



Praktikumsskript

WiSe 2018/19

Name _____

Vorname _____

Saal _____

Platz/Gruppe _____

A Ablaufplan

Mo, 11.03.2019 GRUNDKURS	9.00-11.00 Uhr Sicherheitseinführung Willstätter-Hörsaal Ab 12.00 Uhr Praktikum (Haus D - 1.Stock)
Di, 12.03.2019 GRUNDKURS +Bibliotheksführung Saal E Treffpunkt Bibliotheks-Theke 13.00Uhr	Ab 9.00 Uhr Praktikum
Mi, 13.03.2019 GRUNDKURS +Bibliotheksführung Saal F Treffpunkt Bibliotheks-Theke 13.00Uhr	Ab 9.00 Uhr Praktikum
Do, 14.03.2019 FARBE +Bibliotheksführung Saal G Treffpunkt Bibliotheks-Theke 13.00Uhr Abgabe Laborjournale GRUNDKURS an Tutoren/Assistenten bis 17 Uhr	9.00-ca.10.00 Uhr Seminar - Prof. Hartschuh Willstätter-Hörsaal anschließend Praktikum
Fr, 15.03.2019 FARBE Tag 2 und Protokoll +Bibliotheksführung Saal H Treffpunkt Bibliotheks-Theke 13.00Uhr	Abschließen des Teils FARBE – Protokollerstellung FARBE Ab 9.00 Uhr Praktikum
<i>Wochenende 16.03 / 17.03</i>	
Mo, 18.03.2019 ELEKTROCHEMIE Abgabe Protokolle FARBE bis 17.03 20Uhr an Saal-Account	Ab 9.00 Uhr Praktikum
Di, 19.03.2019 AC Tag1 Versuche 1 bis 4 Wiederholungsklausur 13-15 Uhr Liebig-HS	9 - ca.10.00 Uhr Seminar Prof. Sünkel Willstätter-Hörsaal anschließend Praktikum
Mi, 20.03.2019 AC Tag2 Versuche 5 und 6 Abgabe Protokolle ELEKTROCHEMIE bis 20 Uhr an Saal-Account	9 - ca.10.00 Uhr Seminar Willstätter-Hörsaal anschließend Praktikum
Do, 21.03.2019 AC Tag3 Versuche 7 und 8 Abgabe von Ergebnis-Listen AC Tag1/2 AC-Teil an Prof. Sünkel	9 - ca.10.00 Uhr Seminar Willstätter-Hörsaal anschließend Praktikum
Fr, 22.03.2019 AC Tag4 Versuche 9 und 10	9 - ca.10.00 Uhr Seminar Willstätter-Hörsaal anschließend Praktikum
<i>Wochenende 23.03 / 24.03</i>	
Mo, 25.03.2019 AC Tag5 Versuche 11 bis 14 Abgabe von Ergebnis-Listen AC Tag3/4 AC-Teil an Prof. Sünkel	9 - ca.10.00 Uhr Seminar Willstätter-Hörsaal anschließend Praktikum
Di, 26.03.2019	9 - ca.10.00 Uhr Seminar Willstätter-Hörsaal

AC Tag6 Versuche 15 bis 17	anschließend Praktikum
Mi, 27.03.2019 REAKTIONSKINETIK Abgabe von Ergebnis-Listen AC Tag5/6 AC-Teil an Prof. Sünkel	Ab 9.00 Uhr Praktikum
Do, 28.03.2019 REAKTIONSKINETIK	Ab 9.00 Uhr Praktikum
Fr, 29.03.2019 ÜBERGABE, NACHHOLVERSUCHE Abgabe Protokolle <u>REAKTIONSKINETIK</u> bis 20 Uhr an Saal-Account	Ab 9.00 Uhr Praktikum

B Laborgeräte

Pippettierball



Uhrglas



DC-Kammer



Messzylinder Filturvorstoß (Tulpentrichter)



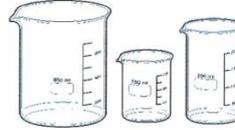
Filternutsche



Analysentrichter



Bechergläser



Erlenmeyerkolben



Saugflasche



Messkolben



Bunsenbrenner



Dreifuß



Keramiknetz



Muffe



Bürettenklammer



Stativring



Stativklammer



PE-Flasche



Exsikkator



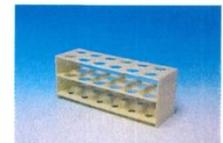
Magnetrührer



Spritzflasche



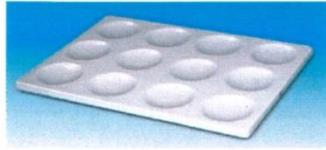
Reagenzglasgestell
(Auswahl)



Mörser mit Pistill



Tüpfelplatte



Porzellanschale



Tiegelzange



Reagenzglashalter



Spatel



Magnetrührfisch



Zentrifugengläser



Tondreieck



Gummikonus



Gummiwischer



Gummistopfen



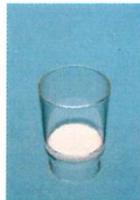
Porzellantiegel



Tiegelschuhe (Glühschälchen)



Glasfiltertiegel



Porzellanfiltertiegel



Bleitiegel



Bürette



Vollpipette



Messpipette



Glasrührstab



Kobaltglas



Gasanzünder (Auswahl)



C Organisation

Das Liebig-Laboratorium (Lehramt AC1) ist ein gemeinsames Praktikum der Lehrbereiche **Anorganische Chemie** und **Physikalische Chemie** für das 1. Fachsemester im Lehramtsstudiengang *Chemie und Biochemie*. Die Laborräume befinden sich im 1. Stockwerk von Haus D.

Das Praktikum beginnt am **11. März 2019** und endet am **29. März 2019** und findet Montags bis Freitags von 9:00–17:00 Uhr statt. An den im Ablaufplan gekennzeichneten Tagen findet vor Praktikumsbeginn ein **Morgenseminar** von 9:00–10:00 Uhr im Willstätter-HS statt, welches von Prof. Hartschuh und Prof. Sünkel abgehalten werden. Hier werden die durchzuführenden Versuche des jeweiligen Tages und theoretische Grundlagen dazu besprochen. Es besteht **Anwesenheitspflicht** (wie im gesamten Praktikumszeitraum)!

Zu Beginn jedes Praktikumstages findet dann noch eine kurze Vorbesprechung mit den Saalassistenten statt, in der die am Praktikumstag durchzuführenden Versuche besprochen werden und Kenntnisse darüber abgefragt werden. Eine sinnvolle Versuchsdurchführung ist nur mit den entsprechenden Vorkenntnissen und der dazugehörigen Vorbereitung möglich. Alles, was an einem Tag gemacht wurde, bleibt am Platz stehen. Der Gruppenassistent geht ca. 1 Stunde vor Praktikumsende herum und prüft stichprobenartig, ob das praktisch Ausgeführte verstanden wurde (zum Beispiel Reaktionsgleichungen aufstellen lassen). Es herrscht während der gesamten Praktikumszeit **Anwesenheitspflicht**. Bei begründeter Abwesenheit (Attest, Nachweis) die sich über einen längeren Zeitraum hinzieht wird über die verpassten Praktikumsinhalte ein Kolloquium bei den jeweiligen Professoren abgehalten.

Hinweis: Studierende, die bei der Vorbesprechung nicht genügend vorbereitet sind, können durch die Saalassistenten für eine Stunde zur Nachbereitung versetzt werden. Falls dies mehr als zwei Mal auftritt gilt das gesamte Praktikum als nicht bestanden.

Die Vorbesprechung/Einführung inklusive **Sicherheitseinweisung** zum Praktikum findet am 11.03.2019 von 9-11 Uhr im Willstätter-Hörsaal statt. **Die Teilnahme ist verpflichtend!**

Eine der beiden folgenden Zulassungsvoraussetzungen muss am Termin der Vorbesprechung erfüllt sein, um das Praktikum antreten zu können:

- **Bestandene Klausur** zur Anorganische Chemie 1 (Experimentalvorlesung) (T1AA)

oder

- **ACHTUNG NEUREGELUNG: Bestandene Klausur** (mindestens 50% der maximalen Punktzahl) "Begleitvorlesung bzw. Seminar zum Chemischen Grundpraktikum" (T1LA) (**Neuregelung durch den Prüfungsausschuss vom 18.05.2017**)

Die Wiederholungsklausur (**Begleitvorlesung zum Chemischen Grundpraktikum für Lehramtsstudierende**) findet am Di, den 19.03.2019, von 13:00-15:00 Uhr im Liebig-HS statt.

Die **Ergebnisse** der Wiederholungsklausur (**Begleitvorlesung zum Chemischen Grundpraktikum für Lehramtsstudierende**) entnehmen Sie ab dem 22.03.2019 der Liste im Schaukasten im Foyer von Haus E (neben dem Aufzug).

Ein bestehen der Wiederholungsklausur ermöglicht keine verspätete Zulassung zum bereits laufenden Praktikum.

Eine **Klausureinsicht** zur Wiederholungsklausur (**Begleitvorlesung zum Chemischen Grundpraktikum für Lehramtsstudierende**) findet am 25.03.2019 von 9:00-10:00 Uhr in Raum E0.013 statt. Beachten Sie bitte, dass es nur einen regulären Termin für die Klausureinsicht gibt. Sollten Sie aus wichtigen, nicht verschiebbaren Gründen verhindert sein (Krankheit oder z.B.: amtliche, nicht verschiebbare Termine), so besteht die Möglichkeit, einen Sondertermin auszumachen, wenn Sie Ihre Verhinderung belegen können (ärztliches Attest, Amtliche Bescheinigung, etc.).

Weitere Informationen sind auf der Homepage von Prof. Dr. Thomas Bein einzusehen: <http://bein.cup.uni-muenchen.de/teaching/liebig-laboratorium-lehramt-ac1/>

Zu diesem Praktikum ist ein **Computereinführungskurs** von 2 Std. verpflichtend. Für die Abgabe der Protokolle wird eine cip-Kennung (cxxxx) benötigt. Darüberhinaus werden Grundlegende Kenntnisse in Excel oder der Freeware QtiPlot (<https://www.qtiplot.com/>) zur Darstellung von Meßergebnissen benötigt.

(Weitere Informationen erhalten Sie im **CIP-Wiki** der Fakultät Chemie/Pharmazie).

Bei weiteren Fragen wenden sie sich bitte an Daniel Böhm per E-Mail oder persönlich in Raum E3.002.

Das Einhalten der Sprechzeiten ist obligatorisch. Diese sind Mo, Mi, Fr: von 10:00 bis 11:00 Uhr

E-Mail: daniel.boehm@cup.lmu.de

D Benötigtes Arbeitswerkzeug ab dem 1. Praktikumstag

Alle Erstsemester Studenten erhalten am 1. Praktikumstag kostenlos einen neuen Laborkittel und eine Schutzbrille, die Sie auch nach dem Praktikum behalten dürfen (und für weitere Praktika verwenden können).

Studenten aus höheren Semester müssen sich **vor Praktikumsbeginn** eigenständig um Ihre Schutzausrüstung bemühen.

Um die Spinde der Praktikumsräume verschließen zu können, benötigen Sie ein **eigenes Schloss**. Die Bügel sollten eine Stärke von ~5 mm haben und nicht zu kurz sein (kein kleines Kofferschloss).

Weiterhin benötigen Sie ein **Taschenrechner**, ein **Periodensystem der Elemente**, einen **Folienstift** (zum Beschriften von Glasgeräten) und **Schreibzeug** sowie einen **Block** für Notizen/Rechnungen.

Zusätzlicher Sicherheitshinweis: Das Tragen von Kontaktlinsen ist nicht empfehlenswert, da im Notfall eine Augenspülung bei Verätzung erschwert wird. Schutzbrillen können, abhängig vom Modell, über einer Brille getragen werden.

E Begleitende Vorlesung und Literatur

Vorlesungen

Der Inhalt der drei Projekte aus der Anorganischen Chemie wird in der Vorlesung von Prof. Sünkel behandelt. Der Inhalt der Projekte aus der Physikalischen Chemie wird in der Vorlesung von Prof. Hartschuh behandelt.

Literatur

Abkürzungen im Text im Stil Mor-489K28.9 beziehen sich auf Mortimers *Chemie*. Lesen Sie die Abkürzung so: „Mortimer, Seite 486, Kapitel 28.9“. Die Seitennummern beziehen sich auf die 9. Auflage:

C. E. Mortimer, U. Müller: *Chemie*. 9. Auflage, Thieme 2007. Den „Mortimer“ können Sie innerhalb des Münchner Hochschulnetzes auch als „E-Book“ lesen.

Physikalisch-chemische Inhalte finden Sie im „Atkins“:

P. W. Atkins, J. de Paula: *Physikalische Chemie*. 4. Auflage, Wiley-VCH 2006.

F Laborsicherheit

Machen Sie sich mit allen Aspekten der Laborsicherheit vertraut, die im Abschnitt zum Grundkurs zusammengestellt sind.

G Aufbau der Projekte

Zum Kennenlernen der Projekte dienen **Vorversuche**, bei denen kurz Ausführung und Beobachtung protokolliert werden. In einigen Fällen sollen Reaktionsgleichungen formuliert werden.

Oft schließen sich dann **Übungsanalysen** an, die zum Kennenlernen der Methoden einer nachfolgenden Vollanalyse dienen.

Vollanalysen betreffen meist Proben aus der realen Umwelt oder detailliertere Untersuchungen. Bei einigen Vollanalysen wird Ihr Ergebnis im Anschluss mit einem Sollwert, der durch eine automatische Analysemethode selbst bestimmt wird, verglichen.

Das Ergebnis wird in einem kurzen gemeinsamen Protokoll zusammengestellt und es wird kurz darüber berichtet. Am Schluss des Protokolls wird zusammengestellt, wie die erwähnten Stoffe und Phänomene auf Englisch heißen.

Insgesamt setzt sich das Praktikum aus sechs Projekten zusammen, welche im Folgenden beschrieben werden.

H Projektübersicht

1. Grundkurs

Der Grundkurs zum Liebig-Lab soll Sie (1) mit den handwerklichen Grundlagen der nachfolgenden Projekte vertraut machen, (2) das Führen eines Laborprotokolls lehren, (3) mit den charakteristischen Eigenschaften wichtiger Stoffgruppen bekannt machen, und (4) an das Aufstellen von

Reaktionsgleichungen heranzuführen. Der „rote Faden“ des Grundkurses ist der sichere Umgang mit Gefahrstoffen.

2. Farbe

Woher kommen Farbeindrücke? Farbreaktionen und -eindrücke bestimmen das tägliche Leben und sind auch ein wesentlicher Bestandteil der Analytischen Chemie. Tatsächlich haben „Farben“ ganz verschiedene Ursachen. In diesem Projekt werden grundlegende Phänomene, die zu Farbeindrücken führen, unterschieden und Messmethoden vorgestellt.

3. Elektrochemie

Elektrochemie bezeichnet mehrere verschiedene Teilgebiete innerhalb der Chemie. Sie ist zum einen eine Synthesemethode als präparative Elektrochemie, Elektrolyse oder Elektrosynthese, zum anderen ist sie ein Teilgebiet der physikalischen Chemie, welches sich mit dem Zusammenhang zwischen elektrischen und chemischen Vorgängen befasst. Die technische Chemie kennt neben großtechnisch angewandten elektrochemischen Synthesemethoden noch die Batterie- und Brennstoffzellentechnik, sowie die Galvanotechnik.

4. Anorganische-Chemie

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!

5. Reaktionskinetik

Die Explosion von Nitroglycerin verläuft in Sekundenbruchteilen. Die Umwandlung von Diamant in Graphit verläuft dagegen unmessbar langsam (findet jedoch statt). In diesem Projekt soll ein erster Einblick in die Welt der Reaktionskinetik gegeben werden, indem der abstrakte, mathematische Begriff der Reaktionsordnung an einfachen Beispielen veranschaulicht und greifbar wird.

I Analysen und Laborjournal

Über alle Versuche wird ein Laborjournal geführt, das von den Assistenten korrigiert wird und während der gesamten Praktikumszeit im Labor bleiben muss. Für jeden Versuch müssen die Fragen aus dem Skript schriftlich beantwortet und eventuelle Analysen / Ergebnisse angegeben werden. Über die Versuche der PC werden pro Zweiergruppe und Projekt Protokolle abgefasst und online als pdf abgegeben. Eine genaue Besprechung der Form und Abgabe erfolgt im Praktikum durch die Assistenten.

Für die Auswertung einiger PC-Versuche wird ein Programm zur Darstellung von Graphen benötigt (QtiPlot, OriginLabs,...). Eine [Anleitung](#) zum kostenlosen Programm QtiPlot, welches auf den CIP-Rechnern zur Verfügung steht, gibt die benötigten Funktionen des Programms umfassend wieder. Anwendungskenntnisse für MS Office werden vorausgesetzt.

Hilfreiche Hinweise für die Auswertung und Protokollerstellung im PC-Teil:

unter



http://www.cup.uni-muenchen.de/courses/praktika/ac_la/liebiglablehrant/L_gp_liebiglab_lehr.php

J Zeitplan für Protokollabgaben

Die Fragen des Grundkurses müssen im **Laborjournal** bis zum **02.03.2018** beantwortet werden. Die Abgabe der Protokolle Farbe, Elektrochemie und Reaktionskinetik erfolgen per **E-Mail** an den **Saal-Account** an den folgenden Tagen (**immer jeweils bis 20:00 Uhr**):

- Abgabe "**Farbe**" am 14.03.2019
- Abgabe "**Elektrochemie**" am 20.03.2019
- Abgabe "**Reaktionskinetik**" am 29.03.2019

Die Protokolle für den AC-Teil werden im **Laborjournal** angefertigt. Zusätzlich müssen Wertetabellen ausgefüllt werden, die per **E-Mail** an den **Saal-Account** gesendet werden müssen (**immer jeweils bis 20:00 Uhr**).

Die Tabellen finden Sie digital unter: <http://www.cup.lmu.de/ac/suenkel/Infos/infos.php>

- Abgabe "**AC Tag1/2**" am 21.03.2019
- Abgabe "**AC Tag3/4**" am 25.03.2019
- Abgabe "**AC Tag5/6**" am 27.03.2019

Verspätete Abgaben werden mit je 0,3 Notenabzug pro versäumten Tag berücksichtigt. Werden Protokolle vollständig oder teilweise von anderen Quellen abgeschrieben (beispielsweise Altprotokolle, unziterte Internetquellen) gilt das gesamte Praktikum als nicht bestanden und muss erneut angefertigt werden.

K Benotung

Die Vorlesung zum Praktikum und das Praktikum müssen beide separat bestanden werden. Zum Bestehen des praktischen Teils müssen alle Versuche einzeln bestanden werden.

Beachten Sie, dass Sie erst zu den regulären Klausurterminen des darauffolgenden Wintersemesters die nächste Gelegenheit zur Klausurteilnahme haben, falls Sie auch die Wiederholungsklausur nicht bestehen.

Die Gesamt-Praktikumsnote setzt sich aus den folgenden Teilnoten zusammen: jeweils zur Hälfte aus der Praktikumsnote und der Klausurnote.

Die Praktikumsnote setzt sich wiederum aus den Noten der Protokolle (PC-Teil), der Versuchsauswertung des AC-Teils inkl. Laborjournal und einer Mitarbeitsnote zusammen. Die Mitarbeitsnote wird über den kompletten Praktikumszeitraum von den Assistenten durch Stichpunktartige Kontrolle der Kenntnisse der laufenden Versuche und anhand der täglichen Vorbesprechung gebildet.

1. Grundkurs

1.1. Laborsicherheit

Betriebsanweisungen bilden den sicherheitstechnischen Rahmen des Praktikums. Dies beginnt für die Arbeit im Grundkurs und im Liebig-Laboratorium mit einer übergeordneten Anweisung.

Diese [Allgemeine Betriebsanweisung](#) fasst die Sicherheitsregeln des Praktikums allgemein und knapp zusammen. Sie basiert auf zwei Dokumenten, die zu Beginn der Anweisung als Quellen genannt sind: der [GUV-R 120 Laboratorien](#) und der [Laboratoriumsordnung des Departments](#).

Als anschauliche Einführung liegt eine Broschüre der Gesetzlichen Unfallversicherung vor, der unter der Bestellnummer GUV-I 8553 herausgegebenen Einführung für Studierende mit dem Titel [Sicheres Arbeiten in chemischen Laboratorien](#).

Sie erhalten zu Beginn des Praktikums jeweils ein Exemplar der Texte. Die dort angegebenen Regeln sind für Sie bindend.

1.2. Versuchsanleitungen

Das erste Hauptziel des Grundkurses ist es, mit Gefahrstoffen sicher umzugehen und soll durch Versuche erreicht werden bei denen die Warnungen der Betriebsanweisungen hinterfragt und verstanden werden. Behandelt werden die oben genannten wichtigsten Gefahrstoffe des ersten Semesters: Salz-, Schwefel- und Salpetersäure, Ammoniaklösung, Natron- und Kalilauge sowie Wasserstoffperoxid. Hinzu kommen wichtige Laborgase. Anschließend folgt das zweite Hauptziel des Grundkurses, nämlich eine Einführung in die Maßanalyse, die im Mittelpunkt des nachfolgenden Liebig-Laboratoriums stehen wird.

1.3. Handwerkszeug für die Laborarbeit

Arbeiten am Abzug

Das Arbeiten mit gefährlichen Stoffen, vor allem mit giftigen oder brennbaren Gasen und Dämpfen, ist nur in einem gut ziehenden Abzug erlaubt. Die Abzugsleistung ist im Wesentlichen davon abhängig wie weit der Frontschieber des Abzugs geöffnet ist. Bei weit geöffnetem Frontschieber verringert sich die Wirksamkeit des Abzuges erheblich. Gehen Personen am geöffneten Abzug vorbei, kann es zu Verwirbelungen und in deren Folge zum

Ausbruch von Stoffen aus dem Abzug kommen. Halten Sie daher die Frontscheibe immer so weit wie möglich geschlossen und benutzen Sie zum Arbeiten nach Möglichkeit die seitlich verschiebbaren Arbeitsfenster. Neben dem Abführen von Gasen und Dämpfen dient der Abzug auch als Schutz vor verspritzenden Substanzen und als Splitterschutz. Trotzdem haben Sie, wie bei allen Arbeiten im Labor, auch beim Arbeiten am Abzug eine Schutzbrille zu tragen.

Wird am Abzug nicht gearbeitet, sind sowohl der Frontschieber als auch die Arbeitsfenster immer geschlossen zu halten! Der Abzug darf nicht als Lagerplatz verwendet werden. Entfernen Sie daher nicht benötigte Chemikalien oder Geräte aus dem Abzug und stellen Sie diese an die dafür vorgesehenen Lagerplätze. Schauen Sie nun, wie sich diese Erfahrungen in einer gerätebezogenen Betriebsanweisung niedergeschlagen haben.

Bunsenbrenner

Zum Erhitzen wird im Labor gewöhnlich der Bunsenbrenner benutzt. Im unteren Teil enthält er eine Düse, aus der Erdgas (Methan) ausströmt, und eine Vorrichtung, um Luft in verschiedenen Mengen in das Brennerrohr einzulassen. Ohne Luftzufuhr erhält man eine leuchtende Flamme. Ein Teil des Methans wird zunächst nur zu Kohlenstoff und Wasser oxidiert; bei der Flammentemperatur leuchten die gebildeten festen Kohlenstoff-(Ruß-)Teilchen. Leicht Sauerstoff abgebende Substanzen werden in der leuchtenden Flamme reduziert.

Bei Luftzutritt verbrennt Erdgas vollständig zu Kohlendioxid und Wasser. Bei der entstehenden „nichtleuchtenden“ Flamme lässt sich ein innerer, blau leuchtender Kegel erkennen, in dem reduzierende Bedingungen herrschen. Um diesen Kegel herum liegen oxidierende Bedingungen vor. An der Spitze des blauen Kegels ist die heißeste Stelle der Flamme:



Ist die Luftzufuhr zu groß oder der Gasdruck zu klein, so schlägt der Brenner durch, das heißt, das Gas brennt im Innern des Brennröhres an der Gasaustrittsdüse. In diesem Fall muss die Gaszufuhr sofort abgestellt werden. Nach dem Erkalten des Brenners stellt man dann die Luftzufuhr etwas kleiner oder vergrößert die Gaszufuhr.

Analytische Waage



Waagen müssen stets sauber gehalten und schonend behandelt werden. Zunächst wird ein Wägegefäß auf die Waage gestellt (niemals Substanzen direkt auf die Waage geben!), dann wird „Tara“ gedrückt, um das Gefäß nicht mitzuwiegen. Nach dem Trieren wird die zu wiegende Substanz abgewogen. Als Wägegefäß für Feststoffe dient ein Uhrglas,

Wägeschiffchen oder ein anderes leichtes(!) Glasgefäß. Im Falle einer hygroskopischen, flüssigen oder leicht flüchtigen Substanz ist ein Gefäß mit eingeschliffenem Deckel zu verwenden. Nun kann die Wägung vorgenommen werden. Informieren Sie sich vor Beginn der Wägung anhand der Anleitung über die Bedienung der Waage.

Frage 0.1

Finden Sie mit Hilfe der Bedienungsanleitung heraus, warum Sie nicht irgend ein beliebig schweres Wägegefäß verwenden dürfen – schließlich tariert man doch.

Glasbearbeitung

Im Labor wird überwiegend mit Glasgeräten gearbeitet, weshalb Sie die einfachsten Arten der Glasbearbeitung beherrschen sollten, auch um kleinere Beschädigungen schnell zu beheben.

Schneiden von Glasrohren

Versuch 0.1

Das Rohr wird mit einem scharfen Glasmesser zu einem Viertel seines Umfanges an der gewünschten Stelle eingeritzt. Durch leichtes Ziehen und Biegen gegen die Kerbe wird das Glasrohr auseinandergesprengt.

Rundschmelzen von Glasrohren

Versuch 0.2

Zerteilte und abgesprengte Glasrohre oder Stäbe sind an den Schnittkanten scharf. Ihre Enden müssen daher rundgeschmolzen werden. In der leuchtenden Flamme wird das Rohrende unter gleichmäßiger Drehung erwärmt, anschließend wird bei entleuchteter Flamme erhitzt, bis die Kanten erweichen. Je weiter das Rohr ist, desto vorsichtiger muss die Erwärmung vor sich gehen. Zum Schluss wird in der leuchtenden Flamme getempert.

Glasrohr biegen

Versuch 0.3

Um ein Rohr zu biegen, wird eine Seite mit einem Stopfen verschlossen. Anschließend wird unter gleichmäßigem(!) Drehen bis zum Erweichen des Glases erhitzt (wie oben mit leuchtender Flamme beginnen). Die erweichte Stelle wird nach unten weggebogen und eine eventuell entstandene Verengung außerhalb der Flamme vorsichtig wieder aufgeblasen. Zum Schluss wird in der leuchtenden Flamme getempert.

Reinigen von Laborgeräten

Viele analytische Nachweisreaktionen sind sehr empfindlich, sie sprechen auf kleinste Substanzmengen an. Das bringt es mit sich, dass nachlässig gereinigtes Laborgerät zur Fehlinterpretation von Versuchen führt. Der folgende Versuch regt Sie dazu an, einen Spülvorgang als mehrfaches Verdünnen um einen charakteristischen Faktor zu begreifen.

Spülen als Verdünnungsreihe

Dieser Versuch zeigt sehr schön, dass ein Laborgefäß nach dem Ausspülen „sauber“ aussieht, es aber nicht immer ist.

Versuch 0.4

In drei Reagenzgläser werden je 2 mL einer Eisen(III)-chloridlösung (ca. $0,1 \text{ mol L}^{-1}$) gegeben. Nach dem Ausgießen der Lösung spült man das erste Glas mit 1 mL Wasser aus. Das zweite Glas wird zweimal mit je 1 mL Wasser ausgespült. Das dritte Glas wird unter Verwendung von Reagenzglasbürste und Spülmittel/Wasser gründlich gereinigt und anschließend mehrmals mit destilliertem Wasser ausgespült. Durch Zusatz von Ammoniumthiocyanat-Lösung (ca. $0,1 \text{ mol L}^{-1}$) lassen sich noch vorhandene Eisen(III)-Ionen durch eine Rotfärbung nachweisen. Dies sollte bei den ersten beiden Reagenzgläsern der Fall sein, jedoch nicht bei dem sorgfältig gereinigten Glas.

Frage 0.2

Gehen Sie davon aus, dass beim Ausgießen immer 1 Tropfen im Glas zurückbleibt. Das Volumen eines Wassertropfens ist ungefähr 0,05 mL. Berechnen Sie die Eisen(III)-Konzentration in mol L^{-1} nach dem ersten und nach dem zweiten Wiederauffüllen mit je 1 mL Wasser.

Wichtige Handgriffe

Reagenzgläser werden für chemische Reaktionen und zur Aufbewahrung von kleinen Flüssigkeitsmengen verwendet. Zur Lagerung oder zum Durchmischen werden sie mit einem Kork- oder Kunststoffstopfen verschlossen (niemals die Öffnung mit dem Daumen verschließen). Gläser, die in einer Flamme erwärmt werden sollen, sind meist dünnwandig, um Bruch durch thermische Spannungen zu vermeiden.

Erhitzen im Reagenzglas

Einmal richtig und einmal falsch. Wenn Sie beides gesehen haben, werden Sie es nicht mehr falsch machen. Ziel ist, dass Sie einen **Siedeverzug** kennenlernen und eine Möglichkeit, diesen zu vermeiden.

Versuch 0.5

Ein Reagenzglas wird etwa zur Hälfte mit Wasser gefüllt und mit Hilfe einer Reagenzglasklammer senkrecht in die nichtleuchtende Bunsenbrennerflamme gehalten. Innerhalb kurzer Zeit erreicht das Wasser Siedetemperatur. Es kommt in der Regel zu einem Siedeverzug, der den Inhalt des Reagenzglases herausschießen lässt; Reagenzglas nicht auf den Nachbarn richten!

Versuch 0.6

Ein zweiter Versuch zeigt, wie ein solcher unerwünschter Siedeverzug vermieden wird. Das Reagenzglas wird nur etwa zu $\frac{1}{4}$ mit Wasser gefüllt. Dann wird es schräg in die nichtleuchtende Bunsenbrennerflamme gehalten und dabei geschüttelt. Das Wasser sollte nun gleichmäßig sieden und nicht wie vorher herausspritzen, da eine lokale Erhitzung vermieden wird.

Frage 0.3

Beschreiben Sie, wie es zu einem Siedeverzug kommen kann.

Mischen im Reagenzglas

Es geht um Fingerfertigkeit. Wenn Sie Mühe haben, kleine Substanzmengen so sicher zu dosieren, dass nichts überschäumt, wiederholen Sie den Versuch mehrmals.

Versuch 0.7

In einem Reagenzglas wird ca. 1 mL gesättigte Natriumcarbonat-Lösung mit 2 Tropfen Methylrot-Indikatorlösung versetzt. Nun wird tropfenweise verdünnte Salzsäure hinzugegeben und durch Schütteln des Reagenzglases gemischt. Es wird weitere Säure zugegeben, bis der Indikator umschlägt.

Frage 0.4

Welches Gas entwickelt sich bei der Säurezugabe? Formulieren Sie eine Reaktionsgleichung.

1.4. Lösungen

Besonders wichtig: die üblichen Konzentrationsmaße. Die **Stoffmengenkonzentration** oder Molarität (c) wird definiert als Stoffmenge (n) pro Volumen (V), Einheit: mol L^{-1} , abgekürzt M .

Der meist in Prozent angegebene **Massenanteil** („**Massenprozent**“) ist definiert als Masse pro Gesamtmasse des Gemisches, Einheit: 1, meistens %. 30%ige Salzsäure enthält daher 30 g HCl in 100 g Salzsäure.

Frage 0.5

Die Dichte von 30%iger Salzsäure ist $1,15 \text{ kg L}^{-1}$. Wieviel mL dieser Säure müssen abgemessen werden, wenn 36,5 g HCl benötigt werden?

Fällung bei verschiedenen Konzentrationen

Die meisten Versuche werden in Lösung durchgeführt. Das Gelingen des Versuches hängt oft von der geeigneten Konzentration der Lösung ab. Arbeitet man mit zu konzentrierten Lösungen, so können Konzentrationsniederschläge auftreten oder aber die Niederschlagsmenge ist so groß, dass die charakteristische Form der Abscheidung (kristallin, flockig, gelartig) nicht oder nur schwer erkennbar ist. In zu verdünnten Lösungen kann eine Reaktion ganz ausbleiben (Grenzkonzentration, Erfassungsgrenze) oder mit großer zeitlicher Verzögerung eintreten.

Versuch 0.8

Versetzen Sie eine kleine Probe einer 5%igen Eisen(III)-chloridlösung in einem Reagenzglas mit wenig konzentrierter Ammoniaklösung; eine zweite Probe der Lösung wird auf das 20-fache verdünnt und ein Teil der Probe mit konzentrierter Ammoniaklösung versetzt. Schließlich versuchen Sie, wie weit die Lösung verdünnt werden muss, damit mit Ammoniaklösung keine deutliche Fällung mehr auftritt.

Frage 0.6

Formulieren Sie die Gleichung für die Reaktion von Eisen(III)-Ionen mit Ammoniaklösung.

Konzentrationsreihe

Eine Vorübung zu Abschnitt 3:

Versuch 0.9

Stellen Sie eine Konzentrationsreihe aus einer 10 m HCl mit folgenden Konzentrationen her: 0,1 m, 0,001 m, 0,00001 m. Bestimmen Sie anschließend mit Hilfe von pH-Papier den pH-Wert der Lösungen.

Frage 0.7

Die einfache Arrhenius-Theorie (Säuren zerfallen [„dissoziieren“] in H^+ -Ionen und Säurerest-Anionen) erlaubt Ihnen, das Ergebnis einzuordnen. Nehmen Sie an, dass jedes Molekül HCl dissoziiert. Der pH-Wert ist als negativer Zehnerlogarithmus der H^+ -Konzentration definiert. Rechnen Sie für die drei Konzentrationen die zu erwarteten pH-Werte aus und vergleichen Sie mit Ihrem Ergebnis.

1.5. Gemische

Unter einem Gemisch versteht man einen Stoff, der mindestens aus zwei Reinstoffen besteht. Die spezifischen Eigenschaften wie zum Beispiel Dichte, Siedepunkt oder Farbe sind vom Mischungsverhältnis (Massenverhältnis) der Komponenten abhängig. Man unterscheidet homogene Gemische, bei denen man weder mit dem Auge noch mit dem Mikroskop die Zusammensetzung verschiedener Reinstoffe erkennen kann und heterogene Gemische.

Quantitative Trennung eines Gemisches

Das zu trennende Dreikomponenten-Gemisch enthält Kupfer(II)-chlorid-Dihydrat, Zimtsäure und Sand. Löslichkeiten in Wasser: $CuCl_2 \cdot 2H_2O$: bei $0\text{ }^\circ C$ $1,10\text{ g mL}^{-1}$, bei $100\text{ }^\circ C$ $1,92\text{ g mL}^{-1}$; Zimtsäure: bei $0\text{ }^\circ C$ $0,0004\text{ g mL}^{-1}$, in der Siedehitze $> 1,60\text{ g mL}^{-1}$ (wenn etwas Ethanol zugesetzt wird); SiO_2 : praktisch unlöslich.

Versuch 0.10

Zunächst werden 5 g des Gemisches in ein kleines Becherglas gegeben, 10 mL Wasser hinzugefügt und 1 Minute gerührt. Es wird nun abfiltriert. Wenn der Rückstand im Filter fast trocken ist, wird mit ca. 1 mL Wasser gewaschen. Der beschriebene Waschvorgang wird solange wiederholt, bis das ablaufende Filtrat keinen Anteil der gut löslichen Komponente mehr zeigt. Das Filtrat stellt man zunächst (weiter bei 1) zur Seite (Welche Komponente befindet sich im Filtrat?).

Das Filterpapier mit dem Rückstand gibt man mit 20 mL Wasser und 10 mL Ethanol in einen Erlenmeyerkolben, wäscht es darin, entfernt das Papier und erhitzt auf der Heizplatte unter Rühren zum Sieden. Dann wird möglichst heiß durch einen erwärmten Trichter filtriert. Der Rückstand im Filter wird zweimal mit je 10 mL heißem Wasser gewaschen. Das Filtrat wird nun auf Zimmertemperatur abgekühlt und man stellt es mindestens 40 Minuten in ein Eiswasser-Bad (weiter bei 2).

Während der Wartezeit wird der Filterrückstand mit Wasser gewaschen und getrocknet. Um welche Komponente handelt es sich? Bestimmen Sie die Masse.

² Das gebildete Kristallisat wird mit Hilfe einer Nutsche isoliert und gut trocken gesaugt. Die gewonnene Komponente wird zum weiteren Trocknen in den Exsikkator gegeben. Am nächsten Praktikumstag wird der Schmelzpunkt und die Masse bestimmt. Vergleichen Sie Ihren Wert für den Schmelzpunkt mit dem Literaturwert von 134–136 °C. Um welche Komponente handelt es sich?

¹ Das farbige Filtrat der ersten Trennung wird unter starkem Rühren bis fast zur Trockene eingedampft (am Schluss vorsichtig und nicht zu stark erhitzen). Erscheint wasserfreies Kupfer(II)-chlorid (Farbe!), so beendet man das Heizen. Bestimmen Sie die Masse.

1.6. Gefahrstoffe

Die Arbeit mit Gefahrstoffen ist in einem chemischen Laboratorium Alltag. In diesem Kapitel steht daher *ein* Lernziel im Vordergrund: der **sichere Umgang mit Gefahrstoffen**. Die vom Gesetzgeber geforderte praktische Hilfe hierzu sind die **Betriebsanweisungen**. Die ersten Betriebsanweisungen hatten Sie oben bereits kennengelernt, nämlich die Allgemeine Betriebsanweisung, die den Rahmen für das sichere Arbeiten im Praktikum bildet und die gerätebezogene Betriebsanweisung für den Umgang mit Laborabzügen. In den stoffbezogenen Betriebsanweisungen dieses Kapitels sind oft Gefahren genannt, ohne dass jedoch deren chemischer Hintergrund immer beleuchtet wird. Es bleibt also die Aufgabe zu verstehen, was bei einer Reaktion geschieht und worin die Gefahr besteht. Sie werden daher solche gefährlichen Reaktionen untersuchen, den Stoffumsatz durch eine **Reaktionsgleichung** ausdrücken und die Ursache der Gefahr erkennen.

Sie erkennen Versuche, durch welche die Betriebsanweisungen näher beleuchtet werden, an der Gestaltung der Versuchsüberschrift in der (derzeit noch) orangen Warnfarbe und dem nachgestellten Vermerk „(BA!)“:

Warnung in der Betriebsanweisung

Die Betriebsanweisungen der in diesem Kapitel verwendeten Ausgangsstoffe sind bereits in diesem Skript verlinkt. Allerdings entstehen bei einigen dieser Versuche weitere Stoffe, von denen eine Gefahr ausgehen kann, beispielsweise giftige oder brennbare Gase. Machen Sie sich also **vor** der Durchführung der Versuche klar, welche Stoffe entstehen können (Reaktionsgleichung!) und informieren Sie sich gegebenenfalls selbstständig anhand von Betriebsanweisungen über mögliche Gefahren. Hierzu steht ein Ordner mit Betriebsanweisungen im Praktikumsaal aus.

Salzsäure, HCl

Salzsäure gehört zu den wichtigsten Grundchemikalien des Labors. Im menschlichen Organismus kommt sie als „Magensäure“ in einer Maximalkonzentration von ca. $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ vor. Bereits diese Konzentration reicht aus, um bei Refluxerkrankungen („Sodbrennen“) die Speiseröhre zu verätzen. Die im Labor verwendete Salzsäure ist bis zu 100-mal höher konzentriert.

Eigenschaften

Konzentrierte Salzsäure ist eine ca. 35%ige Lösung des farblosen und stechend riechenden Gases Chlorwasserstoff (HCl) in Wasser, **verdünnte Salzsäure** ist eine ca. 7%ige Lösung. Wird konzentrierte Salzsäure erhitzt, so destilliert hauptsächlich Chlorwasserstoff und wenig Wasser ab bis die Konzentration der Lösung auf 20 % gesunken ist. Erhitzt man umgekehrt verdünnte Salzsäure, so entweicht hauptsächlich Wasser, bis die Säure wieder 20%ig ist. Die Dichte einer Salzsäure folgt einer einfachen Faustformel: Division der Prozentangabe durch 200, dann Addition von 1 ergibt die Dichte in g cm^{-3} . 34%ige Salzsäure hat also wegen $34/200 + 1 = 1,17$ die Dichte $1,17 \text{ g cm}^{-3}$.

Frage 0.8

Errechnen Sie die Stoffmengenkonzentration (Molarität) von konzentrierter und verdünnter Salzsäure.

Salzsäure reagiert mit hinreichend starken Reduktionsmitteln heftig unter Wasserstoffentwicklung, während starke Oxidationsmittel Chlor freisetzen. Neben der großen Exothermie der Reaktionen ergeben sich besondere Gefahren aus der Brennbarkeit von Wasserstoff und der Aggressivität von Chlorgas.

Handhabung

Der Umgang mit konzentrierter Salzsäure (ab 25 %) wird durch eine Betriebsanweisung geregelt.

Reaktion von Aluminium mit Salzsäure

Die Betriebsanweisung zur konzentrierten Salzsäure führt deren Umsetzung mit Aluminium als besondere Gefahr auf. Der Versuch soll aufzeigen, wieso.

Versuch 0.11

Arbeiten Sie unbedingt unter einem gut ziehenden Abzug!

Führen Sie die Versuche, bei denen eine Gasentwicklungsapparatur benötigt wird, in Zweiergruppen aus.

Geben Sie ca. 250 mg Aluminium-Grieß in den 100-mL-Einhalsrundkolben, der Ihnen für diesen Versuch zur Verfügung gestellten Gasentwicklungsapparatur. Füllen Sie die beigegebene Kristallisierschale (hier als pneumatische Wanne zu verwenden) mit ausreichend Wasser. Legen Sie darin unter Wasser einen passenden Gummistopfen für ein Reagenzglas bereit, in dem das bei der Reaktion freigesetzte Gas gesammelt werden soll, und tauchen Sie das vollständig mit Wasser gefüllte Reagenzglas in das Wasser der pneumatischen Wanne ein. Versetzen Sie nun im Reaktionskolben das Aluminium mit ca. 10 mL verdünnter Salzsäure. Verschließen Sie rasch den Kolben mit dem Gasüberleitungsrohr, das in einem durchbohrten Stopfen steckt, und tauchen Sie dessen Ende unter die Wasseroberfläche der pneumatischen Wanne. Es setzt langsam Gasentwicklung ein, die nach kurzer Zeit heftiger wird. Beginnen Sie mit dem Auffangen des Gases erst nach ca. 2 Minuten, so dass zunächst die Luft aus dem Reaktionskolben verdrängt wird. Halten Sie dann das Ende des Gaseinleitungsrohres direkt unter das senkrecht aufgerichtete Reagenzglas. Wenn das Wasser im Reagenzglas vollständig verdrängt ist, wird es unter Wasser mit dem Gummistopfen fest verschlossen. Nehmen Sie nun das verschlossene Glas aus dem Wasser. Ziehen Sie dann den Stopfen ab und halten Sie die Öffnung des Reagenzglases sofort in die Flamme des Bunsenbrenners (Öffnung stets nach unten weisen lassen).

Frage 0.9

Um welches Gas handelt es sich (Reaktionsgleichung)? Warum führt die Betriebsanweisung die Reaktion mit Aluminium als Gefahr auf?

Reaktion von Kaliumpermanganat mit Salzsäure

Die Betriebsanweisung zur konzentrierten Salzsäure führt deren Umsetzung mit Kaliumpermanganat als besondere Gefahr auf. Der Versuch soll aufzeigen wieso.

Versuch 0.12

Arbeiten Sie unbedingt unter einem gut ziehenden Abzug!

Geben Sie ca. 800 mg gepulvertes Kaliumpermanganat in angehäufter Form auf ein Uhrglas. Tropfen Sie anschließend mittels einer Pasteurpipette langsam konzentrierte Salzsäure zu. Dabei entsteht ein Gas. Die Farbe des Gases können Sie deutlicher wahrnehmen, indem Sie das Experiment vor einem weißen Hintergrund (zum Beispiel einem Bogen weißen Papiers) durchführen.

Frage 0.10

Um welches Gas handelt es sich (Reaktionsgleichung)? Warum führt die Betriebsanweisung die Reaktion mit Kaliumpermanganat als Gefahr auf?

Wasserstoffentwicklung im Labor

Bei den Versuchen mit Salzsäure ergab sich die Entstehung von Wasserstoff als eine wesentliche Gefahrenquelle. Andererseits gehört Wasserstoff zu den wichtigsten Laborgasen überhaupt. Die sichere Herstellung und Handhabung von Wasserstoff gehört daher zu den Grundoperationen in einem chemischen Laboratorium.

Wasserstoff ist ein farbloses, brennbares und geruchloses Gas, das viel leichter als Luft ist. Es bildet mit Luft, mehr noch mit reinem Sauerstoff oder auch Chlor, explosionsfähige Gemische. Im Laboratorium wird Wasserstoff bei der Einwirkung von Säuren auf Zink oder von Laugen auf Aluminium erhalten, in der belebten Natur produzieren und nutzen Mikroorganismen Wasserstoff durch Hydrogenase-Enzyme. Während Wasserstoff in Wasser oder in Säuren die Oxidationsstufe +I aufweist, kann er mit Metallen Hydride mit der Oxidationsstufe -I bilden, wie beispielsweise in LiH.

Versuch 0.13

Arbeiten Sie unbedingt unter einem gut ziehenden Abzug! Geben Sie 2 Zinkgranalien in den Rundkolben der für diesen Versuch bereit gestellten Gasentwicklungsapparatur und versetzen Sie diese mit ca. 5 mL konzentrierter Salzsäure. Fangen Sie das entstehende Gas wie zuvor beschrieben in einem Reagenzglas auf und führen Sie eine Knallgasprobe durch. Möchte man die Wasserstoffentwicklung grob steuern, kann man dies durch dosiertes Zutropfen der Salzsäure unter Verwendung eines Tropftrichters erreichen.

Frage 0.11

Wieviel Liter Wasserstoffgas lässt sich unter Standardbedingungen aus 100 g Zink und einer ausreichenden Säuremenge gewinnen?

Schwefelsäure, H₂SO₄

Schwefelsäure ist eine der wichtigsten Grundchemikalien. Die Schwefelsäureproduktion gehört zu den Kennzahlen, die in die Bewertung der Wirtschaftsleistung einer Volkswirtschaft eingehen. Im Gegensatz zu der aus zwei Dritteln Wasser bestehenden konzentrierten Salzsäure ist konzentrierte Schwefelsäure fast wasserfrei.

Eigenschaften

Konzentrierte Schwefelsäure, eine ölige Flüssigkeit, ist 96%ig. Die chemischen Eigenschaften sind durch zwei Charakteristika geprägt: Schwefelsäure ist (1) außerordentlich wasseranziehend und (2) stark oxidierend. „Wasseranziehend“ bezieht sich dabei unmittelbar auf den Stoff Wasser selbst, darüberhinausgehend aber auch auf komplexe chemische Reaktionen, in deren Verlauf das Reaktionsprodukt Wasser entsteht. Achten Sie hier besonders auf den Versuch mit Ameisensäure. Starke Reduktionsmittel wie Zink reagieren mit heißer konzentrierter Schwefelsäure unter sehr weit gehender Reduktion der Säure zu elementarem Schwefel und in geringem Umfang sogar zu Hydrogensulfid, H₂S. Beachten Sie bei den Versuchen den Einfluss der Reaktivität des Metalls und der Konzentration der Säure.

Handhabung

Der Umgang mit Schwefelsäure (ab 5 %) wird durch eine Betriebsanweisung geregelt.

Bei der Herstellung von verdünnter Schwefelsäure wird stets die konzentrierte Säure langsam und unter guter Durchmischung in das Wasser gegossen – nicht umgekehrt: „erst das Wasser, dann die Säure, sonst geschieht das Ungeheure“! Heiße konzentrierte Schwefelsäure darf keinesfalls verdünnt oder in den Ausguss gegossen werden.

Verdünnen von konzentrierter Schwefelsäure

Nochmal, auf die Reihenfolge kommt es an: „Erst das Wasser, ...“

Versuch 0.14

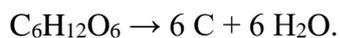
Zu 3 mL Wasser gieße man aus einem zweiten Reagenzglas etwa den gleichen Raumteil konzentrierter Schwefelsäure. Die Mischung erwärmt sich stark.

Frage 0.12

Jetzt, wo Sie die freiwerdende Wärmemenge gespürt haben: Was ist denn das „Ungeheure“? Also was genau kann passieren, wenn Wasser in konzentrierte Schwefelsäure gegossen wird?

Reaktion mit Ameisensäure

Das Verkohlen organischen Materials bei Schwefelsäurezusatz ist formal ein Entzug der Elemente des Wassers. Ein Beispiel ist das Verkohlen von Traubenzucker:



Ameisensäure ist einer der seltenen Fälle, bei denen bei der Umsetzung mit konzentrierter Schwefelsäure anstelle eines undefinierbaren Teers ein wohldefiniertes Reaktionsprodukt entsteht.

Versuch 0.15

Arbeiten Sie unbedingt unter einem gut ziehenden Abzug!

Versetzen Sie in einem Reagenzglas ca. 2 mL konzentrierte Ameisensäure mit ca. 1 mL konzentrierter Schwefelsäure. Sollte es bei Raumtemperatur noch nicht zu einer Gasentwicklung kommen, erwärmen Sie ein wenig.

Frage 0.13

Welches Gas entsteht bei der Reaktion? Formulieren Sie die Reaktionsgleichung. Geben Sie die Lewisformeln von Ameisensäure und des entstehenden Gases an.

Reaktion von Zink mit verdünnter Schwefelsäure

Verdünnte Schwefelsäure löst viele Metalle wie Eisen, Aluminium und Zink unter Wasserstoffentwicklung zu Sulfaten auf.

Versuch 0.16

Man übergieße in einem Reagenzglas Zinkgranalien mit verdünnter Schwefelsäure, die zuvor mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt wurde. Das Zink wird aufgelöst und Wasserstoff entweicht.

Frage 0.14

Formulieren Sie die Reaktionsgleichung. Welche Gefahr geht von dieser Reaktion aus?

Reaktion von Eisen mit konzentrierter Schwefelsäure

Konzentrierte Schwefelsäure verhält sich zum Beispiel gegenüber Eisen ganz anders als die verdünnte Säure. Sie löst das Metall bei Zimmertemperatur nicht auf. Bei höherer Temperatur bildet sich das Sulfat, aber es wird kein Wasserstoff frei, sondern es entwickelt sich Schwefeldioxid, SO_2 .

Versuch 0.17**Arbeiten Sie unbedingt unter einem gut ziehenden Abzug!**

Geben Sie in einem Reagenzglas zu einigen Eisenspänen (Eisenpulver) ca. 3 mL konzentrierte Schwefelsäure und erwärmen Sie das Gemisch in der Bunsenbrennerflamme bis zur einsetzenden Gasentwicklung. Halten Sie in das entweichende Gas einen feuchten Universalindikatorstreifen.

Frage 0.15

Formulieren Sie die Reaktionsgleichung. Erklären Sie die Farbänderung des Indikatorpapiers. Welche Gefahr geht von dieser Reaktion aus?

Reaktion von Zink mit konzentrierter Schwefelsäure

Ein unmittelbarer Nachweis für das Vorhandensein von Schwefel in der Schwefelsäure: im oberen Teil des Reagenzglases bildet sich ein gelber Beschlag von festem Schwefel, und gelbe Schwefeltröpfchen scheiden sich ab. Entweichendes Schwefeldioxid, und manchmal auch Hydrogensulfid, sind am Geruch zu erkennen.

Versuch 0.18**Arbeiten Sie unbedingt unter einem gut ziehenden Abzug!**

Geben Sie eine Zinkgranalie in ein trockenes Reagenzglas (keine Späne oder gar Pulver verwenden – beides reagiert zu heftig!). Geben Sie ca. 3 mL konzentrierte Schwefelsäure hinzu und erwärmen Sie die Mischung, bis eine merkliche Umsetzung unter Gasentwicklung einsetzt. Im oberen Teil des Reagenzglases bildet sich ein gelber Beschlag und gelbe Tröpfchen scheiden sich ab.

Frage 0.16

Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen, jeweils eine für jedes entstehende Produkt. Welche Gefahr geht von dieser Reaktion aus?

Frage 0.17

Warum ist es unkorrekt alle beteiligten Reaktionspartner Schwefel, H₂S und SO₂ in einer Reaktionsgleichung zusammenzufassen (z.B.: $8 \text{ Zn} + 3 \text{ H}_2\text{SO}_4 + 16 \text{ H}^+ \rightarrow 8 \text{ Zn}^{2+} + \text{ S} + \text{ H}_2\text{S} + \text{ SO}_2 + 10 \text{ H}_2\text{O}$)?

Frage 0.18

Verdünnte und konzentrierte Schwefelsäure reagieren völlig verschieden. Woran mag das liegen?

Salpetersäure, HNO₃

Konzentrierte Salpetersäure ist ähnlich aggressiv wie konzentrierte Schwefelsäure. In sehr verdünnter Form ist sie dagegen ein natürlich vorkommender Stoff: in Blitzen reagieren die Luftbestandteile Stickstoff und Sauerstoff zu „Stickoxiden“. Zusammen mit Regenwasser bildet sich dann Salpetersäure.

Eigenschaften

Salpetersäure ist in mehreren Konzentrationen laborüblich. **Rauchende Salpetersäure** ist ca. 95%ig. Sie ist durch Stickstoffdioxid gelb bis rotbraun gefärbt und gibt an der Luft Stickstoffdioxid-Dämpfe ab (daher auch „rote rauchende Salpetersäure“ genannt). **Konzentrierte Salpetersäure** ist ca. 69%ig, **verdünnte Salpetersäure** etwa 12%ig. Salpetersäure ist ein kräftiges Oxidationsmittel. Besonders die konzentrierten Lösungen sind sehr aggressiv. Ähnlich wie bei Schwefelsäure hängt auch das Verhalten von Salpetersäure gegenüber Metallen erheblich von der Säurekonzentration ab.

Handhabung

Der Umgang mit Salpetersäure (ab 5 %) wird durch eine Betriebsanweisung geregelt.

Reaktion von Zink mit konzentrierter Salpetersäure

Achten Sie beim Fortschreiten dieser Reaktion besonders auf deren schnell zunehmende Geschwindigkeit – ein wesentlicher Aspekt, wenn entgegen der Betriebsanweisung einmal viel größere Mengen der Reaktionspartner zusammenfinden.

Versuch 0.19

Arbeiten Sie unbedingt unter einem gut ziehenden Abzug!

In ein Reagenzglas gebe man zu 1–2 mL konzentrierter Salpetersäure 1–2 Zinkgranalien (keine Späne oder gar Pulver verwenden – beides reagiert zu heftig!). Es tritt heftige Entwicklung von rotbraunem Stickstoffdioxid-Gas auf. Nachdem man dies beobachtet hat, wird die Reaktion durch Verdünnen mit viel Wasser beendet.

Frage 0.19

Stellen Sie die Reaktionsgleichung auf. Worin besteht die Gefahr? Warum wird die Reaktion immer heftiger? Was müsste man tun, um 1 kg Zink sicher zu Zinknitrat umzusetzen?

Frage 0.20

Wieviel Kilogramm Zinknitrat-Dihydrat lassen sich aus 1 kg Zink durch die Reaktion mit konzentrierter Salpetersäure herstellen?

Reaktion von Zink mit halbkonzentrierter Salpetersäure

Eine der Reaktionen, bei denen reichlich farbloses NO gebildet wird, sodass Sie dessen spontane Oxidation zu braunem NO₂ beim Kontakt mit Luft sehr schön beobachten können.

Versuch 0.20**Arbeiten Sie unbedingt unter einem gut ziehenden Abzug!**

Man bereite in einem Reagenzglas durch Versetzen von etwas konzentrierter Salpetersäure mit etwas mehr als dem gleichen Volumen Wasser halbkonzentrierte Salpetersäure, gebe einige Zinkgranalien zu und erwärme. Anders als bei der Reaktion mit konzentrierter Säure entwickelt sich ein nur schwach braunes Gas: es entsteht ein Gemisch von viel farblosem Stickstoffmonoxid mit etwas braunem Stickstoffdioxid.

Frage 0.21

Stellen Sie die Reaktionsgleichung für die Bildung von NO auf. Worin besteht die Gefahr? Zur Wiederholung noch einmal: Warum wäre eine Reaktionsgleichung nicht korrekt, bei der auf der Seite der Produkte so etwas wie NO + NO₂ stünde? Es entsteht doch wirklich nicht nur NO!

Frage 0.22

Viele Gase wie Wasserstoff, Methan oder Schwefeldioxid (aber auch feste und flüssige Substanzen), die mit Sauerstoff ein stabiles Reaktionsprodukt bilden, tun dies nicht bei Raumtemperatur. Es muss gezündet werden. Im Gegensatz dazu reagiert NO bei Raumtemperatur ungehemmt. Geben Sie eine Begründung dafür an.

Reaktion von Zink mit verdünnter Salpetersäure

Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure: jede dieser Säuren hat eine eigene Chemie – solange sie nicht verdünnt vorliegen. Vergleichen Sie selbst:

Versuch 0.21**Arbeiten Sie unbedingt unter einem gut ziehenden Abzug!**

In einem Reagenzglas verdünne man etwas verdünnte Salpetersäure auf das doppelte Volumen, setze einige Zinkgranalien zu und erwärme. Es entwickelt sich ein farbloses Gas, das sich auch bei Luftzutritt an der Mündung des Reagenzglases nicht braun färbt: mit der verdünnten Säure entsteht Wasserstoff.

Frage 0.23

Warum verlieren die Säuren beim Verdünnen ihre Individualität?

Frage 0.24

Wieviel Kilogramm des als Beiz- und Bleichmittels verwendeten Zinknitrat-Hexahydrats lässt sich aus 1 kg Zink durch die Reaktion mit verdünnter Salpetersäure herstellen?

Reindarstellung von Stickstoffmonoxid

Umsetzungen, deren Gefahr in der unbeabsichtigten Freisetzung nitroser Gase besteht, lassen sich so steuern, dass eine besonders wichtige Verbindung gezielt und rein hergestellt werden kann: Stickstoffmonoxid, NO. Das großtechnische Zwischenprodukt bei der Herstellung von Salpetersäure aus Ammoniak ist zugleich ein Hormon, das zur Erweiterung der Blutgefäße führt.

Versuch 0.22

Arbeiten Sie unbedingt unter einem gut ziehenden Abzug!

Geben Sie in den Rundkolben der für diesen Versuch zur Verfügung gestellten Gasentwicklungsapparatur eine Spatelspitze Kupferspäne und versetzen Sie diese mit einer Lösung aus zwei Teilen Wasser und einem Teil konzentrierter Salpetersäure. Nachdem die Luft im Reaktionsgefäß verdrängt ist, stülpe man über die Öffnung des Gasentbindungsrohres ein mit Wasser gefülltes Reagenzglas. Dabei beobachtet man im Kolben mehr oder weniger rotbraune Dämpfe, die ein Gemisch von Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid darstellen. Beim Durchgang durch das Wasser reagiert Stickstoffdioxid. Das im Reagenzglas aufgefangene Gas besteht nur aus farblosem Stickstoffmonoxid. Hebt man das Reagenzglas aus dem Wasser heraus, so färbt sich der Inhalt von der Mündung her schnell braun, weil sich das Stickstoffmonoxid mit dem Luftsauerstoff zu Stickstoffdioxid umsetzt.

Frage 0.25

Formulieren Sie hier nicht nur die Reaktionsgleichung für die Umsetzung des Kupfers mit der Säure, sondern auch die Gleichung für die Reaktion des Stickstoffdioxids mit Wasser und für die Reaktion des Stickstoffmonoxids mit Luftsauerstoff.

Ammoniak, NH₃

Die Grundchemikalie Ammoniak wird großtechnisch aus den Elementen über das Haber-Bosch-Verfahren gewonnen. In Form von Harnstoff und Ammoniumsalzen findet Ammoniak ausgedehnte Verwendung als Dünger. Als Ausgangsstoff für die Salpetersäureherstellung (Ostwald-Verfahren) erschließt Ammoniak den Einstieg in die technische Stickstoffchemie.

Eigenschaften

Während **verdünnte Ammoniaklösung** einen Gewichtsanteil von 10% aufweist, ist **konzentrierte Ammoniaklösung** ca. 25%ig. Die konzentrierte Lösung hat eine Dichte von $0,91 \text{ g cm}^{-3}$. Eine aufgrund der hohen Entweichungstendenz von Ammoniakgas kaum handhabbare gesättigte Lösung in Wasser ist mehr als 30%ig (Raumtemperatur).

Frage 0.26

Wieviel molar ist 25%ige Ammoniaklösung?

Handhabung

Der Umgang mit Ammoniaklösung wird durch eine Betriebsanweisung geregelt. Die dort als gefährlich aufgeführten Umsetzungen sind zum Teil so brisant, dass Sie diese – wie zum

Beispiel die Umsetzung mit Iod zu Triiodnitrid („Iodstickstoff“, NI_3) – nur in der Grundvorlesung kennenlernen werden, nicht aber in Praktikumsversuchen.

Ammoniak als Elektronenpaardonor

Einige der wichtigsten Konzepte der Chemie sind dem Ausgleich eines unterschiedlichen Angebots an negativer Ladungsdichte gewidmet. Ammoniak ist ein Lehrbuchbeispiel für ein Molekül, dessen Reaktionen durch die Anwesenheit eines freien Elektronenpaares am Stickstoffatom bestimmt sind. Stoffe, deren Reaktivität auf verfügbaren Elektronenpaaren beruht, sind in Säure-Base-Konzepten die **Base**, in Elektrophilie-Nukleophilie-Konzepten das **Nukleophil** und schließlich, als Spezialfall einer Säure-Base-Betrachtung, können sie gegenüber Metall-Ionen als **Liganden** auftreten.

Versuch 0.23

Versetzen Sie etwa 2 mL destilliertes Wasser mit 2 Tropfen des Indikators Phenolphthalein. Geben Sie nun 1–2 Tropfen 6 m Ammoniaklösung zu. Versetzen Sie die jetzt rote Lösung mit einigen mL einer konzentrierten NH_4Cl -Lösung, bis die rote Farbe wieder verschwindet.

Frage 0.27

Erklären Sie Ihre Beobachtung.

Versuch 0.24

Stellen Sie eine Kupfersulfatlösung her, indem Sie ca. 2 Spatelspitzen Kupfer(II)-sulfat in etwa 2 mL destilliertem Wasser lösen. Tropfen Sie nun langsam 6 m Ammoniaklösung zu. Es bildet sich zunächst ein Niederschlag, der sich bei weiterer Zugabe von Ammoniaklösung allmählich wieder auflöst und eine tiefblaue Lösung entsteht.

Frage 0.28

Deuten Sie Ihre Beobachtungen durch Reaktionsgleichungen. Woher kommt die hellblaue Farbe der reinen Kupfersulfatlösung?

Natronlauge und Kalilauge, NaOH und KOH

„Natronlauge“ ist kein systematischer Name, sondern eine althergebrachte Bezeichnung für eine wässrige Lösung von Natriumhydroxid, NaOH , in Wasser. Dasselbe gilt für Kalilauge. Vor allem die konzentrierten Laugen sind deutlich gefährlicher als etwa eine gleichkonzentrierte Salzsäure, da sie viel hartnäckiger an der Haut haften als eine HCl -Lösung und nur schwer durch Wasser abgespült werden. Entsprechend gefährlich ist das heute vor allem auf historischen Jahrmärkten wieder in Mode gekommene „Seifensieden“ in offenen Bottichen: Mit den seit langem verfügbaren Chemikalien Branntkalk (Calciumoxid) oder Löschkalk (Calciumhydroxid) wird „Sodalösung“ (Natriumcarbonatlösung) „kaustifiziert“ (von lat. *causticus* ätzend, beizend). Anschließend wird die entstandene Lauge mit Fett umgesetzt, wobei dieses in Glycerin und Seife übergeht.

Frage 0.29

Haben Sie eine Idee, welche Chemie hinter dem Kaustifizieren und dem Seifensieden steckt?

Frage 0.30

Beim Auflösen von 40 g der handelsüblichen NaOH-Plätzchen in Wasser zu 1 L wird eine 1-molare Lösung erhalten. Beim Auflösen von 56 g KOH-Plätzchen zu 1 L wird jedoch eine nur 0,85-molare Lösung erhalten. Woran liegt das?

Eigenschaften

Verdünnte Natronlauge ist 7–8%ig (2_M), konzentrierte Natronlauge enthält 40 % Natriumhydroxid.

Handhabung

Der Umgang mit Alkalilaugen wird durch eine Betriebsanweisung geregelt.

Reaktion von Aluminium mit Natronlauge

Die Betriebsanweisung zu Alkalilaugen führt deren Umsetzung mit Metallen als besondere Gefahr auf. Der Versuch soll aufzeigen wieso.

Versuch 0.25

Geben Sie eine Spatelspitze Aluminium-Grieß in ein Reagenzglas und stellen Sie dieses (vorsichtshalber) in ein hohes Becherglas. Geben Sie nun ein paar Tropfen verdünnte Natronlauge hinzu. Die Reaktion benötigt einen kurzen Augenblick bis sie in Gang kommt, verläuft dann aber äußerst heftig (Aufschäumen des Reaktionsgemisches). Fangen Sie das entstehende Gas mit einem zweiten Reagenzglas auf und führen Sie eine Knallgasprobe durch.

Frage 0.31

Um welches Gas handelt es sich? Formulieren Sie die Reaktionsgleichung. Warum ist die Umsetzung mit Aluminium eine Gefahr?

Reaktion von Zink mit Natronlauge

Die Betriebsanweisung zu Alkalilaugen führt deren Umsetzung mit Metallen als besondere Gefahr auf. Der Versuch soll aufzeigen wieso.

Versuch 0.26

Geben Sie eine Zinkgranalie in ein Reagenzglas und versetzen mit ein paar Tropfen verdünnte Natronlauge. Es kommt zu einer Gasentwicklung. Fangen Sie das entstehende Gas mit einem zweiten Reagenzglas auf und führen Sie eine Knallgasprobe durch.

Frage 0.32

Um welches Gas handelt es sich? Formulieren Sie die Reaktionsgleichung. Warum ist die Umsetzung mit Zink eine Gefahr?

Reaktion von Ammoniumsalzen mit Natronlauge

Die Betriebsanweisung zu Alkalilaugen führt deren Umsetzung mit Ammoniumsalzen als besondere Gefahr auf. Der Versuch soll aufzeigen wieso.

Versuch 0.27

Geben Sie etwa vier Spatelspitzen Ammoniumchlorid in ein Reagenzglas und lösen Sie das Salz in ca. 2 mL destilliertem Wasser. Versetzen die Lösung mit ein paar Tropfen Natronlauge (6 m). Halten Sie anschließend ein angefeuchtetes pH-Papier an die Öffnung des Reagenzglases (ohne dieses mit dem Papier zu berühren).

Frage 0.33

Welches Gas können Sie so nachweisen (Reaktionsgleichung)? Warum führt die Betriebsanweisung die Reaktion mit Ammoniumsalzen als Gefahr auf?

Frage 0.34

Noch einmal, nur zur Wiederholung: Warum müssen sie darauf achten, das pH-Papier nicht das Reagenzglas berühren zu lassen?

Reaktionen von Metallsalzen mit Laugen

Versetzt man wässrige Lösungen von Übergangsmetallsalzen mit Natron- oder Kalilauge, beobachtet man zumeist die Bildung eines Niederschlags, es bildet sich ein Metallhydroxid. Einige dieser Hydroxide lassen sich nicht nur durch Zugabe von Säure wieder in Lösung bringen, sondern auch durch einen Überschuss an Lauge. Stoffe (im engeren Sinn Hydroxide), die sowohl als Säure als auch als Base reagieren können, bezeichnet man als amphoter.

Versuch 0.28

Lösen Sie etwa zwei Spatelspitzen Aluminiumchlorid in 1–2 mL destilliertem Wasser und tropfen Sie langsam 6 m Natronlauge hinzu. Es bildet sich zunächst ein Niederschlag, der sich durch langsame Zugabe von einem Überschuss Natronlauge wieder auflöst. Geben Sie zu dieser klaren Lösung nun tropfenweise und unter gutem Durchmischen langsam 6 m Salzsäure, bis sich wieder ein Niederschlag bildet. Bei Zugabe von weiterer Säure löst sich dieser wieder auf.

Frage 0.35

Deuten Sie Ihre Beobachtungen durch Reaktionsgleichungen.

Wasserstoffperoxid-Lösung, H₂O₂

Eigenschaften

Wasserstoffperoxid-Lösung ist eine farblose Flüssigkeit, in der die gegen Zerfall in Wasser und Sauerstoff metastabile, blassblaue Flüssigkeit Wasserstoffperoxid in verdünnter Form vorliegt. Wasserstoffperoxid ist eine schwache Säure und gegenüber den meisten Stoffen ein starkes Oxidationsmittel, worauf die Verwendung als **Bleich- und Desinfektionsmittel** beruht. In hochkonzentrierter Form ist es sowohl als Einzel- als auch als Komponentenrakentreibstoff einsetzbar. Lösung in Wasser sind in mehreren Konzentrationen handelsüblich. Im Labor wird meist eine **30%ige Lösung** verwendet, während im Alltag ca. 10%ige Lösung (zum Blondieren von Haaren) oder ca. 3%ige Lösung („Wasserstoffsuperoxid“, zur Desinfektion) eingesetzt wird.

Frage 0.36

Warum wird Wasserstoffperoxid, zum Beispiel bei der Papierherstellung (Zellstoffbleiche), als ein ökologisch günstig zu bewertendes („grünes“) Bleichmittel eingestuft?

Frage 0.37

In der Ausgabe vom 23. August 2008 berichtet die Süddeutsche im Münchner Teil:

Ätzende Chemikalie löst Feuealarm aus: In einem Versicherungsgebäude an der Dieselstraße ist am Donnerstagmittag das ätzende Gas Wasserstoffperoxid ausgetreten. Im zweiten Untergeschoss des Hauses entwich das Gas aus einem 30-Liter-Kunststoffbehälter, der die Chemikalie Bamacid enthielt. Diese wird zur Säuberung von Brauch- und Abwässern verwendet. [Anm.: Bamacid ist ein Entkeimungsmittel, das Wasserstoffperoxid und ein Wasserstoffperoxid-Derivat enthält.] Nachdem das Behältnis morgens gewechselt worden war, kam es aufgrund von Verunreinigungen zu einem Temperaturanstieg. Dadurch entwickelte sich ein Überdruck, der den Deckel absprengte...

Können Sie den Hergang erklären? Wasserstoffperoxid ein Gas? Temperaturanstieg durch Verunreinigungen?

Handhabung

Der Umgang mit Wasserstoffperoxid-Lösung wird durch eine Betriebsanweisung geregelt.

Darstellung von Wasserstoffperoxid

Starke Säuren wie Schwefelsäure können das Anion von Peroxiden protonieren, wodurch Wasserstoffperoxid erhalten wird.

Versuch 0.29**Führen Sie diesen Versuch paarweise aus.**

Geben Sie in ein Becherglas oder Erlenmeyerkolben etwa 10 mL eiskalte 20%ige Schwefelsäure und fügen Sie in kleinen Mengen ca. 2 g Bariumperoxid hinzu. Um die Reaktion gut zu kühlen, geben sie während der Zugabe des Peroxids immer wieder kleine Eisstückchen dazu. Während der Reaktion fällt schwerlösliches Bariumsulfat aus. Nach der vollständigen Zugabes des Bariumperoxides wird mit festem Bariumcarbonat versetzt, damit die überschüssige Säure abreagiert. Filtrieren Sie anschließend das Reaktionsgemisch und benutzen Sie die so erhaltene Wasserstoffperoxid-Lösung in den folgenden Versuchen.

Frage 0.38

Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen.

Oxidierende Eigenschaft von Wasserstoffperoxid**Versuch 0.30**

Bringen Sie ca. 2 mL der im vorherigen Versuch hergestellten Wasserstoffperoxid-Lösung mit Natronlauge auf einen pH-Wert des stark basischen Bereiches und fügen Sie einige Tropfen einer MnSO_4 -Lösung zu.

Frage 0.39

Was können Sie beobachten?

Sauerstoff aus Wasserstoffperoxid

Wasserstoffperoxid kann als Quelle zur Synthese kleiner Mengen reinen Sauerstoffs genutzt werden.

Versuch 0.31

Geben Sie eine Spatelspitze Braunstein, MnO_2 , in ein Reagenzglas und tropfen Sie vorsichtig ca. 0,5 mL der zuvor hergestellten Wasserstoffperoxid-Lösung hinzu. Es kommt zu einer Gasentwicklung. Führen Sie eine Glimmspannprobe durch, um einen Hinweis auf die Identität des Gases zu bekommen.

Frage 0.40

Welches Gas haben Sie nachgewiesen? Welche Funktion hat MnO_2 bei dieser Reaktion? Formulieren Sie die Reaktionsgleichung.

1.7. Maßanalyse

Im Mittelpunkt des Grundkurses stehen zwei handwerkliche Aspekte: *Sicheres* Arbeiten und *genaues* Arbeiten. Letzteres lernen Sie im Kapitel „Maßanalyse“ kennen. Ziel ist das genaue Abmessen von Volumina und genaues Wiegen.

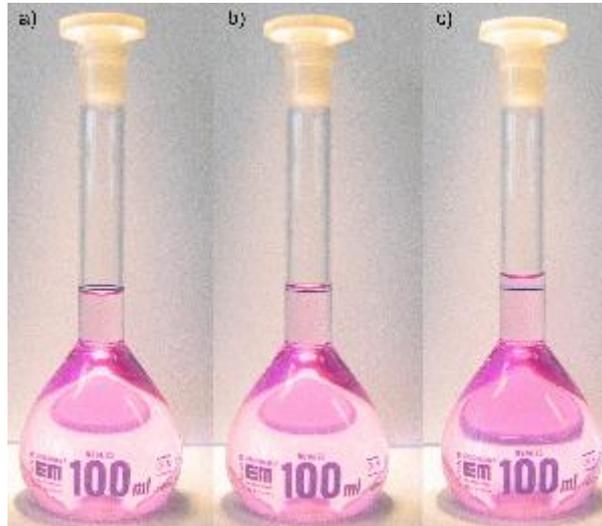
Messgefäße

Die Maßanalyse beruht auf der präzisen Bestimmung von Flüssigkeitsvolumina. Die hierbei verwendeten Volumenmessgeräte sind Messzylinder, Messkolben, Pipetten und Büretten. Der Inhalt der Messgefäße wird in mL angegeben und ist auf eine Temperatur von 20 °C geeicht. Messkolben und Messzylinder sind auf Einguss (Kennzeichnung „In“) geeicht, das heißt, dass sie bei der entsprechenden Eichtemperatur das angegebene Volumen fassen. Büretten und Pipetten sind dagegen in der Regel auf Auslauf (Kennzeichnung „Ex“) geeicht, das heißt, dass beim Entleeren der auf dem Messgefäß angegebene Inhalt abgegeben wird. Geeichte Messgefäße werden (nach der Deutschen Eichordnung) in Geräte der Klassen A und B unterteilt, wobei die Geräte der Klasse B eine doppelt so große Fehlergrenze besitzen. Um welche Klasse es sich handelt, erkennen Sie an der Kennzeichnung „A“ bzw. „B“ auf dem jeweiligen Messgefäß.

Messkolben

Messkolben sind Standkolben mit einem langen, engen Hals, auf dem sich eine Eichmarke befindet. Sie dienen vor allem zur Herstellung von Maßlösungen. Befüllen Sie dazu den Messkolben zunächst mit einer genau abgewogenen Substanzmenge oder mit einem Standardkonzentrat und füllen Sie den Kolben mit destilliertem Wasser bis zur Hälfte auf. Lösen oder durchmischen Sie nun die Substanz durch vorsichtiges Schwenken. Um das Volumen so exakt wie möglich abzumessen, befüllen Sie den Kolben nun zunächst bis etwa ein oder zwei Zentimeter unterhalb der Eichmarke. Warten Sie dann 1–2 Minuten, damit

gegebenenfalls Flüssigkeitsreste von der Glaswand ablaufen können. Verwenden Sie dann eine Einwegpipette und geben Sie gerade so viel Flüssigkeit hinzu, bis der unterste Punkt des Flüssigkeitsspiegels (der „Meniskus“) mit der Eichmarke zusammenfällt. Die Markierung muss beim Ablesen auf Augenhöhe liegen, so dass der vordere Teil des Ringes den hinteren genau überdeckt. Verschließen Sie anschließend den Messkolben und schütteln Sie ihn über Kopf, um die Lösung gut zu durchmischen.



Befüllen eines Messkolbens: a) zu wenig, b) richtig befüllt, c) viel zu viel.

Messzylinder

Messzylinder sind Standzylinder, auf denen sich eine Graduierung befindet, mit deren Hilfe sich ein bestimmtes Volumen abmessen lässt. Messzylinder sind weniger genau als Messkolben und sollten daher nur zur Grobmessung verwendet werden. (Unter keinen Umständen sollten Sie Bechergläser oder Erlenmeyerkolben zur Abmessung von Flüssigkeitsmengen zur Analyse verwenden, da die Volumenmarkierung bei diesen Geräten nur als grober Anhaltspunkt angebracht sind.) Achten Sie beim Abmessen auch hier darauf, dass die Markierung für das gewünschte Volumen mit dem untersten Punkt des Flüssigkeitsspiegels zusammenfällt und dass Sie diese Markierung in Augenhöhe betrachten.

Pipetten

Pipetten lassen sich in Voll- und Messpipetten unterteilen. **Vollpipetten** sind Glasröhren mit einer Ausbuchtung in der Mitte. Ihr Inhalt wird durch eine Eichmarke am oberen Ende markiert. **Messpipetten** sind Glasröhren, die im Unterschied zu den Vollpipetten eine Graduierung besitzen.

Zur Abmessung eines gewünschten Volumens tauchen Sie die Spitze der Pipette in die entsprechende Flüssigkeit und ziehen diese bis über die Eichmarke auf. Legen Sie die Pipettenspitze an der Glaswand des schräg gehaltenen Gefäßes an und lassen Sie so viel Flüssigkeit herauslaufen, bis der Meniskus auf der Eichmarke liegt. Wichtig ist, dass Sie die Pipette dabei gerade halten und die Eichmarke auf Augenhöhe liegt. Streifen Sie nun die Pipettenspitze an der Glaswand ab und entleeren Sie die Flüssigkeit in das vorgesehene Gefäß. Dabei liegt die Pipettenspitze wieder an der Glaswand des schräg gehaltenen Gefäßes an. Nachdem die Pipette abgelassen ist, warten Sie noch solange wie für den Pipettentyp

vorgesehen (siehe unten), bevor Sie die Pipette nach oben hin von der Gefäßwand abziehen. Da Pipetten auf Auslauf geeicht sind, wurde nun der auf der Pipette angegebenen Inhalt abgegeben. Dass in der Pipettenspitze ein Rest zurückbleibt, ist bei der Eichung auf Auslauf berücksichtigt, so dass dieser nicht, zum Beispiel durch Ausblasen, zusätzlich entleert werden darf.

Als Pipettierhilfe zum Aufsaugen und Ablassen der Flüssigkeit wird ein **Peleusball** verwendet. Dieser besitzt drei Ventile. Ventil A dient zum Ausdrücken der Luft aus dem Ball, Ventil S zum Ansaugen der Flüssigkeit und Ventil E zum Entleeren der Pipette. Der Peleusball wird auf die Pipette gesetzt, Ventil A durch Zusammendrücken mit Daumen und Zeigefinger geöffnet und die Luft aus dem Gummiball gedrückt. Durch Druck auf Ventil S kann nun die Flüssigkeit aufgezogen und durch Druck auf Ventil E wieder abgelassen werden.



Peleusball

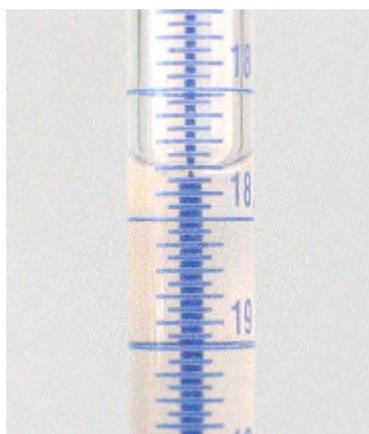
Mess- und Vollpipetten werden in unterschiedliche **Genauigkeitsklassen** eingeteilt. Bei Pipetten der Klasse A ist die Ablaufzeit durch eine verengte Spitze verlängert, sodass bereits während des Ablaufens die Flüssigkeit von der Glaswand nachläuft. Die Pipetten der Klasse B besitzen eine erheblich kürzere Ablaufzeit, dafür aber auch eine doppelt so große Fehlergrenze. Neben den Typen A und B gibt es noch Pipetten der Klasse AS. Es handelt sich dabei um Pipetten mit der gleichen Fehlergrenze wie jene der Klasse A, aber mit deutlich kürzeren Ablaufzeiten. Jedoch benötigen diese nach dem Ablauf der Flüssigkeit eine kurze Wartezeit, meist 15 Sekunden. Die genaue Wartezeit finden Sie auf der jeweiligen Pipette des Typs AS, z.B. „Ex+15s“ für eine Wartezeit von 15 Sekunden nach dem Ablauf der Flüssigkeit. Pipetten der Klassen A und B benötigen keine Wartezeit. Zur Übersicht finden Sie die Fehlergrenzen und Ablaufzeiten ausgewählter Vollpipetten in der folgenden Tabelle.

Nennvolumen [mL]	Klasse A		Klasse AS		Klasse B	
	max. Fehler [%]	Ablaufzeit [s]	max. Fehler [%]	Ablaufzeit [s]	max. Fehler [%]	Ablaufzeit [s]
5	± 0,30	15–30	± 0,30	7–11	± 0,60	7–30
10	± 0,20	15–40	± 0,20	8–12	± 0,40	8–40
20	± 0,15	25–50	± 0,15	9–13	± 0,30	9–50
25	± 0,13	25–50	± 0,13	10–15	± 0,26	10–50
50	± 0,10	30–60	± 0,10	13–18	± 0,20	13–60
100	± 0,08	40–60	± 0,08	25–30	± 0,16	25–60

Beachten Sie, dass im Praktikum möglichst genaues Arbeiten geübt werden soll. Verwenden Sie daher Pipetten der Typen A oder AS und beachten Sie die angegebene Wartezeit.

Büretten

Büretten sind graduierte Glasrohre mit einem Hahn am unteren Ende zur regelbaren Abgabe genau bekannter Flüssigkeitsmengen. Zur Benutzung der Bürette spannen Sie diese senkrecht in ein Stativ ein und befüllen sie mit Hilfe eines Trichters zunächst mit ein paar Millilitern der Flüssigkeit. Öffnen sie vorsichtig den Hahn bis die Flüssigkeit herauszulaufen beginnt und schließen Sie den Hahn dann wieder. Die Ablaufspitze sollte jetzt vollständig mit Flüssigkeit gefüllt sein, es darf sich unter keinen Umständen noch Luft im unteren Teil der Bürette befinden. Füllen Sie die Bürette nun mit Flüssigkeit bis ca. 0,5 cm oberhalb der Nullmarke auf und lassen Sie durch vorsichtiges Öffnen des Hahns die Flüssigkeit bis zur Nullmarke ab. Wie bei den anderen Messgefäßen wird auch hier der Flüssigkeitsstand an der tiefsten Stelle des Meniskus abgelesen. Das Ablesen wird dabei durch einen farbigen Streifen (Schellbachstreifen) auf der Rückwand der Bürette erleichtert. Auf der Höhe des Flüssigkeitsspiegels ist dieser Streifen fast vollständig eingeschnürt. Eine Ausnahme bilden intensiv farbige Flüssigkeiten, bei denen an der oberen Kante ablesen wird.



Schellbachstreifen

Sind Sie am Endpunkt einer Titration angelangt, wird sich der Meniskus in den seltensten Fällen genau auf einem Teilstrich der Graduierung befinden. Orientieren Sie sich in einem solchen Fall an den Markierungen ober- und unterhalb des Meniskus und schätzen Sie den Wert dazwischen so genau wie eben möglich auf die zweite Nachkommastelle ab. Wenn Sie z.B.

eine 25-mL-Bürette mit Teilstrichen von 0,05 mL verwenden und der Meniskus zwischen 11,15 und 11,20 mL liegt, so schätzen Sie ab, ob er bei 11,16, 11,17, 11,18 oder 11,19 mL befindet.

Wird eine Bürette mit Glashahn benutzt, so muss dieser vor der Benutzung leicht gefettet werden (dies entfällt bei einem Teflonhahn). Achten Sie darauf, dass kein Schliff Fett in die Hahnbohrung gelangt. Der Schliff sollte gleichmäßig klar erscheinen und der Hahn leicht drehbar sein. Verwenden Sie zum Fetten nur das dafür geeignete Schliff Fett.

Versuch 0.32

Nehmen Sie einen 250-mL-Messkolben zur Hand und entleeren Sie in diesen fünfmal eine 50 mL Vollpipette mit destilliertem Wasser.

Frage 0.41

Konnten Sie den Messkolben exakt befüllen? Falls nicht, überlegen Sie, wieso Sie die Eichmarke nicht genau getroffen haben.

Versuch 0.33

Befüllen Sie einen 250-mL-Messkolben mit gekühltem Wasser und beobachten Sie was passiert, wenn das Wasser Raumtemperatur erreicht hat.

Frage 0.42

Erklären Sie Ihre Beobachtung.

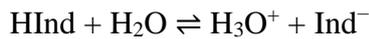
Reinigung der Messgefäße

Wie wichtig eine gründliche Reinigung von Laborgeräten ist, haben Sie bereits in einem früheren Versuch gelernt. Dies gilt besonders für die zur quantitativen Analyse verwendeten Messgefäße, die sowohl frei von chemischen Rückständen, als auch frei von Staub und Fett sein müssen. Ein Fettfilm in Büretten oder Pipetten führt zu einer geringeren Benetzung der Glaswand und infolge dessen zu einer Vergrößerung des abgegebenen Volumens.

Reinigen Sie daher ihre Glasgeräte immer unmittelbar nach dem Gebrauch, indem Sie gründlich mit destilliertem Wasser spülen. Verwenden Sie verdünnte Säuren oder Laugen nur bei größeren Verschmutzungen, die sich sonst nicht beseitigen lassen. Konzentrierte Laugen sollten nicht verwendet werden, da diese über einen längeren Zeitraum das Glas angreifen. Spülen Sie ihre Messgefäße keinesfalls mit Aceton, Ethanol oder einem anderen organischen Lösemittel nach, da diese Fettsuren enthalten können, welche dann auf der Glaswand zurückbleiben. Auch das Verwenden von Druckluft zum schnelleren Trocknen der Messgefäße ist zu unterlassen, da hierbei Fett aus den Leitungen in die Glasgeräte gelangen kann. Vor der Verwendung Ihrer Bürette sollten Sie diese mit einigen Millilitern der Titrationslösung spülen, um eventuelle Rückstände oder Staub zu entfernen.

Indikatoren

Zur Maßanalyse zählt die Detektion des Endpunktes einer chemischen Reaktion – hier die Detektion der vollständigen Reaktion einer Säure mit einer Base. Sie lernen in der begleitenden Vorlesung, dass die hierzu geeigneten Indikatoren (lat. *indicare* anzeigen) selbst Säuren und Basen sind und so Änderungen des pH-Wertes auf der Grundlage des folgenden Protolysegleichgewichts anzeigen können:

**Versuch 0.34**

Zu etwa 10 mL Wasser werden einige Tropfen Methylorange-Lösung gegeben. Die Lösung wird tropfenweise mit verdünnter Salzsäure versetzt, wobei sich die Farbe in charakteristischer Weise ändert. Nun wird bis zum Farbumschlag tropfenweise verdünnte Natronlauge zugegeben.

Versuch 0.35

Zu etwa 10 mL Wasser werden einige Tropfen Phenolphthalein-Lösung gegeben. Die Lösung wird tropfenweise mit verdünnter Natronlauge versetzt, wobei sich die Farbe in charakteristischer Weise ändert. Nun wird bis zum Farbumschlag tropfenweise verdünnte Salzsäure zugegeben. Versuchen Sie eine Mischfarbe zu erreichen.

Maßlösungen

Lösungen mit genau bekanntem Gehalt (Titer) an Gelöstem heißen Maßlösungen oder eingestellte Lösungen. Die genaue Konzentration wird durch die Angabe der ungefähren Konzentration (zum Beispiel 0,1 m) und der Angabe eines in der Regel geringfügig von 1 abweichenden Faktors angegeben.

Beispiel: Eine Natronlauge der Konzentration 0,0996 m ist eine 0,1 m Maßlösung mit dem Faktor 0,996. Sie wird eingesetzt, wenn eine Vorschrift eine 0,1 m Natronlauge verlangt.

Herstellung einer annähernd 0,1 m Natronlauge-Lösung

Versuch 0.36

Zur Herstellung einer 0,1 m Natronlauge wiegen Sie eine genaue Menge an Natriumhydroxid (wie viel?) ab. Spülen Sie die NaOH-Plätzchen mit etwas destilliertem Wasser ab um die an der Oberfläche anhaftende Carbonatschicht zu entfernen. Lösen Sie dann das Natriumhydroxid in einem ausreichend großem Becherglas und füllen Sie die Lösung mit Hilfe eines Trichters in einen 1-L-Messkolben. Spülen Sie Reste der NaOH-Lösung im Becherglas mit etwas destilliertem Wasser in den Messkolben und füllen Sie diesen dann bis zur Eichmarkierung auf. Lagern sie Ihre Natronlauge stets gut verschlossen in einer Polyethylenflasche, damit diese möglichst kein CO₂ aus der Luft aufnimmt.

Durchführung einer Titration

Die zu bestimmende Lösung erhalten Sie in einem Messkolben (250 mL), den Sie mit destilliertem Wasser wie oben beschrieben bis zur Eichmarke auffüllen. Entnehmen Sie der Lösung nun eine genau definierte Menge mit Hilfe einer Vollpipette (in der Regel 25 oder 50 mL) und entleeren Sie diese in einen Weithals-Erlenmeyerkolben mit ausreichendem Volumen. Verdünnen Sie ihre Probelösung mit destilliertem Wasser auf etwa das doppelte Volumen und setzen Sie anschließend den für die jeweilige Titration vorgesehenen Indikator zu. Dabei reichen im Normalfall einige Tropfen der Indikatorlösung. Beachten Sie gegebenenfalls weitere Titrationsbedingungen wie zum Beispiel den pH-Wert.

Füllen Sie nun Ihre Bürette mit der entsprechenden Titratorflüssigkeit (Maßlösung) und notieren Sie den Flüssigkeitsstand (Nullmarke; muss nicht zwingend auf der 0-mL-Marke der Eichskala liegen, natürlich keinesfalls darüber). Nun können Sie mit dem Eintropfen der Maßlösung in Ihre Probelösung beginnen, wobei Sie durch andauerndes Schwenken des Erlenmeyerkolbens für eine gute Durchmischung sorgen. Zu Beginn der Titration können Sie die Maßlösung noch etwas schneller zutropfen, gegen Ende jedoch nur noch tropfenweise. Achten Sie auf einen an der Bürettenspitze hängenden Tropfen. Ein solcher Tropfen gehört zu Ihrer verbrauchten Maßlösung. Sie können ihn an der Glaswand des Erlenmeyerkolbens abstreifen und mit Hilfe von wenig(!) destilliertem Wasser in die Probelösung spülen.

Warten Sie nach erfolgtem Farbumschlag die Ablaufzeit der Bürette ab und lesen Sie dann den Flüssigkeitsstand ab. Es kann mitunter hilfreich sein, den Flüssigkeitsstand schon kurz vor dem vermuteten Endpunkt zu notieren, um im Falle eines Übertitrierens noch ein brauchbares Ergebnis zu erhalten. Eine weiße Unterlage, zum Beispiel ein Blatt Papier, kann die Erkennung des Umschlagspunktes erleichtern. Auch eine Vergleichslösung kann helfen, den Umschlagspunkt besser zu erkennen. Machen sie sich zudem immer schon vorher bewusst, bei welchem Verbrauch an Maßlösung Sie mit dem Endpunkt der Titration rechnen dürfen, um rechtzeitig vom stetigen zum langsamen Eintropfen überzugehen.

Wichtig: Führen Sie, um ein möglichst exaktes Ergebnis zu erhalten, immer mehrere Titrationen unter den gleichen Bedingungen durch und bilden Sie den Mittelwert aus den einzelnen Messwerten. Weicht ein Ergebnis deutlich von den anderen ab, sollten Sie dieses nicht in Ihre Berechnung mit einbeziehen.

Faktorbestimmung

Die erste Titration in diesem Grundkurs dient zur Faktorbestimmung der Natronlauge aus dem vorhergehenden Versuch. Um den Faktor der Natronlauge zu bestimmen, gibt es zwei Möglichkeiten. Man kann die Natronlauge mit einer bereits eingestellten Säure titrieren oder man setzt die Natronlauge mit der Lösung eines geeigneten **Urtiters** um. Zum Einstellen von Natronlauge benutzt man im Allgemeinen Kaliumhydrogenphthalat als Urtitersubstanz.

Versuch 0.37

Stellen Sie, um den Faktor der Natronlauge aus dem vorhergehenden zu bestimmen, eine ca. 0,05 m Kaliumhydrogenphthalat-Lösung her. Trocknen Sie dazu das Kaliumhydrogenphthalat im Trockenschrank vor (ca. 30 min bei 110 °C) und wiegen Sie die benötigte Menge möglichst genau ein und notieren Sie den genauen Wert. Überführen Sie die eingewogene Menge in einen 250-mL-Messkolben und befüllen Sie diesen zunächst etwa zur Hälfte mit destilliertem Wasser. Lösen Sie das Kaliumhydrogenphthalat durch Schütteln des Messkolbens und füllen Sie dann bis zur Eichmarke auf. Füllen Sie nun mit einer Vollpipette 25 mL der Urtiterlösung in einen Erlenmeyerkolben, verdünnen Sie mit destilliertem Wasser auf ca. 100 mL und setzen Sie einige Tropfen Phenolphthalein als Indikator zu. Füllen Sie Ihre Bürette mit der einzustellenden Natronlauge und titrieren Sie bis zum Farbumschlag nach leicht rosa.

Führen Sie die Titration mindestens dreimal durch und errechnen Sie aus dem Verbrauch der NaOH-Lösung deren Konzentration.

Alkalimetrie

Alkalimetrische Titration einer einprotonigen Säure: Salzsäure

Versuch 0.38

Pipettieren Sie mit einer Vollpipette 25 mL Ihrer Probenlösung in einen Erlenmeyerkolben, verdünnen Sie auf ca. 100 mL und durchmischen Sie das Ganze durch Schwenken des Kolbens. Geben Sie ein paar Tropfen Methylorange hinzu und titrieren Sie mit der im vorherigen Versuch eingestellten Natronlauge bis zum Farbumschlag von rot nach gelb. Notieren Sie den Verbrauch an Maßlösung und berechnen Sie die Gesamtmenge an HCl in der Probenlösung. Führen Sie die Titration mindestens dreimal durch.

Frage 0.43

Weshalb sind für die Titration von Salzsäure mit Natronlauge alle Indikatoren mit Umschlagspunkten zwischen pH 4 und pH 10 geeignet, für die Titration von Essigsäure mit Natronlauge jedoch nicht?

2.Farbe

Warum ist ein grünes Leuchten in zahlreichen Fernsehkriminalfällen ein Indiz für ein Verbrechen? Warum brennen Lithium-Salze mit roter Flamme und warum erscheint eine Suspension von Goldnanopartikeln blau? Woher kommen diese Farbeindrücke? Farbreaktionen und -eindrücke bestimmen das tägliche Leben und sind auch ein wesentlicher Bestandteil der Analytischen Chemie. Tatsächlich haben „Farben“ ganz verschiedenen Ursachen. In diesem Projekt werden grundlegende Phänomene, die zu Farbeindrücken führen, unterschieden und Messmethoden vorgestellt. Die erarbeiteten physiko-chemischen Kenntnisse bilden die Grundlage für sämtliche weiteren Praktika in den verschiedenen Lehrbereichen.

2.1. Wissenswertes vorab

Licht: Besteht aus elektromagnetischen Wellen, die Energie mit bestimmter Wellenlänge und Ausbreitungsrichtung transportieren.

Absorption: Absorption von sichtbarem Licht führt zu einer elektronischen Anregung der Materie, die Intensität des einfallenden Lichts wird dadurch abgeschwächt.

Fluoreszenz: Nach Absorption von Licht können manche Materialien die aufgenommene Energie in Form von sichtbarem Licht, als Fluoreszenz oder Phosphoreszenz, wieder abgeben.

Streuung: Elastische Lichtstreuung führt nur zu einer Änderung der Ausbreitungsrichtung.

Optische Spektroskopie: Absorption, Fluoreszenz und Streuung einer Probe sind stoffspezifische Eigenschaften. Die spektral aufgelöste Bestimmung dieser Eigenschaften durch die optische Spektroskopie ermöglicht somit die zerstörungsfreie Analyse von Stoffen.

Farbreaktionen: Chemische Reaktionen, bei deren Verlauf eine Farbänderung auftritt.

2.2. Lernziele und einführende Literatur

Lernziele: Ursache von Farbeindrücken, Licht als elektromagnetische Welle und Licht als Photonen, Lichtintensität als Funktion der Wellenlänge, Spektrum, Absorption, Streuung, Fluoreszenz, Extinktion, Spektrometer, UV/Vis-Spektroskopie, Lambert-Beer-Gesetz, Flammenfärbung, dispersive Elemente, Polarisator, optische Filter, additive/subtraktive Farbmischung, Polarisation, Kontinuum, Linienspektrum.

Einführende Literatur: Vorlesungsskript, Atkins

2.3. Vorversuche

Spektrale Zerlegung einer Weiß-Lichtquelle

Weißes Licht besteht aus verschiedenen Spektralanteilen, die mittels eines dispersiven Elements räumlich aufgespalten werden können. Dispersive Elemente sind beispielsweise Prismen oder optische Beugungsgitter. Auch feine Wassertropfen können Licht in seine spektralen Bestandteile aufteilen und so einen Regenbogen verursachen. Im ersten Vorversuch sollen die Funktionsweisen verschiedener dispersiver Elemente untersucht werden.

Versuch 2.1

Untersuchen Sie die optischen Eigenschaften eines Prismas, eines Beugungsgitters und eines Handspektroskops mit Hilfe verschiedener Lichtquellen (z. B. Neonröhre, Sonne, Taschenlampe). Betrachten Sie dazu das ausfallende bzw. reflektierte Licht unter verschiedenen Winkeln. Variieren Sie auch den Einfallswinkel. Betrachten Sie des Weiteren die Reflexion einer Taschenlampe auf der Unterseite einer CD und einer DVD.

Frage 2.1

Skizzieren Sie den Strahlengang des Lichts durch das Prisma und die Aufspaltung des Lichts. [2P]

Frage 2.2

Aus welchen sichtbaren Spektralanteilen besteht das Licht der verschiedenen Lichtquellen? [2P]

Frage 2.3

Was lässt sich bei der Beleuchtung einer CD-Unterseite/DVD-Unterseite mit der Taschenlampe beobachten? [1P]

Frage 2.4

Welche Unterschiede zwischen der CD und der DVD lassen sich erkennen und was ist die Ursache hierfür? [2P]

Spektrale Analyse verschiedener Lichtquellen

Der Vorversuch dient dem Verständnis der Eigenschaften und Unterschiede zwischen einem Linienspektrum und einem Kontinuum.

Versuch 2.2

Führen Sie eine spektrale Analyse des Lichts einer Neonröhre, einer Taschenlampe und einer LED durch. Verwenden Sie hierzu ein Faserspektrometer und ein Handspektroskop.

Verwenden Sie dazu das Spektrometer im Scope-Modus **S** mit einer Integrationszeit von **3.8 ms**, **10 Scans** zur Mittelwertbildung und einer Boxcar Breite von **2**. Achten Sie darauf, dass die Ausleuchtung des Spektrometers **65000 Counts nicht übersteigt!** Richten Sie deshalb das offene Ende der Faser nie direkt in die Lichtquelle, sondern nähern diese vorsichtig von der Seite an.

Frage 2.5

Stellen Sie die Spektren der verschiedenen Lichtquellen in Graphen dar. [2P]

Frage 2.6

Wodurch unterscheiden sich die Spektren der Lichtquellen?
Wann erscheint eine Lichtquelle „weiß“, wann mit einer „bestimmten Farbe“? [2P]

Polarisation

Das Licht einer natürlichen Quelle ist unpolarisiert. Polarisatoren dienen zur Selektion bestimmter Polarisierungsebenen und können somit auch als Analysatoren verwendet werden. Optisch aktive Substanzen wie beispielsweise D(+)-Glucose können die Polarisationsrichtung des Lichtes drehen. Diese Eigenschaft kann als Nachweis für die Reinheit von optisch aktiven Substanzen verwendet werden.

Versuch 2.3

Betrachten Sie eine Lichtquelle durch zwei Folienpolarisatoren während Sie einen der beiden drehen.

Frage 2.7

Überprüfen Sie die Formel aus der Vorlesung für die Transmission als Funktion des Winkels zwischen den beiden Polarisatoren qualitativ. [2P]

Versuch 2.4

Betrachten Sie das Licht einer Deckenlampe durch einen Folienpolarisator nachdem es an einer glatten Oberfläche reflektiert wurde. Versuchen Sie dabei eine Auslöschung des reflektierten Lichts zu beobachten.

Frage 2.8

Begründen Sie Ihre Beobachtungen im Fall des reflektierten Lichts. Was kann hieraus über die Lichtausbreitung gefolgert werden? [2P]

Frage 2.9

Wie kann aus diesem Versuch die Transmissionsrichtung des Analysators bestimmt werden? [1P]

Extinktion, Absorption und Transmission verschiedener Farbfilter und farbiger Lösungen

Es werden die Effekte von RGB und CMY Farbfiltern untersucht. Dabei wird der Zusammenhang zwischen Farbeindruck und Spektrum betrachtet. Die Wirkung von farbigen Lösungen als Farbfilter wird anhand eines pH-Indikators bei verschiedenen pH Werten betrachtet.

Die Begriffe Extinktion, Absorption und Transmission werden eingeführt und unterschieden.

Versuch 2.5

Messen Sie qualitativ die Absorptionsspektren aller 6 Farbfilter mit Hilfe des UV/Vis-Spektrometers. Verwenden Sie dazu das Spektrometer im Scope-Modus **S** mit einer Integrationszeit von **3,8 ms**, **10** Scans zur Mittelwertbildung und einer Boxcar Breite von **2**.

Achten Sie darauf, dass die Ausleuchtung des Spektrometers **65000 Counts nicht übersteigt!** Richten Sie deshalb das offene Ende der Faser nie direkt in die Lichtquelle, sondern nähern diese vorsichtig von der Seite an. Verwenden Sie als Lichtquelle eine Taschenlampe und nehmen Sie davon zunächst ein Spektrum auf. Messen Sie nun für jeden Farbfilter jeweils ein Spektrum, indem Sie den Farbfilter zwischen Taschenlampe und dem offenen Ende der Faser einbringen.

Frage 2.10

Stellen Sie die Spektren der RGB Filter zusammen mit dem der Taschenlampe in einem Graphen dar. Erstellen Sie einen zweiten Graphen entsprechend mit den Spektren der CMY Filter und der Taschenlampe. [2P]

Frage 2.11

Wie entsteht der Farbeindruck nach einem Farbfilter? Erläutern Sie den Unterschied zwischen den RGB und den CMY Filtern jeweils anhand eines Beispiels. [2P]

Versuch 2.6

Zur Aufnahme von Absorptionsspektren verschiedener Indikatorlösungen verfahren Sie wie im Abschnitt Aufnahme von Absorptionsspektren erläutert ist. Verwenden Sie jeweils eine basische und eine saure Lösung von Methylorange (je 3 mL einer 0,1 m HCl-Lösung und einer 0,1 m NaOH-Lösung mit je **einem Tropfen** Indikator versetzt).

Frage 2.12

Stellen Sie die beiden Absorptionsspektren in einem Graphen dar. Wo liegen die Absorptionsmaxima für Methylorange im Basischen und im Sauren? [1P]

Frage 2.13

Berechnen Sie anhand der beiden Absorptionsspektren die Transmissionsspektren der Indikatorlösungen. [2P]

Frage 2.14

Stellen Sie die Reaktionsgleichung für die Reaktion in saurer und basischer Umgebung für Methylorange auf. [1P]

Fluoreszenz

Der Zusammenhang zwischen der Konzentration einer Fluoreszenzfarbstofflösung und der Intensität des Emissionsmaximums soll unter Verwendung eines Fluoreszenzspektrometers untersucht werden.

Versuch 2.7

Betrachten Sie zunächst eine konzentrierte Lösung von Fluorescein aus dem Indikatorsatz.

Frage 2.15

Welchen Farbeindruck erhalten Sie bei der Betrachtung der konzentrierten Fluoresceinlösung? [1P]

Gegeben ist eine Ausgangslösung von Fluorescein in Ethanol bekannter Konzentration. Stellen Sie eine Verdünnungsreihe mit den Konzentrationen $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$, $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$, $0,3 \text{ mmol L}^{-1}$, $0,4 \text{ mmol L}^{-1}$, $0,6 \text{ mmol L}^{-1}$, $0,8 \text{ mmol L}^{-1}$ und $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ her und messen Sie die Fluoreszenzemissionsspektren. Die Küvette sollte dabei für jede Verdünnungsstufe auf ein Gesamtvolumen von 2 mL aufgefüllt werden.

Frage 2.16

Stellen Sie die gemessenen Fluoreszenzspektren in einem Graphen dar. Entnehmen Sie aus den Spektren die Wellenlänge des Emissionsmaximums. Was wäre eine geeignete Anregungswellenlänge? [3P]

Frage 2.17

Entnehmen Sie an der Wellenlänge des zuvor ermittelten Emissionsmaximums die Intensität bei verschiedenen Konzentrationen. Erstellen Sie daraus ein Diagramm, indem Sie die Intensität gegen die Konzentration auftragen. Bei welchen Konzentrationen befindet man sich bezüglich der Fluoreszenzintensität im linearen Bereich? Woraus resultieren Abweichungen vom linearen Verhalten? [3P]

2.4. Übungsanalysen

Anwendung des Lambert-Beerschen Gesetzes

Mit Hilfe des Lambert-Beerschen Gesetzes wird der Extinktionskoeffizient eines Farbstoffs aus der gemessenen Optischen Dichte bei verschiedenen Konzentrationen ermittelt.

Versuch 2.8

Gegeben ist eine $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ Stammlösung von Chinolingelb in Wasser. Stellen Sie eine Verdünnungsreihe mit den Konzentrationen $0,005 \text{ mmol L}^{-1}$, $0,01 \text{ mmol L}^{-1}$, $0,02 \text{ mmol L}^{-1}$, $0,03 \text{ mmol L}^{-1}$, $0,04 \text{ mmol L}^{-1}$ her. Die Küvette sollte dabei für jede Verdünnungsstufe auf ein Gesamtvolumen von 2 mL aufgefüllt werden. Messen Sie von allen Verdünnungen jeweils ein Absorptionsspektrum.

Frage 2.18

Stellen Sie die gemessenen Spektren in einem Graphen dar und bestimmen sie die Wellenlänge des Absorptionsmaximums. [2P]

Frage 2.19

Fertigen Sie ein Diagramm an, indem Sie die Optische Dichte an der Wellenlänge des zuvor bestimmten Absorptionsmaximums gegen die Konzentration auftragen. Passen Sie eine Ursprungsgerade an die Datenpunkte an. Ermitteln Sie den Extinktionskoeffizienten von Chinolingelb mit Hilfe des Lambert-Beerschen Gesetzes aus der Steigung der Regressionsgeraden (**Einheit beachten!**). [3P]

Frage 2.20

Warum wird für die Anpassung eine Ursprungsgerade verwendet? [1P]

Frage 2.21

Warum werden so niedrige Konzentrationen für den Versuch gewählt? [1P]

Flammenfärbung verschiedener Alkali-Metall-Salze

Alle Elemente emittieren im atomaren oder ionisierten gasförmigen Zustand bei hohen Temperaturen für das Element charakteristisches Licht. Bei den Alkali-, Erdalkali- und einigen anderen Elementen lässt sich dies bereits in einer Bunsenbrennerflamme erreichen.

Versuch 2.9

Gegeben sind fünf Proben bekannter Alkali- und Erdalkalisalze. Betrachten Sie die Flammenfärbung der verschiedenen Substanzen. Verwenden Sie dazu ausgeglühte Magnesiastäbchen, mit denen Sie eine kleine Menge der zu untersuchenden Substanz aufnehmen und in die Flamme halten. Zur Analyse erhalten Sie eine unbekannte Probe und sollen diese einem der fünf bekannten Kationen zuordnen.

Frage 2.22

Vergleichen Sie die Farbeindrücke der jeweiligen Kationen. [1]

Frage 2.23

Welches Kation war in der unbekanntem Substanz enthalten? [1P]

Frage 2.24

Warum soll bei der Handhabung der Magnesiastäbchen Hautkontakt vermieden werden? [1P]

2.5. Vollanalyse

Konzentrationsbestimmung von Farbstofflösungen und Farbstofflösungsgemischen

Unter Verwendung des Lambert-Beerschen-Gesetzes sollen die Konzentration einer Farbstofflösung unbekannter Konzentration bestimmt werden. Außerdem werden die Konzentrationen der Komponenten eines Lösungsgemisches aus Chinolingelb und Patentblau V ermittelt. Der Extinktionskoeffizient für Chinolingelb ist aus der Übungsanalyse bekannt.

Versuch 2.10

Stellen Sie eine Verdünnungsreihe für Patentblau V mit folgenden Konzentrationen her: $0,002 \text{ mmol L}^{-1}$, $0,003 \text{ mmol L}^{-1}$, $0,004 \text{ mmol L}^{-1}$ und $0,005 \text{ mmol L}^{-1}$. Das Lösungsmittel ist Wasser. Die Küvette sollte dabei für jede Verdünnungsstufe auf ein Gesamtvolumen von 2 mL aufgefüllt werden. Messen Sie die Absorptionsspektren.

Frage 2.25

Bestimmen Sie den Extinktionskoeffizienten für den Patentblau V Farbstoff wie in der Übungsanalyse. [3P]

Messen Sie nun Absorptionsspektren der Farbstofflösung unbekannter Konzentration und Zusammensetzung (Lösung A), sowie das Farbstoffgemisch (Lösung B).

Frage 2.26

Stellen Sie die Spektren der beiden Farbstofflösungen in einem Graphen dar. [1P]

Frage 2.27

Welchen Farbstoff enthielt die Lösung A? Bestimmen Sie die Konzentration mit Hilfe des Lambert-Beer-Gesetzes. [2P]

Frage 2.28

Bestimmen Sie die Konzentrationen von Chinolingelb und Patentblau V in Lösung B. Warum kann die Bestimmung über die beiden Maxima getrennt behandelt werden? [2P]

Frage 2.29

Führen Sie eine Fehlerabschätzung durch. Überlegen Sie dazu wo mögliche Fehlerquellen liegen und wie groß die jeweils resultierenden Ungenauigkeiten sind. [2P]

Chemolumineszenz – Luminol – Blutspurentest

Bei der Chemolumineszenz wird bei einer exothermen Reaktion die frei werdende Energie in Form von Licht, meist im sichtbaren Bereich zwischen 400 und 700 nm, ausgestrahlt. Da es sich um keine Temperaturstrahlung handelt, wird es oft als „kaltes Licht“ bezeichnet. Die Chemolumineszenz tritt bei vielen chemischen Reaktionen auf, in denen energiereiche, angeregte (instabile) Zwischenstufen entstehen und sofort wieder, unter Emission von Licht, zerfallen.

Die bekannteste Chemolumineszenz-Reaktion ist die Oxidation von Luminol mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Eisen- oder Mangan-Ionen, die zur Sichtbarmachung von Blutspuren genutzt wird (der Blutfarbstoff Hämoglobin enthält Eisen-Ionen). Das oxidierte Luminol-Molekül dient dabei gleichzeitig als Sensibilisator. Ein weiteres Beispiel sind kommerziell erhältliche Kunststoffröhrchen, die beim Knicken ein intensives, verschiedenfarbiges, lang anhaltendes Licht abgeben. Dieses Licht wird ebenfalls durch Chemolumineszenz erzeugt. In den Röhrchen befinden sich drei Komponenten: ein Oxalsäureester, ein Farbstoff, dessen Emission die Farbe des Lichtes bestimmt, und ein Röhrchen mit Wasserstoffperoxid. Wird das Röhrchen mit Wasserstoffperoxid zerbrochen, startet die Peroxyoxalat-Chemolumineszenz.

Versuch 2.11

Teil A: Stellen Sie die Lösungen I und II her.

I: Lösen Sie 0,05 g Luminol in 10 mL 10 %ige NaOH. Verdünnen Sie anschließend auf 100mL.

II: Lösen Sie 0,25 g $K_3[Fe(CN)_6]$ in 10 mL 5 %iger Wasserstoffperoxidlösung.

Lösung II muss immer frisch zubereitet werden. Geben Sie in einem dunklen Raum Lösung II zur Lösung I und notieren Sie ihre Beobachtungen.

Teil B: Gegeben ist ein Stofftuch mit zwei roten Substanzen (Fleck 1 und Fleck 2). Zur Analyse wird pro Praktikumssaal eine Lösung in einer Sprühflasche folgendermaßen hergestellt: Lösen Sie 0,1 g Luminol und 5 g Natriumcarbonat in 100 mL destilliertem Wasser. Zu dieser Lösung werden 15 mL 30 %iges Wasserstoffperoxid zugefügt. Dann wird die Lösung in eine Sprühflasche gefüllt (Achtung: ungelöste Rückstände können die Düse verstopfen). Besprühen Sie nun die roten „Flecken“ und notieren Sie ihre Beobachtungen.

Frage 2.30

Was beobachten Sie nach Zusammengeben der Lösungen I und II? [1P]

Frage 2.31

Welche Funktion hat das Kaliumhexacyanoferrat? [1P]

Frage 2.32

Welcher Fleck ist ein Blutfleck und woran erkennt man dies? [1P]

Frage 2.33

Formulieren Sie die Luminolreaktion. [1P]

2.6. Diese allgemeinen Konzepte sollten Sie hinter den Versuchen erkennen

Farbeindrücke können sehr verschiedene Ursachen haben. Hierzu gehören die Absorption, Reflexion und Streuung von Licht, die Aussendung von Licht als Fluoreszenz oder Phosphoreszenz sowie Chemolumineszenz und die hier nicht besprochene Wärmestrahlung. Weißes Licht resultiert aus der Überlagerung von Lichtwellen unterschiedlicher Farben (Wellenlängen). Farbeindrücke entstehen wenn nur bestimmte Farben vorhanden sind oder wenn Farben „fehlen“. Die Charakterisierung einer Lichtquelle und ihres Farbeindrucks erfolgt anhand ihres Spektrums, welches den spektral abhängigen Intensitätsverlauf aufzeigt.

Frage 2.34

Sortieren Sie die Farben Rot, Blau, Gelb und Grün nach aufsteigender Wellenlänge. [1P]

Frage 2.35

Ist natürliches Licht polarisiert? [1P]

Frage 2.36

Welcher Zusammenhang besteht zwischen der Absorptions- und der Fluoreszenzwellenlänge eines Stoffes? [1P]

3. Elektrochemie

In der Elektrochemie werden die Grundlagen für die Entwicklungen leistungsstarker Lithiumbatterien für Mobiltelefone und PCs, für Bleiakkumulatoren in Automobilen oder Brennstoffzellen zur Umwandlung von Methanol oder Wasserstoff in elektrische Energie in U-Booten, bzw. Raumstationen gelegt. Besonders das letztgenannte Arbeitsgebiet der Brennstoffzellen-Entwicklung ist dabei gegenwärtig als interdisziplinäres Feld der Physik, Chemie und den Materialwissenschaften aktuell. Auch in biologischen Systemen spielen elektrochemische Vorgänge eine bedeutende Rolle: man denke hierbei nur an die Atmungskette, die Cytochromoxidasen, die Erregungsleitung in Nervenzellen und viele weitere Vorgänge, die mit dem Verschieben von Elektronen und Ladungen auf zellulärer Ebene einhergehen. Elektrochemie ist dabei immer auch als Teilgebiet des wesentlich größeren Feldes der Chemie der Redoxreaktionen aufzufassen. Viele formale Dinge wie die Nernst'sche Gleichung oder das Aufstellen stöchiometrischer Redoxgleichungen finden sich deshalb hier in diesem Kapitel wieder.

3.1. Wissenswertes vorab

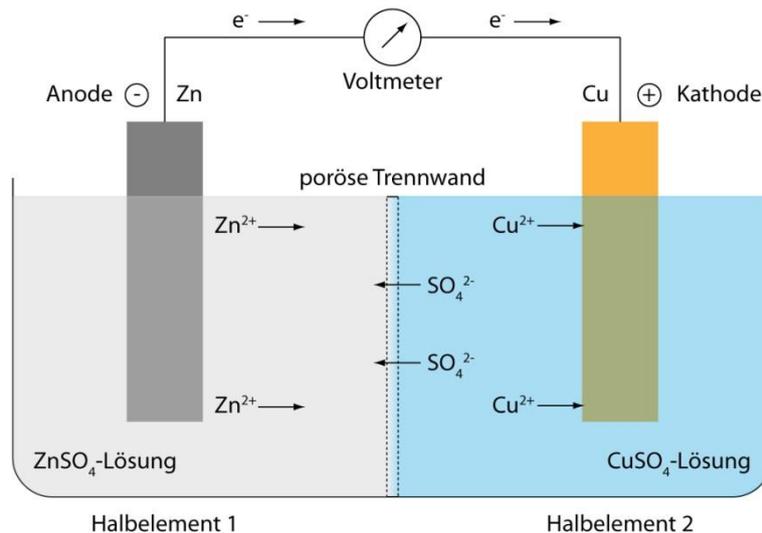
Aus dem Physik-Unterricht der Schule ist bekannt, dass elektrischer Strom modellhaft als Ladungstransport aufgefasst werden kann. Der Transport von Ladungen ist dabei an Ladungsträger wie Kationen, Anionen oder - im einfachsten Fall - Elektronen gebunden. Elektrischer Strom benötigt prinzipiell kein leitendes Medium, sondern kann auch im Vakuum erfolgen. Nachfolgende Versuche beschränken sich jedoch nur auf Vorgänge mit Ladungstransport in festen oder flüssigen leitenden Medien.

Die Beziehung zwischen Stromstärke I (SI-Einheit: Ampere, A), Spannung U (SI-Einheit: Volt, V) und elektrischem Widerstand R (SI-Einheit: Ohm, Ω) wird durch das Ohm'sche Gesetz beschrieben:

$$R = U/I$$

Bitte beachten: aus historischen Gründen fließt in der Sprache der Techniker der elektrische Strom **vom** Pluspol einer Stromquelle **zum** Minuspol (**Technische Stromrichtung**, es werden also positiv geladene Ladungsträger bewegt), wohingegen der tatsächliche Stromfluss der Bewegung negativ geladener Elektronen zum Pluspol einer Stromquelle entspricht (**Physikalische Stromrichtung**). Im Folgenden wird nur die physikalische Stromrichtung verwendet.

Die Beschreibung eines **galvanischen Elements** findet sich im Abschnitt "Bleiche, Desinfektion, oxidativer Stress: starke Oxidationsmittel" des Skripts. Die folgende Abbildung zeigt als klassisches Beispiel einer galvanischen Zelle das **Daniell-Element**:



Es besteht aus einer Zinkhalbzelle die gegen eine Kupferhalbzelle geschaltet ist. Bei einem galvanischen Element ist die **Anode** der negative Pol an dem im Beispiel des Daniell-Elements elementares Zn zu Zn^{2+} oxidiert wird. Die **Kathode** ist der positive Pol an dem die Kupferionen zu elementarem Kupfer reduziert werden.

Es muss zwischen galvanischen Zellen und **Elektrolysezellen** unterschieden werden. Galvanische Zellen wandeln durch freiwillig ablaufende Reaktionen chemische Energie in elektrische Energie um. Bei Elektrolysezellen wird elektrische Energie zugeführt, um eine nicht freiwillig ablaufende chemische Reaktion in der Zelle zu erzwingen. Hierbei ist die Polung der Elektroden invers zur Polung in einer galvanischen Zelle. Die Anode ist der positive, die Kathode der negative Pol. Aus dem Alltag sind galvanische Zellen als Batterien bekannt. Ist der Entladevorgang einer galvanischen Zelle durch Energiezufuhr reversibel spricht man von einem Akkumulator (Akku). Folglich können die Vorgänge beim Entladen eines Akkumulators als galvanische Zelle, beim Laden als Elektrolysezelle beschrieben werden.

3.2. Lernziele und einführende Literatur

Lernziele: Einschätzung der Leitfähigkeit wässriger Lösungen in Gegenwart bestimmter Ionen, Bestimmung der Polung einer Gleichstromquelle, elektrochemische Spannungsreihe und Konzentrationsgradienten als Ursache für Potentialgefälle, Bleiakкумуляtor, Maßanalytische Bestimmung am Beispiel der Konduktometrie

Einführende Literatur: Mortimer (Kapitel 20), Atkins (Kapitel 11 und 12)

3.3. Einführende Versuche

Die ersten Versuche sollen Ihnen ein Gefühl dafür vermitteln, welche Zusammenhänge zwischen Ladungstransport, Ladungsträgern und dem Stromfluss an sich sowie den dahinterliegenden und einhergehenden chemischen Vorgängen besteht. Nehmen Sie sich für die Versuche genügend Zeit! Da Messungen stets einen gewissen statistischen Fehler mit sich bringen, sollten Messungen mehrere Male durchgeführt werden, um diesen - zumindest ansatzweise - auszugleichen.

Leitfähigkeit von Ionen in wässriger Lösung

Lernziel: Sie sollen ein Gefühl dafür entwickeln, in welchem Umfang sich die Leitfähigkeit wässriger Lösungen in Abhängigkeit der Konzentration und Natur anwesender Ionen verändert.

Versuch 3.1

Jede einzelne der hierzu benötigten wässrigen Salzlösungen soll von jeweils zwei Praktikanten angesetzt werden und kann dann im Tausch von allen Kursteilnehmern im Saal verwendet werden. Die Lösungen sollten bereits am Vortag bzw. in der Vorwoche hergestellt werden, um die Einstellung der Lösungen auf Zimmertemperatur sicherzustellen. Mittels der Messkolben (250 mL) werden jeweils 0,1 m Lösungen der Salze aus der untenstehenden Tabelle hergestellt (beachten Sie bei Ihren Berechnungen, dass einige der Salze in kristalliner Form als definierte Hydrate vorliegen). Ferner sollen ausgehend von konzentrierter Salzsäure bzw. festem Natriumhydroxid 0,1 m Lösungen von Salzsäure und Natronlauge hergestellt werden. Der Versuchsaufbau besteht aus einem Konduktometer (siehe Bild) mit einer Leitfähigkeitselektrode.

Alle Salzlösungen sollen auf ihre jeweiligen Leitfähigkeiten hin überprüft werden. Zweckmäßigerweise geht man hierzu folgendermaßen vor: das Konduktometer wird eingeschaltet und vor der ersten Verwendung mit den bereitgestellten Kalibrierlösungen kalibriert. Die Leitfähigkeitselektrode wird in die zu messende Flüssigkeit eingetaucht und der angezeigte Wert abgelesen. Vor jeder Messung müssen die Elektroden gründlich mit deionisiertem Wasser abgespült werden. Als letztes soll die Leitfähigkeit der Natronlauge und der Salzsäure bestimmt werden.

K^+	K^{2+}	A^-	A^{2-}	
LiCl	MgCl ₂	NaF	Na ₂ SO ₄	NaOH
NaCl	BaCl ₂	NaI	Na ₂ C ₂ O ₄	HCl
KCl				

Starke und schwache Elektrolyte $K^{x+}A^{y-}$ mit unterschiedlicher Ionenstärke.



Frage 3.1

Tragen Sie die ermittelten Stromstärken tabellarisch auf und diskutieren Sie die Änderung der Leitfähigkeit in der Reihe der einwertigen und zweiwertigen Kationen sowie der einwertigen und zweiwertigen Anionen. [3P]

Frage 3.2

Erklären Sie die überraschend gute Leitfähigkeit der Natronlauge und der Salzsäure im Vergleich zur ungesättigten Natriumchlorid-Lösung. [2P]

Frage 3.3

Welche Veränderung der Leitfähigkeit würden Sie bei einer gesättigten Salzlösungen erwarten? Begründen Sie Ihre Annahmen. [2P]

Bestimmung der Polung einer Gleichstromquelle

Lernziel: Stromfluss durch wässrige Lösungen ist in vielen Fällen mit einer Veränderung des pH-Werts verbunden. In einer hierfür geeigneten Versuchsanordnung kann dieser Effekt zur Bestimmung der Polung einer Gleichstromquelle (z.B. einer Batterie) benutzt werden.

Versuch 3.2

Die beiden Pole einer 4,5-Volt-Batterie werden jeweils mit einem Draht verlängert (welche zuvor gründlich mit Wasser und Seife gereinigt wurden). Anschließend wird eine etwa 0,1 m wässrige Lösung von Natriumchlorid hergestellt und mit einigen Tropfen Phenolphthalein-Lösung versetzt. Mit dieser wird ein Streifen Filterpapier (etwa 5×1 cm) getränkt, welcher danach auf einem Uhrglas ausgebreitet wird.

Vorsicht: der Filterpapierstreifen soll für dieses Experiment zwar feucht sein, auf dem Uhrglas soll jedoch keine Pfütze stehen!

Die Enden der beiden Drähte werden in einem Abstand von etwa 2 cm nebeneinander auf den Filterpapierstreifen gepresst.

Frage 3.4

Notieren und erklären Sie alle Beobachtungen und formulieren Sie die ablaufenden Reaktionen. Wie kann daraus eindeutig die Polung der Batterie abgeleitet werden? [2P]

Wiederholen Sie den Versuch mit einem neuen Filterpapierstreifen und stellen Sie dieses Mal einen Abstand von 4 cm zwischen den beiden Drähten auf dem Filterpapier ein.

Frage 3.5

Wie ist der zeitlich andere Verlauf der Beobachtungen zu erklären? [1P]

Galvanische Zellen

Lernziel: Wie wird in einer Batterie überhaupt elektrischer Strom erzeugt? Sie sollen erkennen, dass durch den Kontakt verschiedener Metalle und Metallionen Potentialgefälle erzeugt werden. Das Ausmaß des Potentialgefälles hängt dabei sowohl von der Konzentration der beteiligten Reaktionspartner als auch von der unterschiedlichen Stellung der Reaktanden in der elektrochemischen Spannungsreihe ab.

Bleinitrat ist als fruchtschädigend eingestuft. Schwangere sollten daher in keinem Fall Umgang mit Bleinitrat haben. (Kann das Kind im Mutterleib schädigen. Kann möglicherweise die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen. R-Sätze: R61-20/22-33-50/53-62. Bitte beachten Sie auch das Sicherheitsdatenblatt).

Versuch 3.3

Zunächst werden 0,1 m wässrige Lösungen von Bleinitrat, Zinknitrat und Kupfernitratt vorbereitet und in Bechergläser (100 mL) gefüllt. Anschließend werden jeweils zwei Streifen Kupferblech, Zinkblech und Bleiblech gründlich mit Wasser und Seife gereinigt (Vorsicht vor scharfen Kanten!), mit einigen Tropfen Salpetersäure (6 M) und Zellstoff von anhaftenden Verunreinigungen befreit, erneut gründlich mit Wasser gespült (blankes, glänzendes Metall muss sichtbar sein!) und in die zugehörige Salzlösung gestellt. Diese Anordnung wird jeweils als „Halbelement“ bezeichnet. Aus den bereitgestellten U-förmig gebogenen Glasrohren werden jetzt Salzbrücken gebaut, indem man diese vollständig mit wässriger 0,5 m Ammoniumnitrat-Lösung füllt und an beiden Enden mit einem Wattepfropf luftblasenfrei verschließt. Man verwendet zunächst die Glasrohre mit einem mittleren Innendurchmesser (etwa 7 mm). Zur Messung der sich zwischen zwei Halbelementen ausbildenden Spannung verbindet man die Metallblechstreifen zweier nebeneinanderstehender Halbelemente mit einem Voltmeter (Krokodilklemmen verwenden), verbindet die beiden Halbelemente durch Eintauchen der Salzbrücke und liest **sofort** die Spannung ab. Nach der Messung wird die Salzbrücke wieder aus den beiden Halbelementen herausgezogen. Um eine Messung mehrfach zu wiederholen, merkt man sich, welches der Enden mit welcher Salzlösung in Kontakt stand, da diese beim neuerlichen Eintauchen keinesfalls vertauscht werden dürfen. Folgende Telexperimente sollen in der angegebenen Reihenfolge durchgeführt werden:

- Spannungsmessung unter Verwendung unterschiedlicher Elektrodenpaare (Pb/Zn, Pb/Cu und Cu/Zn; s. a. Frage 3.6 und 3.7)
- Spannungsmessung unter Verwendung von Salzbrücken mit unterschiedlichem Innendurchmesser (s. a. Frage 3.8)
- Spannungsmessung mit Cu/Cu Element in zwei 0.1 m $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ Lösungen (s. a. Frage 3.9)
- Spannungsmessung mit Cu/Cu Element in 0.1 m und 0.01 m $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ Lösung (s. a. Frage 3.10, Teil 1). Spannungsmessung mit Cu/Cu Element in 0.1 m und 0.001 m $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ Lösung (s. a. Frage 3.10, Teil 2).

Frage 3.6

Was folgt aus den erhaltenen Werten der Spannungsmessung der Paare Pb/Zn und Pb/Cu über die Einordnung der drei Metalle relativ zueinander in der elektrochemischen Spannungsreihe? Welche Spannung kann man deshalb für das Paar Cu/Zn erwarten? Wird dieser Wert auch experimentell erhalten? [2P]

Frage 3.7

Vergleichen Sie Ihre Messergebnisse mit den erwarteten Werten, die sich aus tabellierten Normalpotentialen ergeben hätten. Was könnten die Ursachen für Abweichungen sein? [2P]

Frage 3.8

Wie ändern sich die Unterschiede zwischen experimentellen und theoretischen Werten, wenn Salzbrücken mit kleinerem und größerem Innendurchmesser verwendet werden? Wie könnte man folglich die Unterschiede noch weiter minimieren? Was wäre anstelle einer Salzbrücke idealerweise zu verwenden? [3P]

Frage 3.9

Ersetzen Sie nun im Cu/Zn-Paar den Zinkblechstreifen durch einen Kupferblechstreifen, wodurch der Cu-Elektrode jetzt eine weitere Cu-Elektroden gegenübersteht. Welche Spannung wird jetzt zwischen den beiden Halbelementen gemessen? Was für eine Anordnung liegt jetzt vor? Wie könnte man die Spannung dieser Cu/Cu-Zelle noch weiter erhöhen? [3P]

Frage 3.10

Überprüfen Sie experimentell durch Herstellung einer 1:10 und 1:100 Verdünnung der $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ Lösung die resultierende Zellspannung der $\text{Cu} \mid \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 (0,01 \text{ m}) \parallel \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 (0,1 \text{ m}) \mid \text{Cu}$ Zelle sowie der $\text{Cu} \mid \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 (0,001 \text{ m}) \parallel \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 (0,1 \text{ m}) \mid \text{Cu}$ Zelle. Um welchen Wert sollte sich die Zellspannung der verschiedenen Verdünnungen jeweils theoretisch unterscheiden (Hinweis zur Herstellung der Verdünnungen: Nach Messung der Spannung in Aufgabe 4.9 entnehmen Sie 5 mL der 0.1 m $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ Lösung und geben diese in ein frisches Becherglas. Fügen Sie 45 mL H_2O (VE) hinzu um eine 1:10 Verdünnung zu erhalten. Zur Herstellung der 1:100 Verdünnung gehen Sie analog vor und entnehmen entsprechend 5 mL der 1:10 Verdünnung und geben diese wieder in ein frisches Becherglas und geben auch hier 45 mL H_2O (VE) hinzu. Hinweis zur Theorie: Nernst-Gleichung)? [3P]

3.4. Vollanalyse Elektrogravimetrie

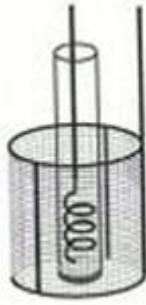
Die Elektrolyse von Metallsalzlösungen und -schmelzen stellt ein wichtiges Reinigungsverfahren für Metalle und in einigen Fällen die Hauptdarstellungsmethode elementarer Metalle dar. Mittels elektrolytischer Verfahren kann auch der Gehalt einer Lösung an Metall-Ionen gravimetrisch bestimmt werden. Besonders gut verläuft diese Bestimmung bei edleren Metallen wie Kupfer, deren Ionen sich leicht an einer negativ geladenen Elektrode abscheiden lassen.

Versuch 3.4

Die Versuchsanordnung besteht aus einer Elektrolysestation und zwei Platinelektroden in Form eines Drahtnetzes und eines spiralförmig gebogenen Drahtes. Zunächst sollten Sie sich mit der Funktionsweise der Elektrolysestation vertraut machen und die Polung der Gleichstromquelle überprüfen (das Rüstzeug dazu haben Sie in einem der Vorversuche erhalten). Machen Sie sich klar, an welchem Pol das Drahtnetz und an welchem Pol die Platinspirale angeschlossen werden muss. Das Platinnetz und der Platindraht werden zunächst mit heißer konzentrierter Salpetersäure, welche **keine Spuren von Chlorid enthalten darf**, gereinigt. Die Säure wird dazu am besten zentral für alle anwesenden Praktikanten in einem größeren Becherglas auf etwa 100 °C erhitzt und die Platinelektroden werden für etwa eine Minute eingetaucht. Anschließend spült man der Reihe nach sehr gründlich mit deionisiertem Wasser und absolutem Alkohol (**Achtung! Nicht über der konzentrierte Salpetersäure spülen und danach auf keinen Fall wieder in die Säure eintauchen!**) und trocknet bei 110 °C im Trockenschrank für etwa 30 Minuten. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur bestimmt man an der Analysenwaage die Masse der Drahtnetzelektrode. Anschließend wird der spiralförmige Platindraht als Anode, die Elektrode in Form des Drahtnetzes als Kathode in das Elektrolysegerät eingebaut. Der spiralförmige Draht wird dabei vollständig vom Netz umgeben, darf dieses jedoch keinesfalls berühren (auch beim späteren Rühren nicht!).

Ein Aliquot (50 mL) der auf die übliche Weise vorbereiteten Analysenlösung wird in ein hohes Becherglas (150 mL) gegeben, mit 10 mL Schwefelsäure (20%) versetzt und auf ein Gesamtvolumen von 70–80 mL verdünnt. Die Elektroden sollen dabei nur etwa zur Hälfte in die Probenlösung eintauchen. Man erwärmt den Inhalt des Becherglases unter Rühren mit einem Rührfisch auf 70°C und elektrolysiert bei einer Spannung von 2,5–3,0 Volt. Nach etwa 20 Minuten erhöht man den Flüssigkeitsstand etwas durch Zugabe von deionisiertem Wasser und überprüft, ob sich an der jetzt neu in die Lösung eintauchenden Fläche im Laufe einiger Minuten noch etwas Kupfer abscheidet. Der Vorgang wird ggf. solange wiederholt, bis sich auch 15 Minuten nach Zugabe von deionisiertem Wasser unter fortgesetzter Elektrolyse keine Kupferabscheidung mehr beobachten lässt.

Nach beendeter Elektrolyse werden die Elektroden aus der Probenlösung gezogen und (noch unter Spannung) mit deionisiertem Wasser abgespült. Anschließend wäscht man diese noch mit reinem Alkohol, trocknet im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz und bestimmt erneut die Masse.

**Frage 3.11**

Geben Sie den Gehalt an Kupfer in Ihrer Maßlösung an. [1P]

Frage 3.12

Bis zu welcher Restkonzentration kann man die Kupfer-Abscheidung aus saurer Lösung (pH = 1) theoretisch beobachten, bevor an der Kathode Wasserstoff entwickelt wird? Geben Sie Ihren Rechenweg an ($E^0(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) = 0,345 \text{ V}$) [3P]

Frage 3.13

Wie groß war die mittlere Stromstärke (Ampere, A), wenn die vollständige Abscheidung von Cu-Ionen in Lösung innerhalb von 30 min erfolgte? [2P] Wie viel Ladung (Coulomb, C) ist in diesem Zeitraum geflossen? [1P]

3.5. Diese allgemeinen Konzepte sollte Sie hinter den Versuchen erkennen

Bei einer galvanischen Zelle läuft die chemische Reaktion freiwillig ab und dies kann genutzt werden um eine Spannung zu erzeugen. Hingegen muss bei einer Elektrolysezelle Spannung angelegt werden, damit eine nicht freiwillig ablaufende Reaktion stattfindet. Die Konzentrationsabhängigkeit des Potentials lässt sich mit der Nernstgleichung bestimmen.

4. Anorganische Chemie

Das Protokoll zum Anorganisch-chemischen Teil des Praktikums können Sie auch als **pdf-Version** herunterladen.

http://www.cup.uni-muenchen.de/courses/praktika/ac_la/liebiglab/lehramt/L_gp_liebiglab_lehr.php



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 Lehramt-Grundpraktikums. 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 abzuhelpen, 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.*

Sie werden grundsätzlich immer in Zweiergruppen arbeiten (außer in Kapitel 3 (jeder einzeln), 4, 7 und 14 (jeweils in Vierergruppen)), denen im Laufe dieses Praktikums 22 Versuche (die sich aber durchaus in kleinere „Unterversuche“ aufteilen können) zugeordnet werden. Dieses Skript ist ursprünglich für einen Saal mit 12 Studenten konzipiert worden, dann aber auf Säle mit 16 Studenten erweitert worden (deshalb immer wieder „evtl. Gruppe 7/8“).

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. Aufgrund dieser Gliederung ist es *zwingend* erforderlich, dass Sie nach der Durchführung der Experimente im Abschnitt „Auswertung“ nachsehen, was Sie eigentlich mit den Messergebnissen und Beobachtungen anfangen sollen. Die Tabellen im Skript sind entweder in diesem direkt auszufüllen oder ins Laborjournal zu übertragen. Das Laborjournal/Protokoll, das Sie beim Assistent/ Tutor abgeben, ist **nur mit diesen ausgefüllten Tabellen vollständig!**

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!

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 2019

Prof. Dr. Karlheinz Sünkel

INHALTSVERZEICHNIS

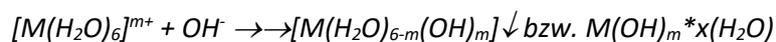
ABSCHNITT 1: Festkörper und Lösung.....	60
1. Hydroxide	60
2. Fällungstiteration	62
3. Löslichkeiten von Salzgemischen	65
4. Kristallzüchtung	67
ABSCHNITT 2: Säure-Base-Chemie	72
5. Säure- und Basenstärke. Der pH- Wert	72
6. Hydrolyse.....	76
7. Verhalten von Oxiden in wässriger Lösung	79
8. Amphiprotische Salze und Puffer	80
9. Titrationsen	85
ABSCHNITT 3: Koordinationschemie	92
10. Farbigkeit von Komplexen. Absorptionsspektren. Spektrochemische Reihe.....	92
11. Komplexometrische Titration.....	105
ABSCHNITT 4: Redoxreaktionen	109
12. „Edle“ und „Unedle“ Metalle: Verhalten gegenüber verschiedenen Säuren und Laugen..	109
13. Redoxitrationen	111
14. Schauversuche: Versilbern eines Reagenzglases und vergolden einer kupfermünze	116
ABSCHNITT 5: Bestimmung von Gleichgewichtskonstanten.....	120
15. Einführung	120
16. Durchführung	128
17. Auswertungen	141
ANHANG I: Weiterführende Literatur	152
ANHANG II	155
ANHANG III	158

ABSCHNITT 1: Festkörper und Lösung

1. Hydroxide

1.1. Einführung

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



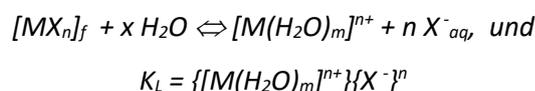
Im Allgemeinen sind die Löslichkeiten der Hydroxide höherwertiger Metalle geringer als die von Metallen in niedrigeren Oxidationsstufen. So ist das langsame Ausfallen von $Fe(OH)_3$ beim Stehen eisenhaltiger Mineralwässer an Luft auf die langsame Oxidation des ursprünglich vorhandenen $Fe(II)$ durch 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. $100^\circ C$ 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“:



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.

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

1.2. Durchführung

Jede Gruppe macht alle Versuche! Sie benötigen die folgenden Feststoffe: $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (C27); $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ (C24), $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ (C19), $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (C66), $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (C40), $ZnCl_2$ (C70). HNO_3 (0.1 M), $NaOH$ (1 M).

- 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.
- 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 1 ein.
- Wiederholen Sie diese Bestimmung für jede der 5 restlichen Salzlösungen.

1.3. Auswertung

Tabelle 1: Fällungs-PH von Metallhydroxiden

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

- 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 1 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 Ca(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 $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 11.9$.

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

2. Fällungstitation

2.1. Einführung

Im Internet finden Sie zu diesem Thema 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 auf 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.

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.

2.2. **Durchführung**

2.2.1. AgNO_3 mit NaCl (Gruppen 1 und 2)

- 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 VE 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 Tabelle 2 ein!

2.2.2. NaCl mit AgNO_3 (Gruppe 3 und evtl. Gr. 7)

- Geben Sie eine definierte Menge (*Gruppe 3* 10 mL, *Gruppe 7* 15 mL) der NaCl - Lösung in ein schmales 50 mL Becherglas und fügen Sie 10 mL VE 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 Tabelle 2 ein!

2.2.3. AgNO_3 mit CaCl_2 (Gruppe 4)

- Geben Sie eine definierte Menge (15 mL) der AgNO_3 - Lösung in ein schmales 50 mL Becherglas und fügen Sie 10 mL VE 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 Tabelle 2 ein!

2.2.4. CaCl_2 mit AgNO_3 (Gruppe 5)

- Geben Sie eine definierte Menge (10 mL) der CaCl_2 - Lösung in ein schmales 50 mL Becherglas und fügen Sie 10 mL VE Wasser zu. Bestimmen Sie die elektrische Leitfähigkeit.
- Fügen Sie aus einer Bürette 25 mL der 0.1 M AgNO_3 -Lösung in Schritten von 1.0 mL vollständig zu und bestimmen jeweils die Leitfähigkeit. Tragen Sie das Ergebnis in Tabelle 2 ein!

2.2.5. K_2SO_4 mit $BaCl_2$ (Gruppe 6 und evtl. Gruppe 8)

- Geben Sie eine definierte Menge (Gruppe 6 10 mL, Gruppe 8 15 mL) der K_2SO_4 -Lösung in ein schmales 50 mL Becherglas und fügen Sie 10 mL VE 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 Tabelle 2 ein!

Tabelle 2: Fällungstitrationen

V_0 /mL			
Titrationmit.....		
V_{Titrand} /mL	Leitfähigkeit	V_{Titrand} /mL	Leitfähigkeit
0		13	
1		14	
2		15	
3		16	
4		17	
5		18	
6		19	
7		20	
8		21	
9		22	
10		23	
11		24	
12		25	

2.3. 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 Titrationen?

- Erstellen Sie die Titrationsgleichungen! Welche Menge an Titrand sollten Sie demnach verbrauchen?
- 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?
- Diskutieren Sie, ob sich die hier durchgeführten Bestimmungen für eine genaue quantitative Analyse eignen!

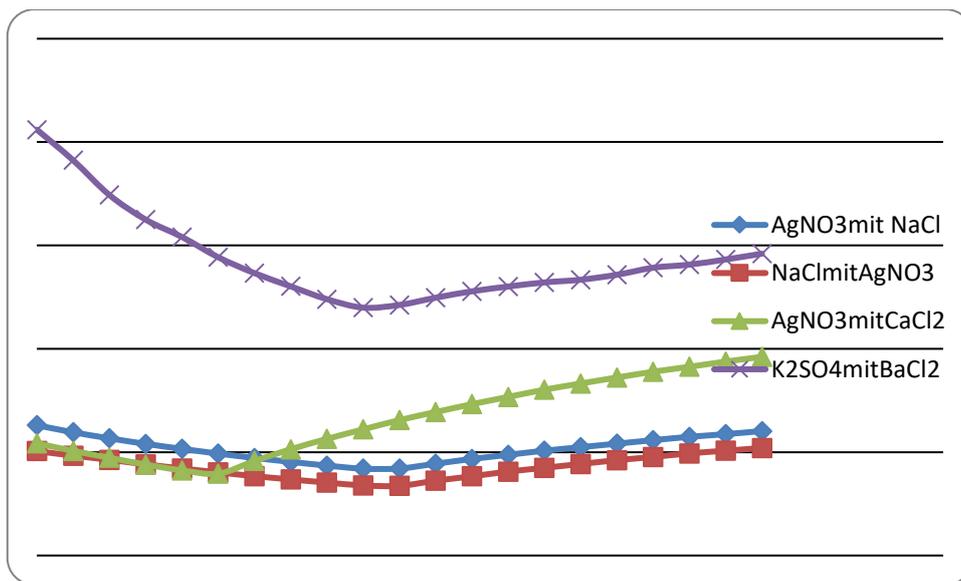


Abbildung 1: Fällungstitrationsen mit Leitfähigkeitsdetektion

3. Löslichkeiten von Salzgemischen

3.1. 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!)

3.2. 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 Tabelle 3 zum einen ein, ob sich die Probe löst („+“ oder „-“), und zum anderen, welche Beobachtung Sie eventuell gemacht haben (Gasentwicklung: „G“; Farbreaktion: „F“)

3.3. **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 (AgNO_3) fällen. Wie würden Sie sicherstellen, dass alle Ionen aus der Lösung entfernt wurden?

Tabelle 3: Löslichkeit von Salzgemischen

Substanz-#	Wasser	6 M HCl	Konz. HNO_3
1			
2			
3			
1+2			
1+3			
2+3			
1+2+3			

4. Kristallzüchtung

4.1. **Einführung**

Jeder kennt Bilder von riesigen in der Natur gefundenen „Kristalldrüsen“ oder auch imposanten durchsichtigen farbigen Einkristallen mit wunderbar ausgebildeten Grenzflächen. Diese wunderbaren natürlichen Kristalle haben sich in „geologischen Zeiträumen“, d.h. in Jahrtausenden oder gar Jahrmillionen, entweder aus langsam erstarrenden Schmelzen oder sich extrem langsam abkühlenden Lösungen. Um so etwas im Labor zu „imitieren“ bräuchte man erheblich mehr Zeit als in einem Praktikum zur Verfügung steht. Deshalb müssen wir uns mit deutlich kleineren Kristallen zufrieden geben, aber die Prinzipien einer Kristallzüchtung kann man trotzdem erkennen. Ein

beliebter alter Schauversuch ist der "chemische Garten", zu dem es auch viele Beiträge im Internet gibt. Der Versuch basiert auf der Schwerlöslichkeit vieler Metallsilikate (die ja auch die Grundlage der meisten Gesteine im Boden darstellen) in alkalischem Medium. Als „Lösungsmittel“ wird „Natronwasserglas“ verwendet, das schon seit über 200 Jahren im Haushalt, aber auch im Bauwesen vor allem aufgrund seiner konservierenden Eigenschaften zum Einsatz kommt. Es wird durch Auflösen von Sand in hochkonzentriertem Alkali hergestellt und ist chemisch eine alkalische Lösung niedrigmolekularer Natriumpolysilikate. Bei der Zugabe von kristallinen Übergangsmetallsalzen wirken diese aufgrund ihrer Lewis-Acidität als Polymerisationskatalysatoren, sodass die schwerlöslichen Metallpolysilikate entstehen die sich als „schützende Haut“ um die Kristalle herum legen. Diese Haut wirkt als halbdurchlässige Membran, die wegen des osmotischen Drucks Wassermoleküle nach innen durchlässt, während die Metallionen nicht nach außen diffundieren können. Dadurch wird das Volumen im Inneren der Membran stetig vergrößert, bis die Hülle reißt. An der neuen Kontaktfläche des Metallsalzes mit dem Natronwasserglas bilden sich neue Polymere und der Prozess beginnt von neuem: der Kristallkeim „wächst“ wie eine Pflanze.

4.2. **Durchführung**

Arbeiten Sie in Gruppen von vier Studenten zusammen! **ACHTUNG:** Natronwasserglas ist stark alkalisch und besitzt damit eine sehr ätzende Wirkung!

4.2.1. Herstellung von Impfkristallen

Hinweis: Diese Versuchsbeschreibung basiert auf dem gleichnamigen Experiment auf der Internetseite: <http://experimentalchemie.de/versuch-015.htm>.

Sie benötigen folgende Übergangsmetallsalze : $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (C40), CuCl_2 (R17), $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ (C27), $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (R8), $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (C122), $\text{MnSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (C42), $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ (C11)

- Geben Sie in vier 150 mL Enghals-Erlenmeyerkolben jeweils einen Rührfisch und ca. 50 mL VE-Wasser. Bedecken Sie die Erlenmeyerkolben mit einem Uhrglas und erhitzen Sie sie unter Rühren auf dem Heizrührer bis zum Sieden.
- Geben Sie dann in jeden Kolben jeweils eines der obengenannten Salze spatelweise solange hinzu, bis sich trotz Rührens nichts mehr löst (Achtung: dies kann eine Weile dauern und sehr viel Substanz verbrauchen!).
- Filtrieren Sie die heiße Suspension mittels Trichter und Filterpapier in eine große flache Porzellanschale und lassen dort die Lösung langsam erkalten. Es empfiehlt sich, die Porzellanschalen an einer relativ „ruhigen“ Stelle zu platzieren, damit Erschütterungen vermieden werden. Nach einigen Stunden sollten hinreichend große Kristalle abgeschieden haben, die wir für die folgenden Versuche verwenden.

4.2.2. Herstellung eines „Kristallgartens“

Sie benötigen eine Lösung von Natronwasserglas und farbige kristalline (keine feinen Pulver!) Übergangsmetallsalze ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, CuCl_2 , $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$)

- Geben Sie in ein 300 mL Becherglas etwa 100 mL Natronwasserglas- Lösung und verdünnen Sie mit dem gleichen Volumen VE- Wasser. Rühren Sie gut mit einem Glasstab um.
- Werfen Sie einzelne Kristalle der Salze (am besten eine Pinzette verwenden!) in die Lösung und achten Sie darauf, dass die Kriställchen nicht zu nahe beieinander am Boden des Glases liegen.
- Bedecken Sie das Becherglas mit einem Uhrglas und stellen Sie es dann an einen möglichst ungestörten Platz. Die Kristalle beginnen zu wachsen.
- Nehmen Sie ein Foto von Ihrem Garten auf und übertragen Sie es in Ihr Laborjournal.

4.2.3. Herstellung „großer“ Kristalle

Jede Vierergruppe stellt **einen** der hier beschriebenen Kristalle her!

4.2.3.1. Kupfersulfat-Pentahydrat

Hinweis: Diese Versuchsbeschreibung basiert auf dem gleichnamigen Experiment auf der Internetseite: <http://experimentalchemie.de/versuch-016.htm>.

Sie benötigen $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Achtung: Nicht mehr gebrauchte Lösungen dürfen auf keinen Fall in den Ausguß gegeben werden!

- Lösen Sie in einem 300 mL Erlenmeyerkolben 75 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in ca. 150 mL VE-Wasser unter Erwärmen (Heizrührer). Nachdem sich eine weitgehend klare Lösung gebildet hat, wird diese noch warm in ein Becherglas passender Größe filtriert und an einen möglichst ungestörten Ort zwei Stunden stehen gelassen. Es sollte sich zu diesem Zeitpunkt noch kein Niederschlag gebildet haben! (Andernfalls nochmals filtrieren).
- In diese Lösung wird jetzt einer der oben hergestellten CuSO_4 -Impfkristalle, befestigt an einem Faden (Nylonfaden, oder auch ein Haar; es gehört etwas Geschick dazu, den Kristall so zu befestigen, dass er nicht gleich wieder aus der gebildeten Öse herausfällt), der seinerseits an einem Glasstab befestigt ist, der oben quer auf das Becherglas gelegt wird, gehängt.

- Es ist jetzt wichtig, dass das Kristallwachstum „ungestört“ voranschreiten kann. Im Idealfall bilden sich innerhalb weniger Tage mehrere Centimeter große Kristalle.
- Nehmen Sie ein Foto Ihres Kristalls auf und übertragen Sie es in Ihr Laborjournal!

4.2.3.2. Kalium-aluminium-sulfat Dodekahydrat („Alaun“)

Hinweis: Diese Versuchsbeschreibung basiert auf dem gleichnamigen Experiment auf der Internetseite: <http://experimentalchemie.de/versuch-017.htm>.

Sie benötigen $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (Alaun).

- Wir geben in einen 300 mL Erlenmeyerkolben 25 g Alaun und ca. 150 mL VE-Wasser und rühren unter leichtem (!) Erwärmen (Heizrührer auf niedriger Heizstufe). Es sollte ein Teil des Alauns ungelöst bleiben (falls nicht, geben wir nochmals 5g Alaun hinzu und rühren). Nach etwa 20 Minuten wird in ein Becherglas passender Größe filtriert und an einen möglichst ungestörten Ort gestellt.
- In diese Lösung wird jetzt einer der oben hergestellten Alaun-Impfkristalle, befestigt an einem Faden (Nylonfaden, oder auch ein Haar; es gehört etwas Geschick dazu, den Kristall so zu befestigen, dass er nicht gleich wieder aus der gebildeten Öse herausfällt), der seinerseits an einem Glasstab befestigt ist, der oben quer auf das Becherglas gelegt wird, gehängt.
- Es ist jetzt wichtig, dass das Kristallwachstum „ungestört“ voranschreiten kann. Im Idealfall bilden sich innerhalb weniger Tage mehrere Centimeter große Kristalle.
- Nehmen Sie ein Foto Ihres Kristalls auf und übertragen Sie es in Ihr Laborjournal!

4.2.3.3. Kalium-chrom-sulfat Dodekahydrat („Chrom-Alaun“)

Hinweis: Diese Versuchsbeschreibung basiert auf dem gleichnamigen Experiment auf der Internetseite: <http://experimentalchemie.de/versuch-017.htm>.

Sie benötigen $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (Chrom-Alaun).

- Wir geben in einen 300 mL Erlenmeyerkolben 35 g Chrom-Alaun und ca. 150 mL VE-Wasser und rühren unter leichtem (!) Erwärmen (Heizrührer auf niedriger Heizstufe). Es sollte ein Teil ungelöst bleiben (falls nicht, geben wir nochmals 5g Chrom-Alaun hinzu und rühren). Nach etwa 20 Minuten wird in ein Becherglas passender Größe filtriert und an einen möglichst ungestörten Ort gestellt.

- In diese Lösung wird jetzt einer der oben hergestellten Chrom-Alaun-Impfkristalle, befestigt an einem Faden (Nylonfaden, oder auch ein Haar; es gehört etwas Geschick dazu, den Kristall so zu befestigen, dass er nicht gleich wieder aus der gebildeten Öse herausfällt), der seinerseits an einem Glasstab befestigt ist, der oben quer auf das Becherglas gelegt wird, gehängt.
- Es ist jetzt wichtig, dass das Kristallwachstum „ungestört“ voranschreiten kann. Im Idealfall bilden sich innerhalb weniger Tage mehrere Centimeter große Kristalle.
- Nehmen Sie ein Foto Ihres Kristalls auf und übertragen Sie es in Ihr Laborjournal!

4.3. **Auswertung**

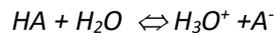
- Welche chemische Struktur besitzt „Natronwasserglas“
- Welche Silikatminerale haben Verwendung als (Halb-)Edelsteine gefunden? Welche Formeln besitzen diese?
- Welche der von Ihnen hergestellten Einkristalle gibt es auch in der Natur als Mineral (Namen?)?

ABSCHNITT 2: Säure-Base-Chemie

5. Säure- und Basenstärke. Der pH- Wert

5.1. **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:

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

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

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

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

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

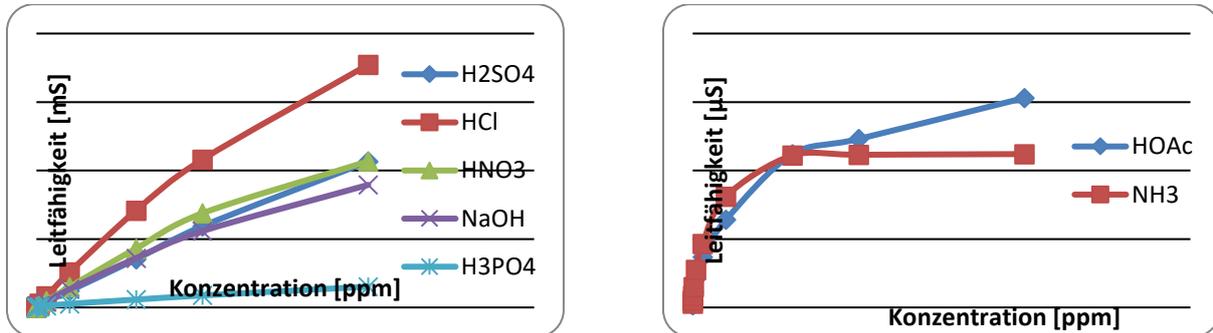


Abb. 2: Abhängigkeit der Leitfähigkeit starker und mittelstarker(links) bzw. schwacher (rechts) Säuren und Basen von der Konzentration

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 $[mol/dm^3]$ angegeben werden, und man berücksichtigt, dass einerseits $1 mS = 10^{-3} S = 10^{-3} \Omega^{-1}$ und andererseits $1 dm^3 = 10^3 cm^3$ sind, ergibt sich als Einheit für die Äquivalentleitfähigkeit $1 cm^2/(Qmol)$.

Trägt man die Äquivalentleitfähigkeit gegen die Quadratwurzel der molaren Konzentration auf, ergibt sich bei starken Säuren und Basen im Bereich niedriger Konzentrationen ein linearer Zusammenhang („Kohlrausch’sches Quadratwurzelgesetz“). Bei schwachen Säuren und Basen ergibt sich eher ein hyperbolischer Zusammenhang.

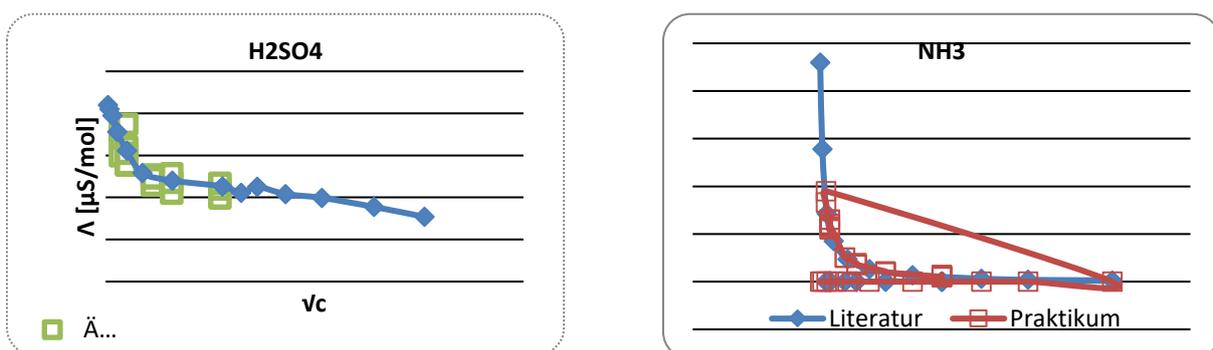


Abb. 3: Zusammenhang zwischen Äquivalentleitfähigkeit und der Wurzel aus der molekularen Konzentration bei einer starken Säure (links) und einer schwachen Base (rechts). Gezeigt sind außerdem Vergleiche zwischen Literaturwerten und Ergebnissen der LAAC1- Praktika früherer Jahre

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>

5.2. Durchführung

Sie benötigen folgende „eingestellten“ 0.1 M Stammlösungen:

H₂SO₄; H₃PO₄; Essigsäure „HOAc“; HCl, Ameisensäure HCOOH; NaOH;

Dazu festes CaCl₂ * 2 H₂O (ca. 40-80 g), NaCl (ca.16-32 g),

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

5.2.1. Einfluss der Konzentration auf pH-Wert und Leitfähigkeit (Gruppen 1-4):

- Stellen Sie aus der ihnen jeweils zugewiesenen Stammlösung L₀ (Konzentration C₀ = 0.1 M) durch entsprechendes Verdünnen mit VE- Wasser im 100 mL Messkolben vier Lösungen L_i mit den Konzentrationen C₁ = 0.05 M, C₂ = 0.01 M, C₃ = 0.005 M und C₄ = 0.001 M nach folgendem Schema her:

Ausgangslösung	L ₀	L ₀	L ₂	L ₂
Zielkonzentration	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄
V _L [mL]	50	10	50	10
V _{VE} [mL]	50	90	50	90

Zuordnung Gruppe-Substanz:

Gruppe	1	2	3	4
	H ₂ SO ₄	H ₃ PO ₄	HOAc	NaOH

- Füllen Sie jeweils 50 mL von diesen vier Verdünnungen sowie der Ausgangslösung L₀ in fünf 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 „µS/cm“ angezeigt werden, in der Tabelle den Faktor 10⁻³ nicht vergessen!). Tragen Sie die Ergebnisse in Tabelle 4a ein

5.2.2. Einfluss der Ionenstärke auf die pH- Werte (Gruppen 5 und 6, evtl. zusätzlich Gruppen 7 und 8).

- Hierzu verwenden Sie einerseits als Säuren/ Laugen HCl, HCOOH bzw. NaOH in den Konzentrationen C_0 bzw. C_2 (vgl. 5.2.1.), andererseits als die Ionenstärke bestimmende Salze CaCl_2 , NaCl (d.h. jede Gruppe untersucht 2 Lösungen)

Gruppe	5	6	(7)	(8)
	HCl (C_0)	HCOOH (C_0)	HCl (C_2)	NaOH (C_2)

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 (genaue Einwaage notieren!) hinzu und rühren bis zur völligen Auflösung um. Bestimmen Sie den pH-Wert der Lösungen und tragen Sie Ihre Ergebnisse in Tabelle 4b ein. Achten Sie darauf, die Elektroden nach **jeder** Messung sehr sorgfältig (!!!) mit **viel** VE-Wasser abzuspülen!

Tabelle 4a. PH-Werte und Äquivalentleitfähigkeiten wichtiger Säuren und Basen

Säure bzw. Base					
Konzentration	C_0	C_1	C_2	C_3	C_4
κ [mS/ cm]					
$\Lambda = \kappa / C_i$					
pH (gemessen)					
pH (berechnet)					

Tabelle 4b: Einfluss von Salzen auf die PH-Werte von Säuren und Laugen

Säure bzw. Base			
Konzentration			
Salz	Kein	CaCl_2	NaCl
Einwaage [g]	----		
Ionenstärke			
pH (gemessen)			

5.3. Auswertung

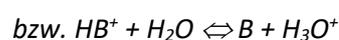
Hinweis für das Protokoll: Bei den Gruppen 1-4 bearbeitet ein Student die pH-Wert-Messungen, der andere die Leitfähigkeitsmessungen.

- 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 Tabelle 4a 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)
- (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 -VC. Versuchen Sie eine *grafische* Extrapolation zu dem zu C = 0 gehörigen Wert der Äquivalentleitfähigkeit Λ_{∞} bei „unendlicher Verdünnung“. Was fällt Ihnen auf? Berechnen Sie jeweils den Dissoziationsgrad α nach der Formel von Arrhenius ($\alpha = \Lambda/\Lambda_{\infty}$).
- (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 $I = 0.5 \sum (z_i^2 \cdot C_i)$ und tragen diese in Tabelle 1b ein! Erkennen Sie eine Korrelation zwischen der Ionenstärke und dem Ausmaß der pH- Änderung? Welche anderen Faktoren könnten hier noch Einfluss nehmen? (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!)

6. Hydrolyse

6.1. 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.



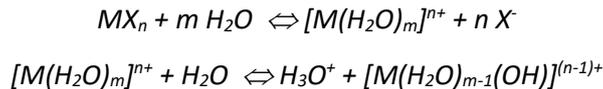
Aufgrund der Beziehung:

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

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

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.

- Salze von starken Basen mit starken Säuren beeinflussen den pH-Wert nicht!
- Salze von starken Basen mit schwachen Säuren ergeben basische Lösungen
- Salze von schwachen Basen mit starken Säuren ergeben saure Lösungen,
- 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 die hieraus zu erwartenden pH- Werte berechnen.

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

6.2. Durchführung

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) ; LiCl (C85); CaCl₂*6H₂O (C19); KAl(SO₄)₂*12 H₂O (C27); KCr(SO₄)₂*12 H₂O (C11)

Jede Gruppe stellt durch Auflösen jeweils 25 mL von 0.5 M Lösungen der beiden ihr lt. Tab.5 zugeordneten Salze her (–falls nötig- filtrieren Sie durch ein Filterpapier). Durch Verdünnen der jeweiligen Stammlösungen werden zwei weitere Lösungen der Konzentrationen 0.1 M und 0.05 M hergestellt. Bestimmen Sie mit dem pH-Meter den jeweiligen pH-Wert und tragen ihn in Tabelle 5 ein:

Tabelle 5: Hydrolyse

Gruppe	C [mol /L]	1	2	3	4	5	6	(7)	(8)
Salz		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	LiCl	CaCl ₂ * 6H ₂ O
Soll-Einwaage/ Ist-Einwaage [g]		0,73	1,06	4,03	1,70	1,33	4,75	0,53	2,74
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	KAl(SO ₄) ₂ *1 2 H ₂ O	KCr(SO ₄) ₂ *1 2 H ₂ O
Soll-Einwaage/ Ist-Einwaage [g]		3,02	3,33	3,38	5,05	3,48	0,67	5,93	6,24
pH	0.5								
	0.1								
	0.05								

6.3. Auswertung

- Überlegen Sie anhand der im Anhang gelisteten pK_a- Werte, ob das Kation als Säure und/ oder das Anion als Base wirken können! Formulieren Sie die Hydrolyse-Gleichungen (Ionen-Gleichungen), wenn dies der Fall ist!
- Errechnen Sie die „theoretisch“ zu erwartenden pH- Werte! Falls Unterschiede zu den gemessenen Werten auftreten, versuchen Sie eine Erklärung zu finden!
- 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)

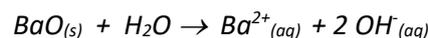
7. Verhalten von Oxiden in wässriger Lösung.

7.1. Einführung:

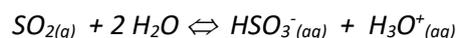
In diesem Versuchsabschnitt wollen wir uns mit dem unterschiedlichen Verhalten von Metalloxiden und Nichtmetalloxiden in wässriger Lösung auseinandersetzen. Die Versuche hierzu sind auch gut in der Schule durchzuführen.

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

- **Basische Oxide:** Hierzu gehören die meisten Oxide 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 $\text{Ba}^{2+}_{(aq)}$ und $\text{O}^{2-}_{(aq)}$ 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

7.2. Durchführung

Jeweils 2 Gruppen zusammen führen jeweils die 4 folgenden Experimente eigenständig durch!

Benötigte 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

- **NO₂** Wiederholen Sie Versuch 1.22, füllen Sie aber in das Reagenzglas eine verdünnte *Lackmus*- Lösung!
- **SO₂** 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!
- **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 CaCO₃ (alternativ K₂CO₃ oder Na₂CO₃) gegeben (Spitze der Magnesiumrinne), in der Bunsenbrennerflamme etwa eine Minute erhitzt und anschließend in die Lackmus- Lösung gegeben.
- **MgO** Ein kleiner Erlenmeyerkolben wird etwa zur Hälfte mit VE-Wasser gefüllt. Das Wasser wird mit einigen Tropfen Lackmus versetzt. Mit der Tiegelflange wird ein etwa 4 cm langes Stück Magnesiumband in der Bunsenbrennerflamme 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.

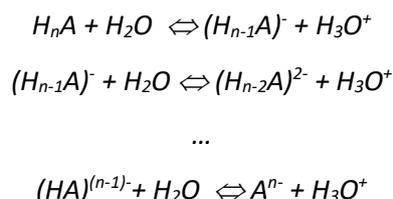
7.3. **Auswertung:**

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

8. Amphiprotische Salze und Puffer

8.1. 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 „amphotisch“. 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 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:

$$pH = pK_a + \log \left(\frac{[A^-]}{[HA]} \right)$$

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.

8.2. Durchführung

8.2.1. Amphiprotische Salze

Sie benötigen folgende (festen) Chemikalien:

NaHCO₃(R5); KHSO₄ (R9); NaH₂PO₄*2 H₂O (C47); Na₂HPO₄ (C46); Na₃PO₄*12 H₂O; Na₂CO₃ (C88); Na₂SO₄*10 H₂O (C53); HCl (0.1 M); NaOH (0.1 M); Bromthymolblau; Bromcresolgrün; Methylorange; Methylrot; Phenolphthalein

8.2.1.1. Gruppen 1 und 2:

- Stellen Sie zunächst durch entsprechende Einwaagen jeweils 25 mL 1.0 M Lösungen der 4 Salze her (Konzentration C_1). Verdünnen Sie jeweils 5 mL hiervon mit VE-Wasser, um Lösungen der Konzentrationen C_2 zu erhalten. Entnehmen Sie erneut 5 mL der Lösungen mit

C₂ und verdünnen auf die Konzentration C₃. Verfahren Sie schließlich genauso, um die Lösungen der Konzentration C₄ herzustellen. Bestimmen Sie die pH- Werte! Tragen Sie Ihre Messwerte in Tabelle 6 ein:

Tabelle 6: Amphiprotische Salze

Gruppe	1		2	
Salz	NaHCO ₃	KHSO ₄	NaH ₂ PO ₄ * 2H ₂ O	Na ₂ HPO ₄
Soll-Einwaage	2.100	3.404	3.900	3.549
Ist-Einwaage [g]				
	pH			
C ₁ = 1.0 M				
C ₂ = 0.1 M				
C ₃ = 0.01 M				
C ₄ = 0.001 M				
pH (berechnet)				

8.2.1.2. Gruppe 7

Verwenden Sie die 0.1 M Lösungen der 4 Salze in Versuchsteil 4.2.1. Stellen Sie zusätzlich 0.1 M Lösungen von Na₂CO₃, Na₃PO₄ und Na₂SO₄ her, außerdem 0.1 M HCl und 0.1 M NaOH. Besorgen Sie sich mehrere Tüpfelplatten sowie Indikatorlösungen Bromthymolblau („BTB“), Bromkresolgrün („BCG“), Methylrot („MR“), Methylorange („MO“) Phenolphthalein („PH“). Geben Sie jeweils 2 Tropfen Salzlösung und Indikator-Lösung in die verschiedenen „Abteilungen“ der Tüpfelplatten nach folgendem Schema:

Ind	HCl	VE	NaOH	NaHCO ₃	Na ₂ CO ₃	KHSO ₄	Na ₂ SO ₄	Na ₃ PO ₄	NaH ₂ PO ₄	Na ₂ HPO ₄
BTB										
BCG										
MR										
MO										
PH										

8.2.2. Puffer

Wir benötigen folgende Chemikalien

100 mL von 1.0 M Essigsäure, daraus durch Verdünnen 0.1 M (evtl auch 0.01 M) Lösungen (auch jeweils 100 mL) herstellen;

Durch Einwiegen von NaOAc*3 H₂O (13,61 g), KH₂PO₄ (13,61 g), K₂HPO₄*3 H₂O (22,82 g) (beide letztere beim Assistenten) und Auffüllen auf 100 mL (gut umschütteln!) stellen Sie jeweils 1,0 M Lösungen dieser Salze her. Durch Verdünnen (jeweils 10 mL im Messkolben mit VE-Wasser auf 100 mL auffüllen) stellen Sie daraus die entsprechenden 0,1 M Lösungen her.

zusätzlich: Natronlauge (1.0 M, evtl. 0.1 M), Salzsäure (1.0 M, evtl. 0.1 M), Phenolphthalein (I9), Methylorange (I2)

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

8.2.2.1. Essigsäure-Acetat-Puffer. (Gruppen 3 und 4):

- Stellen Sie 1:1, 4:1 und 1:4 Mischungen gemäß Tabelle 7a her, bestimmen Sie jeweils den pH- Wert und tragen ihn in dieselbe Tabelle ein!
- 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 und in Tabelle 7a eintragen! Anschließend wird so lange NaOH zugetropft, bis ein anhaltender Farbumschlag erkennbar ist. Notieren Sie das benötigte Gesamtvolumen an NaOH-Lösung!
- 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!

Tabelle 7a: Acetatpuffer

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

8.2.2.2. Phosphat-Puffer (Gruppen 5 und 6, eventuell Gruppe 8):

- Stellen Sie folgende Mischungen her, bestimmen Sie jeweils den pH-Wert und tragen ihn in Tabelle 7b ein!

Tabelle 7b: Phosphatpuffer

Gruppe 5	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 6	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			
Gruppe 8	Mischung	7	8	9
	KH ₂ PO ₄ 0.01M	25 mL	10 mL	40 mL
	K ₂ HPO ₄ 0.01M	25 mL	40 mL	10 mL
	pH			
pH (berechnet)				

- 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 bzw. 1.0 mL der 0.1 M (Mischungen **7-9**) 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!
- 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 bzw. 1.0 mL der 0.1 M (Mischungen **7-9**) 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!

8.3. Auswertung

(Gruppen 1 und 2)

- Berechnen Sie mithilfe der im Anhang gegebenen pK-Werte die „erwarteten“ pH- Werte und tragen Sie diese in Tabelle 6 ein! Was ist der grundsätzliche Unterschied (außer des anderen Kations) von KHSO₄ zu den anderen Salzen?
- Haben Sie viermal denselben pH- Wert erhalten? Wenn nein, lässt sich ein „Trend“ bei zunehmender Verdünnung erkennen? Wie lässt sich dieser erklären?

(Gruppe 7)

- Stellen Sie die Tüpfelplatten so zusammen, dass eine „Matrix“ nach obigem Schema (S.27 unten) entsteht und nehmen ein Foto auf. Übertragen Sie das Foto in Ihr Laborjournal!
- Interpretieren Sie die verschiedenen aufgetretenen Färbungen und stellen Sie die zugehörigen Reaktionsgleichungen auf!

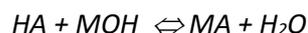
(Gruppen 3-6 sowie 8):

- Berechnen Sie die pH-Werte der Mischungen **1 – 6 (evtl 7-9) und tragen Sie das Ergebnis in die obigen Tabellen ein.** Diskutieren Sie!
- 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?

9. Titrationsen

9.1. 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 H₂O:
„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_3O^+ Ionen bei einer Acidimetrie wird als **Titrationegrad** bezeichnet.

Mit geeigneten Programmen lassen sich Titrationskurven simulieren. (z.B. „CurTiPot“ : http://www.iq.usp.br/gutz/Curtipot_.html)

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

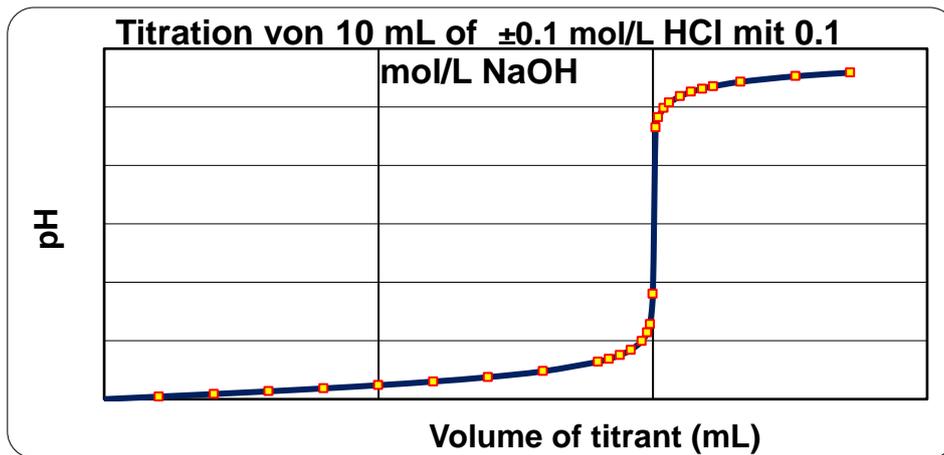
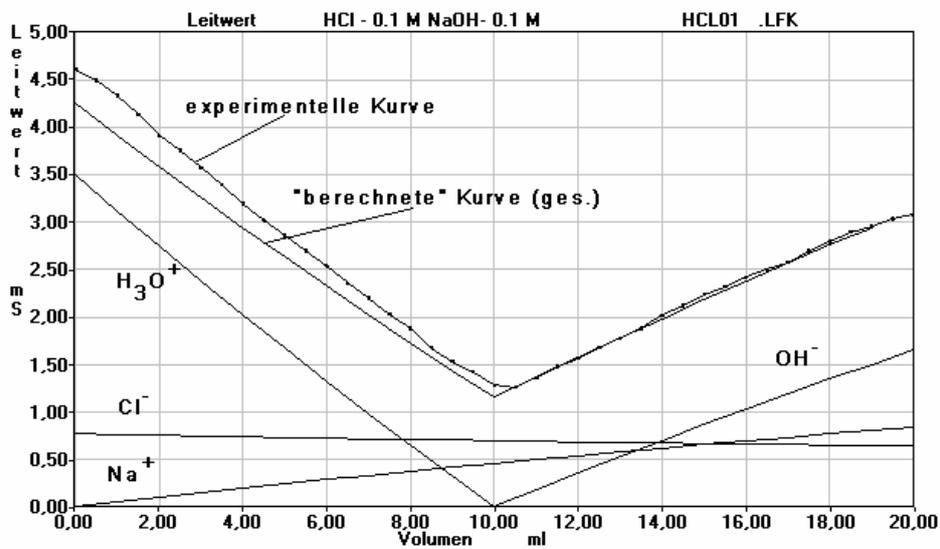


ABBILDUNG 4: MIT DEM PROGRAMM CURTIPOT BERECHNETE TITRATIONSKURVE VON HCL MIT NAOH

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 4 wichtige Titrationsarten (starke Säure mit starker Base, schwache Säure mit starker Base, starke Base mit starker Säure, und schwache Base mit starker Säure) untersuchen.

9.2. Durchführung

Jede Gruppe führt 2 Titrations durch!

Benötigte Chemikalien: (0.5 M Lösungen durch 1:1 Verdünnen aus 1.0 M Lösungen herstellen)

a) NaOH (c = 0.5 M) und HCl (c = 0.1 M), als Indikator **Bromthymolblau (I8)**.

b) NaOH (c = 0.5 M) und Essigsäure (c = 0.1 M), als Indikator **Phenolphthalein (I9)**.

c) HCl (c=1.0 M) und NH₃ (c=0.1 M), als Indikator **Methylorange (I2)**.

d) HCl (c=0.5 M) und NaOH (c= 0.1 M), als Indikator **Bromthymolblau (I8)**.

9.2.1. Titration einer starken Säure mit einer starken Base (Gruppen 1, 3, 5, 7)

- 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 Leitfähigkeitselektrode 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 Tabelle 8a ein. Warten Sie einige Sekunden bis sich der Wert der Messgeräte stabilisiert hat, bevor Sie ihn eintragen.

Tabelle 8a: 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										

9.2.2. Titration einer schwachen Säure mit einer starken Base. (Gruppen 1, 4, 6, 7)

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 9.2.1. (Eintrag in Tab. 8b)

Tabelle 8b: 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 [$\mu\text{S}/\text{cm}$]										
Indikatorfärbung										
NaOH / mL	16	18	18.5	19	19.5	20	20.5	21	23	25
pH-gem.										
κ [$\mu\text{S}/\text{cm}$]										
Indikatorfärbung										

9.2.3. Titration einer schwachen Base mit einer starken Säure (Gruppen 2, 3, 6, 8)

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 9.2.1. (Eintrag in Tab. 8c)

Tabelle 8c: 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 [$\mu\text{S}/\text{cm}$]											
Indikatorfärbung											
HCl / mL	7	7.5	8	8.5	9	9.5	10	10.5	11	12	
pH-gem.											
κ [$\mu\text{S}/\text{cm}$]											
Indikatorfärbung											

9.2.4. Titration einer starken Base mit einer starken Säure. (Gruppen 2, 4, 5, 8)

In ein 150 mL Becherglas werden 50 mL 0.1M Natronlauge gegeben und mit **Bromthymolblau** versetzt (Rührfisch!). Die Bürette wird mit der hergestellten 0.5M HCl- Lösung gefüllt. Im weiteren verfahren Sie wie im Versuchsteil 9.2.1. (Eintrag in Tab.8d)

Tabelle 8d: Titration von 0.1 m NaOH mit 0.5 m HCl

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

9.3. Auswertung:

Hinweis für das Protokoll: in jeder Gruppe bearbeitet ein Student die pH- Messungen und der andere die Leitfähigkeitsmessungen

- Zu den Titrations werden 2 Graphen erstellt
 1. Graph des pH-Wert in Bezug auf das zugetropfte Volumen.
 2. Graph der Leitfähigkeit in Bezug auf das zugetropfte Volumen.

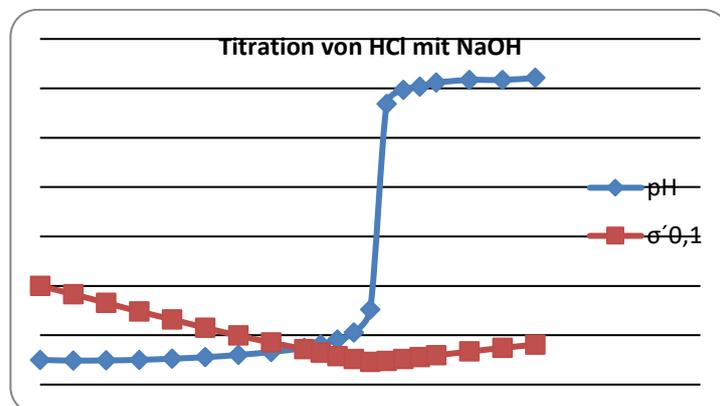


ABBILDUNG 5: TITRATION VON 0.1M HCL MIT 0.5M NAOH: AUFTRAGUNG VON PH UND LEITFÄHIGKEIT ($\Sigma \times 0.1, MS$) GEGEN V_{NaOH}

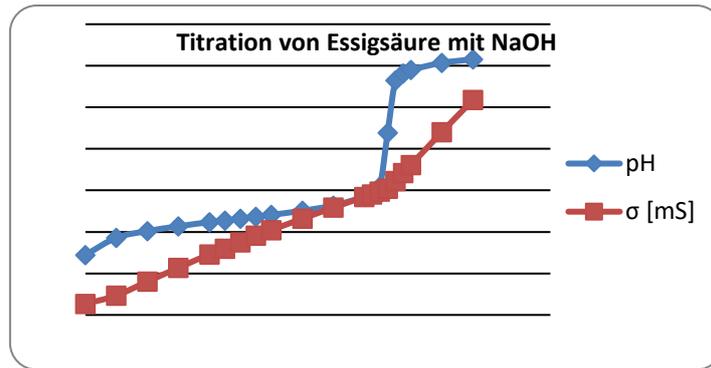


ABBILDUNG 6: TITRATION VON 0.1M HOAC MIT 0.5M NAOH: AUFTRAGUNG VON PH UND LEITFÄHIGKEIT GEGEN V_{NaOH}

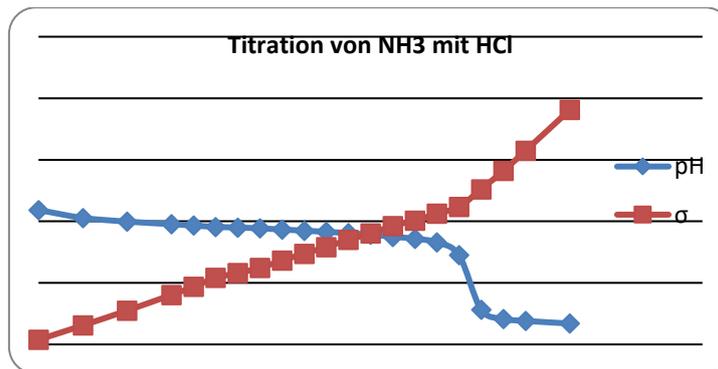


ABBILDUNG 7: TITRATION VON 0.1M NH₃ MIT 1.0M HCL: AUFTRAGUNG VON PH UND LEITFÄHIGKEIT [MS] GEGEN V_{HCl}

- 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 errechneten Werten! Erklären Sie die eventuellen Unterschiede!?
- Wieso ist es wichtig die Messung erst nach Zugabe des Indikators zu beginnen?

ABSCHNITT 3: Koordinationschemie

Beispiele für Schulversuche zu diesem Thema finden Sie auf folgender Internetseite

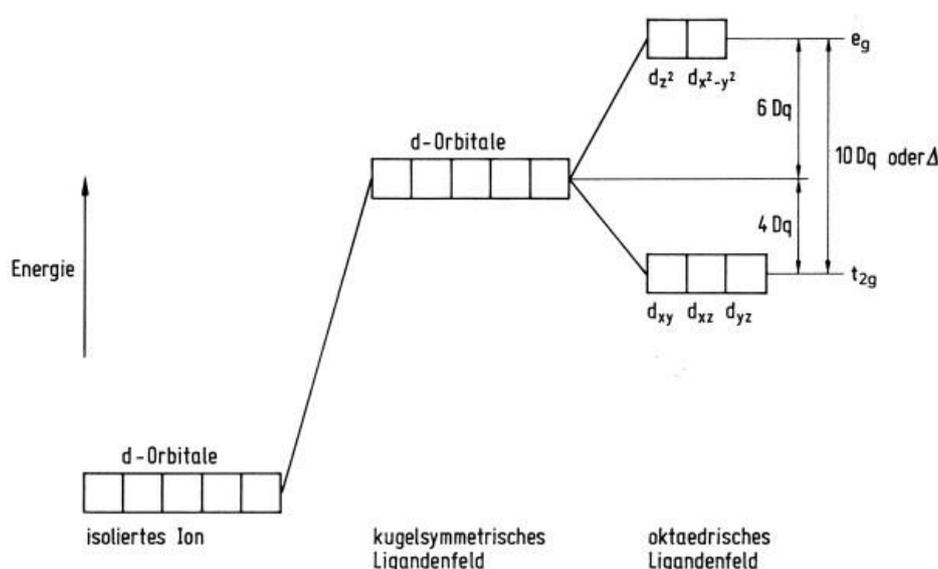
<http://www.chemieunterricht.de/dc2/komplexe/> (in linker Spalte auf „Experimente“ klicken)

10. Farbigkeit von Komplexen. Absorptionsspektren. Spektrochemische Reihe

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

10.1. Einführung

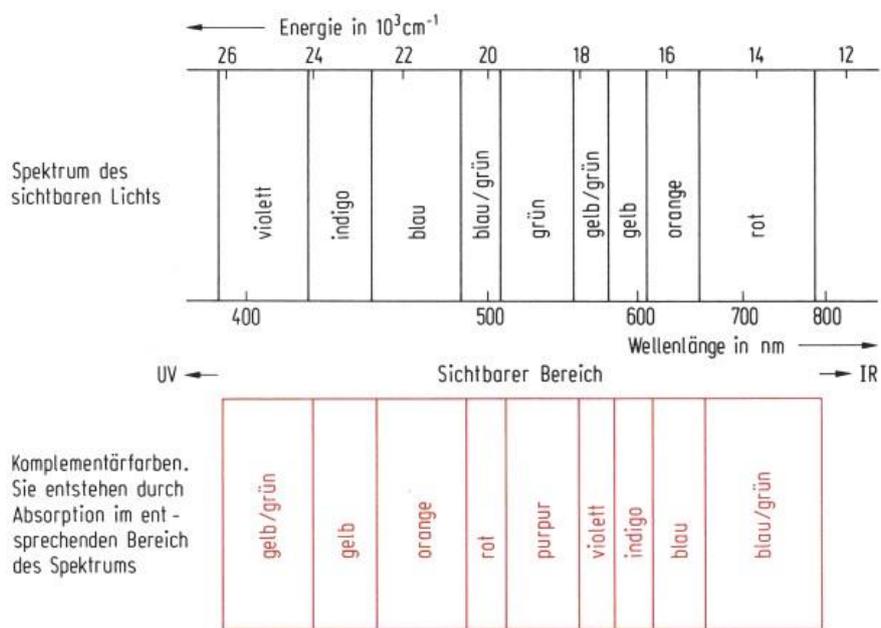
Die wässrigen Lösungen vieler Salze von Übergangsmetallen (das sind Metalle die in ihrer Valenzschale über d -Elektronen verfügen) sind mehr oder weniger gefärbt. Dies rührt in der Regel von den in wässriger Lösung vorhandenen Hexaqua-Komplexen $[M(H_2O)_6]^{n+}$ her, die wir auch schon im vergangenen 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.



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

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 sieht z.B. ein UV/Vis-Absorptionsspektrum eines blauen Komplexes aus.

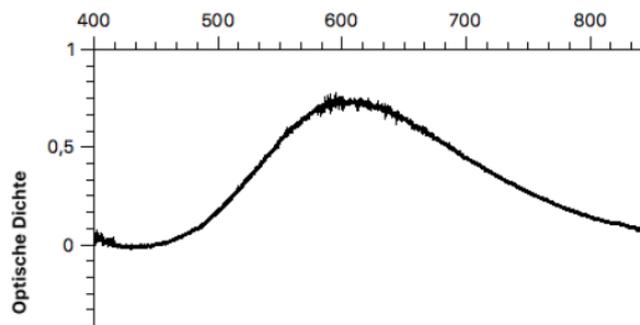


ABBILDUNG 8: UV-VIS-SPEKTRUM EINER 0,025 M CuSO_4 -LÖSUNG, DIE MIT ETWAS NH_3 VERSETZT WURDE

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“

10.2. Einfluss von Säuren und Basen auf die Farbe

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 ,

10.2.1. Durchführung

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 jeweils 10 mL H_2SO_4 , NaOH und 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 9A ein!

Tabelle 9a: Farben von Metallkomplexen

Gruppe	Ion	Feststoff	MCl_x in HCl	MSO_4 in H_2SO_4	MSO_4 in NaOH	MSO_4 in NH_3
1	Cr(III)					
2	Mn(II)					
3	Fe(II)					
4 (7)	Fe(III)					
5	Co(II)					
6 (8)	Cu(II)					

10.2.2. Auswertung

- Stellen Sie die Reagenzgläser (beschriftet) nebeneinander und nehmen ein Foto auf, das Sie dann ins Laborjournal übertragen.
- Welche Spezies sollten in den verschiedenen Lösungen vorliegen? (also z.B. $[M(H_2O)_6]^{2+}$)
- Informieren Sie sich über die Elektronenkonfigurationen der vorliegenden Metallionen (also z.B. d^3) und versuchen Sie durch Vergleich der Farben bei gleichem Medium einen Zusammenhang Konfiguration-Farbe aufzustellen.

10.3. Spektrochemische Reihe und Einfluss der Elektronenkonfiguration auf die Farbe

10.3.1. Gruppe 1: Kupferkomplexe

10.3.1.1. Durchführung

Sie benötigen $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (C40), 1M NH_3 , 1M $NaOH$, Ethylendiamin, Kaliumoxalat $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$ (C59), Kalium-Natrium-tartrat $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ (C82)

- **Hinweis: Spektren im Bereich 400 – 850 nm aufnehmen!**
- Stellen Sie durch Auflösen von 0.70 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ in 100 mL VE-Wasser eine ca. 0.025 M Lösung her. Nehmen Sie ein Spektrum auf (S01) und notieren Sie λ_{max}
- $[Cu(H_2O)_5]^{2+} + 4 NH_3 == [Cu(NH_3)_4(H_2O)]^{2+} + 4 H_2O$
 $[Cu(NH_3)_4(H_2O)]^{2+} + 2 en == [Cu(en)_2(H_2O)]^{2+} + 4 NH_3$
Zu 4 mL der $CuSO_4$ -Lösung in einem Reagenzglas werden 20 Tropfen 1M NH_3 gegeben und kräftig umgeschüttelt. Nehmen Sie ein Spektrum auf (S1) und notieren λ_{max} . Fügen Sie jetzt 20 Tropfen einer 5% wässrigen Ethylendiamin-Lösung (1 mL Ethylendiamin in 20 mL VE-Wasser lösen) hinzu und schütteln erneut kräftig um. Nehmen Sie ein zweites Spektrum auf (S2) und notieren Sie erneut λ_{max} .
- $[Cu(H_2O)_5]^{2+} + 2 C_2O_4^{2-} == [Cu(C_2O_4)_2]^{2-} + 5 H_2O$
Lösen Sie 3 g $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$ in 15 mL VE-Wasser. Geben Sie 4 mL der $CuSO_4$ -Lösung in ein Reagenzglas und fügen 2 mL der Kaliumoxalat-Lösung hinzu. Nehmen Sie ein Spektrum auf (S3) und notieren Sie λ_{max}
- $[Cu(H_2O)_5]^{2+} + 2 C_4H_4O_6^{2-} + 4 OH^- == [Cu(C_4H_2O_6)_2]^{6-} + 7 H_2O$
Lösen Sie 0.85 g $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ in 5 mL VE-Wasser und fügen 2.0 mL einer 1.0 M $NaOH$

zu (falls nötig, leicht erwärmen zur völligen Auflösung). Tropfen Sie zu dieser Lösung insgesamt 4 mL der CuSO_4 -Lösung und schütteln gut um. Nehmen Sie ein Spektrum auf (S4) und notieren Sie λ_{max}

10.3.1.2. Auswertung:

- Übertragen Sie die aufgenommenen Spektren in Ihr digitales Laborjournal!
- Tragen Sie die gefundenen Absorptionsmaxima (Wellenlänge und A) in die untenstehende Tabelle 9B ein.
- Was lässt sich über die relative Ligandenstärke von H_2O , NH_3 , „en“, oxalat und Tartrat aussagen? Diskutieren Sie!

Tabelle 9b: Absorptionsspektren von Kupfer -Komplexen

Spektrum	S01	S1	S2	S3	S4
λ_{max}					
A					

10.3.2. Gruppe 2: Eisen(III)- komplexe

10.3.2.1. Durchführung

Sie benötigen $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (beim Assistenten), KSCN (C83), NaCl (C16), NaF (C110, Giftschränk!), $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (C59), Na-salicylat, Glycin, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (G28) und FeCl_3/HCl (S14) als Lösungen sowie 1.0 M NaOH .

- **Hinweis: Spektralbereich 350-850 nm.** In manchen Spektren sind mehrere Absorptionsmaxima zu sehen. Tragen Sie dann alle Werte ein.
- Stellen Sie durch Auflösen einer entsprechenden Menge an festem $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 100 mL einer 0.20 M Lösung her. Geben Sie in sechs kleine Erlenmeyerkolben jeweils 10 mL dieser Lösung (d.h. im Kolben sind 2.0 mmol $\text{Fe}(\text{III})$). Zum ersten Kolben fügen Sie 0.20 g KSCN (2.1 mmol), zum zweiten 0.50 g NaF (12 mmol), zum dritten 0.70 g NaCl (12 mmol), zum vierten 0.60 g $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (3.3 mmol) zum fünften 0.80 g Na-salicylat (5 mmol) und zum sechsten 0.30 g Glycin (4 mmol) hinzu. Schütteln Sie die Mischungen gut um und verteilen Sie die Lösungen auf 6 Küvetten
- Füllen Sie in 2 weitere Küvetten jeweils 3 mL VE-Wasser und tropfen Sie zur einen 5 Tropfen der $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Lösung, zur anderen 5 Tropfen der Lösung 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. Notieren Sie das Verdünnungsverhältnis! 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 9C ein

Tabelle 9c. Absorptionsspektren von Fe(III) mit verschiedenen Liganden

Fe(NO ₃) ₃ +..	Farbe	λ _{max}	A	Fe(NO ₃) ₃ +..	Farbe	λ _{max}	A
KSCN				Na-salicylat			
NaF				Glycin			
NaCl				K ₃ [Fe(CN) ₆]			
K ₂ C ₂ O ₄				FeCl ₃ in HCl			

10.3.2.2. Auswertung

- Welche Komplexe liegen in den verschiedenen Lösungen vor? Beziehen Sie auch nochmals die Ergebnisse von Versuch 10.2.1. ein
- 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!

10.3.3. Gruppe 3: Eisen(II)- Komplexe

10.3.3.1. Durchführung

Sie benötigen folgende Chemikalien: Mohr'sches Salz (NH₄)₂Fe(SO₄)₂*6H₂O; K₄[Fe(CN)₆]-Lösung (G27); NH₄SCN; Pyridin C₅H₅N; Bipyridin C₁₀H₈N₂; Phenanthrolin C₁₂H₈N₂;

- **Hinweis: Spektralbereich 400-850 nm.** In manchen Spektren sind mehrere Absorptionsmaxima zu sehen. Tragen Sie dann alle Werte ein.
- $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 4 \text{ py} + 2 \text{ SCN}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{py})_4(\text{NCS})_2] + 6 \text{ H}_2\text{O}$
Lösen Sie in einem 100 mL Erlenmeyer-Kolben 2.0 g Mohr'sches Salz (ca. 5 mmol) in einer Mischung von 30 mL VE-Wasser und 2.0 mL Pyridin. Stellen Sie eine Lösung von 0.8 g NH₄SCN (ca. 10 mmol) in 10 mL VE-Wasser her und tropfen diese unter Rühren zu der Eisensalzlösung hinzu. Die Lösung sollte gelb sein. Sollte sich ein violetter Farbstich

einstellen, fügen Sie vorsichtig Na_2SO_3 -Lösung (S43) bis zum Verschwinden der violetten Farbe hinzu. Rühren Sie 10 Minuten und nehmen dann ein Spektrum auf (S1) und notieren Sie λ_{max} und den zugehörigen Absorptionswert A.

- $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 3 \text{ phen} \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+} + 6 \text{ H}_2\text{O}$
 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 3 \text{ bipy} \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+} + 6 \text{ H}_2\text{O}$

Lösen Sie 200 mg Mohr'sches Salz (ca. 0.5 mmol) in 100 mL VE-Wasser. Geben Sie jeweils 10 mL davon in zwei Reagenzgläser, die Sie mit „phen“ und „bipy“ beschriften. Stellen Sie Lösungen von 300 mg Phenanthrolin (1.67 mmol) in 50 mL VE-Wasser bzw. von 250 mg Bipyridin (1.60 mmol) in 50 mL VE-Wasser her und geben Sie jeweils 5 mL hiervon in die entsprechend beschrifteten Reagenzgläser mit den Eisensalz-Lösungen. Schütteln Sie gut um. Überführen Sie jeweils 1 mL dieser beiden Lösungen in zwei weitere Reagenzgläser, fügen jeweils 10 mL VE-Wasser hinzu und schütteln erneut um. Nehmen Sie UV-VIS Spektren der beiden Lösungen auf (S2 und S3) und notieren Sie jeweils λ_{max} und den zugehörigen Absorptionswert A.
- Nehmen Sie ein Spektrum (S4) der aufstehenden Lösung von gelbem Blutlaugensalz (G27) auf. Sollte der gemessene Absorptionswert größer als 1.5 sein, verdünnen Sie vorsichtig, bis Sie in diesem Bereich sind. Notieren Sie λ_{max} und den zugehörigen Absorptionswert A (sowie evtl. den Verdünnungsgrad).
- Übertragen Sie die Messergebnisse in untenstehende Tabelle 9D.

Tabelle 9d. Absorptionsspektren von Fe(II) mit verschiedenen Liganden

Spektrum	S1	S2	S3	S4
λ_{max}				
A				
Farbe				

10.3.3.2. Auswertung

- Übertragen Sie die aufgenommenen Spektren in Ihr Laborjournal
- Welche Strukturen besitzen die vermessenen Komplexe? Welche Besonderheit weist der gemischte Pyridin-Thiocyanato-Komplex auf?
- Welche Bedeutung besitzt der Phenanthrolin-Komplex?
- Versuchen Sie, anhand der Lage der Absorptionsmaxima eine „spektrochemische“ Reihe aufzustellen

10.3.4. Gruppe 4: Cobalt (III)- Komplexe

10.3.4.1. Durchführung

Sie benötigen folgende Chemikalien: $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: als Feststoff (C84) und Lösung (S10); H_2O_2 : 30% (B13) und 3% (F7); Natriumglycinat $\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2\text{Na} \cdot \text{H}_2\text{O}$; Kaliumoxalat $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (C59); Phenanthrolin $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$; NaHCO_3 (R5)

- ALLE ARBEITEN IM ABZUG! Stellen Sie durch Verdünnen von 1.0 mL der aufstehenden Cobaltnitrat-Lösung (ca. 0.1M) mit 25 mL VE-Wasser eine ca. 0.004M Co(II)-Lösung her.
- **Hinweis: Spektralbereich 400-850 nm.** *In manchen Spektren sind mehrere Absorptionsmaxima zu sehen. Tragen Sie dann alle Werte ein.*
- $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 3 \text{NaGly} + 0.5 \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{Gly})_3] + 3 \text{Na}^+ + 6 \text{H}_2\text{O} + \text{OH}^-$
Geben Sie unter Rühren zu 10 mL der Cobaltnitrat-Lösung 0.75 g Natriumglycinat und 10 mL 3% H_2O_2 und rühren bis zur Beendigung der Gasentwicklung und Farbkonstanz weiter. Nehmen Sie ein Spektrum der Lösung auf (S1) und notieren Sie λ_{max} und den zugehörigen Absorptionswert A.
- $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 3 \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 0.5 \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{ox})_3]^{3-} + 6 \text{K}^+ + 6 \text{H}_2\text{O} + \text{OH}^-$
Geben Sie unter Rühren zu 10 mL der Cobaltnitrat-Lösung 1.55 g Kaliumoxalat und 10 mL 3% H_2O_2 und erwärmen für 10-15 min auf 30-40°C (heißes Leitungswasser). Die Reaktion ist beendet, wenn die Gasentwicklung aufhört und sich die Farbe nicht weiter ändert. Nehmen Sie ein Spektrum der Lösung auf (S2) und notieren Sie λ_{max} und den zugehörigen Absorptionswert A
- $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 5 \text{NaHCO}_3 + 0.5 \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{CO}_3)_3]^{3-} + 5 \text{Na}^+ + 2 \text{CO}_2 + 9 \text{H}_2\text{O}$
 $[\text{Co}(\text{CO}_3)_3]^{3-} + 6 \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 3 \text{CO}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$
Lösen Sie 0.60 g festes $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 10 mL VE-Wasser und fügen 2-3 Tropfen 30% H_2O_2 hinzu. Lösen Sie unter Rühren 4.52 g NaHCO_3 in 10 mL H_2O (so gut es geht) , fügen 2-3 Tropfen 30% H_2O_2 hinzu und erhitzen unter weiterem Rühren zum Sieden. Mischen Sie beide Lösungen in einem 200 mL Erlenmeyer-kolben und rühren bis zum Ende der Gasentwicklung. Geben Sie sofort (!) 10 mL dieser Lösung (keinen Niederschlag mitnehmen) in einen weiteren 200 mL Erlenmeyer-kolben und fügen langsam unter Rühren 40 mL einer 4 M HNO_3 hinzu. Die Lösung darf sich hierbei nicht schwarz färben! Nehmen Sie ein Spektrum der Lösung auf (S3) und notieren Sie λ_{max} und den zugehörigen Absorptionswert A. Den Rest der Lösung benötigen Sie für den nächsten Schritt!

- $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 3 \text{ phen} \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{phen})_3]^{3+} + 6 \text{ H}_2\text{O}$
Entnehmen Sie 10 mL der $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ - Lösung aus der vorausgegangenen Synthese, geben 115 mg Phenanthrolin und 10 mL 3% H_2O_2 hinzu und rühren für 10 Minuten. Nehmen Sie ein Spektrum der Lösung auf (S4) und notieren Sie λ_{max} und den zugehörigen Absorptionswert A.
- Übertragen Sie die Messergebnisse in untenstehende Tabelle 9E.

Tabelle 9e1. Absorptionsspektren von Co(III) mit verschiedenen Liganden

Spektrum	S1	S2	S3	S4
λ_{max}				
A				
Farbe				

10.3.4.2. Auswertung

- Übertragen Sie die aufgenommenen Spektren in Ihr Laborjournal
- Welche Strukturen besitzen die vermessenen Komplexe?
- Warum müssen Sie bei der Synthese des Hexaqua-Komplexes so schnell arbeiten?
- Versuchen Sie, anhand der Lage der Absorptionsmaxima eine „spektrochemische“ Reihe aufzustellen!

10.3.5. Gruppe 5: Liganden: Ethylendiamintetraacetat (EDTA)

10.3.5.1. Durchführung

Sie benötigen folgende Chemikalien: EDTA-Lösung (Titriplex III, $c = 0.01 \text{ M}$); $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (C19); $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (C73); $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (C42); $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$; $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (C40)

- **Hinweis: Spektralbereich 400-850 nm.** In manchen Spektren sind mehrere Absorptionsmaxima zu sehen. Tragen Sie dann alle Werte ein.
- Stellen Sie sich durch entsprechende Einwaagen jeweils 10 mL einer 0.05 M Lösung der oben angegebenen Metallsalze her (Rechenhinweis: 0.05 M heißt $c = 50 \text{ mmol/L}$; d.h. für 10 mL müssen Sie 0.5 mmol einwiegen, also Molgewicht in Milligramm geteilt durch 2)

- Geben Sie in 6 Reagenzgläser jeweils 1.0 mL der Metallsalzlösungen und beschriften Sie diese entsprechend ihrem Inhalt (also „Cr(III)“ oder „Cu(II)“).
- Fügen Sie zu jedem Reagenzglas 10.0 mL der EDTA-Lösung und schütteln gut um. Nehmen Sie von jeder Lösung ein Spektrum auf (S1-S6) und notieren Sie jeweils λ_{\max} und den zugehörigen Absorptionswert A. Sollte der gemessene Absorptionswert größer als 1.5 sein, verdünnen Sie vorsichtig, bis Sie in diesem Bereich sind und notieren Sie den Verdünnungsfaktor!
- Übertragen Sie die Messergebnisse in untenstehende Tabelle 9F.

Tabelle 9f. Absorptionsspektren von EDTA mit verschiedenen Metallen

Spektrum	S1	S2	S3	S4	S5	S6
Metallion	Ca(II)	Cr(III)	Mn(II)	Fe(II)	Fe(III)	Cu(II)
λ_{\max}						
A						
Farbe						

10.3.5.2. Auswertung

- Übertragen Sie die aufgenommenen Spektren in Ihr Laborjournal
- Welche Strukturen besitzen die vermessenen Komplexe?

10.3.6. Gruppe 6: Liganden: Murexid

10.3.6.1. Durchführung

Sie benötigen folgende Chemikalien: Murexid ($\text{NH}_4^+\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_5\text{O}_6^-$); $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (C19); $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (C22); $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (C42); $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$; $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (C40); HNO_3 (0.1 M)

- **Hinweis: Spektralbereich 400-850 nm.** In manchen Spektren sind mehrere Absorptionsmaxima zu sehen. Tragen Sie dann alle Werte ein.
- Geben Sie 10.0 mL der 0.1 M HNO_3 in einen 1L-Messkolben und füllen Sie mit VE-Wasser zum Eichstrich auf. Wiegen Sie 150-200 mg Murexid genau ein und lösen Sie diese Menge in der soeben hergestellten verdünnten Salpetersäure. Berechnen Sie die genaue Konzentration ($M_{\text{murexid}} = 284.2$)
- Lösen Sie jeweils 0.1 mmol der Metallsalze in 100 mL VE- Wasser

- Beschriften Sie 6 Reagenzgläser mit „Ca“, „Zn“, „Mn“, „Fe(II)“, „Fe(III)“ und „Cu“ und geben Sie jeweils 1.0 mL der entsprechenden Metallsalzlösungen hinzu. Fügen Sie dann jeweils 8.0 mL VE-Wasser und 1.0 mL der salpetersauren Murexid-Lösung hinzu und schütteln gut um.
- Nehmen Sie von jeder Lösung ein Spektrum auf (S1-S6) und notieren Sie jeweils λ_{\max} und den zugehörigen Absorptionswert A. Sollte der gemessene Absorptionswert größer als 1.5 sein, verdünnen Sie vorsichtig, bis Sie in diesem Bereich sind und notieren Sie den Verdünnungsfaktor!
- Übertragen Sie die Messergebnisse in untenstehende Tabelle 9G.

• **Tabelle 9g. Absorptionsspektren von Murexid mit verschiedenen Metallen**

Spektrum	S1	S2	S3	S4	S5	S6
Metallion	Ca(II)	Zn(II)	Mn(II)	Fe(II)	Fe(III)	Cu(II)
λ_{\max}						
A						
Farbe						

10.3.6.2. Auswertung

- Übertragen Sie die aufgenommenen Spektren in Ihr Laborjournal
- Welche Struktur besitzt Murexid? Wie heißt diese Verbindung noch?
- Wie koordinieren Metalle an diesen Liganden?

10.3.7. Gruppe 7: Komplexe von Metallen mit d^0 und d^1 - Konfiguration

10.3.7.1. Durchführung

Sie benötigen folgende Chemikalien: wässrige TiCl_3 - Lösung; $\text{TiO}(\text{SO}_4)$ in H_2SO_4 (G8); H_2O_2 3%; Ammoniumvanadat NH_4VO_3 (C104; beim Assistenten); NaOH 6M; H_2SO_4 3M; Na_2SO_3 (C54); NaF (C110; beim Assistenten)

- **Hinweis: Spektralbereich 400-850 nm.** In manchen Spektren sind mehrere Absorptionsmaxima zu sehen. Tragen Sie dann alle Werte ein.

- Nehmen Sie von der TiCl_3 -Lösung und der $\text{TiO}(\text{SO}_4)$ -Lösung jeweils ein Spektrum auf (S1 und S2) und notieren Sie jeweils λ_{max} und den zugehörigen Absorptionswert A.
- Lösen Sie 0.80 g NH_4VO_3 in 50 mL VE-Wasser unter Zugabe einiger Tropfen 6M NaOH. Falls nötig, erwärmen Sie vorsichtig bis zur völligen Auflösung. Nehmen Sie ein Spektrum auf (S3)
- Geben Sie zu der Ammoniumvanadat-Lösung 10 mL 3M H_2SO_4 und 4 g Na_2SO_3 . Schütteln Sie solange, bis eine blaue Lösung entsteht. Nehmen Sie ein Spektrum auf (S4) und notieren Sie λ_{max} und den zugehörigen Absorptionswert A. Sollte der gemessene Absorptionswert größer als 1.5 sein, verdünnen Sie vorsichtig, bis Sie in diesem Bereich sind.
- Geben Sie 5 mL $\text{TiO}(\text{SO}_4)$ -Lösung in ein Reagenzglas und tropfen Sie insgesamt 3 mL 3% H_2O_2 bis zum Entstehen einer gelben Farbe hinzu (umschütteln). Nehmen Sie ein Spektrum auf (S5) und notieren Sie λ_{max} und den zugehörigen Absorptionswert A. Geben Sie jetzt 0.5 g NaF hinzu (umschütteln). Beobachtung?
- Übertragen Sie die Messergebnisse in untenstehende Tabelle 9H.

Tabelle 9h. Absorptionsspektren von d^0 und d^1 -Metallkomplexen

Spektrum	S1	S2	S3	S4	S5
Metallion	Ti(III)	Ti(IV)	V(V)	V(IV)	Ti(IV)+ H_2O_2
λ_{max}					
A					
Farbe					

10.3.7.2. Auswertung

- Übertragen Sie die aufgenommenen Spektren in Ihr Laborjournal
- Welche Metallkomplexe liegen in den jeweiligen Lösungen vor?
- Auf welchen Prozessen beruht die jeweilige Farbe, bzw. warum wird keine Farbe beobachtet?

10.3.8. Gruppe 8: Konkurrenzreaktion von Wasser, Murexid und EDTA

10.3.8.1. Durchführung

Sie benötigen folgende Chemikalien: Murexid ($\text{NH}_4^+\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_5\text{O}_6^-$); $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (C19); $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (C40); HNO_3 (0.1 M); EDTA-Lösung (Titriplex III, $c = 0.01\text{ M}$);

- Geben Sie 10.0 mL der 0.1 M HNO₃ in einen 1L-Messkolben und füllen Sie mit VE-Wasser zum Eichstrich auf. Wiegen Sie 150-200 mg Murexid genau ein und lösen Sie diese Menge in der soeben hergestellten verdünnten Salpetersäure. Berechnen Sie die genaue Konzentration ($M_{\text{murexid}} = 284.2$)
- Lösen Sie jeweils 0.1 mmol der Metallsalze in 100 mL VE- Wasser.
- **Hinweis: Spektralbereich 400-850 nm.** In manchen Spektren sind mehrere Absorptionsmaxima zu sehen. Tragen Sie dann alle Werte ein.
- Beschriften Sie 3 Reagenzgläser mit „Ca“, „Fe(III)“ und „Cu“ und fügen Sie entsprechend der Beschriftung jeweils 10.0 mL der Metallsalzlösungen hinzu. Nehmen Sie jeweils ein Spektrum auf (S1-S3) und notieren Sie λ_{max} und den zugehörigen Absorptionswert A. Sollte der gemessene Absorptionswert größer als 1.5 sein, verdünnen Sie vorsichtig, bis Sie in diesem Bereich sind.
- Geben Sie jetzt jeweils 1.0 mL Murexid-Lösung zu den Metallsalzlösungen. Schütteln Sie gut um. Nehmen Sie jeweils ein Spektrum auf (S4-S6) und notieren Sie λ_{max} und den zugehörigen Absorptionswert A. Sollte der gemessene Absorptionswert größer als 1.5 sein, verdünnen Sie vorsichtig, bis Sie in diesem Bereich sind.
- Fügen Sie nun zu jedem Reagenzglas 1.0 mL EDTA-Lösung hinzu und schütteln gut um. Nehmen Sie jeweils ein Spektrum auf (S7-S9) und notieren Sie λ_{max} und den zugehörigen Absorptionswert A. Sollte der gemessene Absorptionswert größer als 1.5 sein, verdünnen Sie vorsichtig, bis Sie in diesem Bereich sind.
- Übertragen Sie die Messergebnisse in untenstehende Tabelle 9I.

Tabelle 9i. Absorptionsspektren von Aqua-, Murexid- und EDTA-Metallkomplexen

Spektrum	S1	S4	S7	S2	S5	S8	S3	S6	S9
Metallion	Ca ²⁺			Fe ³⁺			Cu ²⁺		
λ_{max}									
A									
Farbe									

10.3.8.2. Auswertung

- Übertragen Sie die aufgenommenen Spektren in Ihr Laborjournal
- Welche Spezies sollten in den einzigen Lösungen vorliegen? Ordnen Sie deshalb die gefundenen Absorptionen zu. (Das freie Murexid absorbiert bei 522 nm)

- Die Reihenfolge der Reagenzienzugabe entspricht dem Vorgehen bei einer komplexometrischen Titration (sh. unten). Halten Sie Murexid für einen geeigneten Indikator bei den hier untersuchten Metallionen? Begründen Sie!

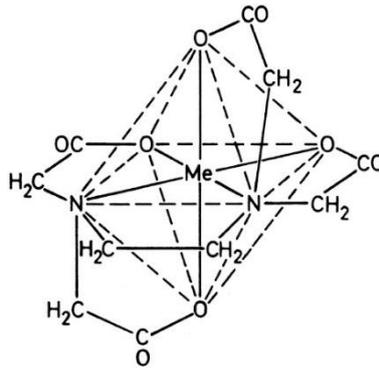
11. Komplexometrische Titration.

11.1. 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:

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

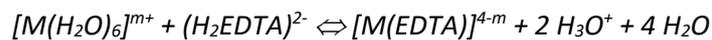
Der erste Term, die Reaktionsenthalpie, oft auch „Wärmetönung“ genannt, hängt bei Komplexen mit einzähnigen Liganden vor allem von der Natur der Donoratome der Liganden ab. Sind mehrzähnige Liganden im Spiel, die das Metallion über mehrere Donoratome unter Ausbildung von „Chelatringen“ koordinieren können, 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 „H₂EDTA²⁻“, 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.

11.2. Durchführung

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

- *Der Versuchsaufbau ist wie bei allen Titrationen. Die Härtebestimmung erfolgt idealerweise in Gefäßen aus hochwertigem, alkaliunbeständigem 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).

Table 10: Leitungswasser

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

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

11.3. **Auswertung**

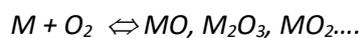
- Warum ist es wichtig, dass der pH-Wert stets im Basischen gehalten wird? (abgesehen von dem Konkurrenzverhalten zum Liganden)
- Warum ist es wichtig, das Wasser erst einige Zeit laufen zu lassen, bevor es verwendet wird?
- Berechnen Sie die Härte des Labor- Leitungswassers, sowie des „eigenen“ Leitungswassers. Beachte: Der Tropfen der den Farbumschlag ausmacht (0,04 ml) muss bei der Berechnung abgezogen werden!
- Vergleichen Sie die verschiedenen Leitungswässer miteinander. Wie kommt es zu den unterschiedlichen Härtegraden?
- 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!!!)

ABSCHNITT 4: Redoxreaktionen

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

12.1. 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

12.2. Durchführung

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). Messingkügelchen

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 11: 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
1	Mg-Band								
2	Al-Grieß								
3	Sn-Granalien								
4	Cu-Pulver								
5	Cu-Späne								
6	Fe-Pulver								
7	Fe-Nägel								
8	Messing								

12.3. Auswertung

- In welche Oxidationsstufe(n) werden die von Ihnen untersuchten Metalle oxidiert?
- Welche Produkte können aus den Säuren bzw. der Lauge grundsätzlich entstehen? Lassen sich hier Gesetzmäßigkeiten erkennen?
- Suchen Sie die Redoxpotentiale der verwendeten Säuren heraus. Lässt sich hiermit eine Vorhersage über die Reaktion mit den verschiedenen Metallen treffen?
- 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.
- Begründen Sie für jede einzelne Reaktion deren Reaktionsverlauf. (oxidierende Säure, Konzentration, Standardpotentiale, etc.)

13. Redoxtitrationen

13.1. Einführung

Zur quantitativen Bestimmung von Elementen, die in mindestens zwei stabilen, unter definierten Bedingungen ineinander umwandelbaren Oxidationsstufen vorkommen können, lassen sich Redoxtitrationen 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 die iodometrische Bestimmung von Natriumthiosulfat Wasserstoffperoxid und Kupfer.

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.

0.1 M (NH₄)₂Fe(SO₄)₂-Lösung: 0.025 mol Mohr'sches Salz im 250 mL Messkolben einwiegen und mit 0.1 M H₂SO₄ auf 250 mL auffüllen.

0.2 M FeSO₄-Lösung: Wiegen Sie 0.05 mol Fe-Pulver (C75) im 250 mL Messkolben ein, geben Sie ca. 50 mL 0.1 M H₂SO₄ hinzu. Warten Sie bis die Gasentwicklung aufgehört hat und füllen dann mit der 0.1 M H₂SO₄ bis zum Eichstrich auf.

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“; Eisenpulver

3% Wasserstoffperoxid; 1.0 M H₂SO₄;

13.2. Permanganometrie

13.2.1. Gruppen 1 und 2 (sowie evtl Gruppe 7): Bestimmung von Fe(II)

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

13.2.1.1. Durchführung

- Geben Sie in einen 250 mL-Erlenmeyerkolben 25.0 mL der sauren 0.1 M FeSO₄- Lösung (Gr. 1) bzw. der (NH₄)₂Fe(SO₄)₂-Lösung (Gr. 2) bzw. 10.0 mL der 0.2 M FeSO₄- Lösung (Gr. 7) 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? Wiederholen Sie die Bestimmung zweimal und bilden den Mittelwert V_{KMnO₄}. Berechnen Sie hieraus die in Ihrer Probe enthaltene Menge Eisen „n_{Fe}“. Tragen Sie die Ergebnisse in Tabelle 12a ein.

Tabelle 12a: Permanganometrie von Fe(II)

Gruppe	1	2	7
V _{KMnO₄} [mL]			
n _{Fe} [mmol] (Titr.)			
n _{Fe} [mmol] (tatsächl.)			

13.2.1.2. Auswertung

Offensichtlich oxidiert 1 mol KMnO_4 5 mol Fe(II) . Wenn wir also 100 mL einer 0.1 M FeSO_4 haben, sind darin 10 mmol Fe(II) enthalten. Diese können mit $(10 \text{ mmol} : 5) = 2 \text{ mmol}$ KMnO_4 oxidiert werden. Verwenden wir eine 0.02 M KMnO_4 -Lösung, benötigen wir hierzu 100 mL, also das gleiche Volumen wie die eingesetzte FeSO_4 -Lösung!

- Informieren Sie sich, warum im schwefelsauren Milieu gearbeitet wird und warum Phosphorsäure zugesetzt wird.
- Erklären Sie eventuell auftretende Abweichungen zwischen den „tatsächlichen“ (aus der ursprünglichen Einwaage berechneten) und gefundenen Molmengen! Gibt es einen Einfluss des verwendeten Ausgangsmaterials?

13.2.2. Gruppe 3: Bestimmung von Perborat.

Titrationsgleichung: $2 \text{MnO}_4^- + 5 \text{H}_2\text{O}_2 + 6 \text{H}^+ \leftrightarrow 2 \text{Mn}^{2+} + 8 \text{H}_2\text{O} + 5 \text{O}_2$

13.2.2.1. Durchführung

- 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 H_2SO_4 auf 250 mL auf. Schütteln Sie gut um. Entnehmen Sie exakt 50 mL dieser Lösung und titrieren diese mit der KMnO_4 -Lösung bis die rosa Farbe mindestens 30 Sekunden bestehen bleibt. Wiederholen Sie die Bestimmung zweimal. Tragen Sie die Ergebnisse in Tabelle 12b ein.

Tabelle 12b: Permanganometrie von Peroxid

V_{KMnO_4} (I)	V_{KMnO_4} (II)	V_{KMnO_4} (III)	V_{KMnO_4} (\emptyset)	$n_{\text{H}_2\text{O}_2}$ (Titr.)	$n_{\text{H}_2\text{O}_2}$ (ber.)

13.2.2.2. Auswertung

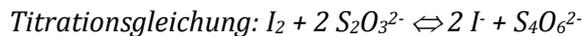
Natriumperborat wird gerne als „ $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ “ formuliert, was äquivalent zu „ $\text{NaBO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ “ ist (auch wenn die wahre Konstitution ganz anders ist, aber das spielt für die Titrationsgleichung keine Rolle). 2 Mol KMnO_4 oxidieren also 5 Mol Natriumperborat. Wenn wir für die Bestimmung 100 mL der KMnO_4 -Lösung verbrauchen, haben wir also 2 mmol KMnO_4 verbraucht, was 5 mmol Natriumperborat entspricht.

- Wie ist die tatsächliche chemische Struktur von „Natriumperborat“?

- Wo kommt Natriumperborat im „Alltag“ vor? Welche anderen Wasserstoffperoxid-Derivate werden ebenfalls verwendet?
- Vergleichen Sie den gefundenen Wert mit dem „theoretischen“ aus der Einwaage berechneten Wert! Erklären Sie eventuelle Diskrepanzen!

13.3. Iodometrie

13.3.1. Gruppe 4: Bestimmung einer Iodlösung mit Natriumthiosulfat.



13.3.1.1. Durchführung

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 $Na_2S_2O_3$ - 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 $Na_2S_2O_3$ - Lösung wurde verbraucht? Berechnen Sie hieraus die in Ihrer Probe enthaltene Menge Iod „ n_{I_2} “. Wiederholen Sie die Bestimmung zweimal. Tragen Sie die Ergebnisse in Tabelle 12c ein.

Tabelle 12c: Iodometrie von Thiosulfat

Tit.	$V_{I_2\text{-Lsg}}$ [mL]	n_{I_2} [mmol]	$V_{Na_2S_2O_3}$ [mL]	$n_{Na_2S_2O_3}$ [mmol]	n'_{I_2} [mmol]
a)	25.0				
b)					
c)					

13.3.1.2. Auswertung

Offensichtlich oxidiert 1 mol Iod 2 mol Natriumthiosulfat. Wenn wir 100 mL einer 0.05 M Iodlösung haben, sind darin 5 mmol I_2 enthalten. Diese können demnach 10 mmol $S_2O_3^{2-}$ oxidieren. Wenn wir eine 0.1 M $Na_2S_2O_3$ - Lösung verwenden, benötigen wir hiervon 100 mL, also das gleiche Volumen wie die eingesetzte Iod-Lösung.

- Welche Strukturen besitzen die Ionen $S_2O_3^{2-}$ und $S_4O_6^{2-}$? Welche Oxidationsstufen besitzen die enthaltenen Schwefelatome?
- Welche Verbindung ist für die blaue Farbe bei Zugabe der Stärkelösung verantwortlich?

- Wie gut ist die Übereinstimmung von Theorie und Experiment?

13.3.2. Gruppe 5: Bestimmung des Gehalts einer H₂O₂- Lösung

13.3.2.1. Durchführung

- Lösen Sie in einem 100 mL Erlenmeyerkolben 3.0 g KI in 25 mL VE-Wasser und geben 25 mL 1.0 M H₂SO₄ hinzu. Fügen Sie 5.0 mL der im Saal aufstehenden 3% H₂O₂- Lösung zu der schwefelsauren KI- Lösung, bedecken den Erlenmeyerkolben mit einem Uhrglas und rühren für 15 Minuten. Überführen Sie 10 mL dieser braunen Lösung in einen weiteren Erlenmeyerkolben mit Rührfisch und titrieren mit der 0.1 M Na₂S₂O₃- Lösung bis zur Schwach-Gelb-Färbung. Geben Sie jetzt 5 mL der selbsthergestellten Stärkelösung hinzu und titrieren Sie langsam weiter bis zum Verschwinden der blauen Farbe. Wiederholen Sie die Bestimmung zweimal und tragen Ihre Ergebnisse in Tabelle 12d ein.

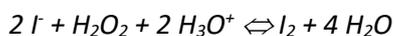
Tabelle 12d: Iodometrische Bestimmung von H₂O₂

Titr.	V _{I₂-Lsg} [mL]	V _{Na₂S₂O₃} [mL]	n _{Na₂S₂O₃} [mmol]	n _{I₂} [mmol]	n _{H₂O₂} [mmol]
a)	10.0				
b)					
c)					

13.3.2.2. Auswertung

- Überlegen Sie, in welchem Zusammenhang das Titrationsergebnis mit der ursprünglichen Menge des Wasserstoffperoxids steht!

Hinweis: Das Iod wird nach folgender Gleichung gebildet:



- Welche Gewichtskonzentration hat also das untersuchte Wasserstoffperoxid?

13.3.3. Gruppe 6 (sowie evtl. Gruppe 8): Bestimmung von Cu²⁺

13.3.3.1. Durchführung

- Geben Sie 25.0 mL einer 0.1 M CuSO₄-Lösung in einen 100 mL Erlenmeyerkolben mit Rührfisch. Fügen Sie zuerst 5.0 mL einer 1.0 M H₂SO₄ und dann 4.0 g Kaliumiodid hinzu und

rühren 5 Minuten. Titrieren Sie mit der 0.1 M Na₂S₂O₃- Lösung bis zur Schwach-Gelb-Färbung. Geben Sie jetzt 5 mL der selbsthergestellten Stärkelösung hinzu und titrieren Sie langsam weiter bis zum Verschwinden der blauen Farbe. Wiederholen Sie die Bestimmung zweimal und tragen Ihre Ergebnisse in Tabelle 12e ein. (Gruppe 8 führt dieselbe Bestimmung mit einer 0.05 M CuSO₄-Lösung durch)

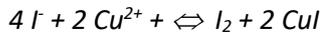
Tabelle 12e: Iodometrische Bestimmung von Kupfer

Titrl.	V _{Cu-Lsg} [mL]	V _{Na₂S₂O₃} [mL]	n _{Na₂S₂O₃} [mmol]	n _{I₂} [mmol]	n _{Cu} [mmol]
a)	25.0				
b)					
c)					

13.3.3.2. Auswertung

- Überlegen Sie, in welchem Zusammenhang das Titrationsergebnis mit der ursprünglichen Menge des Kupfers steht!

Hinweis: Das Iod wird nach folgender Gleichung gebildet:



- Wie gut stimmt der bestimmte Kupferwert mit dem berechneten überein?

14. Schauversuche: Versilbern eines Reagenzglases und vergolden einer Kupfermünze

Sie arbeiten in Vierergruppen zusammen. Jede Vierergruppe führt entweder die Versilberung eines Reagenzglases oder die „Vergoldung“ einer Kupfermünze durch.

14.1. Versilbern eines Reagenzglases

Das Experiment basiert auf folgenden im Internet verfügbaren Vorschriften:

a) <http://www.experimentalchemie.de/versuch-049.htm>

b) http://daten.didaktikchemie.uni-bayreuth.de/experimente/effekt/effekt_versilbern.htm

14.1.1. Einführung

Der „Silberspiegel“ wurde vor über 150 Jahren von Justus von Liebig erfunden. Aufgrund des hohen Silberpreises ist in heutigen Haushaltsspiegeln aber kein Silber mehr vorhanden. Die Bildung eines

Silberspiegels ist aber Grundlage eines Aldehyd- bzw. Zucker- Nachweises in der organischen Chemie, der sogenannten „Tollens-Probe“. Dabei wird die zu untersuchende Zuckerlösung mit einer ammoniakalischen Silbersalzlösung (i.d.R. AgNO_3) versetzt und vorsichtig erwärmt. Setzt sich an der Glaswand ein Silberspiegel ab, gilt dies als Nachweis für einen reduzierenden Zucker (eigentlich lediglich für ein Reduktionsmittel, dessen Reduktionspotential niedriger als das des $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]/\text{Ag}^0$ ist).

14.1.2. Durchführung

Sie benötigen folgende Chemikalien:

NaOH-Plätzchen, 2 M NH_3 - Lösung, AgNO_3 , Glucose

- Lösen Sie in einem 100 mL Erlenmeyerkolben etwa 10 g Glucose in ca. 10 mL VE-Wasser.
- Lösen Sie in einem weiteren 100 mL Erlenmeyerkolben 0.42 g AgNO_3 in 25 mL VE-Wasser.
- Reinigen Sie das zu versilbernde Reagenzglas der Reihe nach mit Aceton, VE- Wasser, konz. HNO_3 , und wieder VE- Wasser (indem Sie das Glas jeweils ca. 10 cm hoch mit diesen Flüssigkeiten auffüllen und vorsichtig umschütteln).
- Geben Sie in das gereinigte Reagenzglas 15 mL der frisch hergestellten AgNO_3 -Lösung und fügen tropfenweise soviel von der Ammoniak-Lösung hinzu, bis sich der zuerst gebildete Niederschlag wieder auflöst.
- Jetzt wird zunächst ein NaOH-Plätzchen und dann 3 mL Glucoselösung zugesetzt.
- Nach Verschließen mit einem sauberen Gummistopfen wird zwei- bis dreimal kräftig umgeschüttelt und dann das Reagenzglas in ein großes Becherglas mit ca. 40-50° heißem Leitungswasser gestellt.
- Nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung eines Silberspiegels an der Reagenzglaswand.
- Nach etwa 30 Minuten kann man die Reagenzlösung abgießen (Schwermetallabfälle!) und das Reagenzglas vorsichtig mit VE-Wasser ausspülen und dann an der Luft trocknen.

14.1.3. Auswertung

- Aus was besteht der ursprünglich bei Ammoniak gebildete weiße Niederschlag, und warum löst sich dieser wieder auf? Formulieren Sie eine Reaktionsgleichung!
- Wie sieht die Summenformel von Glucose aus? Welche Struktur besitzt dieses Molekül?
- Stellen Sie eine Reaktionsgleichung für die Reaktion auf, die zur Bildung des Silberspiegels führt!

14.2. „Vergolden“ einer Kupfermünze

14.2.1. Einführung

Der Gedanke, „normale“ Metalle (oder auch andere Materialien) in Gold umzuwandeln, hat die Alchimisten über Jahrhunderte beschäftigt. Da dies naturgemäß- zumindest mit chemischen Mitteln- nicht möglich ist, gab es häufig Betrugsversuche mit Substanzen, die in ihrem Aussehen dem Gold sehr ähnlich waren. Das sind z.B. „natürliche“ Materialien das Mineral „Pyrit“ (auch oft als „Katzengold“ bezeichnet) und „synthetisches“ Materialien wie die Legierung „Messing“. In diesem Versuch wollen wir eine Kupfermünze (z.B. alte 5 Pfennige oder auch 5 Euro-Cent) oberflächlich in Messing umwandeln und so scheinbar „vergolden“.

Der hier beschriebene Versuch beruht auf der Website „Professor Blumes Tipp des Monats“, http://www.chemieunterricht.de/dc2/tip/11_98.htm

Sie benötigen folgende Chemikalien:

Alkohol (oder Aceton), konz. HCl, 2 M KOH, Zinkpulver (nicht Zinkstaub!)

14.2.2. Durchführung

- Die Münze muss zunächst entfettet werden. Dazu tränken Sie ein Stück Zellstoff mit Alkohol oder Aceton und wischen die Münze sorgfältig (!) auf beiden Seiten und den Rändern ab.
- Dann füllen Sie in ein kleines Becherglas etwa 1 cm hoch konzentrierte Salzsäure und werfen die entfettete Münze hinein. Mit einer Plastikpinzette die Münze mehrmals umdrehen und dann wieder herausnehmen und sorgfältig mit VE-Wasser abspülen und dann mit Zellstoff trockenreiben.
- Jetzt in einem 100 mL Becherglas die gesäuberte Münze mit Zinkpulver (etwa zwei Spatel voll) und 20 mL einer ca. 2M KOH übergießen und auf einer Heizplatte mehrere Minuten zum Kochen erhitzen (ACHTUNG: Die KOH ist stark ätzend und darf auf gar keinen Fall auf die Haut oder gar die Augen gelangen!!!). Die Münze färbt sich langsam grau und die Suspension klärt auf. Jetzt nehmen Sie die Münze mit einer Plastikpinzette heraus (Einweghandschuhe tragen!).
- Die graue Münze muss jetzt (am besten über einer großen Porzellanschale) gut mit VE-Wasser abgespült werden, sodass kein loses Zinkpulver mehr an der Oberfläche haftet. Zuerst mit einem Baumwolltuch abtrocknen und dann mit Zellstoff auf allen Seiten solange abreiben, bis sie silbrig glänzt. Wirklich alle festhaftenden Reste von Zinkpulver entfernen.

- Jetzt die Münze vorsichtig an den Rändern mit einer Tiegelzange aufnehmen und mehrmals durch eine nicht-leuchtende Bunsenbrennerflamme bewegen. Umdrehen, und auch die Ränder nicht vergessen! Sobald sich die Münze kupferfarben verfärbt, rasch aus der Flamme nehmen und abkühlen lassen. Die „goldene“ Farbe von Messing erscheint.

14.2.3. Auswertung

- Informieren Sie sich über die chemische Zusammensetzung von Messing! Wieviele Arten von Messing gibt es, und wie unterscheiden sie sich?
- Welche chemischen Reaktionen laufen hier ab? Welche Funktion hat die Kalilauge?
- Nennen Sie noch andere Kupfer-haltige Legierungen!
- Welche Anwendungsgebiete hat Messing heutzutage?

ABSCHNITT 5: Bestimmung von Gleichgewichtskonstanten

15. Einführung

15.1. Bestimmung von Löslichkeitsprodukten

Betrachten wir das allgemeine Lösungsgleichgewicht einer schwerlöslichen Substanz MX_n



Wir unterscheiden 3 mögliche Fälle:

- 1) **Das Ionenprodukt („IP“ = $[M] \cdot [X]^n$) 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.

Es gibt nun grundsätzlich 3 Ansätze zur Bestimmung des Löslichkeitsproduktes:

- Suspendieren einer genau gewogenen Menge des festen Salzes MX_n in einer definierten Menge VE 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 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).

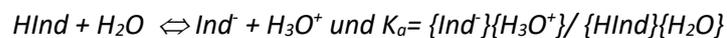
Wir wollen hier konkret die Löslichkeitsprodukte folgender Substanzen bestimmen:

- a) AgCl
- b) AgBr
- c) AgI
- d) CuC_2O_4

15.2. Bestimmung von pK_a -Werten

15.2.1. Photometrische Bestimmung:

Säure-Base-Indikatoren sind 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:

$$[H_3O^+] = K_a' \cdot [HInd]/[Ind^-] \quad [\text{Gl. 15.1.0.}]$$

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

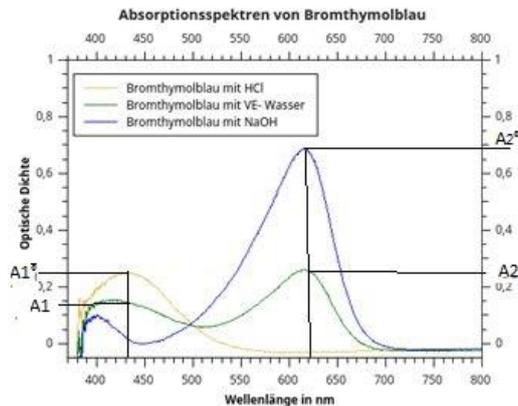
$$A_{\lambda_i} = \epsilon_i \cdot C_i \cdot d$$

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.

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

$$A = A(\text{HInd}) + A(\text{Ind}^-) = (\epsilon_{\text{HInd}}[\text{HInd}] + \epsilon_{\text{Ind}^-}[\text{Ind}^-]) \cdot d \quad [\text{Gl. 15.1.1.}]$$

Die folgende Abbildung zeigt die überlagerten Spektren des Indikators Bromthymolblau in der völlig protonierten („HInd“, gelbes Spektrum), der völlig deprotonierten Form („Ind⁻“, blaues Spektrum) sowie einer teilweise protonierten Form (grünes Spektrum).



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-Wert auf (in der Abbildung das „gelbe“ Spektrum“), gilt in guter Näherung für die Absorption bei der Wellenlänge des Absorptionsmaximums $\lambda(\text{max, HInd}) = \lambda_1$:

$$A_1^\circ = \epsilon_{\text{HInd}}(\lambda_1) \cdot C_0 \cdot d = \epsilon_1^\circ \cdot C_0 \cdot d \quad [\text{Gl. 15.1.2.}]^1$$

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 (in der Abb. das „blaue“ Spektrum), gilt analog für das Absorptionsmaximum bei der Wellenlänge $\lambda(\text{max, Ind}^-) = \lambda_2$

$$A_2^\circ = \epsilon_{\text{Ind}^-}(\lambda_2) \cdot C_0 \cdot d = \epsilon_2^\circ \cdot C_0 \cdot d \quad [\text{Gl. 15.1.3.}]^2$$

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, $\epsilon_{\text{Ind}^-}(\lambda_1) \approx 0$, und umgekehrt, also $\epsilon_{\text{HInd}}(\lambda_2) \approx 0$. (wie Sie in der obigen Abbildung im „grünen“ Spektrum erkennen können, ist dies bei λ_2 zutreffend, während bei λ_1 durchaus eine Absorption

¹ In der Abb. ist $\lambda_1 \approx 432 \text{ nm}$ und $A_1^\circ \approx 0,25$

² In der Abb. ist $\lambda_2 \approx 620 \text{ nm}$ und $A_2^\circ \approx 0,68$

des deprotonierten Indikators vorhanden ist). Dann gilt unter Berücksichtigung der oben hergeleiteten Formeln

$$A(\lambda_1) = \varepsilon_1^\circ [\text{HInd}] \cdot d = A_1^\circ \cdot [\text{HInd}] \cdot (1/C_0) = A_1 \quad \text{[Gl.15.1.4]}$$

$$A(\lambda_2) = \varepsilon_2^\circ [\text{Ind}^-] \cdot d = A_2^\circ \cdot [\text{Ind}^-] \cdot (1/C_0) = A_2 \quad \text{[Gl.15.1.5]}$$

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

$$A_1/A_2 = (A_1^\circ/A_2^\circ) \cdot ([\text{HInd}]/[\text{Ind}^-]) \quad \text{[Gl.15.1.6]}$$

bzw.:

$$[\text{HInd}]/[\text{Ind}^-] = [A_1/A_2] [A_2^\circ/A_1^\circ] = "Q" \quad \text{[Gl.15.1.7]}^3$$

Misst man den pH-Wert dieser Lösung mit einem pH- Meter, lässt sich durch Einsetzen in [Gl.6.0.] der Wert für K_a berechnen:

$$K_a = [\text{H}_3\text{O}^+] / Q \quad \text{bzw.} \quad \text{p}K_a = \text{pH} + \log Q \quad \text{[Gl.15.1.8]}^4$$

Prinzipiell genügt die Messung und Auswertung der UV-Vis-Spektren bei 3 verschiedenen pH-Werten, um den $\text{p}K_a$ -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 $\lambda_1' \approx 450$ nm der Fall). Wenn dies nicht möglich ist, kann man spezielle mathematische „Dekonvolutionen“ mit Hilfe geeigneter Computerprogramme verwenden.⁵

Ein alternativer Ansatz beschränkt sich auf die Messungen der Absorptionen bei lediglich einer einzigen Wellenlänge. Es lässt sich zeigen, dass für solche Wellenlängen λ , bei denen $\varepsilon_{\text{HInd}} \ll \varepsilon_{\text{Ind}}$ ist, der folgende Zusammenhang besteht:

$$[\text{HInd}]/[\text{Ind}^-] = (A - A_{\text{Ind}})/(A_{\text{HInd}} - A) \quad \text{[Gl.15.1.9]}$$

³ 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 Absorptionswerte A_1 und A_2 , hier also ca. 0.13 und 0.25. Für den Q-Wert ergibt sich dann 1.414

⁴ Mit einem pH-Wert von 7.0 ergäbe sich somit für das Beispielspektrum ein $\text{p}K_a$ - Wert von 7.15

⁵ Sh. „weiterführende Literatur“

Dabei ist A der Absorptionswert der untersuchten Mischlösung, A_{Ind} der Absorptionswert der Lösung des Indikators in seiner völlig deprotonierten Form und A_{HInd} der Absorptionswert des Indikators in seiner völlig protonierten Form, alle bei der selben Wellenlänge gemessen. Bei bekanntem pH-Wert ergibt sich mit der Henderson Hasselbalch-Gleichung nach Umformung:

$$pK_a = pH + \log \left\{ \frac{A - A_{Ind}}{A_{HInd} - A} \right\} = pH + \log (A - A_{Ind}) - \log (A_{HInd} - A) \quad \text{[Gl.15.1.10]}$$

Wir wollen hier folgende Indikatoren untersuchen:

- a) Bromthymolblau
- b) Bromcresolgrün
- c) Methylrot

15.2.2. Titrimetrische Bestimmungen

Bei dieser Methode machen wir uns ebenfalls die Henderson-Hasselbalch-Gleichung zunutze:

$$pH = pK_a + \log \left\{ \frac{[A^-]}{[HA]} \right\} \quad (\text{bzw.} \quad pOH = pK_b + \log \left\{ \frac{[HA]}{[A^-]} \right\})$$

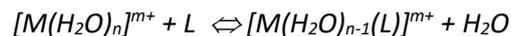
Dies besagt ja nichts anderes als dass bei gleichen Konzentrationen von HA und A^- der Logarithmus gleich Null wird und damit $pH=pK_a$ (bzw. $pOH=pK_b$) gilt.

Bei der Titration einer (mittel-)schwachen Säure (Gültigkeitsbereich der H-H-Gl. $5 < pK < 9$) liegt dieser Zustand genau bei einem Titrationsgrad von 50% vor. Wenn wir also z.B. eine Essigsäure mit Natronlauge titrieren, müssen wir zuerst das Volumen $V_{\text{äq}}$ der Lauge bestimmen, bei dem der Äquivalenzpunkt erreicht wurde (Wendepunkt der Titrationskurve). Dann suchen wir auf der x-Achse des Titrationsgraphen das Volumen $V' = 0.5V_{\text{äq}}$ („Halb-Äquivalenzpunkt“) und bestimmen den zugehörigen pH- Wert auf der Titrationskurve. Dieser entspricht dann dem pK_a -Wert der titrierten Essigsäure.

In der Praxis führen wir eine Titration wie im Kapitel 9 beschrieben durch (ohne Leitfähigkeitsbestimmung). Dann können wir die ungefähren Volumina, die zum Äquivalenzpunkt und Halbäquivalenzpunkt gehören, bestimmen. Dann wiederholen wir die Titration und verkleinern die Messschritte lediglich im Bereich dieser beiden Punkte auf 0.1 mL, um die genauen Werte zu erhalten.

15.3. Bestimmung von Komplexbildungskonstanten

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 am Zentralatom, z.B. Cl⁻) wird zunächst ein Wassermolekül durch den Liganden L ersetzt (bei einem mehrzähnigen Liganden wie EDTA eventuell mehrere Wassermoleküle):

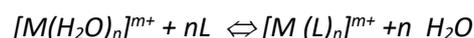


(bei einem geladenen Liganden L ändert sich die Gesamtladung entsprechend).

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: $K^\circ = K_1^\circ * K_2^\circ * K_3^\circ \dots$

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).

15.3.1. Photometrische Bestimmung

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 Gleichgewichtskonzentrationen einsetzen.

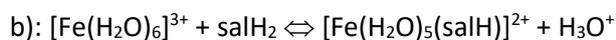
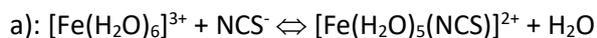
In dem hier vorliegenden Fall geht man nun so vor, dass man entweder durch Verwendung eines sehr großen molaren Überschusses des Metallions gegenüber dem Liganden L sicherstellt, dass die gesamte Menge des Liganden oder durch einen sehr großen Überschuss des Liganden die gesamte Menge des Metallions 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 hier die Bildungskonstanten für folgende Gleichgewichte bestimmen:



(salH₂ ist Salicylsäure)

15.3.2. Elektrochemische Bestimmung

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 Mⁿ⁺. Dann gilt für das Potential dieser Zelle nach Nernst:

$$E (M/M^{n+}) = E^\circ + (0.059/n) \log \{M^{n+}\} \quad \text{(Gl.15.3.1.)}$$

Befindet sich das Metallion gleichzeitig in einem Komplexbildungsgleichgewicht:



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

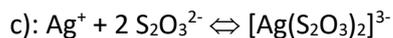
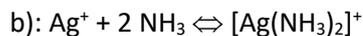
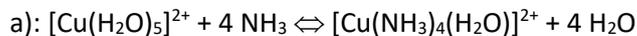
$$E = E^\circ + (0.059/n) \log [K_f^{-1} * \frac{\{[ML_x]^{n+}\}}{\{L\}^x}] \quad (\text{Gl.15.3.3.})$$

Setzt man den Liganden in sehr großem molaren Überschuss ein und ist $K_f \gg 1$, kann man näherungsweise annehmen, dass $\{[ML_x]^{n+}\} \approx \{M^{n+}\}_0$ und $\{L\} = \{L\}_0 - \{M^{n+}\}_0 * x$. 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+} in derselben Konzentration enthält errechnet sich die zu erwartende Zellspannung $V = \Delta E$ zu:

$$\Delta E = (0.059/n) \log [L]^x + (0.059/n) \log K_f$$

$$\text{bzw. } pK_f = -\log K_f = -(n/0.059) V + x \log ([L]_0 - x[M]_0) \quad (\text{Gl.15.3.4.})$$

Wir wollen hier die Bildungskonstanten für folgende Gleichgewichte bestimmen:



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.

16. Durchführung

16.1. Gruppe 1

16.1.1. Photometrische Bestimmung der Säurekonstante von Bromthymolblau

Sie benötigen Bromthymolblau (BTB)-Lsg. (0.04%), HCl, und NaOH (jeweils 1 M und 0.1 M);
Pufferlösung pH= 7.

- *Tragen Sie alle Messergebnisse in Tabelle 13a ein!*
- 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. Tragen Sie diesen Wert unter „C“ in die untenstehende Tabelle ein.
- Geben Sie mit der Messpipette jeweils 5,00 mL in drei trockene 100 mL Erlenmeyerkolben, und beschriften Sie diese mit „A“, „B“ und „C“.
- 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. Vergessen Sie nicht, gut umzurühren oder zu schütteln! Entnehmen Sie aus den Lösungen A und B mittels eines Glasstabes einen Tropfen und tüpfeln Sie ihn auf ein Indikatorpapier. Lesen Sie die pH-Werte ab und tragen ihn in untenstehende Tabelle ein.
- *Starten Sie das USB-Spektrometer, die Lichtquelle und die „SpectraSuite“-Software, wie in der Kurzanleitung zu Beginn des Praktikumsskripts beschrieben.*
- *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.*
- *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. Dann den Shutter wieder öffnen. Das Spektrometer ist jetzt fertig zur Aufnahme von Spektren.*
- Ersetzen Sie die Referenzküvette durch die Küvette „A“ und nehmen Sie das Absorptionsspektrum auf. Bestimmen Sie den Absorptionswert bei $\lambda_1 = 430 \text{ nm}$: A_1° . Aktivieren Sie am Bildschirm das „Malstift“- Icon.
- Wiederholen Sie diese Prozedur für die Küvette „B“. Bestimmen Sie so den Absorptionswert bei $\lambda_2 = 615 \text{ nm}$: A_2°

- Nehmen Sie schließlich das Spektrum der Küvette „C“ auf. Lesen Sie bei **430 nm** die Absorption $A(\lambda_1)$ und bei **615 nm** die Absorption $A(\lambda_2)$ ab.
 - 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“ und mit einem aussagekräftigen Namen versehen abspeichern).:
- (Anmerkung: Für die →Auswertung benötigen Sie die farbig hinterlegten Werte)

Tabelle 13a: Bestimmung der Säurekonstante von Bromthymolblau, I

Probe	pH-Wert	λ_1	$A(\lambda_1)$	λ_2	$A(\lambda_2)$
A		430 nm	(= A_1°)		
B				615 nm	(= A_2°)
C		430 nm	(= A_1)	615 nm	(= A_2)
Ergebnis: $pK_a=$					

16.1.2. Elektrochemische Bestimmung der Komplexbildungskonstante des Kupfertetramminkomplexes

Sie benötigen 0.10 M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ - Lösung, 6.0 M NH_3 sowie ein Kupferblech



- 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 V [in mV] und tragen Sie das Ergebnis in Tabelle 14A (→Kap. 17.1.) ein .

16.1.3. Titrimetrische Bestimmung der Säurekonstante von Essigsäure

Sie benötigen wie in Kapitel 9.2.2. 0.1 M HOAc und 0.5 M NaOH

- Verwenden Sie ein 150 mL Becherglas mit 100 mL 0.1M Essigsäure. Die Bürette wird mit der hergestellten 0.5M NaOH- Lösung gefüllt. Im Weiteren verfahren Sie wie im allgemeinen Kapitel 15.2.2. beschrieben.

16.2. Gruppe 2:

16.2.1. Photometrische Bestimmung der Säurekonstante von Bromcresolgrün

Sie benötigen Bromcresolgrün (BCG) -Lsg. (Sultonform! 0.05%, entspricht etwa 0.0007 M); HCl, HOAc und NaOH (jeweils 1 M und 0.1 M);

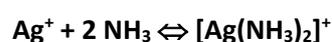
- Tragen Sie alle Messergebnisse in Tabelle 13B ein!
- Geben Sie 10 mL VE-Wasser in ein Reagenzglas, fügen 9 Tropfen BCG-lösung dazu, dann 2 Tr. einer 1.0 M HCl, schütteln gut um und beschriften Sie das Reagenzglas mit „A“
- Geben Sie 10 mL VE-Wasser in ein Reagenzglas, fügen 9 Tr. BCG-lösung dazu, dann 2 Tr. 1.0 M NaOH, schütteln gut um und beschriften Sie das Reagenzglas mit „B“
- Geben Sie 7.0 mL 0.1 M HOAc in ein Reagenzglas, fügen 3.0 mL 0.1 M NaOH und 9 Tr. BCG-lösung dazu, schütteln gut um und beschriften Sie das Reagenzglas mit „C“
- Verfahren Sie weiter wie unter → Kap. 16.1.1.. angegeben, **außer** dass Sie für λ_1 444 nm und für λ_2 616 nm verwenden.
- Gießen Sie die drei Lösungen aus den Küvetten zurück in die entsprechenden Reagenzgläser, und bestimmen Sie die pH- Werte

Tabelle 13b: Bestimmung der Säurekonstante von Bromcresolgrün, I

Probe	pH-Wert	λ_1	$A(\lambda_1)$	λ_2	$A(\lambda_2)$
A		444 nm	(= A_1°)		
B				616 nm	(= A_2°)
C		444 nm	(= A_1)	616 nm	(= A_2)
Ergebnis: $pK_a =$					

16.2.2. Elektrochemische Bestimmung der Komplexbildungskonstante des Silberdi(ammin)komplexes

Sie benötigen 0.010 M $AgNO_3$ -Lösung & 0.10 M NH_3 (jeweils durch Verdünnen herstellen!), Silberblech.



- 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 0.1 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 V [in mV] und tragen Sie das Ergebnis in Tabelle 14B (→Kap.17.2.) ein.

16.2.3. Titrimetrische Bestimmung der Säurekonstante von Essigsäure

Sie benötigen. 0.01 M HOAc und 0.05 M NaOH

- Verwenden Sie ein 150 mL Becherglas mit 100 mL 0.01M Essigsäure. Die Bürette wird mit der hergestellten 0.05M NaOH- Lösung gefüllt. Im Weiteren verfahren Sie wie im allgemeinen Kapitel 15.2.2. beschrieben.

16.3. Gruppe 3:

16.3.1. Photometrische Bestimmung der Säurekonstante von Bromcresolgrün

Sie benötigen Bromcresolgrün (BCG) -Lsg. (Sultonform! 0.05%, entspricht etwa 0.0007 M); HCl, HOAc und NaOH (jeweils 1 M und 0.1 M);.

- *Tragen Sie alle Messergebnisse in Tabelle 13C ein*
- Geben Sie 10 mL VE-Wasser in ein Reagenzglas, fügen 9 Tropfen BCG-Lösung dazu, dann 2 Tr. einer 1.0 M HCl, schütteln gut um und beschriften Sie das Reagenzglas mit „A“
- Geben Sie 10 mL VE-Wasser in ein Reagenzglas, fügen 9 Tropfen BCG-Lösung dazu, dann 2 Tr. 1.0 M NaOH, schütteln gut um und beschriften Sie das Reagenzglas mit „B“
- Geben Sie 9.0 mL 0.1 M HOAc in ein Reagenzglas, fügen 1.0 mL 0.1 M NaOH und 9 Tr. BCG-Lösung dazu, schütteln gut um und beschriften Sie das Reagenzglas mit „C“
- Geben Sie 7.5 mL 0.1 M HOAc in ein Reagenzglas, fügen 2.5 mL 0.1 M NaOH und 9 Tr. BCG-Lösung dazu, schütteln gut um und beschriften Sie das Reagenzglas mit „D“
- Geben Sie 6.0 mL 0.1 M HOAc in ein Reagenzglas, fügen 4.0 mL 0.1 M NaOH und 9 Tr. BCG-Lösung dazu, schütteln gut um und beschriften Sie das Reagenzglas mit „E“
- *Starten Sie das USB-Spektrometer, die Lichtquelle und die „SpectraSuite“-Software, wie in der Kurzanleitung zu Beginn des Praktikumsskripts beschrieben.*
- *Bereiten Sie 6 Küvetten vor. Füllen Sie eine zu ca. $\frac{3}{4}$ mit VE-Wasser– dies ist Ihre „Referenz“. In die anderen 5 Küvetten füllen Sie jeweils die Lösungen „A“, bis „E“, sodass sie ebenfalls zu $\frac{3}{4}$ gefüllt sind.*

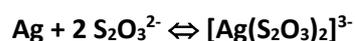
- Stellen Sie die Referenzküvette in den Küvettenhalter und regeln Sie über die Software/ Integration Time die Empfindlichkeit des Spektrometers ein. Dann über „Store Reference Spectrum“ dieses speichern. Dann durch Schließen des Shutters und „Store Dark Spectrum“ dieses speichern. Dann den Shutter wieder öffnen. Das Spektrometer ist jetzt fertig zur Aufnahme von Spektren.
- Ersetzen Sie die Referenzküvette durch die Küvette „A“ und nehmen Sie das Absorptionsspektrum auf. Bestimmen Sie den Absorptionswert bei $\lambda = 615 \text{ nm}$: A_1 . Aktivieren Sie am Bildschirm das „Malstift“- Icon.
- Wiederholen Sie diese Prozedur für die übrigen Küvetten „B“ – „E“. Bestimmen Sie so die Absorptionswerte wieder bei $\lambda = 615 \text{ nm}$: $A_2 - A_5$
- Gießen Sie die drei Lösungen aus den Küvetten zurück in die entsprechenden Reagenzgläser, bestimmen die pH- Werte (pH-Meter!) und tragen sie in Tabelle 13C ein
- 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“ und mit einem aussagekräftigen Namen versehen abspeichern).
(Anmerkung: Für die Auswertung benötigen Sie die farbig hinterlegten Werte)

Tabelle 13c: Bestimmung der Säurekonstante von Bromcresolgrün, II

Probe	pH	A_1 (615 nm)
A ($\equiv A_{HInd}$)		
B ($\equiv A_{Ind}$)		
C		
D		
E		
Ergebnis: $pK_a =$		

16.3.2. Elektrochemische Bestimmung der Komplexbildungskonstante des Silberthiosulfato komplexes

Sie benötigen 0.010 M AgNO_3 -Lösung & 0.10 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ - Lösung (jeweils durch Verdünnen bzw. Einwiegen herstellen!), Silberblech,.



- 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 V [in mV] und tragen Sie das Ergebnis in Tabelle 14C (→Kap. 17.3.) ein.

16.3.3. Titrimetrische Bestimmung der Basenkonstante von Ammoniak

Sie benötigen. 0.1 M NH₃ und 0.5 M HCl

- Verwenden Sie ein 150 mL Becherglas mit 100 mL 0.1M NH₃. Die Bürette wird mit der hergestellten 0.5M HCl- Lösung gefüllt. Im Weiteren verfahren Sie wie im allgemeinen Kapitel 15.2.2. beschrieben.

16.4. Gruppe 4:

16.4.1. Fotometrische Bestimmung der Komplexbildungskonstante des Eisen(III)-thiocyanatkomplexes



Sie benötigen festes KSCN (C83), festes Fe(NO₃)₃·9 H₂O, 1.0 M HNO₃

- *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 Fe(NO₃)₃·9H₂O 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 HNO₃ eine 0.05 M HNO₃ (250 mL Messkolben).
- *Vorbereitung der Kalibrierung.* Stellen Sie dann in jeweils einem 50 mL Erlenmeyerkolben fünf *unterschiedlich* konzentrierte salpetersaure Lösungen von [Fe(H₂O)₅(SCN)]²⁺ („FeSCN“) gemäß Tabelle 15A her

TABELLE 15A: KALIBRIERUNG DES USB-SPEKTROMETERS

Kolben- #	V _{L0} [mL]	V _{L1} [mL]	V _{HNO3} [mL]	C _{FeSCN} [μmol/L]	A°(447 nm)
1	5.0	5.0	15.0	400	
2	4.0	5.0	16.0	320	
3	3.0	5.0	17.0	240	
4	2.0	5.0	18.0	160	
5	1.0	5.0	19.0	80	

- *Kalibrierung des USB-Spektrometers.* Nehmen Sie ein Absorptionsspektrum auf. Als Referenzlösung verwenden Sie die 0.05 M HNO₃.
- *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. Übertragen Sie den gefundenen Absorptionswert auch in die letzte Spalte von Tabelle 15A! Dieselbe Prozedur für die vier übrigen Lösungen durchführen. Zum Abschluss einen Namen für die Verbindung eingeben und die Konzentrationseinheit „μmol/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“.
- *Bestimmung der Gleichgewichtskonstante*
 - Setzen Sie hierzu die folgenden 5 Lösungen in 25mL-Erlenmeyerkolben an

Tabelle 15B: Zusammensetzung der Probelösungen und zugehörige Absorptionswerte

Kolben-#	V _{L0} [mL]	V _{L2} [mL]	V _{HNO3} [mL]	[SCN] ₀ , [μmol/L]	[Fe] ₀ , [μmol/L]	A ¹ (447 nm)
A	5.0	1.0	4.0	1000	200	
B	5.0	2.0	3.0	1000	400	
C	5.0	3.0	2.0	1000	600	
D	5.0	4.0	1.0	1000	800	
E	5.0	5.0	0.0	1000	1000	

- Um die **erste** Zeile in Tabelle 13D (→Kap. 17.4.) 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 Konzentrationswert in Tabelle 13D eintragen. Tragen Sie zusätzlich den gefundenen Absorptionswert in die obige Tabelle 15B ein
Dieselbe Prozedur für die übrigen 4 Kolben wiederholen.

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

16.4.2. Elektrochemische Bestimmung des Löslichkeitsproduktes von AgCl

Sie benötigen eine 0.10 M AgNO₃- 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 AgNO₃- Lösung. 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 ΔE [in mV] und tragen Sie das Ergebnis in Tabelle 14D (→Kap.17.4.) ein.

16.4.3. Titrimetrische Bestimmung der Säurekonstante von H_2PO_4^-

Sie benötigen eine 0.1 M Lösung von $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sowie eine 0.5 M NaOH.

- Verwenden Sie ein 150 mL Becherglas mit 100 mL 0.1M Dihydrogenphosphat-Lösung. Die Bürette wird mit der hergestellten 0.5M NaOH- Lösung gefüllt. Im Weiteren verfahren Sie wie im allgemeinen Kapitel 15.2.2. beschrieben.

16.5. Gruppe 5

16.5.1. Fotometrische Bestimmung der Komplexbildungskonstante des Eisen(III)-salicylatokomplexes



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). 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.
- *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 Tabelle 15C her

Tabelle 15C: Kalibrierung des USB-Spektrometers

Kolben- #	V _{L0} [mL]	V _{L1} [mL]	V _{HNO3} [mL]	C _{Fesal} ; [mmol/L]	A°(λ _{max})
1	5.0	5.0	15.0	0.400	
2	4.0	5.0	16.0	0.320	
3	3.0	5.0	17.0	0.240	
4	2.0	5.0	18.0	0.160	
5	1.0	5.0	19.0	0.080	

- *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}.
 - Aufnahme der Kalibriergerade (*siehe* Kap. 16.4.1., **aber unter Verwendung von λ_{max}= 530 nm**)
 - Bestimmung der Gleichgewichtskonstante
 - Setzen Sie hierzu die folgenden 5 Lösungen in 25mL-Erlenmeyerkolben an (Tab.15D)

Tabelle 15D: Zusammensetzung der Probelösungen und zugehörige Absorptionswerte

Kolben-#	V _{L0} [mL]	V _{L2} [mL]	V _{HNO3} [mL]	[salH] ₀ , [mmol/L]	[Fe] ₀ , [mmol/L]	A ¹ (λ _{max})
A	5.0	1.0	4.0	1.00	0.200	
B	5.0	2.0	3.0	1.00	0.400	
C	5.0	3.0	2.0	1.00	0.600	
D	5.0	4.0	1.0	1.00	0.800	
E	5.0	5.0	0.0	1.00	1.00	

- Um die erste Zeile in Tabelle 13E (→Kap. 17.5.) 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 Tabelle 13E eintragen. Tragen Sie zusätzlich den gefundenen Absorptionswert in Tabelle 15D ein. Dieselbe Prozedur für die übrigen 4 Kolben wiederholen. *Die Messungen sind jetzt beendet. Hierzu im Datei-menü „Exit“ wählen*

16.5.2. Elektrochemische Bestimmung des Löslichkeitsproduktes von AgBr

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

- Füllen Sie in zwei 50 mL-Bechergläser jeweils 15 mL einer 0.10 M AgNO₃- Lösung. In das erste Becherglas geben Sie unter andauerndem Rühren zusätzlich 15 mL VE-Wasser, in das zweite 15 mL 0.20 M KBr- Lösung. Stellen Sie in beide Bechergläser einen –wie in V 4.3 beschrieben- 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 ΔE [in mV] und tragen Sie das Ergebnis in Tabelle 14E (\rightarrow Kap.17.5.) ein.

16.5.3. Titrimetrische Bestimmung der Basenkonstante von Glycin

Sie benötigen eine 0.1 M Lösung von Glycin sowie eine 0.5 M HCl.

- Verwenden Sie ein 150 mL Becherglas mit 100 mL 0.1M Glycin-Lösung. Die Bürette wird mit der hergestellten 0.5M HCl- Lösung gefüllt. Im Weiteren verfahren Sie wie im allgemeinen Kapitel 15.2.2. beschrieben.
- *Glycin liegt wie alle Aminosäuren als Zwitterion $H_3N-CH_2COO^-$ vor und ist amphoter. Es lässt sich sowohl an der Carboxylatgruppe protonieren (wie in diesem Experiment) oder an der Ammoniumgruppe deprotonieren (wie im entsprechenden Experiment der Gruppe 6)*

16.6. Gruppe 6

16.6.1. Photometrische Bestimmung der Säurekonstante von Methylrot

Sie benötigen Methylrot (MR)-Lösung, 0.1 M HOAc und 0.1 M NaOAc und 1.0 M KCl- Lsg. ; Pufferlösungen pH= 4; 7.

- *Tragen Sie alle Messergebnisse in Tabelle 13F ein*
- Bereiten Sie fünf 200mL- Erlenmeyerkolben vor, die Sie mit A-E beschriften.
- Geben Sie in einen 100 mL- Messkolben der Reihe nach entsprechend folgender Tabelle MR-Lösung, 0.10 M Essigsäure und/ oder 0.10 M Natriumacetatlösung, 1.0 M KCl- Lösung und füllen jeweils bis zum Eichstrich auf. Schütteln Sie gut um! Geben Sie die Lösungen in die beschrifteten Erlenmeyerkolben. Messen Sie die pH- Werte (pH-Meter!) und tragen sie in die Tabelle ein.

Tabelle 13F: Photometrische Bestimmung der Säurekonstante von Methylrot

Probe	V_{MR}	V_{HOAc}	V_{NaOAc}	V_{KCl}	pH_{gem}	A_{520nm}
	[mL]					
A ($\equiv A_{HInd}$)	1.00	10.0	0	10		
B ($\equiv A_{Ind}$)	1.00	0	10.0	10		
C	1.00	5.0	5.0	10		
D	1.00	7.0	3.0	10		
E	1.00	3.0	7.0	10		
Ergebnis: $pK_a =$						

- Starten Sie das USB-Spektrometer, die Lichtquelle und die „SpectraSuite“-Software, wie in der Kurzanleitung zu Beginn des Praktikumsskripts beschrieben.
- Bereiten Sie 6 Küvetten vor. Füllen Sie eine zu ca. $\frac{3}{4}$ mit VE-Wasser– dies ist Ihre „Referenz“. In die anderen 5 Küvetten füllen Sie jeweils die Lösungen „A“, bis „E“, sodass sie ebenfalls zu $\frac{3}{4}$ gefüllt sind.
- 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. Dann den Shutter wieder öffnen. Das Spektrometer ist jetzt fertig zur Aufnahme von Spektren.
- Ersetzen Sie die Referenzküvette durch die Küvette „A“ und nehmen Sie das Absorptionsspektrum auf. Bestimmen Sie den Absorptionswert bei $\lambda = 520 \text{ nm}$: A_1 . Aktivieren Sie am Bildschirm das „Malstift“- Icon.
- Wiederholen Sie diese Prozedur für die übrigen Küvetten „B“ – „E“. Bestimmen Sie so die Absorptionswerte wieder bei $\lambda = 520 \text{ nm}$: $A_2 - A_5$
- 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“ und mit einem aussagekräftigen Namen versehen abspeichern).
(Anmerkung: Für die Auswertung benötigen Sie die farbig hinterlegten Werte)

16.6.2. Elektrochemische Bestimmung des Löslichkeitsproduktes von AgI.

Sie benötigen eine 0.10 M AgNO_3 - Lösung und eine 0.20 M Lösung von KI sowie 2 Silberbleche.

- Füllen Sie in zwei 50 mL-Bechergläser jeweils 15 mL einer 0.10 M AgNO_3 - Lösung. In das erste Becherglas geben Sie unter andauerndem Rühren zusätzlich 15 mL VE-Wasser, in das zweite 15 mL 0.20 M KI- Lösung. Stellen Sie in beide Bechergläser einen –wie in V 4.3 beschrieben- 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 ΔE [in mV] und tragen Sie das Ergebnis in Tabelle 14F (→Kap.17.6.) ein.

16.6.3. Titrimetrische Bestimmung der Säurekonstante von Glycin

Sie benötigen eine 0.1 M Lösung von Glycin sowie eine 0.5 M NaOH.

- Verwenden Sie ein 150 mL Becherglas mit 100 mL 0.1M Glycin-Lösung. Die Bürette wird mit der hergestellten 0.5M NaOH- Lösung gefüllt. Im Weiteren verfahren Sie wie im allgemeinen Kapitel 15.2.2. beschrieben.

- Glycin liegt wie alle Aminosäuren als Zwitterion $H_3N-CH_2COO^-$ vor und ist amphoter. Es lässt sich sowohl an der Carboxylatgruppe protonieren (wie im entsprechenden Experiment der Gruppe 5) oder an der Ammoniumgruppe deprotonieren (wie in diesem Experiment)

16.7. Gruppe 7

16.7.1. Photometrische Bestimmung der Säurekonstante von Bromthymolblau

Sie benötigen Bromthymolblau (BTB)-Lsg. (0.04%), HCl, und NaOH (jeweils 1 M und 0.1 M);
Pufferlösung pH= 7.

Die Durchführung und Auswertung verläuft genauso wie das entsprechende Experiment der Gruppe 1 (siehe Kap. 16.1.1.) mit der einzigen Ausnahme, dass die Messungen bei der Wellenlänge $\lambda = 453 \text{ nm}$ durchgeführt werden. Tragen Sie Ihre Ergebnisse in Tabelle 13G ein.

TABELLE 13G: BESTIMMUNG DER SÄUREKONSTANTE VON BROMTHYMBOLBLAU

Probe	pH-Wert	λ_1	$A(\lambda_1)$	λ_2	$A(\lambda_2)$
A		453 nm	($=A_1^\circ$)		
B				615 nm	($=A_2^\circ$)
C		453 nm	($=A_1$)	615 nm	($=A_2$)
Ergebnis: $pK_a =$					

16.7.2. Elektrochemische Bestimmung des Löslichkeitsproduktes von Kupferoxalat.

Sie benötigen eine 0.10 M $CuSO_4$ - Lösung, und eine 0.20 M Lösung von $Na_2C_2O_4$ (selbst herstellen aus (C77)) sowie 2 Kupferbleche.

- Füllen Sie in zwei 50 mL-Bechergläser jeweils 15 mL einer 0.10 M $CuSO_4$ - Lösung. In das erste Becherglas geben Sie unter andauerndem Rühren zusätzlich 15 mL VE-Wasser, in das zweite 15 mL der Natriumoxalat- Lösung. Stellen Sie in beide Bechergläser einen –wie in V 4.3 beschrieben- gereinigten Kupferdraht 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 Tabelle 14G (\rightarrow Kap. 17.7.) ein.

Titrimetrische Bestimmung der Säurekonstante des NH_4^+ - ions

Sie benötigen 0.1 M NH_4Cl und 0.5 M NaOH

- Verwenden Sie ein 150 mL Becherglas mit 100 mL 0.1M NH_4Cl . Die Bürette wird mit der hergestellten 0.5M NaOH - Lösung gefüllt. Im Weiteren verfahren Sie wie im allgemeinen Kapitel 15.2.2. beschrieben.

16.8. Gruppe 8

16.8.1. Photometrische Bestimmung der Säurekonstante von Bromcresolgrün

Sie benötigen Bromcresolgrün (BCG) -Lsg. (Sultonform! 0.05%, entspricht etwa 0.0007 M); HCl , HOAc und NaOH (jeweils 1 M und 0.1 M);

Die Durchführung und Auswertung verläuft genauso wie das entsprechende Experiment der Gruppe 3 (siehe Kap.16.3.1.) mit der einzigen Ausnahme, dass die Messungen bei der Wellenlänge $\lambda = 550 \text{ nm}$ durchgeführt werden. Tragen Sie Ihre Ergebnisse in Tabelle 13H ein.

TABELLE 13H: PHOTOMETRISCHE BESTIMMUNG DER SÄUREKONSTANTE VON BROMCRESOLGRÜN

Probe	pH	A_i (550 nm)
A ($\equiv A_{\text{HInd}}$)		
B ($\equiv A_{\text{Ind}}$)		
C		
D		
E		
Ergebnis: $\text{pK}_a =$		

16.8.2. Elektrochemische Bestimmung der Komplexbildungskonstante des Silberdi(ammin)komplexes

Sie benötigen 0.010 M AgNO_3 -Lösung & 0.50 M NH_3 (jeweils durch Verdünnen herstellen!), Silberblech.

Die Durchführung und Auswertung verläuft genauso wie das entsprechende Experiment der Gruppe 2 (siehe Kap. 16.2.2) mit der einzigen Ausnahme, dass die Messungen mit einer 0.50 M NH_3 - Lösung durchgeführt werden. Tragen Sie Ihre Ergebnisse in Tabelle 14H ein.

16.8.3. Titrimetrische Bestimmung der Basenkonstante von HPO_4^{2-}

Sie benötigen eine 0.1 M Lösung von Na_2HPO_4 sowie eine 0.5 M HCl .

- Verwenden Sie ein 150 mL Becherglas mit 100 mL 0.1M Na_2HPO_4 . Die Bürette wird mit der hergestellten 0.5M HCl - Lösung gefüllt. Im Weiteren verfahren Sie wie im allgemeinen Kapitel 15.2.2. beschrieben.

17. Auswertungen

17.1. Gruppe 1

Zu 16.1.1.

- Übertragen Sie die überlagerten Spektren in Ihr Laborjournal (entweder ausdrucken und einkleben oder Erstellen eines elektronischen Dokuments, in dem Sie alle Spektren und auch späteren digitalen Files „ablegen“).
- Berechnen Sie entsprechend Gleichung **15.1.7** den Quotienten „Q“:
$$[HInd]/[Ind] = [A_1/A_2][A_2^\circ/A_1^\circ] = "Q"$$
- Berechnen Sie hieraus entsprechend Gleichung **15.1.8** den pK_a -Wert
$$pK_a = pH + \log Q$$

und tragen das Ergebnis in Tabelle 13A ein.
- Vergleichen Sie Ihren Wert mit dem „Literaturwert“. (siehe Anhang). Diskutieren Sie eventuelle Abweichungen!

Zu 16.1.2.

- Formulieren Sie das Redoxgleichgewicht für jede einzelne Zelle.
- 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 14A ein.

Tabelle 14A: Elektrochemische Bestimmung von Komplexbildungskonstanten

$[M^{n+}]_0$ [mol/L]	0.05
$[L]_0$ [mol/L]	3.0
n/x	2/4
$[L]_e = [L]_0 - x[M^{n+}]_0$	
V [mV]	
pK	

- Berechnen Sie nun gemäß Gleichung **15.3.4.** die Gleichgewichtskonstante K. Tragen Sie diese Werte in die Tabelle 14A ein.
- Vergleichen Sie Ihre Werte mit den Literaturwerten! Überprüfen Sie, ob die gemachten Näherungen berechtigt waren!

Zu 16.1.3.

Hinweis: Tragen Sie Ihre Wertepaare V/pH in eine Excel-Tabelle ein. Bestimmen Sie den Punkt maximaler Steigung (=Wendepunkt) durch Hinzufügen einer dritten Spalte, in der Sie den Quotienten ($\Delta\text{pH}/\Delta V$) berechnen lassen (also z.B. $[\text{pH}(2)-\text{pH}(1)]/[V(2)-V(1)]$). Die Zelle mit dem größten Wert dieses Quotienten entspricht dem Wendepunkt. Das zugehörige Volumen ist der Wert, der in die erste Zeile der Tabelle gehört.

- Tragen Sie Ihre Ergebnisse in Tabelle 16A ein:

Tabelle 16A

V_{NaOH} bei Äquivalenzpunkt	
$\text{pK}_a = \text{pH}$ bei $(V_{\text{NaOH}})/2$	
Literaturwert $\text{pK}_a(\text{HOAc})$	

- Vergleichen Sie Ihr Ergebnis mit dem Literaturwert und diskutieren etwaige Unterschiede!

17.2. **Gruppe 2**

Zu 16.2.1.

- Übertragen Sie die überlagerten Spektren in Ihr Laborjournal (entweder ausdrucken und einkleben oder Erstellen eines elektronischen Dokuments, in dem Sie alle Spektren und auch späteren digitalen Files „ablegen“).
- Berechnen Sie entsprechend Gleichung **15.1.7** den Quotienten „Q“:
$$[H\text{Ind}]/[\text{Ind}] = [A_1/A_2][A_2^\circ/A_1^\circ] = \text{“Q”}$$
- Berechnen Sie hieraus entsprechend Gleichung **15.1.8** den pK_a -Wert
$$\text{pK}_a = \text{pH} + \log Q$$
und tragen das Ergebnis in Tabelle 13 B ein.
- Vergleichen Sie Ihren Wert mit dem „Literaturwert“. (siehe Anhang). Diskutieren Sie eventuelle Abweichungen!

Zu 16.2.2.

- Formulieren Sie das Redoxgleichgewicht für jede einzelne Zelle!
- 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 Tabelle 14B ein.
- Berechnen Sie nun gemäß Gleichung **15.3.4.** die Gleichgewichtskonstante K. Tragen Sie diese Werte in die Tabelle 14B ein.

Tabelle 14B: Elektrochemische Bestimmung von Komplexbildungskonstanten

$[M^{n+}]_0$ [mol/L]	0.005
$[L]_0$ [mol/L]	0.05
n/x	1/2
$[L]_e = [L]_0 - x[M^{n+}]_0$	
V [mV]	
pK	

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

Zu 16.2.3.

- Lesen Sie die Vorbemerkungen beim entsprechenden Versuch in Kap.17.1.
- Tragen Sie Ihre Ergebnisse in Tabelle 16B ein:

Tabelle 16B

V_{NaOH} bei Äquivalenzpunkt	
$pK_a = pH$ bei $(V_{NaOH})/2$	
Literaturwert $pK_a(HOAc)$	

- Vergleichen Sie Ihr Ergebnis mit dem Literaturwert und diskutieren etwaige Unterschiede!

17.3. Gruppe 3

Zu 16.3.1.:

- Übertragen Sie die überlagerten Spektren in Ihr Laborjournal (entweder ausdrucken und einkleben oder Erstellen eines elektronischen Dokuments, in dem Sie alle Spektren und auch späteren digitalen Files „ablegen“).
- Bestimmen Sie anhand Gl. **15.1.9.** den Quotienten „Q“:

$$[HInd]/[Ind^-] = (A - A_{Ind}) / (A_{HInd} - A) = „Q“$$
für **jede** der Proben C–E, und dann mit Hilfe Gl. **15.1.10.** den pK_a :

$$pK_a = pH + \log „Q“$$
- Bilden Sie den Mittelwert aus den 3 Ergebnissen und tragen diesen in Tabelle 13C ein

Zu 16.3.2

- Formulieren Sie das Redoxgleichgewicht für jede einzelne Zelle.
- 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 14C ein.

Tabelle 14c: Elektrochemische Bestimmung von Komplexbildungskonstanten

$[M^{n+}]_0$ [mol/L]	0.05
$[L]_0$ [mol/L]	0.5
n/x	1/2
$[L]_e = [L]_0 - x[M^{n+}]_0$	
V [mV]	
pK	

- Berechnen Sie nun gemäß Gleichung **15.3.4.** die Gleichgewichtskonstante K. Tragen Sie diese Werte in Tabelle 14C ein.
- Vergleichen Sie Ihre Werte mit den Literaturwerten! Überprüfen Sie, ob die gemachten Näherungen berechtigt waren.

Zu 16.3.3.:

- *Lesen Sie die Vorbemerkungen beim entsprechenden Versuch in Kap.17.1.*
- Tragen Sie Ihre Ergebnisse in Tabelle 16C ein:

V_{NaOH} bei Äquivalenzpunkt	
$pK_b = pOH = 14 - pH$ bei $(V_{HCl})/2$	
Literaturwert $pK_b(NH_3)$	

- Vergleichen Sie Ihr Ergebnis mit dem Literaturwert und diskutieren etwaige Unterschiede!

17.4. **Gruppe 4**

Zu16.4.1.

- 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 $[Fe(H_2O)_5(NCS)]^{2+}$ vorliegt, gerechtfertigt ist?
- Welche Voraussetzung muss ferner gelten, dass die Annahme, die Absorption bei 447 nm sei proportional zur Konzentration von $[Fe(H_2O)_5(NCS)]^{2+}$ gültig ist?

- Bestimmen Sie auch "von Hand" (Excel) den Kalibrierungsfaktor α gemäß der Geradengleichung

$$A^\circ = \alpha * c_{\text{FeSCN}}$$

als Steigung der Ausgleichsgeraden durch die fünf A°/c -Wertepaare.

Sollte bei der „automatischen“ Auswertung durch das SpectraSuit-Programm Probleme auftreten, lassen sich dann aus den gefundenen Absorptionswerten über den so errechneten Kalibrierungsfaktor ebenfalls die in Tabelle 13D benötigten Konzentrationswerte $[\text{FeSCN}]$ errechnen.

- Tabelle 13D :Bestimmung der Komplexbildungskonstante von „FeSCN“**

Versuch	A	B	C	D	E
$[\text{FeSCN}] = [\text{Fe}]_1$, [$\mu\text{mol/L}$]					
$[\text{Fe}]_0$, [$\mu\text{mol/L}$]	200	400	600	800	1000
$[\text{Fe}]_e = [\text{Fe}]_0 - [\text{Fe}]_1$, [$\mu\text{mol/L}$]					
$[\text{SCN}]_0$, [$\mu\text{mol/L}$]	1000	1000	1000	1000	1000
$[\text{SCN}]_e = [\text{SCN}]_0 - [\text{Fe}]_1$, [$\mu\text{mol/L}$]					
K [Lmol^{-1}]					

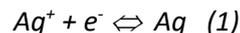
- Füllen Sie Tabelle 13D aus und berechnen Sie hieraus die Gleichgewichtskonstante K:
 $K = [\text{Fe}]_1 / ([\text{Fe}]_e * [\text{SCN}]_e)$. Beachten Sie, dass die Konstante eine Einheit besitzt! Die Konzentrationen in der Tabelle sind i.d.R. in „ $\mu\text{mol/L}$ “ angegeben, die tabellierten Konstanten beziehen sich aber auf „mol“!

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

Zu 16.4.2.

Vergegenwärtigen Sie sich nochmals die Vorgänge in beiden Halbzellen.

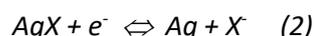
In der Referenzzelle läuft immer derselbe Vorgang ab:



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:

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

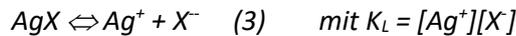
Für die Zellspannung $\Delta E = E_1 - E_2$ ergibt sich damit:

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

Wir bestimmen durch Messung ΔE . Die Konzentration $[\text{Ag}^+]_0$ in der Referenzzelle ist vorgegeben einerseits durch die verwendete AgNO_3 - 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 $[X] = [X]_0 - [\text{Ag}^+]_0$ 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:

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

$$- \log K_L = pK_L = (\Delta E^\circ / 0.059)$$

Und damit haben wir den gewünschten Zusammenhang.

Tabelle 14D: Bestimmung des Löslichkeitsproduktes von AgCl

$[\text{Ag}^+]_0$	0.05
$[\text{Cl}^-]_0$	0.10
$[\text{Cl}^-]_e = [\text{Cl}^-] - [\text{Ag}^+]_0$	0.05
$\Delta E \text{ [mV]}$	
$E_2^\circ = E^\circ_{\text{Ag}/\text{Ag}^+} + 0.059 \cdot \lg\{[\text{Ag}^+]_0 [\text{Cl}^-]_e\} - \Delta E$	
$\Delta E^\circ \text{ [mV]} = E^\circ_{\text{Ag}/\text{Ag}^+} - E_2^\circ$	
$pK_L = \Delta E^\circ / 0.059$	

- Vergleichen Sie Ihre Werte mit den Literaturwerten und diskutieren Sie eventuelle Unterschiede.

Zu 16.4.3.:

- Lesen Sie die Vorbemerkungen beim entsprechenden Versuch in Kap.17.1.
- Tragen Sie Ihre Ergebnisse in Tabelle 16D ein:

Tabelle 16d: Bestimmung der Säurekonstante von Dihydrogenphosphat

V_{NaOH} bei Äquivalenzpunkt	
$pK_a = \text{pH}$ bei $(V_{\text{NaOH}})/2$	
Literaturwert $pK_a(\text{H}_2\text{PO}_4^-)$	

- Vergleichen Sie Ihr Ergebnis mit dem Literaturwert und diskutieren etwaige Unterschiede!

Gruppe 5

Zu 16.5.1.

- 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?
- Bestimmen Sie auch "von Hand" (Excel) den Kalibrierungsfaktor α gemäß der Geradengleichung

$$A^\circ = \alpha * c_{\text{FeSCN}}$$

als Steigung der Ausgleichsgeraden durch die fünf A°/c -Wertepaare.

Sollte bei der „automatischen“ Auswertung durch das SpectraSuit-Programm Probleme auftreten, lassen sich dann aus den gefundenen Absorptionswerten über den so errechneten Kalibrierungsfaktor ebenfalls die in Tabelle 13E benötigten Konzentrationswerte $[\text{FeSCN}]$ errechnen.

- Füllen Sie die Tabelle 13E aus und berechnen Sie hieraus die Gleichgewichtskonstante

$$K = [\text{Fe}]_1 / ([\text{Fe}]_e * [\text{salH}]_e)$$
- Bilden Sie aus den 5 Spalten den Mittelwert und vergleichen Sie mit dem Literaturwert! Bedenken Sie, dass die Konstante der Literatur die Einheit mol/L besitzt, Ihre Konzentrationswerte aber in „mmol/L“ errechnet wurden!

Tabelle 13E: Bestimmung der Komplexbildungskonstante von Fe-salicylat

Versuch	A	B	C	D	E
$[\text{Fesal}] = [\text{Fe}]_1$, [mmol/L]					
$[\text{Fe}]_0$, [mmol/L]	0.200	0.400	0.600	0.800	1.000
$[\text{Fe}]_e = [\text{Fe}]_0 - [\text{Fe}]_1$, [mmol/L]					
$[\text{salH}]_0$, [mmol/L]	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
$[\text{salH}]_e = [\text{salH}]_0 -$ $[\text{Fe}]_1$, [mmol/L]					
K [Lmol⁻¹]					

Zu 16.5.2.

Hinweise zur Berechnung finden Sie bei Kapitel 17.4.

Tabelle 14E: Bestimmung des Löslichkeitsproduktes von AgBr

$[Ag^+]_0$	0.05
$[Br^-]_0$	0.10
$[Br^-]_e = [Br^-] - [Ag^+]_0$	0.05
ΔE [mV]	
$E_2^\circ = E^\circ_{Ag/Ag^+} + 0.059 \cdot \lg\{[Ag^+]_0[Br^-]_e\} - \Delta E$	
ΔE° [mV] = $E^\circ_{Ag/Ag^+} - E_2^\circ$	
$pK_L = \Delta E^\circ / 0.059$	

Zu 16.5.3.:

- Lesen Sie die Vorbemerkungen beim entsprechenden Versuch in Kap.17.1.
- Tragen Sie Ihre Ergebnisse in Tabelle 16E ein:

Tabelle 16E: Bestimmung der Basenkonstante von Glycin

V_{NaOH} bei Äquivalenzpunkt	
$pK_b = pOH = 14 - pH$ bei $(V_{HCl})/2$	
Literaturwert pK_b (Glycin)	

- Vergleichen Sie Ihr Ergebnis mit dem Literaturwert und diskutieren etwaige Unterschiede!

17.5. Gruppe 6

Zu 16.6.1:

- Übertragen Sie die überlagerten Spektren in Ihr Laborjournal (entweder ausdrucken und einkleben oder Erstellen eines elektronischen Dokuments, in dem Sie alle Spektren und auch späteren digitalen Files „ablegen“).
- Bestimmen Sie anhand Gl. **15.1.9.** den Quotienten „Q“:

$$[HInd]/[Ind^-] = (A - A_{Ind}) / (A_{HInd} - A) = „Q“$$
für **jede** der Proben C–E, und dann mit Hilfe Gl. **15.1.10.** den pK_a :

$$pK_a = pH + \log „Q“$$
- Bilden Sie den Mittelwert aus den 3 Ergebnissen und tragen diesen in Tabelle 13F (→Kap. 16.6.1) ein.

Zu 16.6.2.

Hinweise zur Berechnung finden Sie bei Kapitel 17.4.

Tabelle 14F: Bestimmung des Löslichkeitsproduktes von AgI

$[Ag^+]_0$	0.05
$[I^-]_0$	0.10
$[I^-]_e = [I^-] - [Ag^+]_0$	0.05
ΔE [mV]	
$E_2^\circ = E^\circ_{Ag/Ag^+} + 0.059 \cdot \lg\{[Ag^+]_0[I^-]_e\} - \Delta E$	
ΔE° [mV] = $E^\circ_{Ag/Ag^+} - E_2^\circ$	
$pK_L = \Delta E^\circ / 0.059$	

Zu 16.6.3.:

- Lesen Sie die Vorbemerkungen beim entsprechenden Versuch in Kap.17.1.
- Tragen Sie Ihre Ergebnisse in Tabelle 16F ein:

Tabelle 16F: Bestimmung der Säurekonstante von Glycin

V_{NaOH} bei Äquivalenzpunkt	
$pK_a = pH = \text{bei } (V_{NaOH})/2$	
Literaturwert $pK_a(\text{Glycin})$	

- Vergleichen Sie Ihr Ergebnis mit dem Literaturwert und diskutieren etwaige Unterschiede!

17.6. Gruppe 7

Zu 16.7.1.

- Übertragen Sie die überlagerten Spektren in Ihr Laborjournal (entweder ausdrucken und einkleben oder Erstellen eines elektronischen Dokuments, in dem Sie alle Spektren und auch späteren digitalen Files „ablegen“).
- Berechnen Sie entsprechend Gleichung **15.1.7** den Quotienten „Q“:

$$[HInd]/[Ind] = [A_1/A_2][A_2^\circ/A_1^\circ] = "Q"$$
- Berechnen Sie hieraus entsprechend Gleichung **15.1.8** den pK_a -Wert

$$pK_a = pH + \log Q$$
 und tragen das Ergebnis in Tabelle 13G ein.
- Vergleichen Sie Ihren Wert mit dem „Literaturwert“. (siehe Anhang). Diskutieren Sie eventuelle Abweichungen!

Zu 16.7.2.:

- Hinweise zur Berechnung finden Sie bei Kapitel 17.4.
- Füllen Sie die Tabelle 14G aus und berechnen Sie die pK_L -Werte.

Tabelle 14G: Elektrochemische Bestimmung des Löslichkeitsprodukts von Kupferoxalat

$[Cu^{2+}]_0$	$[C_2O_4^{2-}]_0$	$[C_2O_4^{2-}]$	ΔE [mV]	E_2° [mV]	ΔE° [mV]	pK_L
0.05	0.10					

- Vergleichen Sie Ihre Werte mit den Literaturwerten und diskutieren Sie eventuelle Unterschiede.

Zu 16.7.3.:

- Lesen Sie die Vorbemerkungen beim entsprechenden Versuch in Kap.17.1.
- Tragen Sie Ihre Ergebnisse in Tabelle 16G ein:

Tabelle 16G: Bestimmung der Säurekonstante des Ammoniumions

V_{NaOH} bei Äquivalenzpunkt	
$pK_a = pH$ bei $(V_{NaOH})/2$	
Literaturwert $pK_a(NH_4^+)$	

- Vergleichen Sie Ihr Ergebnis mit dem Literaturwert und diskutieren etwaige Unterschiede!

17.7. Gruppe 8

Zu 16.8.1.

- Übertragen Sie die überlagerten Spektren in Ihr Laborjournal (entweder ausdrucken und einkleben oder Erstellen eines elektronischen Dokuments, in dem Sie alle Spektren und auch späteren digitalen Files „ablegen“).
- Bestimmen Sie anhand Gl. **15.1.9.** den Quotienten „Q“:

$$[HInd]/[Ind^-] = (A - A_{Ind}) / (A_{HInd} - A) = „Q“$$
 für **jede** der Proben C–E, und dann mit Hilfe Gl. **15.1.10.** den pK_a :

$$pK_a = pH + \log „Q“$$
- Bilden Sie den Mittelwert aus den 3 Ergebnissen und tragen diesen in Tabelle 13H ein

Zu 16.8.2.

- Formulieren Sie das Redoxgleichgewicht für jede einzelne Zelle!
- 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 Tabelle 14H ein.

Tabelle 14H: Bestimmung der Komplexbildungskonstante des Silberdi(ammin)komplexes

$[M^{n+}]_0$ [mol/L]	0.005
$[L]_0$ [mol/L]	0.25
n/x	1/2
$[L]_e = [L]_0 - x[M^{n+}]_0$	
V [mV]	
pK	

- Berechnen Sie nun gemäß Gleichung **15.3.4.** die Gleichgewichtskonstante K. Tragen Sie diese Werte in Tabelle 14H ein.
- Vergleichen Sie Ihre Werte mit den Literaturwerten! Überprüfen Sie, ob die gemachten Näherungen berechtigt waren.

Zu 16.8.3.:

- Lesen Sie die Vorbemerkungen beim entsprechenden Versuch in Kap.17.1.
- Tragen Sie Ihre Ergebnisse in Tabelle 16H ein:

Tabelle 16H: Bestimmung der Basenkonstante von Hydrogenphosphat

V_{NaOH} bei Äquivalenzpunkt	
$pK_b = pOH = 14 - pH$ bei $(V_{HCl})/2$	
Literaturwert $pK_b(HPO_4^{2-})$	

- Vergleichen Sie Ihr Ergebnis mit dem Literaturwert und diskutieren etwaige Unterschiede!

ANHANG I: Weiterführende Literatur

Kapitel 2

- J.Garcia, L.D.Schultz, „Determination of Sulfate by Conductometric Titration...“ J.Chem.Ed. 93(2016), 910.

Kapitel 4

- <http://www.chemieunterricht.de/dc2/tip/>, Tip.#149

Kapitel 5

- pH-Berechnungsprogramm CURTIPOT: [http://www.iq.usp.br/gutz/Curtipot_.html]
- C.G.McCarthy, E.Vitz „pH Paradoxes: Demonstrating That It is Not True That $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$ “, J.Chem.Ed. 83(2006), 752
- R.deLevie “Potentiometric pH Measurements of Acidity Are Approximations...”, J.Chem.Ed. 87(2010), 1188
- K.L.Elmore et al., “Dissociation of Phosphoric Acid Solutions at 25°”, J.Phys.Chem. (1965), 3520
- K.C.Smith, A.Garza “Using Conductivity Measurements To Determine the Identities and Concentrations...”, J.Chem.Ed. 92(2015), 1373
- D.A.MacInnes, T.Shedlovski “The Determination of the Ionization Constant of Acetic Acid at 25° from Conductance Measurements” J.Amer.Chem.Soc. 54(1932), 1429

Kapitel 6

- M.E.Cardinali et al. “The Hydrolysis of Salts...” J.Chem.Ed. 67(1990), 221
- J.L.Adcock “Teaching Brønsted-Lowry Acid-Base Theory in a Direct Comprehensive Way” J.Chem.Ed. 78(2001), 1495

Kapitel 8

- J.M.Punzalan, V.G.Organo, „Are Aqueous Solutions of Amphiprotic Anions Acidic, Basic or Neutral?...“, J.Chem.Ed. 94(2017), 911
- S.J.Hawkes “Easy Derivation of $\text{pH} \approx (\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2})/2$...”, J.Chem.Ed. 77(2000), 1183
- H.N.Po, N.M.Senozan „The Henderson-Hasselbalch Equation: Its History and Limitations“ J.Chem.Ed. 78(2001), 1499

Kapitel 9

- N. Rodriguez-Laguna et al. „An Exact Method to Determine The Conductivity... in Acid-Base Titrations“, J.Chem. (2015), 1
- K.C.Smith et al. “Conductimetric Titrations...” J.Chem.Ed. 87(2010), 1217.

Kapitel 10

- https://www.google.de/url?sa=t&rc=1&q=&esrc=s&source=web&cd=7&ved=0ahUKewiG_eOGypjYAhXPLVA_KHWOPCcMQFghgMAY&url=http%3A%2F%2Ffilestore.aqa.org.uk%2Fresources%2Fchemistry%2FAQA-7405-REACTIONS-OF-METAL-IONS.PDF&usq=AOvVaw2ZovRwaySVZ1N4ILDQRqDGk
- <http://www.compoundchem.com/2014/03/19/testing-for-cations-sodium-hydroxide-ammonia-precipitates/>
- <http://www.chemhume.co.uk/AS%20AQA%20CHEM/ASINDEX.htm> :Kapitel 2.6.
- A.T.Baker, „The Ligand Field Spectra of Copper(II) Complexes“, J.Chem.Ed. 75(1998), 98f
- Ch.Trapp, R.Anderson “Crystal Field Spectra of Transition Metal Ions”, J.Chem.Ed. 44(1967), 527
- S.Albrecht, P.Klüfers „...the tartrato cuprates in Fehling’s solution“, <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/zaac.201200458/abstract>
- P.A.Fiorito, A.S.Polo „A New Approach toward Cyanotype Photography Using Tris-(oxalato)ferrate(III)...“ J.Chem.Ed. 92(2015), 1721
- B.Frese, “Eine berufsorientierte Ausbildung für Lehramtsstudenten im Fach Anorganische Chemie“, Dissertation, Justus-Liebig-Universität Gießen, 2001
- W.Liu et al. „UV-Vis spectrophotometric...studies of ferric complexes...“, Chem.Geol. 231(2006), 326

- F.M.Najib, O.I.Hayder, "Study of Stoichiometry of Ferric Thiocyanate Complex...", IraqiNat.J.Chem. 42(2011), 135
- G.B.Kaufmann et al., „The Preparation and Analysis of Some Metal-Pyridine Complexes”, J.Chem.Ed. 50(1973),70
- J.O.Edwards et al., "The Reactions of Ferriin Complexes", J.Chem.Ed. 52(1975), 408
- F.M.Jaeger, J.A.vanDijk, "Die verschiedenen Typen von Komplexsalzen des Dipyriddyls ...", Z.anorg.allg.Chem. 227, 278
- J.M.Pratt et al., „Combining Novel Visualizations and...Using Cobalt Complexes”, J.Chem.Ed. 94(2017), 1952
- N.C.Thomas et al., "Cobalt(II) and Cobalt(III) Coordination Compounds", J.Chem.Ed. 66(1989), 516
- R.E.Hamm, „Complex Ions of Chromium. The Ethylenediaminetetraacetic Acid Complex with Chromium(III), J.Am.Chem.Soc. 75(1953), 5670
- C.E.Hedrick "Formation of the Chromium-EDTA Complex" J.Chem.Ed. 42(1965), 479
- J.Cerar, "Reaction between Chromium(III) and EDTA Ions...", Acta Chim.Slov. 62(2015), 538
- J.Wang et al., "Spectrophotometric Determination of EDTA...", Chemosphere 91(2013), 351
- A.T.Baker, „The Ligand Field Spectra of Copper(II) Complexes“, J.Chem.Ed. 75(1998), 98f
- G.Geier „Die Koordinationstendenz des Murexid-ions“ Helv.Chim.Acta 50(1967), 194
- M.Shamsipur, N.Alizadeh, „Spectrophotometric Study of ...Complexes with Murexide...“, Talanta 39(1992), 1209
- G.Schwarzenbach, H.Gysling, "Metallindikatoren I. Murexid als Indikator..." Helv.Chim.Acta 32(1949), 1314
- M.C.Favas et al. „Structural Studies in Metal-Purpurate Complexes..(Fe(II) and Mn(II))...“ J.C.S.Dalton (1977), 1350
- A.H.White, A.C.Willis, „Structural Studies in Metal-Purpurate Complexes..(copper(II) and zinc(II)), J.C.S.Dalton (1977), 1372
- T.K.Khan, P.Gupta-Bhaya "Accurate value of stability constant of Ca²⁺ murexide complex", Talanta 44(1997), 2087.
- Ch.E.Ophardt, S.Stupgia, „Synthesis and Spectra of Vanadium Complexes“ J.ChemEd. 61(1984), 1102,
- <http://www.chemieunterricht.de/dc2/h2o2/h2o2-nachw.htm>
- G.M.Eisenberg, "Colorimetric Determination of Hydrogen Peroxide" Ind.Engin.Chem. 15(1943), 327
- I.Szilagyí et al. "Spectroscopic characterization ..in acidic titanyl sulfate..", J.C.S.Dalton (2009), 7717

Kapitel 12

- M.Kurushkin „Writing Reactions of Metals with Nitric Acid..." J.Chem.Ed. 92(2015),1135
- P.-L.Fabre, O.Reynes "Determination of Copper and Zinc in Brass..." J.Chem.Ed. 87(2010), 836

Kapitel 13

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

Kapitel 14

- <http://www.experimentalchemie.de/versuch-049.htm>

Kapitel 15 -17

- 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/>
- E.Klotz et al., „The Equilibrium Constant for Bromothymol Blue..." J.Chem.Ed. 88(2011), 637
- H.B.Rodriguez, M.Miranda „A Simplified Undergraduate...Effect of Ionic Strength on the Equilibrium Concentration Quotient of the Bromocresol Green Dye" J.Chem.Ed. 89(2012), 1201
- E.Sabadini, L.V.Cavalcanti Carvalho, "Visual Demonstration of the Ionic Strength Effect..." Quim.Nova 36(2013), 187
- M.Jansen, "Spec 20 part 3: K_a of bromocresol green" (Crescent School, Willowdale Ontario, April 2008)
- www.kbcc.cuny.edu/PL/.../6_EquilibriumConstant_Sp12.pdf
- Ocean Optics "The Determination of the pK_a of an Indicator Solution" in "Applications in Spectroscopy", 2007
- G.S. Patterson "A Simplified Method for Finding the pK_a of an Acid-Base Indicator by Spectrophotometry", J.Chem.Ed. 76(1999), 395
- K.P.Alter et al., „Spectrophotometric Determination of the Dissociation Constant. Of an Acid-Base Indicator Using a Mathematical Deconvolution Technique", J.Chem.Ed. 82(2005), 1682

- R.S.Tobias "The Determination of Stability Constants of Complex Inorganic Species in Aqueous Solutions", J.Chem.Ed. 35(1958), 592.
- W.B.Guenther "Stepwise Formation Constants of Complex Ions" J.Chem.Ed. 44(1967),46
- M.Qhobosheane „Spectrophotometric Determination of an Equilibrium Constant“ in Intro_Spec_Lab.pdf, Ocean Optics 2006
- D.Anderson "Experiment 3:Measurement of an Equilibrium Constant", UCCS Chem 106 Laboratory Manual
- F.M.Najib, O.I.Hayder, "Study of Stoichiometry of Ferric Thiocyanate Complex...", IraqiNat.J.Chem. 42(2011), 135
- Z.L.Ernst, J.Menashi, „Complex Formation between the Fe³⁺-ion and some substituted Phenols“, Trans.Faraday Soc. 59(1963), 2838
- "Determination of the formation constant of iron(III) salicylate complex", Laboratory Manual Physical Chemistry, Indian Institute of Technology, Delhi, 2015
- M.L.Thompson, L.J.Kateley „The Nernst Equation: Determination of Equilibrium Constants for Complex ions of Silver“, J.Chem.Ed. 76(1999), 95
- R.W.Ramette "Silver Equilibria via Cell Measurements" J.Chem.Ed. 49(1972), 423
- W.N.Perera, G.Senanayake "The Ammine, Thiosulfato, and Mixed Ammine/Thiosulfato Complexes of Silver(I) and Gold(I)", Inorg.Chem. 43(2004), 3048
- J.L.Bosmer, D.G.Peters "Galvanic Cells and the Determination of Equilibrium Constants" J.Chem.Ed. 89(2012), 763
- L.E.Grabowski, S.R.Goode „Determining a Solubility Product Constant...“, J.Chem.Ed. 94(2017), 636.
- J.L.Brosmer, D.G.Peters „Galvanic Cells and the Determination of Equilibrium Constants“, J.Chem.Ed. 89(2012), 763

ANHANG II

Tabelle 2: 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	Bromokresolgrün	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 3. 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 4: 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 5 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	AlCl ₃ *6H ₂ O	C45	241,43	456	
Fest	Ascorbinsäure	C71	176,12	333	
Fest	Bi(NO ₃) ₃ *5H ₂ O	C63	485,07	(Zersetzung)	
Fest	CaCl ₂	ja	110,99	745	
Fest	CaCl ₂ *2H ₂ O	ja	147,02	977	
fest	CaCl ₂ *6H ₂ O	C19	219,08	5360	
Fest	CaCO ₃	C87	100,09	4.8*10 ⁻⁹	6.9*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 6: 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	Ferroin	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	

ANHANG III

Tabelle 7: 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 9: Liste der vorhandenen Betriebsanweisungen

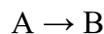
Nummer	Titel
BA_LAAC1.1	Fortpflanzungsgefährdende Gefahrstoffe- fest-Kat 1&2
BA_LAAC1.2	Erbgutverändernde Gefahrstoffe- fest-Kat. 3
BA_LAAC1.3S	Krebserzeugende Gefahrstoffe-fest-Kat.3
BA_LAAC1.3L	Krebserzeugende Gefahrstoffe-flüssig-Kat.3
BA_LAAC1.4	Krebserzeugende Gefahrstoffe-fest-Kat. 1&2
BA_LAAC1.5S	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

5. Reaktionskinetik

Die Geschwindigkeit mit der eine Reaktion abläuft, kann von Reaktion zu Reaktion stark variieren. So laufen die Explosion von Nitroglycerin oder die Neutralisation von NaOH und HCl innerhalb von Bruchteilen einer Sekunde ab. Die Faltung eines Proteins kann dagegen abhängig von der Größe einige Sekunden bis Minuten dauern, das Rosten von Eisen benötigt schon einige Jahre und die Umwandlung von Diamant zu Graphit verläuft nicht messbar langsam (findet jedoch statt). Bei vielen Reaktionen ist es jedoch wichtig eine quantitative Aussage zur Reaktionsgeschwindigkeit machen zu können. So ist es zum Beispiel in der Pharmakologie wichtig die Wirkungsdauer eines Medikamentes, in der Biologie die Dauer einer enzymatischen Reaktion oder den radioaktiven Zerfall von natürlich vorkommenden Isotopen bei der Altersbestimmung von Gegenständen (zum Beispiel der Zerfall von ^{14}C bei der Radiocarbonmethode) zu bestimmen. Die Reaktionskinetik beschreibt mit mathematischen Ausdrücken die Konzentrationsänderung der Reaktanden und der Produkte in Abhängigkeit von der Zeit und somit mit welcher Geschwindigkeit eine Reaktion abläuft.

5.1. Wissenswertes vorab

Betrachtet wird eine Reaktion der Form



[A] und [B] bezeichnen die Konzentrationen der Reaktanden A und B zu einem beliebigen Zeitpunkt t .

Reaktionsgeschwindigkeit: Die Reaktionsgeschwindigkeit v kann als Bildungsgeschwindigkeit des Produkts B

$$v_{\text{B}} = d[\text{B}]/dt$$

oder als Verbrauchsgeschwindigkeit des Edukts A

$$v_{\text{A}} = -d[\text{A}]/dt$$

angegeben werden.

Geschwindigkeitsgesetz: Die Reaktionsgeschwindigkeit einer Reaktion ist gewöhnlich proportional zu irgendeiner Potenz der Konzentrationen der Reaktanden. Für eine Beispielreaktion etwa von drei Reaktanden A, B und C könnte gelten:

$$v = k \cdot [\text{A}]^x \cdot [\text{B}]^y \cdot [\text{C}]^z$$

Die Proportionalitätskonstante k wird als **Geschwindigkeitskonstante** bezeichnet. Sie ist nicht abhängig von der Konzentration der Reaktanden, hängt aber von der Temperatur T ab. x , y und z geben die Reaktionsordnung an. Die Gesamtreaktionsordnung ergibt sich aus deren Summe.

Das Geschwindigkeitsgesetz ist mathematisch betrachtet eine Differentialgleichung. Durch Integration des Geschwindigkeitsgesetzes wird das **integrierte Zeitgesetz** erhalten. Aus dem

Zeitgesetz der Reaktion und der Lösung der Differentialgleichung, kann die Konzentration eines beliebigen Reaktanden zu einem beliebigen Zeitpunkt vorhergesagt werden.

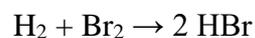
Reaktionsordnung: Die gesamte Reaktionsordnung entspricht der Summe der Potenzen, mit der die jeweiligen Reaktanden im Geschwindigkeitsgesetz erscheinen. Die Reaktionsordnung muss nicht ganzzahlig sein. Wichtige Spezialfälle sind jedoch Reaktionen 0., 1. und 2. Ordnung.

Übersicht über die einfachsten Reaktionsordnungen

	0. Ordnung	1. Ordnung	2. Ordnung
Typ	$A + \text{Katalysator} \rightarrow B + C + \text{Katalysator}$	$A \rightarrow B + C$	$2A \rightarrow C + D$
Geschwindigkeitsgesetz	$-d[A]/dt = k_0$	$-d[A]/dt = k_1 \cdot [A]$	$-d[A]/dt = k_2 \cdot [A]^2$
integriertes Zeitgesetz	$[A] = -k_0 \cdot t + [A]_0$	$[A] = [A]_0 \cdot \exp(-k_1 \cdot t)$	$1/[A] = k_2 \cdot t + 1/[A]_0$
Halbwertszeiten	$(t_{1/2})_0 = 1/(2 \cdot k_0) \cdot [A]_0$	$(t_{1/2})_1 = \ln(2)/k_1$	$(t_{1/2})_2 = 1/k_2 \cdot 1/[A]_0$
Beispielreaktion	von Proteinen katalysierte Reaktionen in einer Zelle	Radioaktiver Zerfall	$H_2 + I_2 \rightarrow 2 HI$ oder die Dimerisierung von Butadien in der Gasphase

ACHTUNG:

Aus der Reaktionsgleichung kann **nicht** direkt auf die Reaktionsordnung geschlossen werden! Betrachtet wird die Reaktion:



Diese ist **nicht zwangsweise 2. Ordnung**, obwohl dies auf dem Papier zunächst so erscheinen mag!

Reaktionen dieses Typs **können** zweiter Ordnung sein und es fällt uns leicht dies mit der Reaktionsgleichung in Einklang zu bringen. Wir stellen uns vor, die Edukte A und B stoßen zusammen und reagieren zu den Produkten C (und ggf. D).

Die Reaktionsordnung hängt allerdings vom Reaktionsmechanismus einer Reaktion ab. Dieser ist aus der Reaktionsgleichung nicht immer ersichtlich. Die obenstehende Reaktion verfügt über eine einfache Stöchiometrie, allerdings über einen komplizierten Reaktionsmechanismus. So kann es etwa sein, dass nicht die Edukte selbst miteinander reagieren, sondern erst reaktive Zwischenprodukte aus den Edukten entstehen müssen, die dann miteinander zu den Produkten reagieren.

Deshalb kann für die obenstehende Reaktion bei manchen Versuchsbedingungen überhaupt keine Gesamtreaktionsordnung angegeben werden.

In der Praxis muss durch Versuchsreihen der Reaktionsmechanismus aufgeklärt und anschließend auf die Reaktionsordnung zurückgeschlossen werden.

5.2. Lernziele und einführende Literatur

Lernziele: Beschreibung der Reaktionskinetik durch mathematische Formeln, Erkennen der Reaktionsordnung durch graphische Auswertung der Messergebnisse

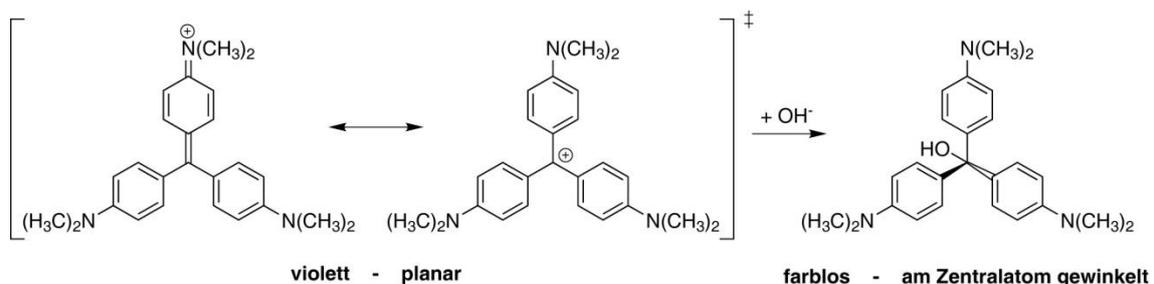
Einführende Literatur: Charles E. Mortimer *Chemie*, 9. Auflage 2007 (Kapitel 15), Peter W. Atkins, Julio de Paula *Physikalische Chemie*, 4. Auflage 2006 (Kapitel 22), Peter W. Atkins, Julio de Paula *Kurzlehrbuch Physikalische Chemie*, 4. Auflage 2008 (Kapitel 15)

5.3. Vorversuche

Beobachtung von unterschiedlich schnell ablaufenden Reaktionen.

Reaktion von Kristallviolett

Kristallviolett ist ein organischer Farbstoff aus der Klasse der Triphenylmethyl-Farbstoffe. Das Molekül kann bei Bestrahlung Licht einer bestimmten Wellenlänge aus dem sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums absorbieren. Wir nehmen schließlich die Komplementärfarbe des absorbierten Lichts als Farbeindruck wahr. Im Fall des Kristallvioletts bedeutet das: Die Substanz absorbiert das gelbe Licht und sie erscheint deshalb violett. Die Farbigkeit des Moleküls basiert auf einem über das ganze Molekül delokalisierten π -Elektronensystem. Durch die Delokalisierung wird das Absorptionsmaximum des Farbstoffs in den sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums verschoben. Die Delokalisierung findet jedoch nur statt, wenn das Molekül eine planare Geometrie, ähnlich einer Scheibe, aufweist. Die planare Struktur und das delokalisierte System gehen verloren, wenn eine Base, z.B. KOH, am zentralen Kohlenstoffatom nukleophil angreift und sich so eine Hydroxylgruppe (-OH) anlagert. Das Molekül absorbiert nun andere Wellenlängen aus dem nicht sichtbaren Bereich des Lichtspektrums und die Substanz erscheint farblos.



Versuch 5.1

In einem Uhrglas werden 1 Tropfen Kristallviolettlösung aus dem Indikatorsatz und 4 mL Wasser miteinander vermischt. In einem zweiten Uhrglas werden 1 mL Kristallviolett mit 4 mL 3 m KOH gegeben.

Frage 5.1

Beschreiben Sie Ihre Beobachtung. [1P]

Frage 5.2

In welchem Wellenlängenbereich des Spektrums liegt das Absorptionsmaximum vor und nach der Anlagerung des Hydroxidions? (Wellenlängenbereich angeben!) [2P]

Frage 5.3

Wieso kann die Reaktion auch mit Carbonaten in wässriger Lösung durchgeführt werden? (Reaktionsgleichung angeben!) [2P]

Frage 5.4

Wie ist das Zentralatom vor und nach der Anlagerung der Base hybridisiert? Wie groß sind jeweils die Bindungswinkel am Zentralatom? [2P]

5.4. Vollanalyse Fluoreszenz

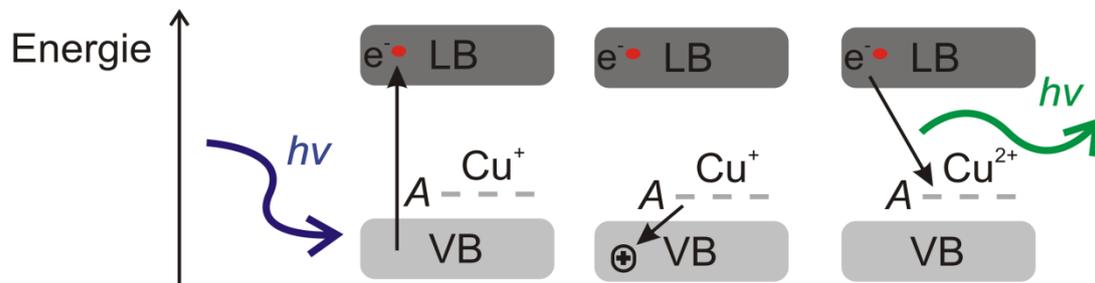
Kinetik der Lumineszenz von Leuchtsternen

Leuchtsterne in Kinderzimmern leuchten noch einige Zeit, nachdem das Licht gelöscht wurde. Der folgende Versuch beschäftigt sich mit der Chemie, die hinter den Leuchtsternen steckt. Die Leuchtsterne bestehen aus Zinksulfid, ZnS. ZnS ist namensgebend für den Zinkblende-Strukturtyp. Die Sulfid-Anionen (S^{2-}) bilden eine kubisch flächenzentrierte Kugelpackung (fcc), die kleineren Zn^{2+} Kationen besetzen die Hälfte der Tetraederlücken (1/2 TL). Außerdem ist Cu^+ in sehr kleinen Konzentrationen eingelagert. Die Oxidationsstufe +I für Kupfer ist sehr selten. Für gewöhnlich bevorzugt Kupfer die stabilere Oxidationsstufe +II. Zwischen den besetzten Orbitalen des ZnS, die das Valenzband (VB) bilden und den unbesetzten (dem Leitungsband, LB) befindet sich eine Bandlücke, in der keine erlaubten Zustände für das ZnS vorhanden sind. Die Orbitale der eingelagerten Kupferionen befinden sich hier nun genau in der Bandlücke des ZnS, sie besetzen die lokalisierten Zustände A. Durch Bestrahlung mit Licht kann ein Elektron aus dem besetzten Valenzband in das unbesetzte Leitungsband angehoben werden (erstes Bild). Das angeregte Elektron hinterlässt so ein positiv geladenes Loch im Valenzband, da nun eine Elektronenladung zu wenig im Valenzband vorhanden ist (zweites Bild). Dieses Ladungsdefizit kann nun durch ein Elektron eines Cu^+ kompensiert werden, das ein Elektron an das Valenzband des ZnS abgibt und somit selbst zu Cu^{2+} oxidiert wird (zweites und drittes Bild).

Die Lebenszeit des Elektrons im angeregten Zustand liegt typischerweise im ns-Bereich ($= 10^{-9}$ s), d.h. die angeregten Elektronen werden innerhalb weniger ns wieder ins Valenzband zurückfallen. Dennoch kann durch permanentes Einstrahlen eine gewisse Anzahl von Löchern im Valenzband im zeitlichen Mittel gehalten werden, es wird nach einigen Sekunden eine Sättigung erreicht.

Nun wird die Bestrahlung gestoppt. Es befindet sich eine bestimmte Anzahl von Elektronen im Leitungsband und exakt die gleiche Anzahl an Löchern im Valenzband, da jedes angeregte Elektron genau ein Loch im Valenzband produziert hat. Die Reaktion des Cu^+ verläuft relativ langsam, da sie thermisch aktiviert ist. Dennoch kann sie bei einer ausreichend großen Anzahl von Löchern im VB stattfinden. Somit füllen die Kupferionen mit ihren Elektronen die Löcher im Valenzband auf. Wenn eines der angeregten Elektronen im Leitungsband nun relaxiert, kann es nicht mehr in das Valenzband des ZnS zurückfallen, da das Loch bereits durch ein Elektron eines Kupfers aufgefüllt wurde. Folglich fällt das Elektron in einen Zustand des neugebildeten Cu^{2+} zurück und reduziert dieses wieder zu Cu^+ . Die überschüssige Energie wird beim Zurückfallen als Strahlung abgegeben (drittes Bild). Da die Orbitale des Kupfers energetisch oberhalb der des ZnS-Valenzbandes liegen, verkleinert sich die frei werdende Energie und damit vergrößert sich die Wellenlänge der emittierten Strahlung. Wäre das Elektron in das Valenzband zurückgefallen, wäre Strahlung im UV-Bereich des EM-Spektrums emittiert

worden, die für uns nicht sichtbar ist. Die nun emittierte Strahlung liegt im sichtbaren Bereich und wird als grün-gelbe Lumineszenz wahrgenommen. Hier wird die Verweildauer des Elektrons im angeregten Zustand um einige Größenordnungen verlängert, da das angeregte Elektron ein Cu^{2+} benötigt, um relaxieren zu können. Da die Konzentration der Cu^+ Ionen sehr gering ist, ist die Lumineszenz noch einige Minuten nach Löschen des Lichts beobachtbar (in Dunkelheit sogar einige Tage).



Beachten Sie den Unterschied zum Versuch mit Kristallviolett: Der organische Farbstoff absorbiert Licht einer bestimmten Wellenlänge des sichtbaren Bereichs (VIS-Bereich). Der Farbstoff „subtrahiert“ mit anderen Worten also eine Wellenlänge aus dem Weißlicht, wir nehmen die jeweilige Komplementärfarbe der absorbierten Wellenlänge wahr.

Hier wird hingegen von den Leuchtsternen Licht einer wohldefinierten Wellenlänge im sichtbaren Bereichs emittiert, d.h. ausgesandt. Wir nehmen direkt die Wellenlänge des emittierten Lichts wahr.

Versuch 5.2

Zur Durchführung des Versuchs wird eine spezielle Küvette verwendet. In einer Aussparung der Küvette ist Kupfer dotiertes Zinksulfid eingebracht. Die Küvette wird in den Probenhalter des Spektrometers gestellt. Es soll die emittierte Strahlung gemessen werden, daher muss der Detektor im 90° -Winkel aufgestellt werden. Es wird eine Messung vorbereitet, wie dies im Abschnitt Aufnahme von Emissionsspektren beschrieben wird.

Zunächst muss das Fluoreszenzmaximum der Substanz bestimmt werden. Hierfür wird ein Fluoreszenzspektrum aufgenommen. Zur Aufnahme des Fluoreszenzspektrums wird der Haken bei *Strobe/Lamp Enable* entfernt und die Messung durch Klicken auf *Play* gestartet. Durch Setzen des Hakens bei *Strobe/Lamp Enable* wird nun die Probe für einige Sekunden mit Licht bestrahlt. Anschließend wird der Haken bei *Strobe/Lamp Enable* wieder entfernt. Jetzt kann das Nachleuchten der Substanz durch Klicken auf die *Zoomwerkzeuge* gut beobachtet werden.

Im Anschluss wird ein Trenddiagramm im Bereich ± 5 nm um das Fluoreszenzmaximum vorbereitet, aber noch nicht gestartet (siehe dazu den Abschnitt Aufnahme eines Trenddiagramms). Die Messung wird durch Klicken auf den oberen *Start-Button* gestartet. Durch Setzen des Hakens bei *Strobe/Lamp Enable* wird die Probe ca. 5 Sekunden mit Licht bestrahlt. Der Haken bei *Strobe/Lamp Enable* wird wieder entfernt und sehr schnell durch Klicken auf den unteren (kleineren) *Start-Button* die Messung des Trenddiagramms gestartet. Es wird solange gemessen, bis die Fluoreszenz auf das Level des Hintergrundrauschens abgefallen ist. Zu Beginn des Versuchs sollte idealerweise mindestens eine Intensität von ~ 200 Counts gemessen werden, sodass ein Abfall der Intensität klar beobachtbar ist.

Notieren Sie die im Experiment verwendete Integrationszeit.

Die Auswertung wird mit dem Programm *QtiPlot* durchgeführt. Dazu müssen die Messdaten exportiert und in *QtiPlot* eingelesen werden. Der Header der Ausgabedatei wird entfernt. Die erste Spalte beinhaltet lediglich die Uhrzeit der Messung und wird gelöscht. Die beiden verbliebenen Spalten beinhalten die Zeit in Sekunden, die nach Start der Messung vergangen sind und den jeweils zugeordneten Messwert.

Frage 5.5

Stellen Sie das Fluoreszenzspektrum des Zinksulfids in einem Schaubild dar. [2P]

Frage 5.6

Rechnen Sie die detektierte Intensität des Trenddiagramms (nicht die des Fluoreszenzspektrums!) in Intensitätswerte pro Sekunde um. Hierzu benötigen Sie die im Experiment verwendete Integrationszeit. Beim Experiment werden Counts detektiert. Diese sollen in eine Anzahl von Photonen umgerechnet werden, da Photonen im Gegensatz zu den Counts eine anschauliche Bedeutung als sichtbare Lichtquanten haben. Dem Datenblatt des Detektors wurde entnommen, dass 1 Count 60 Photonen entsprechen. [2P]
Verwenden Sie im weiteren Verlauf der Auswertung stets die Intensitätswerte des Trenddiagramms in Photonen/s

Frage 5.7

Werten Sie die Versuchsergebnisse des Trenddiagramms graphisch aus. Verwenden Sie die in der obigen Frage berechneten Werte für die Intensität in Photonen/s. Welche Reaktionsordnung liegt bezüglich der Abklingreaktion vor? (welche Methode wenden Sie an, um die Reaktionsordnung zu bestimmen?) Fitten Sie die Messdaten an und bestimmen Sie die Geschwindigkeitskonstante k der Abklingreaktion. Welche Einheit hat k ? [5P]

Frage 5.8

Wie lässt sich die gefundene Reaktionsordnung mit dem im obenstehenden Schema erklärten Reaktionsmechanismus in Einklang bringen? [2P]

Frage 5.9

Das menschliche Auge nimmt in einem dunklen Raum eine Intensität von 60 Photonen/s noch als konstantes Leuchten wahr. Ein gelegentliches Aufleuchten der Substanz kann noch bis zu einer Intensität von 5 Photonen/s wahrgenommen werden. Berechnen Sie, wie lange Sie das Nachleuchten des Zinksulfids theoretisch in einem abgedunkelten Raum als konstantes Leuchten bzw. als gelegentliches Aufleuchten beobachten können. Benutzen Sie hierfür Ihre Messdaten und das integrierte Zeitgesetz für die von Ihnen zuvor bestimmte Reaktionsordnung. [4P]

Frage 5.10

Wenn Sie den Versuch mit einer Lichtquelle wiederholen würden, die ausschließlich rotes Licht emittiert: Welchen Ausgang des Experiments erwarten Sie und wie lässt sich die Beobachtung erklären? [2P]

Frage 5.11

Wie sind Fluoreszenz und Phosphoreszenz definiert? Würden Sie nach den von Ihnen gefundenen Definitionen das Nachleuchten des Zinksulfids als Fluoreszenz oder Phosphoreszenz bezeichnen? [2P]

5.5. Vollanalyse Kristallviolett

Wenn sich eine Studentin oder ein Student mit dem Füller verschreibt, greift sie oder er meist zu einem Tintenkiller. Im nachfolgenden Versuch soll verstanden werden, welche Chemie hinter einem Tintenkiller steckt. Tinte besteht unter anderem aus einem organischen Farbstoff, meist einem Triphenylmethyl-Farbstoff. Der Tintenkiller enthält reduzierende Inhaltsstoffe wie Sulfite, Carbonate oder Thiosulfate, die das zentrale Kohlenstoffatom des Farbstoffes reduzieren. Dadurch wird die planare Geometrie zerstört und das farbgebende π -System geht verloren. Folglich entfernt ein Tintenkiller die Tinte nicht, sondern entfärbt den Farbstoff nur. Im folgenden Versuch soll Kristallviolett (Bestandteil von violetter Tinte) durch Zugabe von Base entfärbt werden. Der Reaktionsverlauf wird photometrisch verfolgt.

Kristallviolett

Das Prisma in einem Photometer zerlegt das Licht aus einer Lichtquelle in seine einzelnen Spektralanteile und der Monochromator des Photometers filtert eine Wellenlänge aus dem Spektrum heraus mit der die Probelösung bestrahlt wird. Das Photometer misst die Absorption (das Maß für das Absorptionsvermögen eines Stoffes), indem es die Intensität des hindurchtretenden Lichts einer gefärbten Probelösung I mit der Intensität einer ungefärbten Lösung I_0 vergleicht:

$$E = \lg (I_0/I)$$

Nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz ist die Extinktion einer Lösung proportional zur Schichtdicke der Küvette, der Konzentration der Lösung und dem stoffspezifischen Extinktionskoeffizient. Die Schichtdicke ist mit 1 cm genormt und kann somit in der Gleichung vernachlässigt werden. Für die Referenzlösung gilt ebenfalls das Lambert-Beer'sche Gesetz und durch Gleichsetzen der Gleichungen für beide Lösungen kann die Konzentration der Probelösung berechnet werden:

$$c = (E/E_0) \cdot c_0$$

Die Reaktion der Entfärbung hängt prinzipiell von den Eduktkonzentrationen ab, die Base liegt jedoch im deutlichen Überschuss vor ($[\text{OH}^-] \gg [\text{Kristallviolett}]$), sodass sich die Konzentration an Lauge vernachlässigbar wenig im Laufe der Reaktion verändert.

Versuch 5.3

Verwenden Sie für den Versuch die im Saal bereitstehende Kristallviolettlösung und **nicht** die Indikatorlösung!

Notieren Sie sich die Konzentration der Kristallviolettlösung.

Bereiten Sie eine Absorptionsmessung vor, indem sie wie im Abschnitt Aufnahme von Absorptionsspektren beschrieben vorgehen und dabei eine 0.1 m KOH-Lösung gefüllte Küvette als Referenz verwenden. Messen Sie danach ein Absorptionsspektrum von einigen wenigen Tropfen Kristallviolettlösung in 2 mL Wasser. Lesen Sie aus dem gemessenen Spektrum das Absorptionsmaximum ab und starten Sie ein Trend-Diagramm, füllen die Menüs entsprechend aus und geben dabei den Bereich von ± 5 nm um das zuvor bestimmte Absorptionsmaximum an. Bereiten Sie nun eine Küvette mit 1 mL Kristallviolettlösung vor. Die vorhandene Kristallviolettlösung muss verdünnt werden, damit die Reaktion durchgeführt werden kann. Der Absorptionwert des Trenddiagramms sollte zu Beginn zwischen 0.5 und 1.0 betragen. Testen Sie Verdünnungen von 1:10 (das bedeutet 1 Teil Kristallviolett und 9 Teile Wasser), 1:50 oder 1:100. Notieren Sie die verwendete Verdünnung und geben Sie sie in der Auswertung an!

Stellen Sie die verdünnte Kristallviolettlösung in den Küvettenhalter und geben sie mit der Mikropipette rasch 2 mL 0.1 m KOH in die Küvette und mischen, indem Sie den Pipettenkolben **vorsichtig** auf- und abbewegen, die Reaktionsmischung durch. Klicken Sie auf den oberen Play-Button und setzen Sie einen Haken bei *Strobe/Lamp enable*. Durch Klicken auf den unteren Play-Button starten Sie rasch das Trenddiagramm. Nehmen Sie 10 Minuten lang Messdaten auf, bis die Lösung nahezu vollständig entfärbt ist.

Zur Auswertung werden die Messdaten exportiert und in *QtiPlot* eingelesen. Der Header wird entfernt. Die erste Spalte beinhaltet lediglich die absolute Uhrzeit der Messung und wird gelöscht. Die beiden verbliebenen Spalten beinhalten die Zeit in Sekunden, die nach Start der Messung vergangen sind und den jeweils zugeordneten Absorptionwert. Der Absorptionwert wird nach erfolgreicher Überprüfung der Reaktionsordnung über der Zeit geplottet. Die Daten werden angefitet.

Frage 5.12

Berechnen Sie die Geschwindigkeitskonstante k' der Reaktion (welche Einheit hat k'). Welche Reaktionsordnung liegt vor? Mit welcher Methode können Sie dies herausfinden? [5P]

Frage 5.13

Welche Reaktionsordnung ist nach dem Reaktionsmechanismus für die Entfärbung von Kristallviolett zu erwarten? Wie ist dies mit dem Ergebnis Ihres Versuches in Einklang zu bringen? [3P]

Frage 5.14

Führen Sie eine Literaturrecherche durch und suchen Sie nach k' -Werten für die Entfärbungsreaktion. Geben Sie für jeden gefunden Referenzwert eine Quelle an! Vergleichen Sie die gefundenen k' -Werte mit denen Ihres Versuchs. Wie lassen sich mögliche Abweichungen erklären? [4P]

Frage 5.15

Wieso muss für ein genaues Versuchsergebnis eine mit KOH-Lösung gefüllte Küvette als Referenzprobe gemessen werden? [1P]

Frage 5.16

Hier wird die Absorption gemessen. Der Detektor steht im Strahlengang direkt hinter der Probe. Wird die Fluoreszenz eines Farbstoffes gemessen, wird der Detektor im 90° Winkel aufgestellt. Wie erklärt sich der Unterschied? [2P]

5.6. Diese allgemeinen Konzepte sollte Sie hinter den Versuchen erkennen

Der Ablauf einer chemischen Reaktion lässt sich mit Hilfe von mathematischen Gleichungen beschreiben. Die Reaktionsgeschwindigkeit spiegelt dabei die Konzentrationsabnahme der Edukte und die Konzentrationszunahme der Produkte pro Zeiteinheit wider. Die Reaktionsordnung beschreibt den Exponenten in der Gleichung.