8L (sauer) 7L (basisch)
H300	10S	10L
H300+H310	10S	10L
H300+H330	10S	10L
H300+H310+H330	10S	10L
H301	11S	11L
H301+H311	11S	11L
H301+H331	11S	11L
H301+H311+H331	11S	11L
H302	12S	12L
H302+H312	12S	12L
H302+H332	12S	12L
H302+H312+H332	12S	12L
H304	12S	12L
H310	10S	10L
H310+H330	10S	10L
H311	11S	11L
H311+H331	11S	11L
H312	12S	12L
H312+H332	12S	12L
H314	8S (sauer) 7S (basisch)	8L (sauer) 7L (basisch)
H315	9S	9L
H317	5S	5L
H318	8S (sauer) 7S (basisch)	8L (sauer) 7L (basisch)
H319	9S	9L
H330	10S	10L
H331	11S	11L
H332	12S	12L

H334	6	
H335	9S	9L
H336	9S	9L
H341	2	
H350	4	
H351	3S	3L
H360	1	
H370	10S	10L
H371	12S	12L
H372	11S	11L
H373	12S	12L
EUH029	10S	10L
EUH031	11S	11L
EUH032	10S	10L
EUH066	9S	9L
EUH070	10S	10L
EUH071	8S (sauer) 7S (basisch)	8L (sauer) 7L (basisch)
EUH201	11S	11L
EUH203	6	
EUH204	6	
EUH205	6	
EUH207	10S -	10L -
EUH208	6	

Tabelle 37: Liste der vorhandenen Betriebsanweisungen

Siehe: <http://www.cup.lmu.de/ac/suenkel/html/sicherheit.html>

Nummer	Titel
BA_LAAC1.1	Fortpflanzungsgefährdende Gefahrstoffe- fest-Kat 1&2
BA_LAAC1.2	Erbgutverändernde Gefahrstoffe- fest-Kat. 3
BA_LAAC1.3S	Krebserzeugende Gefahrstoffe-fest-Kat.3
BA_LAAC1.3L	Krebserzeugende Gefahrstoffe-flüssig-Kat.3
BA_LAAC1.4	Krebserzeugende Gefahrstoffe-fest-Kat. 1&2
BA_LAAC1.5S	Hautsensibilisierende Gefahrstoffe-fest
BA_LAAC1.5L	Hautsensibilisierende Gefahrstoffe-flüssig
BA_LAAC1.6	Atemwegsensibilisierende Gefahrstoffe-fest
BA_LAAC1.7S	Ätzende Gefahrstoffe-fest-alkalisch
BA_LAAC1.7L	Ätzende Gefahrstoffe-flüssig-alkalisch
BA_LAAC1.8S	Ätzende Gefahrstoffe-fest-sauer
BA_LAAC1.8L	Ätzende Gefahrstoffe-flüssig-sauer
BA_LAAC1.9S	Reizende Gefahrstoffe-fest
BA_LAAC1.9L	Reizende Gefahrstoffe-flüssig
BA_LAAC1.10S	Sehr giftige Gefahrstoffe-fest
BA_LAAC1.10L	Sehr giftige Gefahrstoffe-flüssig
BA_LAAC1.11S	Giftige Gefahrstoffe-fest
BA_LAAC1.11L	Giftige Gefahrstoffe-flüssig
BA_LAAC1.12S	Gesundheitsschädliche Gefahrstoffe-fest
BA_LAAC1.12L	Gesundheitsschädliche Gefahrstoffe-flüssig
BA_LAAC1.13	Gefahrstoffe, die...hochentzündliche Gase entwickeln
BA_LAAC1.14	Selbstentzündliche Gefahrstoffe-fest
BA_LAAC1.15	Hochentzündliche Gefahrstoffe-flüssig
BA_LAAC1.16S	Leichtentzündliche Gefahrstoffe-fest
BA_LAAC1.16L	Leichtentzündliche Gefahrstoffe-flüssig
BA_LAAC1.17	Entzündliche Gefahrstoffe-flüssig
BA_LAAC1.18S	Brandfördernde Gefahrstoffe-fest
BA_LAAC1.18L	Brandfördernde Gefahrstoffe-flüssig