

PRAKTIKUM IN ALLGEMEINER CHEMIE

anorganische und analytische Chemie

H. Schönberg

*„Der einfachste Versuch, den man selbst gemacht hat,
ist besser als der schönste, den man nur sieht.“*

(Michael Faraday 1791-1867)

*Auf der Grundlage von
Praktikum in allgemeiner Chemie
nach G. Anderegg, R. Naegeli und T. F. Fässler*

**Laboratorium für anorganische Chemie
ETH ZÜRICH
2017**

VORWORT

Das Praktikum in allgemeiner Chemie soll den Studierenden mit einfachen experimentellen Arbeiten im Laboratorium vertraut machen. Dabei sollen erste Erfahrungen mit dem Reaktionsverhalten von Stoffen gemacht werden. Neben einer Reihe von quantitativen Versuchen vermitteln qualitative Versuche Kenntnisse über die chemischen Eigenschaften von Substanzen. Die durchzuführenden Experimente des Praktikums sollen fundamentale chemische Prinzipien verdeutlichen und sind gleichzeitig so ausgewählt, dass ein möglichst vielfältiger Überblick über Substanzklassen und Phänomene der Chemie erhalten wird. Es wurde auch versucht, nach Möglichkeit Beispiele von aktuellem Interesse heranzuziehen.

Diese Anleitung beruht auf der Praktikumsanleitung „Praktikum in allgemeiner Chemie“ von G. Anderegg, R. Naegeli und von T. F. Fässler. Die Versuche wurden neu zusammengestellt und vielfältig ergänzt. Grosser Wert wurde dabei auf die Ergänzungen mit Experimenten gelegt, bei denen Kenntnisse über die Eigenschaften von Stoffen als wesentliche Grundlage für das synthetische Arbeiten erlangt werden sollen.

Obwohl die Experimente auch danach ausgesucht wurden, dass mit möglichst wenig gefährlichen Substanzen umgegangen wird, sind einige von ihnen potentiell gefährlich. Es ist daher auf ein striktes Befolgen der Arbeitsvorschriften und der Anweisungen der Assistenten sowie auf ein sauberes Arbeiten zu achten. Der angehende Chemiker oder interdisziplinäre Naturwissenschaftler soll rasch eine Arbeitsweise erlernen, die es auch erlaubt, mit unbekanntem Substanzen umzugehen. Die während des Praktikums durchzuführenden Experimente sollen die in der Vorlesung ACAC-I behandelten Inhalte, Gesetze und Prinzipien veranschaulichen und vertiefen. Denn:

*„Ich höre und vergesse, ich sehe und behalte, ich handle und verstehe.“
(Konfuzius 551 - 479 v. Chr.)*

Am Anfang jedes Kapitels soll eine kleine Einführung in die Theorie das Verständnis für die Versuche erleichtern. Leider ist es nicht möglich, die Vorlesung mit dem Praktikum zu synchronisieren. Deswegen werden auf der Grundlage der theoretischen Einführungen zu den Stoffkomplexen am Anfang jedes Praktikumstages Seminare zu den Experimenten abgehalten, die die theoretischen

Hintergründe, die praktische Durchführung und die zu beachtenden Sicherheitsvorschriften behandeln.

Querverweise, die sowohl in das vorliegenden Praktikumsskript als auch in die Vorlesung eingearbeitet wurden, dienen dem besseren Verständnis und sollen das Erlernen der Grundzüge der allgemeinen Chemie erleichtern. Das Skript zur Vorlesung ACAC-I finden Sie auf der Plattform *Moodle* unter den Lernmaterialien der ACAC-I Veranstaltung.

Die Versuche sind im Allgemeinen leicht abgeänderte Standardversuche aus der Literatur, die die Grundlagen der allgemeinen Chemie abbilden. Dieses Skript kann die zugrundeliegende Theorie nicht im vollen Umfang darstellen. Es sei deshalb darauf hingewiesen, dass das Studium der Literatur zusätzliche Informationen liefert und den Lernerfolg begünstigt. Verweise zur Primärliteratur und zum ACAC-I Skript finden sich unter den Überschriften der einzelnen Kapitel.

In dieser Praktikumsanleitung sind auf Personen bezogene Bezeichnungen aus Gründen der besseren Lesbarkeit nur in männlicher Form formuliert. Sie meinen aber beide Geschlechter.

Zürich, August 2016

H. Schönberg

INHALTSVERZEICHNIS

INHALTSVERZEICHNIS	1
1 ALLGEMEINES	4
1.1 SICHERHEITSVORKEHRUNGEN UND TOXIKOLOGIE	4
1.1.1 Verhalten im Labor	4
1.1.2 Körperschutzmittel	4
1.1.3 Chemikalien	5
1.1.4 Handhabung von Glas und Glasapparaturen	6
1.1.5 Glasschliffe	7
1.1.6 Heizen	8
1.1.7 Elektrische Apparate	8
1.1.8 Brandschutz	8
1.1.9 Medien	8
1.1.10 Kapellen	9
1.1.11 Verhalten bei Unfällen	9
1.1.12 Gebräuchliche toxikologische Begriffe	9
1.2 PRAKTIKUMSPENSUM, LEISTUNGSANFORDERUNGEN	12
1.2.1 Versuchsablaufplan (Orientierung)	14
1.2.2 Anfertigung des Laborjournals	15
1.2.3 Schreiben eines Berichts	18
1.3 PRAKTIKUMSORGANISATION UND ORDNUNG IM LABOR	19
1.3.1 Belegung der Laborplätze	19
1.3.2 Finanzielles	19
1.3.3 Ordnung im Labor	20
1.3.4 Semesterende und -anfang	20
1.4 DIE PRAKTIKUMSANLEITUNG	20
1.5 GRUNDOPERATIONEN: WÄGEN UND VOLUMENMESSUNGEN	21
1.5.1 Wägen	21
1.5.2 Volumenmessungen	21
1.5.3 Ablesen und Handhabung von Volumenmessgeräten	22
1.6 GENAUIGKEIT, MESSFEHLER UND ERGEBNISANGABE	23
1.6.1 Genauigkeit von Messungen	23
1.6.2 Arten von Messfehlern	24
1.6.3 Welche Genauigkeit ist erforderlich?	24
1.6.4 Angabe von Messergebnissen	25
1.7 EINFÜHRENDE EXPERIMENTE	27
Versuch 1.1: Glaswaren zur Volumenmessung	27
Versuch 1.2: Wägen definierter Volumina	27
Versuch 1.3: Bestimmung der Dichte von Ethanol	28
2 SÄURE - BASE REAKTION	29
2.1 EINFÜHRUNG	29
2.2. THEORIE: BRØNSTED-SÄUREN UND -BASEN	30
2.2.1 Definitionen nach Brønsted und Lowry	30
2.2.2 Säure-Base-Gleichgewichte	31
2.2.3 Der pH-Wert	36
2.2.4 Mehrprotonige Säuren	37
2.2.5 Farbstoffsäuren als pH-Indikatoren	38

2.2.6 Bestimmung des Äquivalenzpunktes.....	39
2.2.7 Pufferlösungen	41
2.2.8 Zwitterionen	44
2.2.9 Doppelt logarithmische pH-Diagramme.....	45
2.2.10 pH-Messung mit pH-Metern.....	46
2.3. RECHENBEISPIELE	50
2.3.1 Berechnen von Konzentrationen und pH-Werten in Lösung.....	51
2.3.2 Beispiele für Konzentrations- und pH-Berechnungen.....	53
2.4 EXPERIMENTE	59
Versuch 2.1: Charakterisierung von Säuren.....	59
Versuch 2.2: Massanalyse - Bestimmung der Konzentration einer Salzsäure; Vergleich von pH-Meter und Indikator	61
Versuch 2.3: Die Titration einer schwachen Säure mit einer starken Base: Konzentrationsbestimmung einer verdünnten Essigsäure.....	65
Versuch 2.4: Identifizierung einer unbekannt organischen Säure	67
Versuch 2.5: Puffervermögen.....	73
3 FÄLLUNGSREAKTIONEN	75
3.1 EINFÜHRUNG.....	75
3.2 THEORIE: FÄLLUNGSREAKTIONEN.....	75
3.2.1 Löslichkeitsprodukt.....	75
3.2.2 Löslichkeit.....	76
3.2.3 Potentiometrische Titration von Halogeniden mit Ag ⁺	79
3.2.4 Elektrolytische Leitfähigkeit	83
3.2.5 Konduktometrische Titration.....	85
3.3 EXPERIMENTE	87
Versuch 3.1: Argentometrische Chloridanalyse: Klarpunktsttitration, Titration nach Mohr, potentiometrische Titration.....	87
Versuch 3.2: Gravimetrische Bestimmung des Nickelgehaltes	94
4 REDOXREAKTIONEN	97
4.1 EINFÜHRUNG.....	97
4.2 THEORIE: REDOXREAKTIONEN	98
4.2.1 Oxidationszahlen.....	98
4.2.2 Aufstellen von Redoxgleichungen	99
4.2.3 Thermodynamik von Redoxreaktionen.....	101
4.2.4 Galvanische Zelle und Redoxpotentiale	102
4.2.5 Das Latimer-Diagramm	107
4.2.6 Nernst Gleichung.....	109
4.2.7 Anwendung der galvanischen Zelle.....	113
4.2.8 Elektrolyse.....	114
4.3 EXPERIMENTE	118
Versuch 4.1: Batterie.....	118
Versuch 4.2: Synthese von zwei unbekannt Kobaltkomplexen, Charakterisierung und Identifizierung durch quantitative Analyse	119
Versuch 4.3: Verschiedene Oxidationsstufen von Mangan	128
5 METALLKOMPLEXE IN LÖSUNG:	130
5.1 EINFÜHRUNG.....	130
5.2 THEORIE: METALLKOMPLEXE	130
5.2.1 Das Konzept der Lewis-Säure.....	130

5.2.2 Definitionen & Konventionen	131
5.2.3 Einführung in die Ligandenfeldtheorie	134
5.2.4 Aqua-, Hydroxo- und Oxo-Komplexe.....	139
5.2.5 Ligandaustauschgleichgewichte/Ligandsubstitutionen	141
5.2.6 Protonenabhängige Ligandaustauschgleichgewichte.....	142
5.2.7 Chelatkomplexe.....	143
5.2.8 Komplexometrische Titration	145
5.3 EXPERIMENTE	148
<i>Versuch 5.1: Darstellungen von Kupferkomplexen und Liganden-</i> <i>austauschreaktionen</i>	148
<i>Versuch 5.2: Komplexchemie des Nickels.....</i>	152
<i>Versuch 5.3: Komplexometrische Titration ([9] 29).....</i>	156
6 QUALITATIVE ANALYSE.....	158
6.1 EINFÜHRUNG.....	158
6.2 VORPROBEN.....	159
6.2.1 <i>Flammenfärbung</i>	160
6.2.2 <i>Phosphorsalz-, Boraxperle</i>	162
6.3 AUFSCHLUSSVERFAHREN	163
6.3.1 <i>Löslichkeitsprobe.....</i>	163
6.3.2 <i>Soda-Pottasche-Auflösung</i>	164
6.3.3 <i>Saurer Auflösung</i>	165
6.3.4 <i>Oxidationsschmelzen</i>	165
6.4 DER TRENUNGSGANG	166
6.5 EXPERIMENTE	168
<i>Versuch 6.1: Vorversuche zur Ermittlung der Kationen in einem</i> <i>Substanzgemisch.....</i>	168
<i>Versuch 6.2: Auflösung unlöslicher Metallsalze</i>	171
<i>Versuch 6.3: Anionenanalyse.....</i>	174
<i>Versuch 6.4: Vollständige qualitative Analyse eines einfachen</i> <i>Substanzgemisches</i>	178
7 ANHANG	200
7.1 LITERATURVERZEICHNIS	200
7.2 MUSTERPROTOKOLL	201
7.3 pK_s -WERTE BEI 25 °C.....	204
7.4 pH-INDIKATOREN	205
7.5 STANDARD REDUKTIONSPOTENZIALE IN V.....	206
7.6 LÖSLICHKEITSPRODUKTE.....	207
7.7 KOMPLEXBILDUNGSKONSTANTEN	208
7.8 LEITFÄHIGKEITSDATEN	209
7.9 SPEKTRALLINIEN DER ALKALI- UND ERDALKALIMETALLE	210
7.10 NATURKONSTANTEN, FORMELN UND UMRECHNUNGSFAKTOREN	211
7.11 NOMENKLATUR IN DER ANORGANISCHEN CHEMIE	212
7.12 PERIODENSYSTEM	216

1 ALLGEMEINES

1.1 Sicherheitsvorkehrungen und Toxikologie

Es sei zu Beginn darauf hingewiesen, dass in diesem Praktikum das Arbeiten mit gefährlichen Substanzen minimiert ist. Es wird fast ausschliesslich in wässrigen verdünnten Lösungen gearbeitet, die wenig bis nicht gefährlich sind. Es werden kaum Versuche durchgeführt, bei denen übelriechende und gefährliche Gase freigesetzt werden. Trotzdem sind die folgenden Regeln zu beachten.

1.1.1 Verhalten im Labor

- a) Versuche, die nicht Teil des Praktikums sind, dürfen nur mit spezieller Bewilligung des verantwortlichen Assistenten ausgeführt werden.
- b) **Niemals alleine** oder ohne Aufsicht durch einen Assistenten **arbeiten**.
- c) Ebenso ist es **nicht gestattet**, im Labor **Ess- und Trinkwaren** aufzubewahren oder **zu konsumieren**.
- d) Das Rauchen im Labor **ist untersagt**.
- e) **Fluchtwege sind frei zu halten** und dürfen nicht mit Gegenständen wie z.B. mit Stühlen blockiert werden.
- f) Der Aufenthalt auf den Fluchtbalkonen ist nicht gestattet.
- g) Ventile, Hähne, Schalter oder Türklinken **nicht mit Handschuhen anfassen**.
- h) **Besucher** haben nur mit ausdrücklicher **Bewilligung** des Assistenten Zutritt zum Laboratorium. Sie sind mit einer **Besucherbrille** auszustatten und müssen sich an die Sicherheitsregeln verhalten.
- i) **Radio- und andere Soundgeräte** dürfen nur mit Bewilligung des Assistenten betrieben werden und dürfen dabei zu keinerlei Störungen führen.
- j) **Offenes Feuer und andere Zündquellen** (wie Heizluftgebläse) dürfen sich nicht in der unmittelbaren Nähe von brandgefährdenden Stoffen (organischen Lösemitteln) befinden.
- k) Am **Ende des Praktikumstages** sind sämtliche Medien (s. unten) abzustellen, die Hocker zu versorgen und die Waagen abzuschalten und mit der Haube abzudecken.

1.1.2 Körperschutzmittel

- a) Im Laboratorium sind stets eine **Schutzbrille** und ein **Labormantel** zu tragen.

- b) Beim Arbeiten mit grösseren Mengen von ätzenden Flüssigkeiten sind eine **geschlossene Schutzbrille** und ein Gesichtsschutzschild zu tragen.
- c) Beim Arbeiten mit hautreizenden Stoffen (starke Säuren, Basen, kanzerogene Stoffe, über die Haut absorbierbare Chemikalien) sind **Schutzhandschuhe** zu tragen.

1.1.3 Chemikalien

- a) Jede Chemikalienflasche muss ein **Etikett** tragen, das im Minimum folgende Angaben enthält:
 - Name der Substanz
 - Bruttoformel
 - Einfülldatum
 - Name des Besitzers
 - wenn erforderlich Sicherheitshinweis

Für die Beschriftung sind nur schwarze Filzstifte oder Kugelschreiber zu verwenden (andere Stifte werden nach kurzer Zeit unlesbar). Am Chemikalienschalter sind auch Etiketten mit den jeweiligen *Gefahrensymbolen* erhältlich.

- b) Zur Aufbewahrung von Chemikalien dürfen **keine Lebensmittelgefässe** benutzt werden.
- c) Am Laborplatz sind jeweils die **kleinstmöglichen Mengen von Chemikalien** aufzubewahren.
- d) Der **Bezug von Chemikalien** für private Zwecke sowie die Weitergabe an Dritte ist strengstens verboten.
- e) Der Bezug von Chemikalien ist nur mit einem vom Assistenten unterzeichneten **Bestellschein** möglich.
- f) Bevor ein Versuch begonnen wird, hat sich jeder Student sorgfältig **über** die physikalischen Eigenschaften, die **Giftigkeit und die gefährlichen Reaktionseigenschaften** der entsprechenden Chemikalien zu **informieren**.
- g) Chemikalienlösungen dürfen **nicht mit dem Mund**, sondern ausschliesslich mit einer Pipettierhilfe **pipettiert** werden.
- h) Wird ein Stoff in einem offenen Gefäss erhitzt, so darf die Öffnung **nicht gegen eine Person** gerichtet sein.

- i) Werden **Siedesteine** verwendet, ist dafür zu sorgen, dass beim Einwerfen derselben die Temperatur der Flüssigkeit noch WEIT unter dem Siedepunkt liegt.
- j) Für die Versuche dürfen nur einwandfreie, **saubere Gefässe** verwendet werden. Insbesondere ist es strikt verboten, für irgendwelche Reaktionen Gefässe zu verwenden, die noch Chemikalienrückstände enthalten.
- k) Die Versuche sind jeweils mit der **kleinstmöglichen Menge an Chemikalien** durchzuführen.
- l) Chemikalien und deren Lösungen dürfen nicht in offenen Gefässen (z.B. auch Pipetten) durch den Laborraum transportiert werden.
- m) Generell dürfen **keine Chemikalien in den Ausguss** gegossen werden. Sie müssen im bereitgestellten Kanister gesammelt werden. Eine Liste bei den Kanistern gibt Aufschluss über die Sortierung. Es dürfen niemals sämtliche Chemikalien in denselben Kanister gefüllt werden. Die Ausgüsse der Labors sind an die zentrale Neutralisationsanlage angeschlossen. Sie können deshalb verdünnte Säuren und Laugen (bis ca. 1 M) aufnehmen, wobei mit genügend Wasser nachgespült werden muss.

1.1.4 Handhabung von Glas und Glasapparaturen

- a) Bei jeder Handhabung von Glas und Glasapparaturen, besonders beim Einführen von Glasröhren in Gummischläuche o.Ä., ist vor allem für den **Schutz der Hände** zu sorgen (Lederhandschuhe oder Stofflappen verwenden).
- b) Evakuiert werden dürfen nur die speziell dafür vorgesehenen Glaswaren (Rundkolben und Saugflaschen). **Dünnwandige Glasgefässe**, besonders Messkolben und Erlenmeyer, dürfen **nicht evakuiert** werden. Vakuumexsikkatoren dürfen nicht im evakuierten Zustand transportiert werden.
- c) Nur **dünnwandige Gefässe** (Bechergläser, Erlenmeyer, Rundkolben und Reagenzgläser) dürfen **erhitzt werden**. Die dickwandigen **Saugflaschen** dürfen zwar evakuiert, aber **nicht erhitzt werden**. Sie dienen ausschliesslich zum Filtrieren.
- d) Grosse Glasflaschen dürfen beim Transport nie am Hals, sondern müssen immer unten am Boden angefasst werden. Sie dürfen nur auf tiefe Regale abgestellt werden.
- e) Glasflaschen und andere Behälter sind nie über 90 Prozent ihres Fassungsvermögens zu füllen.

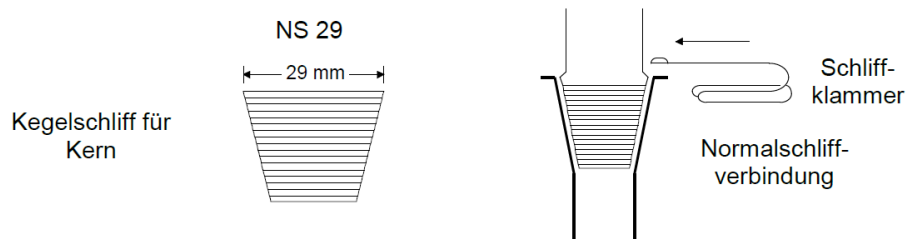
Um festsitzende Glasstopfen zu vermeiden, empfiehlt es sich, so weit wie möglich **Flaschen mit Schraubverschluss** zu verwenden.

- f) **Glasabfälle** dürfen nur in die im Labor **eigens dafür vorgesehenen Behälter** und niemals in die Abfallkörbe am Arbeitsplatz geworfen werden (Verletzungsgefahr für das Putzpersonal).
- g) Für die Durchführung von **Synthesen** sind grundsätzlich **Rundkolben passender Grösse** zu verwenden.
- h) **Glasabfälle** dürfen nur in die im Labor **eigens dafür vorgesehenen Behälter** und niemals in die Abfallkörbe am Arbeitsplatz geworfen werden (Verletzungsgefahr für das Putzpersonal).

Im Übrigen wird auf das entsprechende Merkblatt der Stabsstelle Sicherheit verwiesen.

1.1.5 Glasschliffe

Im chemischen Laboratorium werden normierte Kegelschliffe verwendet. Sie werden nach ihrem grössten Durchmesser bezeichnet (NS 29: Normschliff, 29 mm Durchmesser; NS 14 (14,5): 14,5 mm Durchmesser). Die Sicherung einer Schliffverbindung erfolgt durch Schliffklammern:



Voraussetzung für die Zuverlässigkeit normgerechter Schliffe ist ihre sachgemässe Behandlung. Die Schliffflächen müssen sorgfältig vor Zerkratzen geschützt werden und sollen vor dem Ineinanderstecken mit einem sauberen, weichen Tuch abgerieben werden. Dann trägt man am weitesten Ende des Kerns einen etwa 5 mm breiten, hauchdünnen Ring von Dichtmittel (Schliff fett) auf und dreht die Schliffe unter ganz leichtem Druck ineinander.

Verklemmte Schliffe werden durch **leichtes Klopfen mit einem Holzstück** gelockert oder durch **kurzes Erwärmen** der Hülse gelöst. Bei Anwendung von roher Gewalt besteht Verletzungsgefahr! Die Hände müssen dabei durch ein Tuch geschützt werden. (Assistenten stehen mit ihrer Hilfe zur Seite)

1.1.6 Heizen

Für das Heizen soll grundsätzlich **immer der heizbare Magnetprüfer mit Heizbad** gefüllt mit Wasser verwendet werden. Der Bunsenbrenner (evtl. über Assistenten ausleihen) soll aus Sicherheitsgründen (Feuergefahr) nur in Ausnahmefällen verwendet werden. Wird der Bunsenbrenner eingesetzt, so ist darauf zu achten, dass *keine brennbaren Substanzen* (organische Lösungsmittel!) in der Nähe sind.

1.1.7 Elektrische Apparate

- a) Elektrische Apparate sind so aufzustellen, dass sie **nicht im Bereich von Spritzwasser** liegen.
- b) Sie sind stets **sauber und frei von korrosiven Substanzen** zu halten. Dies gilt besonders für die Waagen. Nach jedem Gebrauch sind sie sorgfältig zu reinigen.
- c) **Defekte Apparate** sowie solche mit **defekten oder korrodierten Kabeln** oder Steckern sind unverzüglich dem Assistenten zur Reparatur zu **melden**.
- d) Bei den mit Fehlerstromschutzschaltern ausgerüsteten Laborplätzen darf der Strom nicht mit der Prüftaste des Schalters ausgeschaltet werden (übermäßige Abnutzung des Fehlerstromschutzschalters).

1.1.8 Brandschutz

- a) Jedermann muss die Standorte und die Funktion der **Notduschen** und der **Löscheinrichtungen** sowie die **Fluchtwege** kennen.
- b) Die Menge der am Arbeitsplatz aufbewahrten **brennbaren Flüssigkeiten** ist auf ein Minimum zu beschränken.

1.1.9 Medien

- a) Das Gashauptventil darf nur vom Assistenten betätigt werden, nachdem man sich vergewissert hat, dass sämtliche angeschlossenen Apparate noch geschlossen sind, resp. schon geschlossen wurden.
- b) Am Abend sind **Gas, Wasser, Strom und Vakuum** (Membranpumpen) **sowie die Kapellenventilation abzustellen**.
- c) Der **Vakuumschlüssel** darf nur mit **vorgeschalteter Gaswaschflasche** und mit dafür vorgesehenen Vakuumschläuchen betrieben werden.
- d) Alle Medienventile sind ohne Gewalt (sanft) zu betätigen.

1.1.10 Kapellen

- a) Alle Arbeiten, bei denen **giftige, brennbare** oder sonst wie **gefährliche** resp. **übelriechende Gase, Dämpfe oder Aerosole** entstehen oder frei werden können, sind in einer **Kapelle** auszuführen.
- b) Die Apparaturen sind **möglichst weit hinten** bei der Kapellenrückwand aufzustellen.
- c) Eine Kapelle ist kein Freipass für die Freisetzung von beliebigen Mengen von Substanzen und Chemikalien. Giftige und korrosive Gase und Dämpfe sind mittels der in der Literatur beschriebenen Apparaturen an Ort und Stelle zu absorbieren (da sonst die Umgebung belastigt und verunreinigt wird und teure Schäden an der Ventilationsanlage entstehen können).
- d) Bei den Kapellen ist **vor Arbeitsbeginn** darauf zu achten, dass diese **eingeschaltet** sind. Der Notknopf erhöht die Saugleistung für kurze Dauer und soll nur im Notfall betätigt werden.

1.1.11 Verhalten bei Unfällen

Unfälle sind unverzüglich dem Assistenten zu melden.

Bei Unfällen, die eine ärztliche Behandlung erfordern, ist zuerst, sofern es die Lage gestattet, **der Assistent oder der Oberassistent** (HCI H115) zu **benachrichtigen**. Hilfe kann auch unter der **Telefonnummer 888** erhalten werden. Zusätzlich ist eine Hotline geschaltet unter der Telefonnummer **(044 63) 34812** und der E-Mail chab-safety@chem.ethz.ch Nach der ärztlichen Behandlung ist eine **Unfallmeldung bei der Krankenkasse** (HG F63.1-3, Tel. 632 20 66, intern: 22066) auszufüllen.

1.1.12 Gebräuchliche toxikologische Begriffe

"All' Ding' ist Gift und nichts ohn' Gift;

Allein die Dosis macht, dass ein Ding' kein Gift ist."

Paracelsus (1494 - 1541)

Die Toxikologie muss also eine Aussage zu den Schwellenkonzentrationen machen. Diese dürfen nicht überschritten werden. Unterhalb der Schwellenkonzentration durchläuft ein Fremdstoff den Organismus, ohne eine feststellbare Wirkung zu hinterlassen. Für karzinogene (krebsfördernde) und mutagene (das Erbgut schädigende) Stoffe können allerdings keine Schwellenwerte angegeben werden.

Definition einiger gebräuchlicher Schwellenwerte:

MAK-Wert:

Maximale Arbeitsplatzkonzentration: Maximale Konzentration eines gas-, dampf- oder staubförmigen Arbeitsstoffes in der Luft. Bei einer Arbeitszeit von 8 bis 9 Stunden täglich und bis 45 Stunden pro Woche schädigt der Stoff auch über längere Perioden die Gesundheit nicht. Neben akuter und chronischer Giftigkeit berücksichtigt dieser Wert auch belästigende Eigenschaften wie Jucken, Allergie und Geruch.

Die MAK-Werte sind in einer Broschüre der SUVA tabelliert, die im Labor ausliegt.

LD₅₀-Wert:

Letale Dosis für 50 Prozent der Versuchstiere: Dosis, die innerhalb von 24 Stunden verabreicht, bei der Hälfte der Versuchstiere innert 5 Tagen zum Tod führt.

Chemikalien werden international nach ihrem Gefährdungspotenzial eingestuft und nach dem **GHS-System** gekennzeichnet. GHS steht als Abkürzung für "**G**lobally **H**armonized **S**ystem of Classification and Labelling of Chemicals" und soll weltweit einen besseren Schutz und eine Vereinfachung beim Handel mit Chemikalien ermöglichen. Bei diesem System wird weltweit mit denselben Symbolen (Piktogrammen), Gefahren- und Sicherheitshinweisen auf Etiketten und mit Sicherheitsdatenblättern auf Gefahren, die von den jeweiligen Chemikalien ausgehen, hingewiesen. Siehe auch:

<http://www.bag.admin.ch/themen/chemikalien/00249/12613/index.html?lang=de>

				
Gase unter Druck	instabil, explosiv	entzündbar oder selbsterhitzungsfähig	entzündend, oxidierend	hautätzend, schwer augenschädigend, korrosiv
				
gewässer-gefährdend	akut giftig	gesundheitsgefährdend	diverse Gefahren	

H- und P-Sätze (alte Kennzeichnung: R- und S-Sätze)

In der EU und der Schweiz werden gefährliche Chemikalien mit Symbolen und einem erklärenden Wort wie «explosionsgefährlich», «entzündlich», «reizend», «giftig» oder «umweltgefährlich» (Gefahrenbezeichnung) gekennzeichnet.

Ergänzend wird die Art der Gefahr mit so genannten *H-Sätzen* (*Hazard Statements*) genauer bezeichnet. Dabei sind die Gefährdungen durch eine 3-stellige Zahl kodiert. Die erste Ziffer steht für die Eingruppierung in eine Gefahrengruppe (z.B. physikalische Gefahren, Gesundheitsgefahren, Umweltgefahren). Die beiden anderen sind laufende Nummern. Ein Beispiel: H314 bedeutet „Gesundheitsgefahr - Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden“.

Wie sich Gefahren vermeiden lassen und wie im Unglücksfall vorzugehen ist, zeigen die Sicherheitsratschläge mit den *P-Sätzen* (*Precautionary Statements*): Auch hier sind die Sicherheitshinweise durch eine 3-stellige Zahl kodiert. Die erste Ziffer steht für die Eingruppierung in Allgemeines, Prävention, Reaktion, Aufbewahrung und Entsorgung. Die beiden anderen sind laufende Nummern. Ein Beispiel: P262 bedeutet „Prävention - Nicht in die Augen, auf die Haut oder auf die Kleidung gelangen lassen“. Ergänzt werden diese Sätze in der EU durch die EUH-Sätze, die den früheren R- und S-Sätzen angehörten, aber in die neuen H- und P-Sätze nicht aufgenommen wurden. Die Kodierung der H- und P-Sätze lässt sich leicht aus Chemikalienkatalogen entnehmen oder auf der Homepage des [Bundesamt für Gesundheit](#) finden.

Weitere wichtige Richtlinien und Informationen zum Arbeiten im Labor entnehmen Sie bitte dem Sicherheits- und Entsorgungshandbuch der ETH auf der Internetseite: http://www.sicherheit.ethz.ch/docs/health_docs/safety_manual.pdf

Speziell für das HCI-Gebäude gelten das Sicherheitshandbuch und die Laborordnung des HCI:

<http://www.chab.ethz.ch/siko/sicherheitsandbuch.pdf>

<http://www.chab.ethz.ch/siko/laborordnung.pdf>

1.2 Praktikumspensum, Leistungsanforderungen

Das Praktikum besteht aus zwei Teilen, dem *anorganisch-chemischen* und dem *physikalisch-chemischen Praktikumsteil*.

Das Praktikum gilt als bestanden, wenn *beide* Teile des Praktikums für sich bestanden sind. Ist ein Teil des Praktikums nicht bestanden, so gilt das gesamte Praktikum als nicht bestanden.

Ein nicht bestandenes Praktikum ist in beiden Teilen zu wiederholen.

Im *anorganisch-chemischen Teil* (Inhalt dieser Praktikumsanleitung) des Praktikums wird erwartet, dass der Student im Laufe der Praktikumszeit **sämtliche Versuche dieser Praktikumsanleitung selbst und eigenständig durchführt**. Grundsätzlich arbeiten die Studenten **alleine**, nur in Ausnahmefällen werden Versuche nach Absprache mit dem Assistenten in Zweiergruppen durchgeführt. Zu Beginn jeder Versuchseinheit findet eine **Vorbesprechung** unter Leitung der jeweiligen Assistenten statt. Jeder Student muss vor Beginn der Versuchsdurchführung in der Lage sein, den Versuch zu skizzieren und zu erläutern. Während der Vorbesprechung kann das Verständnis durch den Assistenten geprüft werden. Nach jeder Versuchseinheit sollen die Versuchsergebnisse ausgewertet und etwaige Probleme diskutiert werden.

Dieses Praktikum hat eine **offene Form**. Das heisst, alle Studenten haben die Praktikumsaufgaben zu erfüllen. Dazu stehen Ihnen die Praktikumszeiten zur freien Einteilung zur Verfügung. Aus Sicherheitsgründen muss sich jeder Student **zur Laborarbeit bei seinem jeweiligen Assistenten an- und abmelden**.

Bei Abwesenheit von mehr als einer Woche (Krankheit, WK) und einer **daraus resultierenden Einschränkung in der Erbringung der Praktikumsleistungen** kann eine Befreiung nur durch Dr. H. Schönberg (Büro HCI H115, Tel.: 22869) erteilt werden. Für die nicht durchgeführten Versuche müssen Berichte erstellt werden, die eine **Kurzbeschreibung** des Versuches mit den dazugehörigen Gleichungen enthalten.

Bedingungen zum erfolgreichen Absolvieren des Praktikums sind das erfolgreiche Durchführen der Versuche, Abgabe der ausgefüllten Auswertebögen bzw. Berichte, die mündliche Besprechung der Auswertebögen mit dem Assistenten und akzeptable Ergebnisse in der am Ende des Praktikums durchgeführten kleinen schriftlichen Kontrollarbeit. Richtlinien für das Schreiben von Berichten sowie Musterberichte finden sich im Anhang. Jeder Student hat ein **Laborjournal** zu führen. Darin werden alle

durchgeführten Versuche protokolliert. Im Speziellen sollen alle **Messungen** (Wägungen etc.) und **Beobachtungen** sowie auftauchende **Fragen darin festgehalten werden** (siehe auch Abschnitt „Anfertigung eines Laborjournals“). Für einen Grossteil der Versuche ist ein **Auswertebblatt** auszufüllen. Dies soll zu einer Zeitersparnis in der Nachbereitung des Praktikumversuches führen und den Fokus auf eine *gute Vorbereitung* der Praktikumsinhalte lenken. Gesondert ist **ein ausführliches Protokoll** (Bericht) zu schreiben. Die *Auswertebblätter* und das *ausführliche Protokoll* müssen dem Assistenten vorgelegt werden, der sie mit Noten 6-1 bewertet. Diese Note *enthält* ebenfalls eine *Bewertung der praktischen Arbeit*.

Die Note für das **ausführliche Protokoll wird mit 10%** an der Gesamtnote des anorganisch-chemischen Teils gewichtet. Der Durchschnitt der Noten der **anderen Experimente** wird mit **40% an der Gesamtnote** des anorganisch-chemischen Teils gewichtet. Protokolle werden nur bis 3 Wochen nach Ende des Praktikums entgegen-
genommen.

Am Ende des Praktikums findet eine **schriftliche Kontrolle** zu den Inhalten des Praktikums statt. Grundlage dieser Kontrolle sind die Praktikumsversuche und die Praktikumsanleitung. Die aus dieser Kontrolle erzielte Note (6-1) wird mit **50% an der Gesamtnote** des anorganisch-chemischen Teils gewichtet. Am Ende der Anleitung befindet sich ein Muster einer Kontrollarbeit.

Die aus den gewichteten Anteilen erzielte **Note muss mindestens 4** sein, um diesen Teil des Praktikums und damit das gesamte Praktikum zu bestehen.

Im *physikalisch-chemischen Teil* des Praktikums sind für jedes der drei Experimente Protokolle anzufertigen, die mit einer Note (6-1) bewertet werden. Der Durchschnitt aller Noten ergibt eine Gesamtnote, die mindestens 4 sein muss.

Am Ende des Praktikums werden allgemeine Aufräumarbeiten gemäss Weisung der Assistenten durchgeführt. **Die Teilnahme daran ist obligatorisch.**

1.2.1 Versuchsablaufplan (Orientierung)

Die in der nachfolgenden Tabelle angegebenen Orientierungszeiten für die jeweiligen Versuche sind Durchschnittswerte und sollen beim Planen des Praktikums helfen.

<u>Versuch</u>	Versuchsbeschreibung	Orientierungszeit
<u>Versuch 1.1</u>	Glaswaren zur Volumenmessung	1 Praktikumstag
<u>Versuch 1.2</u>	Wägen definierter Volumina	
<u>Versuch 1.3</u>	Bestimmung der Dichte von Ethanol	
<u>Versuch 2.1</u>	Charakterisierung von Säuren	0,5 Praktikumstage
<u>Versuch 2.2</u>	Massanalyse - Bestimmung der Konzentration einer Salzsäure; Vergleich von pH-Meter und Indikator	1 Praktikumstag
<u>Versuch 2.3</u>	Titration einer schwachen Säure mit einer starken Base, Konzentrationsbestimmung einer verdünnten Essigsäure	0,5 Praktikumstage.
<u>Versuch 2.4</u>	Identifizierung einer unbekannt organischen Säure	1 Praktikumstag
<u>Versuch 2.5</u>	Puffervermögen	<1 Praktikumstag
<u>Versuch 3.1</u>	Argentometrische Chloridanalyse (Klarpunkttitration, Titration nach Mohr, potentiometrische Titration)	<1 Praktikumstag
<u>Versuch 3.2</u>	Gravimetrische Bestimmung des Nickelgehaltes	0,5 Praktikumstage
<u>Versuch 4.1</u>	Batterie	0,5 Praktikumstage
<u>Versuch 4.2</u>	Synthese von zwei unbekannt Kobaltkomplexen, Charakterisierung und Identifizierung durch quant. Analyse	2,5 Praktikumstage 2er Gruppen
<u>Versuch 4.3</u>	Verschiedene Oxidationsstufen von Mangan	<1 Praktikumstag
<u>Versuch 5.1</u>	Darstellungen von Kupferkomplexen und Ligandenaustauschreaktionen	1,5 Praktikumstage
<u>Versuch 5.2</u>	Komplexchemie des Nickels	1 Praktikumstag
<u>Versuch 5.3</u>	Komplexometrische Titration	<1 Praktikumstag
<u>Versuch 6.1</u>	Vorversuche zur Kationenanalyse	1,5 Praktikumstage
<u>Versuch 6.2</u>	Aufschluss unlöslicher Metallsalze	
<u>Versuch 6.3</u>	Anionenanalyse	1 Praktikumstag
<u>Versuch 6.4</u>	Vollständige qualitative Analyse eines einfachen Substanzgemisches	4 Praktikumstage

1.2.2 Anfertigung des Laborjournals

Das Laborjournal ist das wichtigste Zeugnis dessen, was im Labor durchgeführt wurde. Als solches ist es nicht nur eine Datenquelle für die Erstellung von Berichten und Publikationen, sondern es stellt auch einen durchgehend nachgeführten Beleg dar, in dem man selbst nach vielen Jahren noch dies und jenes nachschlagen kann. In der experimentellen Forschung ist es üblich, alles Relevante (z.B. Messdaten, Berechnungen, Bemerkungen, Literaturübersichten, graphische Darstellungen) direkt in ein **gebundenes, kariertes Heft mit nummerierten Seiten** einzutragen. Die einzelnen Seiten eines Laborjournals werden **nie herausgetrennt**; als Beilagen zu einem Bericht verwendet man Kopien.

Was für eine Art Heft auch verwendet wird, das Prinzip ist stets dasselbe: **Alle Einträge werden immer direkt im Laborjournal festgehalten**. Überträgt man Angaben aus einer anderen Quelle (z.B. Wägebüchlein, Kalibrationstabelle) ins Laborjournal, gibt man diese Quelle explizit an, sodass sich diese Einträge jederzeit verifizieren lassen. **Niemals** aber verwende man **Notizzettel!**

Einträge ins Laborjournal macht man mit einem dokumentenechten Stift (Kugelschreiber). Bei notwendigen Korrekturen wird so durchgestrichen, dass der Originaltext noch erkannt wird. Das Laborjournal wird chronologisch fortlaufend geführt, wobei man jede Seite mit dem aktuellen Datum versieht. Selbstverständlich muss das Laborjournal auf dem Umschlag den Namen des Besitzers und die Laborbezeichnung enthalten.

aus: D.P. Shoemaker, C.W. Garland, J.W. Nibler,
Experiments in Physical Chemistry,
 6th ed., McGraw-Hill, New York, 1996.
 Einträge im Laborjournal

Was soll ein Laborjournal enthalten?

Das Laborjournal soll alle Informationen enthalten, die nötig sind, damit auch andere dasselbe Experiment auf dieselbe Weise durchführen können. Zusätzlich zu den Messergebnissen und Befunden notiert man alle weiteren Beobachtungen, die für die Interpretation der Resultate von Bedeutung sein können.

Ein Laborjournal ist *keine* Abschrift einer Versuchsvorschrift und kann stichpunktartig, aber dennoch präzise verfasst werden. Folgendes sollte ein persönliches Laborjournal im Allgemeinen enthalten.

Vorbereitung

1. Datum des Versuchs
2. Überschrift, aus der das Ziel bzw. der Inhalt des Versuches erkenntlich ist
3. Referenzen zu vorhergehenden Versuchen
 - Seite oder anderes Laborjournal
 - *Bsp.: „Analyse von Produkt C vom ... (Seite 74)“*
4. Ziel der Arbeit
 - Synthese (Reaktionsgleichung), Reinigung, Analyse, Messung, Literaturexcerpt, Zusammenfassung der bisherigen Erkenntnisse....
5. Referenzen zu externer Literatur
 - Verweise bspw. auf Synthese-/Analysevorschriften
6. verwendete Hilfsmittel
 - Messgeräte (Geräte allgemein)
 - Hersteller, Typ, relevante technische Spezifikationen (Präzision, Messgenauigkeit...)
 - Chemikalien
 - a) Menge (Ansatzberechnung)
 - b) Physikalische Eigenschaften (siehe auch c, e und f)
 - c) Tox- und Sicherheitsdaten von Edukten und Produkten
 - Toxisch wo (Lunge, Niere...) und wie?
 - Flammpunkt, Zündpunkt
 - Explosionsfähig?
 - Vgl. **H-Sätze**
 - Evtl. nötige Vorsichtsmassnahmen (Arbeit in Kapelle, Mengenbeschränkung, Handschuhe (welche?), ...)
 - Vgl. **P-Sätze**
 - d) Entsorgung von Edukten und Produkten
 - Apparatur (eindeutiger Beschrieb oder/und Skizze)
7. Mögliche Fehlerquellen (nach Möglichkeit quantifizieren)
 - Vorausdenken: Was kann schief laufen und was tue ich, wenn dies eintritt?
 - Evtl. nochmals in Vorsichtsmassnahmen einfließen lassen
 - genügend Zeit einkalkulieren
 - bei kritischen Schritten lieber nochmals einen Vorversuch machen

Durchführung

1. Beschreibung der Arbeiten (genaues Vorgehen, Beschreibung muss nachvollziehbar sein)
 - Einwaagen (**Tabelle vorbereiten**: Berechnete Mengen (Masse (g) und Stoffmenge (mol)), eingewogene Mengen, Molmassen)
 - Verwendete Lösungsmittel (Menge)
 - Reaktionsführung (Wie schnell wurde zugetropft?)
 - Messprotokoll: **Tabelle vorbereiten**, Platz für Beobachtungen lassen (siehe unten), eindeutige Tabelleneinträge, Zahlen nicht durch überschreiben korrigieren, sondern komplett neu schreiben.
 - Abweichungen zum „Normalablauf“ exakt protokollieren
2. Beobachtungen: **Dies ist einer der wichtigsten Einträge!**
 - Messungen: Referenzmessungen (verwandte, bekannte Substanzen),
 - Synthese
 - Temperaturverläufe (! exotherme Reaktionen!)
 - Inhomogene Gemische (Löslichkeiten der Edukte)
 - Änderungen in der Viskosität/Fliesseigenschaften
 - Farbänderungen
 - Fällungen (wann? Bedingungen? Phänomenologie)
 - Druckänderung / Gasentwicklung, Gerüche, „Sonderbares“, etc.
 - Ähnlichkeiten zu anderen, früher gemachten Beobachtungen oder bekannten Phänomenen
 - Ist etwas schiefgelaufen? Wie hat sich das geäußert? Gibt es Erklärungen dafür?
 - Alle sonstigen Auffälligkeiten
3. Spekulationen für die Gründe der Beobachtungen (für weitere, spätere Abklärungen)

Resultate

1. Ausbeute, Massenbilanz, Charakterisierung
 - Tabellen erleichtern die Übersicht
2. Analysenresultat
3. Fehlerquellen, Fehlmanipulationen, kritische Operationen

4. Kommentare, Vergleiche und Referenzen zu bekannter Literatur (eindeutig Bezeichnen)
5. eventuell Zielvorgaben für nächste Experimente (z.B. Wiederholungsexperiment in anderem Lösungsmittel, anderes Temperaturregime, Zugabenreihenfolge und/oder – geschwindigkeit ändern...)

1.2.3 Schreiben eines Berichts

Das Schreiben der Laborberichte ist ein wesentlicher Teil des Praktikums. Einerseits soll dadurch das Verständnis für den Versuch vertieft werden, andererseits ist das Berichteschreiben eine wichtige Tätigkeit für jeden Forschungschemiker (Präsentation der Resultate). Trotzdem wird in diesem Teil des Praktikums nur für Versuch V.2 ein ausführliches Protokoll verlangt. Um die Arbeit der Studenten zu erleichtern und den Fokus auf die gute Vorbereitung auf die Versuche zu lenken, sind für die anderen Versuche nur Auswertblätter oder stichpunktartige Kurzprotokolle abzugeben. Diese haben aber den gleichen Zweck wie die Berichte.

Im Bericht soll das durchgeführte Experiment ausführlich beschrieben und diskutiert werden. Grundlage für den Bericht ist vor allem das **Laborjournal**, in dem alle Teilschritte eines Experimentes notiert sind (Beobachtungen wie Farbänderungen, Wärmeentwicklung etc., aber auch sämtliche Wägungen und Messungen). Als Hilfsmittel können die Praktikumsanleitung und Lehrbücher herangezogen werden. Wichtig ist aber, dass der Bericht das Experiment so beschreibt, **wie es vom Studenten tatsächlich durchgeführt** wurde, und nicht, wie es hätte durchgeführt werden sollen!

Ein vollständiger Bericht soll folgende Punkte enthalten:

- Name des Studenten, Studienabteilung und -richtung
- Datum
- Versuchsnummer
- Titel (Produktname, Bezeichnung der Methode etc.)
- evtl. Literaturhinweise
- **Kurze Diskussion der angewandten Theorie** resp. der Synthesemethode.
- **Sämtliche Reaktionsgleichungen** sind vollständig aufzustellen. Bei Redoxreaktionen sind die Oxidationszahlen zuzuordnen, die Halbzellenreaktionen aufzustellen, Halbzellenpotentiale sind, wenn möglich, anzugeben.

- **Sämtliche Mengen** sollen angegeben werden. Besonders bei synthetischen Versuchen sollen auch die jeweils eingesetzten Anzahl Mol Substanz vermerkt werden. **Reaktionsbedingungen** (Temperatur, Reaktionszeit etc.) sind exakt anzugeben. Die Herkunft und Reinheit der verwendeten Stoffe ist anzugeben, ebenso deren Giftigkeit, Gefährlichkeit etc.
- Verwendete **Apparaturen** sollen vermerkt und evtl. skizziert werden.
- Bei Synthesen ist eine genaue Beschreibung des **Reaktionsablaufs** (Farbänderungen, Gasentwicklung, Erwärmung, Niederschlagsbildung etc.) und die Ausbeute ($\text{Ausbeute} = \frac{[\text{Produkt}]}{[\text{Edukt}]} \cdot 100 \%$) anzugeben. Das Produkt soll charakterisiert (Aussehen, Farbe, Schmelz- resp. Siedepunkt etc.) und mit Literaturwerten verglichen werden. Die Molmassen sowohl der Edukte als auch der Produkte sind anzugeben.
- Bei Messungen ist eine Fehlerabschätzung durchzuführen.
- Die Resultate und Erkenntnisse sind ausführlich zu diskutieren.

Sprachlich ist darauf zu achten, dass der Bericht im **Perfekt / Passiv** gehalten ist. Im Anhang ist zur Illustration ein Bericht gezeigt (S. 201). Dieser soll nur als Beispiel verstanden werden. Jeder Versuch verlangt eine dafür entsprechende Organisation und Darstellung.

1.3 Praktikumsorganisation und Ordnung im Labor

1.3.1 Belegung der Laborplätze

Jeder Student besitzt während des Praktikums einen eigenen Laborplatz. Dieser kann mit einem Studenten eines anderen Praktikums, welches zu einer anderen Zeit stattfindet, gemeinsam genutzt werden. Nach Praktikumsschluss ist der Laborplatz in guter Ordnung zu verlassen. Schmutziges Glas ist **sauber abzuwaschen** und am Laborplatz einzuräumen. **Zerbrochene Glaswaren sind sofort zu ersetzen.**

1.3.2 Finanzielles

Das Chemiepraktikum ist nicht kostenlos. Für die Durchführung des Praktikums wird den Studierenden nach Semesterende von der zentralen Verwaltung des D-CHAB eine Rechnung zugestellt, der die folgenden Positionen zugrunde liegen:

- Die Studenten haben für die im Praktikum verbrauchten Chemikalien sowie für zerbrochene Glasapparaturen und Messinstrumente aufzukommen. (Neuan-schaffungen von Geräten werden grundsätzlich von der Schule finanziert.) Die Abrechnung basiert auf den persönlichen Materialbezügen im **HCI-Shop** mit der **Schaltermkarte**. Dazu gehört auch die Materialbox (ca. Fr. 200,-).
- Drucksachen (Praktikumsbuch, Auswertungsblätter, Informationsschriften)
- Zudem existiert ein „Saalkonto“. Auf das Konto werden Materialien, die für das gesamte Praktikum benötigt werden, verrechnet. Nur die Assistenten können Bezüge machen, die auf das Konto verbucht werden. Diese Kosten werden zu Semesterschluss gleichmässig auf alle Studierenden aufgeteilt.
- Pauschalbetrag für nicht personalisierbares Verbrauchsmaterial.

1.3.3 Ordnung im Labor

Jeder Student ist für seinen Laborplatz verantwortlich. Die **Laborplätze sind jeden Abend aufgeräumt** zu verlassen.

1.3.4 Semesterende und –anfang

Das Praktikum beginnt jeweils in der ersten Semesterwoche. Aus versicherungstechnischen Gründen müssen die **Studenten eingeschrieben sein**, damit sie im Labor arbeiten dürfen.

Die Plätze sind am Ende des Praktikums aufgeräumt und mit vollständiger Glasausrüstung zu hinterlassen. **Alle Schlüssel und die Bezugskarte sind beim Schalter zu deponieren**. Am Ende jedes Semesters wird ein **Aufräumtag** angesetzt. Hier werden allgemeine Aufräumarbeiten durchgeführt, **die Teilnahme ist Pflicht, um das Praktikum zu bestehen**.

1.4 Die Praktikumsanleitung

Die sechs Kapitel der Praktikumsanleitung sind jeweils in einen theoretischen und einen experimentellen Teil unterteilt. Der **theoretische Teil** soll die Grundlagen für das Verständnis der durchzuführenden Experimente vermitteln. Die Experimente stellen nichts anderes dar, als Beispiele zur Veranschaulichung von grundlegenden chemischen Gesetzmässigkeiten. Es ist daher erforderlich, den **theoretischen Teil aufmerksam durcharbeiten**. Dies ist Voraussetzung für die erfolgreiche Durchführung der Versuche. Dies gilt umso mehr, da es unmöglich ist, das Praktikum

mit der Vorlesung zu synchronisieren und daher oft nur die Praktikumsanleitung und begleitende Bücher eine theoretische Erklärung für die durchzuführenden Experimente liefern.

Der **experimentelle Teil** beginnt jeweils mit einer kurzen Einführung zum Lernziel des Versuchs. Es folgen eine **ausführliche Beschreibung der Versuchsdurchführung** und Hinweise zur Entsorgung von Abfällen. Alle Arbeitsanweisungen sind dabei **kursiv** gedruckt.

In der Praktikumsanleitung sind Links zu kleinen Filmen bzw. Bilderabfolgen zu einigen Experimenten enthalten, die der Veranschaulichung und Vertiefung dienen. Zum Abspielen der Filme benötigen Sie den Real Player, der im Internet frei verfügbar ist (<http://de.real.com>). Ebenfalls finden Sie Links zu erweiterten Übungen und deren Lösungen zu den einzelnen Stoffgebieten. Die Links für Versuche liegen dabei immer auf dem Wort Experiment und die Links zu den Übungen auf "Übung und Lösung". Die Links lassen sich *nur* aus der Online-Version dieser Praktikumsanleitung öffnen.

URL: <http://www.gruetzmacher.ethz.ch/education/labcourses>

1.5 Grundoperationen: Wägen und Volumenmessungen

1.5.1 Wägen

Im Praktikumlaboratorium sind verschiedene Waagen aufgestellt: Je nach Gesamtgewicht und gewünschter Genauigkeit muss die entsprechende Waage ausgewählt werden. Die Verwendung der verschiedenen Waagen erfolgt nach einer Einführung durch den Assistenten. Besonders ist darauf zu achten, dass die Waagen nach Gebrauch **immer SAUBER** zurückgelassen werden. Aggressive Substanzen dürfen grundsätzlich nur in geschlossenen Gefäßen gewogen werden (Gefäß vorher tarieren).

1.5.2 Volumenmessungen

Auf „In“ geeichte Volumenmessgeräte beziehen das zu messende Volumen auf den gesamten Inhalt des Volumens. Die auf „Ex“ geeichten Volumenmessgeräte beziehen das zu messende Volumen auf das Volumen, welches diesem Gerät ohne zusätzliche Hilfsmittel (z.B. Ausblasen) als die Schwerkraft entnommen wird.

- Messzylinder: Auf „In“ geeicht. Genauigkeit $\pm 3 \%$
- Messpipette: Auf „Ex“ geeicht. Genauigkeit $\pm 0.5 - 1.5 \%$

- Messkolben: Auf „In“ geeicht.
Verwendung: Zubereitung von Stammlösungen
Genauigkeit $\pm 0.1 - 0.2 \%$
- Vollpipette: Auf „Ex“ geeicht.
Verwendung: Zugabe einer genau bestimmten Menge
Genauigkeit: je nach Grösse $0.1 - 0.6 \%$

Bürette: Wird verwendet, wenn die Menge abzumessender Reagenz lösung nicht im Voraus genau bekannt ist (Dosiergefäss). Die zu entnehmende Flüssigkeitsmenge sollte so gewählt werden, dass der Messfehler 0.5% nicht übersteigt. Empfehlenswert sind Verbräuche von etwa $2/3$ des Volumens der Bürette.

Beispiel: Die Ablesbarkeit einer 50 mL Bürette beträgt ± 0.1 mL.

Die Abweichung darf nicht mehr als 0.5% der Gesamtzugabe betragen. Es müssen also mindestens 20 mL Lösung entnommen werden, damit der Fehler kleiner wird als 0.5% .

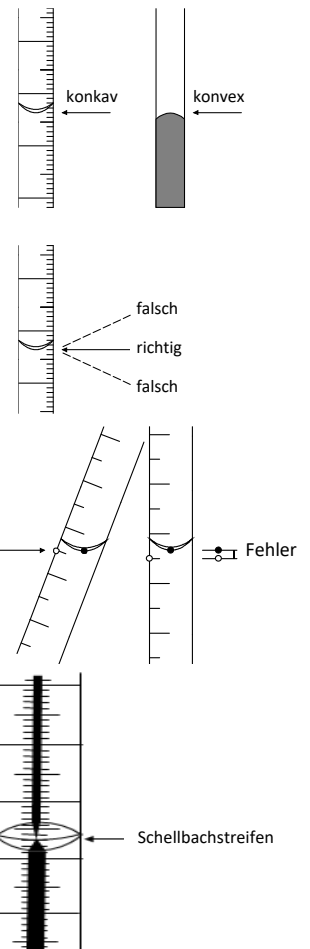
1.5.3 Ablesen und Handhabung von Volumenmessgeräten

Allgemein

Wenn eine Flüssigkeit in ein Messgefäss gebracht wird, so bildet sich wegen der Oberflächenspannung ein **Meniskus**. Es muss so abgelesen werden, dass beim konkaven Meniskus an der tiefsten und beim konvexen Meniskus an der höchsten Stelle abgelesen wird. Um Parallaxen- und Schräghaltefehler zu vermeiden, muss **immer auf Augenhöhe** abgelesen werden, während das Gefäss senkrecht gehalten wird.

Wenn die Volumenmessgeräte einen **Schellbachstreifen** besitzen (auf der Rückseite ein blauer Streifen auf weissem Grund), wird dort abgelesen, wo die (durch die Brechung der Flüssigkeit verursachten) **zwei Pfeilspitzen** aufeinandertreffen.

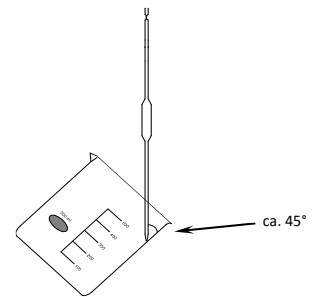
Achtung: Bei volumetrischen Glasgeräten ist die Genauigkeit am grössten, wenn möglichst deren ganzes Volumen genutzt wird. Eine 50 mL Bürette ist also genauer, wenn der Verbrauch nahe 50 mL ist, als wenn nur 10 mL titriert werden. Zur Erzielung einer hohen



Genauigkeit sind also für die Versuche passende Geräte auszuwählen.

Auf Ex geeichte Pipetten

Die volle Pipette wird senkrecht an die Wand des Auffanggefäßes gehalten, so dass der Winkel zwischen Pipette und Gefäßswand 45° beträgt. (Die Pipettenspitze muss die Gefäßswand berühren!) Nachdem die Flüssigkeit ausgelaufen ist, zieht man die Pipette an der Gefäßswand entlang hoch und wartet die angegebene Wartezeit. Die Pipette darf nie ausgeblasen werden!

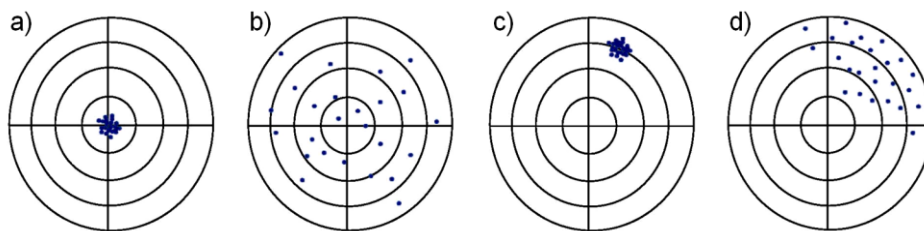


1.6 Genauigkeit, Messfehler und Ergebnisangabe

1.6.1 Genauigkeit von Messungen

Die Genauigkeit einer Messung setzt sich zusammen aus der Präzision und deren Richtigkeit. Die **Präzision** beschreibt das Ausmass der **Streuung der Einzelwerte** bei wiederholten Messungen, also wie weit die einzelnen Messwerte voneinander entfernt liegen. Die **Richtigkeit** beschreibt, wie nah das Messergebnis beim **wahren Wert** liegt. Eine genaue Messung muss sowohl präzise als auch richtig sein.

Die Zusammenhänge lassen sich gut durch die folgenden schematischen Abbildungen veranschaulichen:



- a) Die Einzelergebnisse liegen nah beieinander (präzise) und der Mittelwert nah beim wahren Wert (richtig). Die Messung ist **genau**.
- b) Die Einzelergebnisse liegen weit auseinander aber der Mittelwert nah beim wahren Wert. Die Messung ist **richtig, aber unpräzise**.
- c) Die Einzelergebnisse liegen nah beieinander (präzise), aber der Mittelwert weit weg vom wahren Wert (richtig). Die Messung ist **präzise, aber falsch**.
- d) Die Einzelergebnisse liegen weit auseinander und der Mittelwert weit weg vom wahren Wert. Die Messung ist **falsch und unpräzise**.

1.6.2 Arten von Messfehlern

Messfehler werden in statistische und systematische Fehler unterschieden.

Statistische Fehler

- **Zufallsfehler**, die statistisch verteilt auftreten
- Beeinflussen **Präzision**
- **Statistisch erfassbar** (Gauss'sche Fehlerverteilung)
- Beispiel: Ableseungenauigkeit einer Waage

Systematische Fehler

- Bleiben während einer Messung **immer gleich** und weisen in gleiche Richtung
- Beeinflussen **Richtigkeit**
- Statistisch **nicht erfassbar**
- Müssen gesucht und ausgeschaltet werden (**Kalibrierung**)
- Beispiele: Falsch gehende Uhr, nicht tarierte Waage, eine Pipette, die fälschlicherweise immer ausgeblasen wird

1.6.3 Welche Genauigkeit ist erforderlich?

Bei allen Arbeiten muss überlegt werden, welche Genauigkeit für Einwaagen, Volumina, pH-Wert etc. notwendig ist. Nicht in allen Fällen ist das Verwenden der grösstmöglichen Genauigkeit sinnvoll. Man unterscheidet folgende Fälle:

- Werden analytische Werte wie z.B. Gewichte (z.B. Masse des Tiegels bei der Gravimetrie), Volumina (z.B. Titrationsvolumen), pH-Werte, elektrische Potentiale, Leitfähigkeiten etc. erfasst, so sind diese mit dem **genauesten** zur Verfügung stehenden **Messgerät** zu bestimmen und mit der **grösstmöglichen Genauigkeit** zu protokollieren.
- Viele Analysen gelingen nur dann optimal, wenn die zu untersuchende Probemenge in einem bestimmten Konzentrationsbereich vorliegt. Diese Werte sind in der Versuchsbeschreibung vorgeben und es heisst dann: „ ... *ca.* x g *Probemenge sollen genau eingewogen und auf x mL verdünnt werden.*“ Es ist **hier nicht erforderlich, exakt x g einzuwiegen**. Es müssen nur ungefähr x g sein, es soll aber **genau notiert** werden, wie viel g exakt eingewogen wurden, und daraus ist dann die exakte Konzentration zu ermitteln.
- Andererseits sollen häufig bestimmte **Reaktionsbedingungen**, unter denen die Analysen, aber auch Reaktionen ablaufen, eingestellt werden. Meistens sind

das bestimmte pH-Bereiche. Dann werden zum Beispiel Angaben gemacht wie: „Säuern Sie mit einer 0,1 molaren HCl-Lösung an.“ In solchen Fällen ist es **nicht erforderlich, eine exakt 0,1 molare HCl-Lösung** zu verwenden. Zur Anfertigung derartiger Lösungen genügt die Genauigkeit eines Becherglases.

Bei Verwendung von Messskalen und analogen Anzeigen wird hierbei die **letzte Stelle geschätzt** und ebenfalls protokolliert. Zeigt z.B. eine Bürette mit einer 0.1 mL Unterteilung einen Wert von 10.1 mL an, so wird dieser entweder als 10.10 mL oder 10.15 mL angegeben, je nachdem ob der Wert näher bei 10.1 mL oder der 10.2 mL liegt.

1.6.4 Angabe von Messergebnissen

Alle Messergebnisse sind mit der korrekten, der Genauigkeit der Messung entsprechenden Anzahl **signifikanter Stellen** anzugeben. Die Angabe von Ergebnissen mit einer beliebigen Anzahl von Stellen täuscht eine nicht bestehende Genauigkeit vor.

Beispiel: Eine Masslösung wird erstellt, indem auf einer Waage 1.7995 g einer Substanz mit einer molaren Masse von 100 g mol^{-1} eingewogen werden und in Wasser gelöst, so dass sich ein Gesamtvolumen von 33.0 mL ergibt. Berechnen Sie die Konzentration der Lösung.

$$n = \frac{m}{M} = \frac{1.7995 \text{ g}}{100 \text{ g mol}^{-1}} = 0.017995 \text{ mol} \quad c = \frac{n}{V} = \frac{0.017995 \text{ mol}}{0.0330 \text{ L}} = 0.54530 \text{ mol L}^{-1}$$

Auch wenn der Taschenrechner dieses Ergebnis angibt, ist die Angabe so nicht sinnvoll, da sie eine viel zu hohe Genauigkeit vortäuscht. Da das Volumen nur mit 3 signifikanten Stellen bestimmt wurde, kann auch das Ergebnis nur 3 signifikante Stellen haben. Die korrekte Angabe lautet also $c = 0.545 \text{ mol L}^{-1}$.

Ebenso sind alle Messergebnisse mit der **korrekten SI-Einheit** anzugeben. Nur SI-Einheiten garantieren unmissverständliche, international vergleichbare Ergebnisse.

Ergebnisse aus mehr als einer Einzelmessung sind als **Mittelwert** \bar{x} inkl. der **Standardabweichung des Mittelwerts** $s_{\bar{x}}$ in der Form $\bar{x} \pm s_{\bar{x}}$ anzugeben. Diese Werte sind folgendermassen definiert:

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i$$

$$s_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{1}{N(N-1)} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}$$

N = Gesamtzahl der Messungen
 x_i = Einzelmesswert

Für weitere Details zur Statistik und Fehlerrechnung sei auf das Skript zum PC-Teil dieses Praktikums von *Erich Meister* verwiesen. Bei Unsicherheiten zum Rechnen mit signifikanten Stellen, SI-Einheiten oder Fehlerrechnung wenden Sie sich bitte an Ihren Assistenten.

Hinweis: Die korrekte Angabe von Messergebnissen hat eigentlich nicht nur mit der Standardabweichung, sondern auch mit dem entsprechenden Vertrauensintervall zu erfolgen (siehe PC-Teil). Darauf wird in diesem Praktikum aus Gründen der Einfachheit verzichtet.

1.7 Einführende Experimente

Die folgenden Versuche sollen Ihnen ein Gefühl für die Genauigkeit einzelner Messgeräte geben und Sie dazu befähigen, bei zukünftigen Versuchen genau abschätzen zu können, welches Gerät für die jeweilige Aufgabe geeignet ist. Sie sparen wertvolle Praktikumszeit, wenn Sie einerseits nicht unnötig genaue Geräte verwenden und andererseits keine Analysen wiederholen müssen, weil Ihre Ergebnisse auf Grund zu ungenauer Geräte zu weit von der Vorgabe abweichen.

Versuch 1.1: Glaswaren zur Volumenmessung

In diesem Versuch soll die Genauigkeit verschiedener Glasgeräte miteinander verglichen werden. Zur Verfügung stehen:

- 200 mL Becherglas
- 200 mL Erlenmeyerkolben
- 100 mL Messzylinder
- 100 mL, 50 mL Messkolben
- 25 mL, 10 mL Vollpipette

Überlegen Sie sich eine geeignete Reihenfolge und ein sinnvolles Volumen, um die Genauigkeit der verschiedenen Glasgeräte zu vergleichen. Füllen Sie das erste Gefäß (z.B. Messkolben) bis zum gewählten Volumen (z.B. 100 mL) mit Wasser. Dann transferieren Sie das Wasser in das zweite Gefäß (z.B. Messzylinder) und vergleichen das Volumen, dann in das dritte (z.B.) Becherglas usw. Welches Volumen zeigen die einzelnen Geräte an?

Führen Sie mehre Testreihen durch, um alle Geräte miteinander zu vergleichen. Protokollieren Sie Vorgehen und Ergebnisse genau im Laborjournal. Ordnen Sie die Geräte nach Ihrer Genauigkeit.

Versuch 1.2: Wägen definierter Volumina

Durch Wägen soll die Genauigkeit folgender Glasgeräte bestimmt werden:

- Becherglas
- Messzylinder
- Messkolben
- Messpipette

- Vollpipette

Tarieren Sie folgende Glasgeräte (Leergewicht in Laborjournal protokollieren): 250 mL Becherglas, 100 mL Messzylinder, 100 mL Messkolben. Füllen Sie Becherglas und Messkolben je bis zur 100 mL Marke, den Messzylinder bis zur 50 mL Marke mit Wasser. Wiegen Sie die vollen Gefässe erneut.

Geben Sie auf gleiche Weise mit Voll- und Messpipette ein definiertes Volumen je in ein beliebiges tariertes Gefäss und wiegen Sie dieses nochmal.

Wie weit weichen die Ergebnisse von der Erwartung ab (Fehlerangabe in %)? Beachten Sie die genaue Dichte von Wasser bei 25°C.

Versuch 1.3: Bestimmung der Dichte von Ethanol

Es soll die Dichte von Ethanol durch Wägen bestimmter Volumina bestimmt werden. Verwenden Sie dafür zwei verschiedene Gefässe (Vollpipette, Messzylinder) und wiederholen Sie jede Messung dreimal. Geben Sie für beide Gefässe die ermittelte Dichte mit Mittelwert und Standardabweichung an. Protokollieren Sie Ihre Ergebnisse in Ihrem Laborjournal!

Stimmen die ermittelten Daten mit der Literatur überein? (Handbook of Chemistry & Physics, Seite D-227, Online: <http://www.hbcpnetbase.com/>)

Weshalb könnte es zu Abweichungen zu den Literaturdaten kommen?

2 SÄURE - BASE REAKTION

2.1 Einführung

Säure-Base-Reaktionen sind fundamentale Reaktionen, die überall auf dem Gebiet der Chemie angetroffen werden. Viele chemische Reaktionen verlaufen in basischem oder saurem Milieu unterschiedlich. In der Biologie sind **Säure-Base-Gleichgewichte** ebenfalls von entscheidender Bedeutung. So muss der pH-Wert innerhalb einer Zelle oder eines Organells sehr genau kontrolliert werden (Mit Hilfe von **Puffersystemen** wird die **Protonenkonzentration konstant** gehalten), damit biochemische Reaktionen und Transportprozesse reguliert ablaufen können. Bei der Photosynthese führen z.B. Unterschiede in der Protonenkonzentration an Membranen zu Protonentransportströmen und Potentialdifferenzen die eine wichtige Rolle bei der ATP-Synthese spielen. In diesem Kapitel soll ein breites Spektrum von Säure-Base-Reaktionen behandelt werden. Dabei werden zwei verschiedene Herangehensweisen verwendet:

- phänomenologische Beobachtung bei der Reaktion von verschiedenen Substanzen, die als Säuren oder Basen mit Wasser reagieren können
- die **Säure-Base-Titration** als analytisches Hilfsmittel

Säure-Base-Reaktionen sind aber nicht nur als chemische Reaktionen an sich sehr wichtig. Sie bieten auch die Möglichkeit, einige **fundamentale chemische Prinzipien** (Gleichgewichte, Titrations, Puffer) kennen zu lernen. Deren mathematische Behandlung soll ebenfalls hier eingeführt werden.

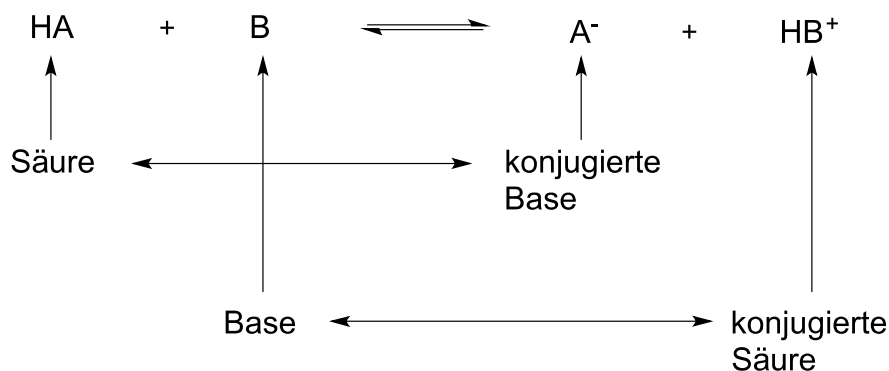
Die Theorie zu Säure-Base-Reaktionen wird detailliert in der Vorlesung ACAC-I (Kapitel 2) behandelt. Sie finden dementsprechend Querverweise unter den Überschriften der jeweiligen Abschnitte.

2.2. Theorie: Brønsted-Säuren und -Basen

2.2.1 Definitionen nach Brønsted und Lowry

([1] 264, [2] 235, [3] 357, [4] 477, ACAC-I Kap.2.1)

Säuren waren von alters her Substanzen mit saurem Geschmack wie Zitronensäure oder Essigsäure und Basen Substanzen, die diesen sauren Geschmack neutralisieren konnten. 1883 wurde dann von **S. Arrhenius** eine Säure als eine Wasserstoffverbindung definiert, die Protonen (H^+) abgeben kann und eine Base als eine Verbindung, die in wässrigen Lösungen Hydroxidionen (OH^-) freisetzt. 1923 erweiterten **Brønsted** und **Lowry** diese Begriffe und definierten **Säuren** als Verbindungen, die Protonen abgeben (**Protonendonatoren**), **Basen** hingegen als Verbindungen, die Protonen aufnehmen (**Protonenakzeptoren**). Säure-Base-Reaktionen sind somit **Protonenübertragungsreaktionen**:



An dieser Stelle soll auf den verwendeten Doppelpfeil hingewiesen werden, der eine **Gleichgewichtsreaktion** anzeigt. Es handelt sich um ein reversibles Gleichgewicht, in dem sowohl die Hin- als auch die Rückreaktion ablaufen. Falls Sie noch nicht sicher im Umgang mit grundlegenden Konzepten wie dem chemischen Gleichgewicht sind, holen Sie dies nach in Kapitel 1 der ACAC-I Vorlesung oder in der Primärliteratur (z.B. Housecroft & Constable, *Chemistry*, Kap. 1, *Some basic concepts*).

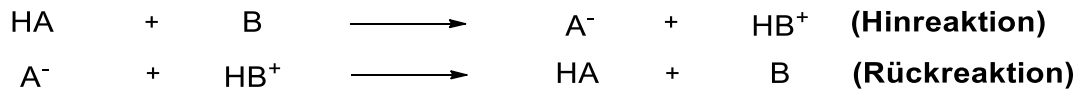
Im Folgenden Kapitel 2.2.2 wird näher auf Säure-Base-Gleichgewichte eingegangen. Eine allgemeinere Definition von Säuren und Basen (Lewis-Säure-Base Konzept) wird später gegeben ([Kapitel 5.2.1](#)).

Internetversion: Ein Beispiel einer Säure-Base Reaktion kann hier als [Experiment](#) am Beispiel der Reaktion von Ammoniak mit Chlorwasserstoff beobachtet werden.

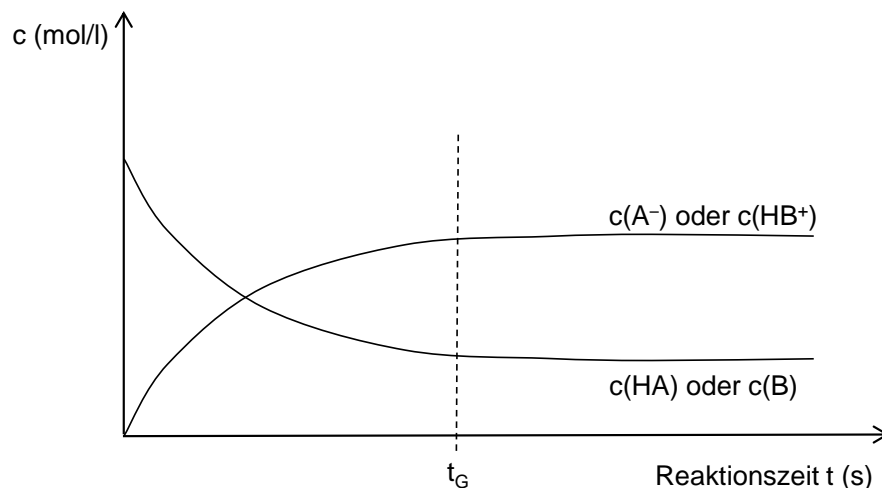
2.2.2 Säure-Base-Gleichgewichte

Allgemeines

Säure-Base-Reaktionen treten immer gekoppelt auf und sind meist reversibel, d.h. sowohl Hin- als auch Rückreaktion können ablaufen:



Nehmen wir an, wir vermischen HA und B in einem Behälter. Sie reagieren und bilden A^- und HB^+ . In dem Maße, wie die Hinreaktion abläuft, werden sich die Konzentrationen von HA und von B verringern. Da die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion proportional zur Konzentration der beteiligten Reaktanden ist (siehe Vorlesung PC-II, chemische Reaktionskinetik), wird die Reaktionsgeschwindigkeit der Hinreaktion abnehmen. Zu Beginn des Versuchs kann die Rückreaktion nicht stattfinden, da noch kein A^- und HB^+ vorhanden ist. In dem Maße, wie während der Hinreaktion A^- und HB^+ gebildet wird, setzt die Rückreaktion ein; sie verläuft anfangs langsam, da die Konzentration von A^- und HB^+ noch klein ist, und wird dann allmählich schneller.



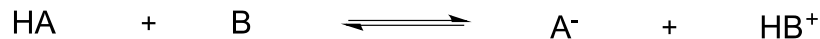
Nach einiger Zeit hat die Geschwindigkeit der Hinreaktion soweit abgenommen und die der Rückreaktion soweit zugenommen, dass beide gleich schnell verlaufen. Zu diesem Zeitpunkt (t_G) hat sich das **chemische Gleichgewicht** eingestellt: *Zwei entgegengesetzte Vorgänge laufen gleich schnell ab.*

Im **Gleichgewichtszustand** bleiben die **Konzentrationen** (mol/Liter) aller beteiligten Substanzen **konstant**. Die Konzentrationen von A^- und HB^+ bleiben konstant, weil sie durch die Hinreaktion genauso schnell gebildet werden, wie sie

SÄURE-BASE-REAKTION

durch die Rückreaktion wieder verbraucht werden; entsprechendes gilt für HA und B. Es handelt sich um ein **dynamisches Gleichgewicht**. Nach wie vor wird ständig A^- und HB^+ gebildet und verbraucht. Die Konstanz der Konzentrationen bedeutet nicht, dass die Einzelprozesse zum Stillstand gekommen sind.

Wenn sich also nach einer gewissen Zeit ein Gleichgewicht eingestellt hat, stehen die Konzentrationen der beteiligten Stoffe in einem bestimmten mathematischen Verhältnis zueinander. Die sich ergebende Verhältniszahl ist eine Konstante die sogenannte **Gleichgewichtskonstante K_c** . Für eine *genaue* Betrachtung der Gleichgewichtsverhältnisse wird allerdings nicht die Konzentration einer Spezies verwendet, sondern die *effektiv* an einer chemischen Reaktion teilnehmende Konzentration (oder die *effektive Wirkung einer Spezies*), die kurz **Aktivität a** genannt wird, verwendet. Für unsere Reaktion gilt zur Zeit t_G :



Im Gleichgewichtszustand ist die Geschwindigkeit der Hinreaktion gleich der Geschwindigkeit der Rückreaktion:

$$k_1 \cdot a_{HA} \cdot a_B = k_{-1} \cdot a_{A^-} \cdot a_{HB^+}$$
$$\frac{k_1}{k_{-1}} = K = \frac{a_{A^-} \cdot a_{HB^+}}{a_{HA} \cdot a_B}$$

k_1 und k_{-1} bezeichnen dabei die **Geschwindigkeitskonstanten**. Bei von 1 verschiedenen Stöchiometriezahlen sind diese als Exponenten der jeweiligen Aktivität zu berücksichtigen. Im oben gewählten Beispiel reagiert ein Molekül HA mit einem Molekül B, daher werden die Exponenten nicht aufgeführt ($x^1 = x$). Dieser Zusammenhang wird als **Massenwirkungsgesetz** bezeichnet, wobei K die **Gleichgewichtskonstante** ist. Mathematisch gilt für die Aktivität a:

$$a_B = \gamma_B \cdot \frac{c_B}{c^0}$$

Dabei ist a_B die **Aktivität** der Spezies B, c_B die **Stoffmengenkonzentration** der Spezies B, und c^0 die **Standardstoffmengenkonzentration**. γ_B ist der **Aktivitätskoeffizient**, ein dimensionsloser Korrekturfaktor. γ_B ist sehr stark von der Konzentration abhängig. Für 1 molare Essigsäure ist $\gamma_{\text{Essigsäure}}$ beispielsweise 0.8, für 0.1 molare Essigsäure jedoch bereits 0.96, also ungefähr eins. Für stark verdünnte Lösungen ($c < 10^{-1} \text{ M}$) gilt im Allgemeinen, dass der Aktivitätskoeffizient praktisch 1 ist. Die Standardstoffmengenkonzentration c^0 hat die Grösse $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ und macht

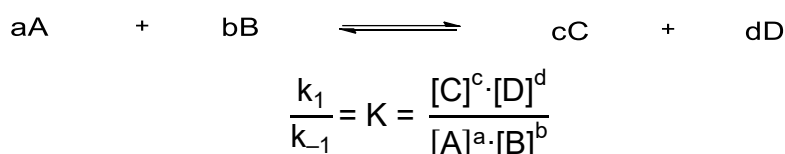
den Quotienten c_B/c^0 , und damit auch die **Aktivität, dimensionslos**. c^0 ist die Bezugsgrösse der Aktivität. Sind alle am Massenwirkungsgesetz beteiligten Grössen dimensionslos, so ist auch die **Gleichgewichtskonstante K dimensionslos**. Wichtig: Die Aktivität reiner Stoffe hat unabhängig vom Aggregatzustand bei Standardbedingungen die Grösse 1. Das sehen Sie zum Beispiel im Kapitel [4.2.4](#) bei Redoxreaktionen unter Beteiligung des Redoxpaares H^+/H_2 (Standardwasserstoffzelle, S. 106 ff.), wobei H_2 unter Standardbedingungen die Aktivität 1 hat.

In dieser Praktikumsanleitung wird zur Vereinfachung angenommen, dass ideale Lösungen vorliegen. Das ist vertretbar bei Lösungen **kleiner Ionenstärke**, was häufig für verdünnte Lösungen ($<10^{-1}$ M) gilt und die damit einen **Aktivitätskoeffizienten** $\gamma = 1$ haben. Dabei muss es uns bewusst sein, dass wir einen kleinen Fehler machen ([siehe Beispielrechnung 2.1](#)). Eine *eckige Klammer* [] steht für den Ausdruck c_x/c^0 und ist die **dimensionslose Konzentration einer Spezies**.

Ausserdem sind zwei verschiedene Typen von Konzentrationen zu unterscheiden:

- **Gleichgewichtskonzentrationen** []: Konzentrationen, wie sie im Gleichgewicht in Lösung vorliegen.
- **Anfangskonzentrationen** []₀: Konzentrationen, die man aus den Einwaagen errechnet. Man würde diese auch bei einer quantitativen Analyse erhalten und bezeichnet sie deshalb auch als **analytische Konzentrationen**.

Damit erhalten wir die folgende vereinfachte, allgemeine Gleichung für die Gleichgewichtskonstante K für die Reaktion:



Dabei sind a, b, c und d die Stöchiometriezahlen der Reaktion und gehen als Exponenten in die Gleichung ein.

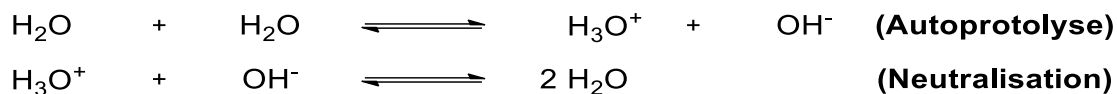
Die Eigendissoziation des Wassers

(ACAC-I Kap. 2.3)

Wasser verhält sich sowohl als Brønsted-Säure wie auch als Brønsted-Base, es ist ein **Ampholyt** (griech. *amphis* = auf beiden Seiten, *lysis* = Auflösung). Wasser

SÄURE-BASE-REAKTION

dissoziiert in geringem Masse zu H_3O^+ und OH^- , dies wird **Eigendissoziation** oder **Autoprotolyse** genannt:



Die zu Wasser konjugierte Säure H_3O^+ wird **Hydronium-Ion** genannt (andere Schreibweisen: H^+ , $\text{H}^+_{(\text{aq})}$, $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$). Die zu Wasser konjugierte Base OH^- heisst **Hydroxid-Ion**.

Mit dem Massenwirkungsgesetz kann aus dem Gleichgewicht



die **Gleichgewichtskonstante K** berechnet werden:

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

Da die Konzentration von Wasser im Vergleich zum dissoziierten Anteil des Wassers um viele Grössenordnungen grösser ist und sie sich deshalb praktisch nicht verändert, kann sie hier wie auch in verdünnten wässrigen Lösungen als konstant angenommen werden. Man kann daher eine neue Konstante K_w definieren:

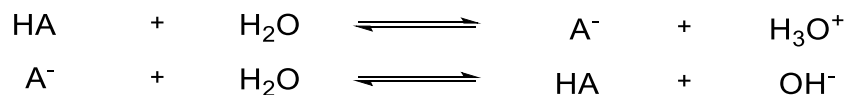
$$K_w = K [\text{H}_2\text{O}]^2 = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

Die obenstehende Gleichung ist das **Ionenprodukt** des Wassers. K_w ist genau gemessen worden. Der Wert beträgt (bei 25°C und einer Ionenstärke von 0):

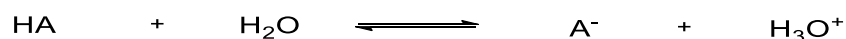
$$K_w = 10^{-14}$$

Gleichgewichte mit Wasser

Eine spezielle Stellung nehmen die Reaktionen von Säuren (HA) und Basen (A^-) mit Wasser ein:



Wie oben beschrieben, kann Wasser sowohl als *Säure* als auch als *Base* reagieren. Betrachten wir die **Dissoziation einer Säure in Wasser** (hier dient Wasser als Base):



SÄURE-BASE-REAKTION

Mit dem Massenwirkungsgesetz kann die **Gleichgewichtskonstante K** definiert werden:

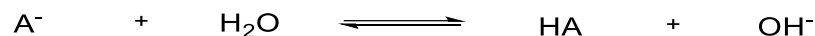
$$K = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA][H_2O]}$$

Da die Konzentration von Wasser im Vergleich zur zugegebenen Säure sehr hoch ist, kann sie als konstant angenommen und mit in die Konstante einbezogen werden. Man kann daher eine neue **Konstante K_s** definieren:

$$K_s = K \cdot [H_2O] = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]}$$

K_s ist folglich ein Mass für die Lage des Dissoziationsgleichgewichtes einer Säure und damit für die Stärke der Säure. Je grösser der Wert von K_s, umso stärker dissoziiert eine Säure in Wasser. K_s-Werte für einige häufig verwendete Säuren findet Sie im Anhang (S. 204) oder in den zitierten Lehrbüchern.

Bei der **Dissoziation einer Base** (A⁻, korrespondierende Base zu HA) **in Wasser** gilt folgendes Gleichgewicht:



Für dieses Gleichgewicht definiert man nun K_b als

$$K_b = \frac{[HA] \cdot [OH^-]}{[A^-]}$$

Beachten Sie, dass hier ebenfalls von der Tatsache Gebrauch gemacht wurde, dass die Konzentration von H₂O als konstant angenommen und in die Gleichgewichtskonstante aufgenommen werden kann!

Der Zusammenhang zwischen der Säure- und Basenkonstante ist in wässrigen Medien durch das Ionenprodukt des Wassers gegeben:

$$K_s \cdot K_b = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]} \cdot \frac{[HA] \cdot [OH^-]}{[A^-]} = [H_3O^+] \cdot [OH^-] = K_w$$

Bei Werten, die sich um mehrere Dekaden unterscheiden, ist eine logarithmische Angabe sehr nützlich. Dazu wird der Operator "**p**" verwendet, der als **negativer dekadischer Logarithmus (-log₁₀)** definiert ist.

Es gilt:

$$pK_s + pK_b = pK_w$$

Säuren können mit Hilfe ihres pK_s-Wertes nach ihrer Stärke klassifiziert werden:

- **$pK_s < 0$ = Starke Säuren:** Liegen in wässriger Lösung stark (vollständig) dissoziiert vor, z.B. HCl mit $pK_s = -7.0$.
- **$pK_s > 0$ = Schwache Säuren:** Liegen in wässriger Lösung nur schwach (unvollständig) dissoziiert vor, z.B. Essigsäure mit $pK_s = 4.75$.

Bei Basen wird entweder der pK_s -Wert der konjugierten Säure oder aber der pK_b -Wert (K_b : Basenkonstante) tabelliert.

Da „p“ als **negativer** dekadischer Logarithmus definiert ist, verhalten sich pK_s - und pK_b -Werte genau umgekehrt wie die K_s - und K_b -Werte. Je kleiner der jeweilige pK_s - und pK_b -Wert, desto stärker ist die Säure bzw. Base.

Internetversion: Ein Beispiel einer Reaktion einer Base mit Wasser kann hier als [Experiment](#) am Beispiel des Ammoniak-Springbrunnens beobachtet werden.

2.2.3 Der pH-Wert

([1] 275, [2] 243, [3] 361, ACAC-I Kap. 2.3)

Zur Beschreibung der $[H^+]$ einer wässrigen Lösung verwendet man im Allgemeinen den **pH-Wert**. Dieser ist definiert als

$$pH = -\log [H_3O^+]$$

Analog ist der pOH-Wert über $[OH^-]$ definiert.

Lösungen können mit Hilfe des pH-Wertes klassifiziert werden:

Neutrale Lösungen:	$pH = 7$	$[H^+] = 10^{-7} \text{ M}$	
Saure Lösungen:	$pH < 7$	$[H^+] > 10^{-7} \text{ M}$	z.B. 10^{-3}
Basische Lösungen:	$pH > 7$	$[H^+] < 10^{-7} \text{ M}$	z.B. 10^{-9}

Das heisst, eine 0.01 molare Lösung von H_3O^+ hat einen pH-Wert von

$$pH = -\log(0.01) = -\log(10^{-2}) = 2.00$$

Der pH-Wert ist nicht nur ein geeignetes Hilfsmittel zur mathematischen Beschreibung von Säure-Base-Gleichgewichten, er ist zudem auch einfach messbar (zum Beispiel mit Hilfe einer Glaselektrode oder einer Wasserstoffelektrode ([1] 337)).

Betrachtet man nun pK_w , so ergibt sich durch das Massenwirkungsgesetz folgender Zusammenhang:

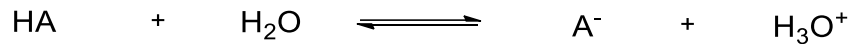
$$pK_w = -\log K_w = -\log ([H_3O^+] [OH^-])$$

$$pK_w = -\log [H_3O^+] - \log [OH^-] = pH + pOH$$

$$pK_w = -\log(10^{-14}) = 14$$

Dass pK_w als Summe von pH und pOH ausgedrückt wird, ist ein **elementarer Zusammenhang**, den Sie im Umgang mit Säuren und Basen häufig verwenden werden.

Wenden wir nun den pH-Wert auf die Gleichgewichtsreaktion der Dissoziation einer Säure in Wasser an.



Durch einfaches Einsetzen und Umformen gelangt man zu folgender Beziehung:

$$pK_s = -\log K_s = -\log \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]} = -\log \frac{[A^-]}{[HA]} - \log[H_3O^+]$$

$$pK_s = pH - \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

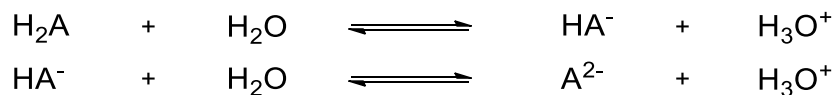
$$pH = pK_s + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

Somit kann mit Hilfe des pK_s -Wertes und des Konzentrationsverhältnisses von A^- und HA der pH-Wert einer Lösung berechnet werden. Die letzte Gleichung ist bekannt als **Puffergleichung (Henderson-Hasselbalch-Gleichung, vgl. Kapitel 2.2.7)**.

2.2.4 Mehrprotonige Säuren

([1] 284)

Mehrprotonige Säuren sind Säuren, die mehrere Protonen abgeben können. Im Allgemeinen ist dies ein Prozess, der über Stufen abläuft, in denen jeweils ein Proton abgegeben wird. Betrachten wir eine zweiprotonige Säure H_2A . Die **Deprotonierungsgleichgewichte** können dann wie folgt beschrieben werden:



Mit den zugehörigen pK_s -Werten und Gleichgewichtskonstanten:

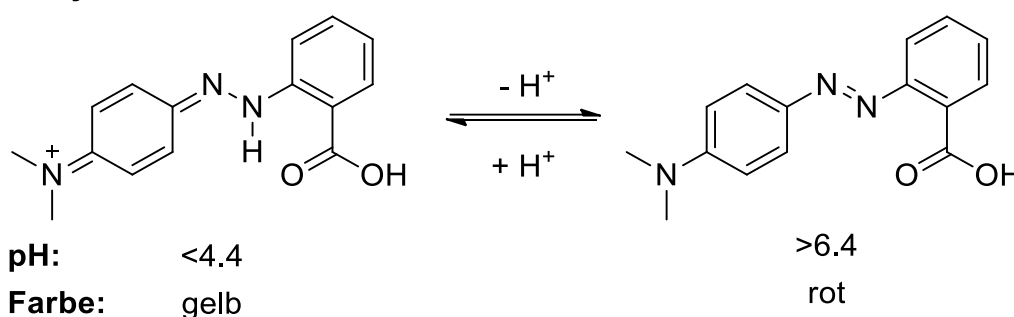
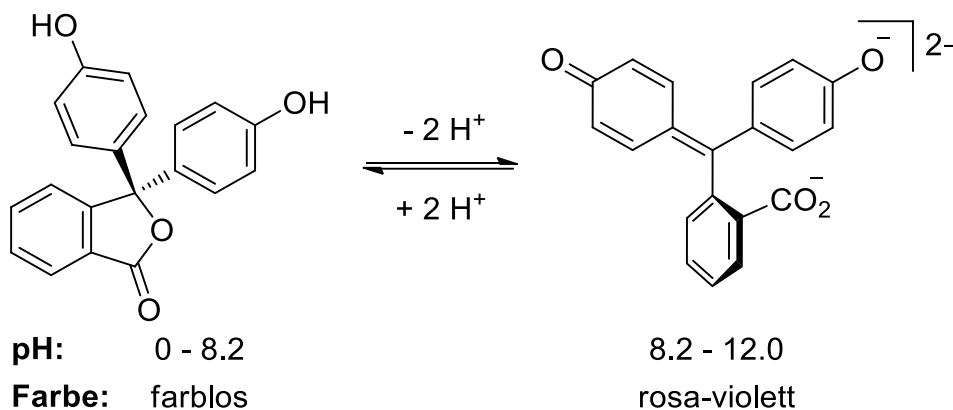
$$\begin{array}{l} pK_{s1} = -\log K_{s1} = -\log \frac{[HA^-] \cdot [H_3O^+]}{[H_2A]} \\ pK_{s2} = -\log K_{s2} = -\log \frac{[A^{2-}] \cdot [H_3O^+]}{[HA^-]} \end{array}$$

2.2.5 Farbstoffsäuren als pH-Indikatoren

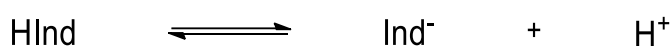
([1] 281, [2] 198, [3] 388, [4] 475, [6], ACAC-I Kap. 2.13g)

Als **pH-Indikatoren** werden organische Farbstoffe verwendet, die je nach pH-Wert der Lösung eine andere Farbe haben. Diese Farbstoffe sind **schwache Säuren** und ändern ihre Farbe, wenn sie ein Proton aufnehmen bzw. eines abgeben. Die pK_s -Werte und Farben einiger gebräuchlicher pH-Indikatoren finden Sie im Anhang (S. 204).

Als Beispiel für pH-Indikatoren seien hier die Farbstoffsäure *Methylrot* und *Phenolphthalein* angeführt:

Methylrot:**Phenolphthalein:**

Die protonierte Form des Indikators hat ihr Absorptionsmaximum bei anderen Wellenlängen als die deprotonierte Form. Es kann folgendes Gleichgewicht formuliert werden, wobei Ind für Indikator steht:



Um den pH-Wert einer Lösung mit Hilfe eines Indikators abzuschätzen, fügt man der Lösung eine möglichst kleine Menge des Indikators zu und beurteilt dann den pH-Wert anhand einer Farbskala. Entscheidend bei der Verwendung eines Farbindikators ist, dass man nur sehr geringe Mengen desselben einsetzt. Nur

dann kann man davon ausgehen, dass die Protonenkonzentration der zu untersuchenden Lösung nicht signifikant verändert wird.

Die Gleichgewichtskonstante K_{HInd} und der $\text{p}K_{\text{s}}$ -Wert des Indikators ($\text{p}K_{\text{HInd}}$) sind definiert als:

$$K_{\text{HInd}} = \frac{[\text{H}^+][\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]}$$

$$\text{p}K_{\text{HInd}} = -\log[\text{H}^+] - \log \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]}$$

Folglich gilt für das Verhältnis zwischen den beiden Konzentrationen $[\text{HInd}]$ und $[\text{Ind}^-]$ und dem pH-Wert:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{HInd}} + \log \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]}$$

Sind nun Ind^- und HInd unterschiedlich gefärbt, so kann man direkt an der Farbe der Lösung erkennen, ob der pH-Wert der Lösung grösser oder kleiner als $\text{p}K_{\text{HInd}}$ ist. Man kann davon ausgehen, dass das Auge eine Mischfarbe nicht mehr wahrnimmt, wenn das Verhältnis der beiden Konzentrationen $[\text{Ind}^-]/[\text{HInd}]$ grösser als 100:1 (bzw. kleiner als 1:100) ist. Das heisst, dass man maximal über 4 pH-Einheiten eine Farbänderung sieht ($\log 100 = 2$, $\log 0.01 = -2$). Der **Farbumschlag des Indikators** liegt also im Bereich

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{HInd}} \pm 2$$

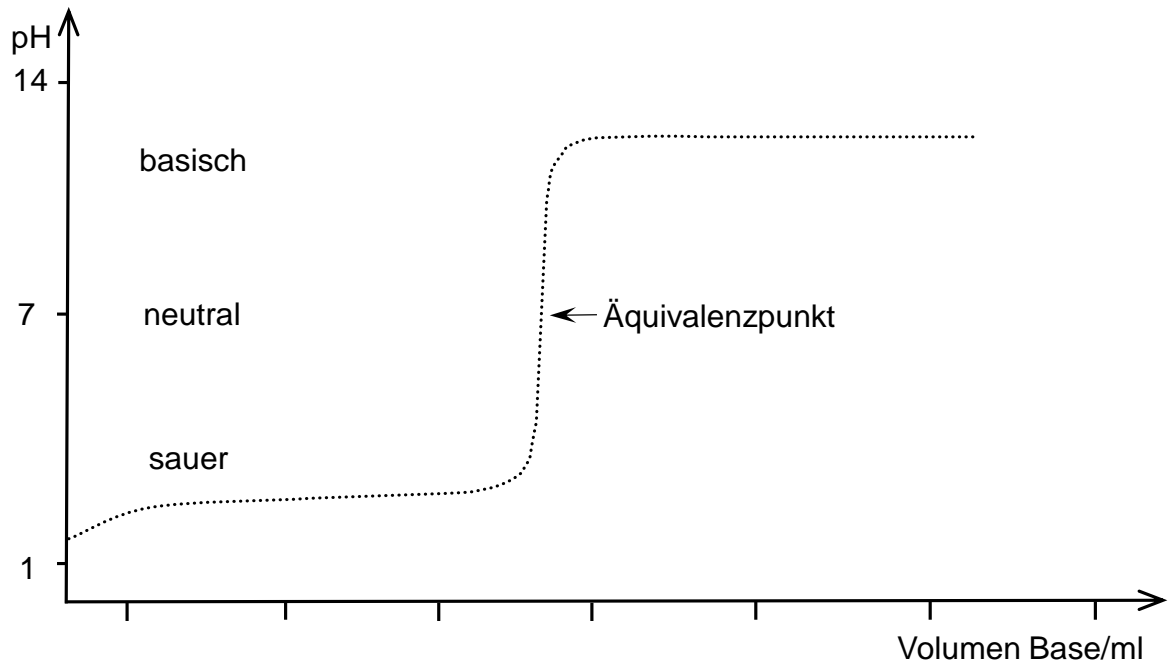
Indikatoren für Säure-Base-Titrationen sollten deshalb so gewählt werden, dass der Äquivalenzpunkt der Titration im Umschlagsbereich des Indikators liegt.

Internetversion: Beispiele von Farbreaktionen von pH-Indikatoren können hier als [Experiment](#) beobachtet werden.

2.2.6 Bestimmung des Äquivalenzpunktes

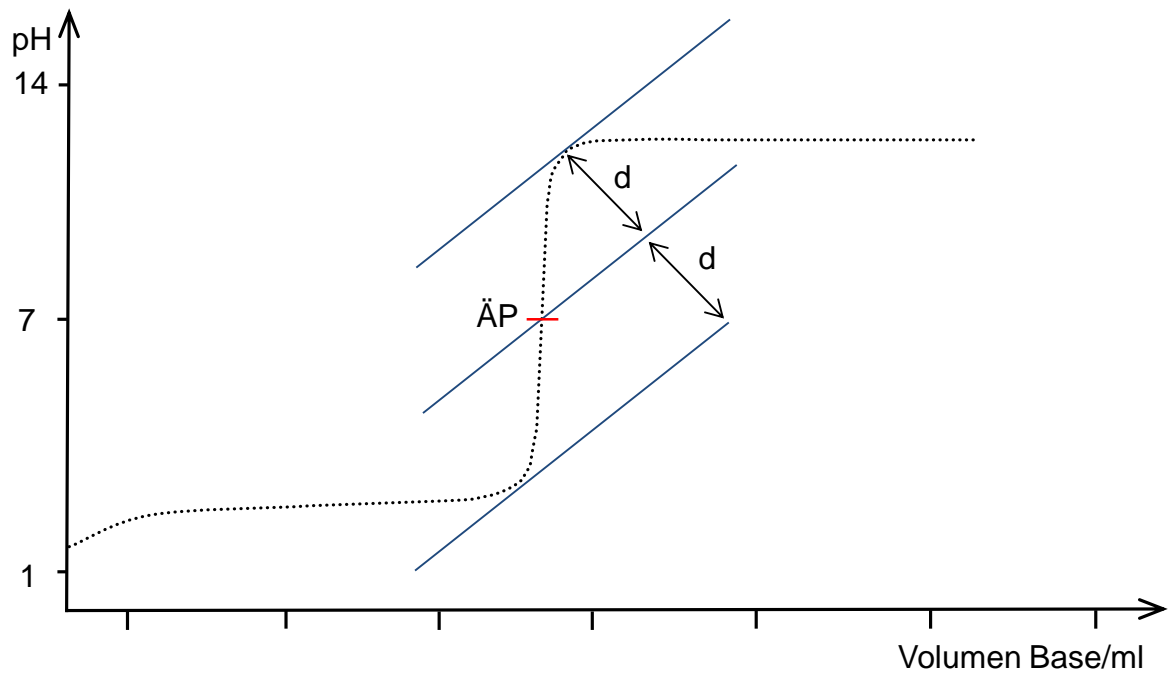
(ACAC-I Kap. 2.13)

Bei der **Titration** einer Säure mit einer Base kann man mit Hilfe eines pH-Meters (potenziometrisch) die Änderung des pH-Wertes in Abhängigkeit vom zugesetzten Volumen der Base messen. Überträgt man die Messwerte auf Millimeterpapier (oder in eine Grafik- und Datenanalysesoftware), so erhält man eine Titrationskurve, die wie folgt aussehen kann:



Besonders auffällig an der abgebildeten Titrationskurve ist der mittlere Bereich, in welchem plötzlich ein steiler Anstieg erfolgt. Man nennt den zu dieser Stelle gehörenden Punkt einer Titrationskurve den **Äquivalenzpunkt** (ÄP). Dieser entspricht nur bei der Titration einer starken Säure mit einer starken Base dem **Neutralisationspunkt**. Der Verlauf einer Titrationskurve hängt jedoch stark von der jeweiligen Säure bzw. Lauge ab. Titriert man eine schwache Säure, wie z. B. Essigsäure, mit einer starken Base wie z.B. Natronlauge, so zeigt die Kurve einen anderen Verlauf. Äquivalenzpunkt und Neutralisationspunkt fallen dann nicht mehr zusammen. Da bei einer Säure-Base-Titration jeweils eine Säure unbekannter Konzentration mit einer Lauge bekannter Konzentration (oder umgekehrt) titriert wird, besteht die eigentliche Aufgabe in der Bestimmung der Lage des Äquivalenzpunktes. Die Bestimmung des Äquivalenzpunktes aus der Titrationskurve ist auf verschiedene Weise möglich. Der Äquivalenzpunkt liegt am Wendepunkt der Kurve, am Punkt der grössten Steigung, welcher mit der zweiten Ableitung bestimmt werden kann.

Eine **graphische Methode** zur Bestimmung des Äquivalenzpunktes ist das so genannte **Tangentenverfahren**, wobei parallele Tangenten an die gekrümmten Kurvenäste eingezeichnet werden (siehe unten). Wird dann zwischen den Beiden eine äquidistante, parallele Gerade konstruiert, entspricht deren Schnittpunkt im steilen Bereich der Kurve dem Äquivalenzpunkt:



Benutzt man zur Ermittlung des Äquivalenzpunktes einen Indikator, so muss dessen Umschlagsbereich (Farbänderung: HInd zu Ind^-) im Bereich des steilen Anstiegs der Titrationskurve liegen.

Mit der Titration kann nicht nur eine unbekannte Konzentration ermittelt werden, sondern auch der pK_s -Wert von schwachen Säuren und Basen. Hierzu verwendet man erneut die **Henderson-Hasselbalch-Gleichung** (Kapitel 2.2.3). Es gilt Folgendes:

$$\text{pH} = \text{pK}_s + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad \text{und} \quad \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = 0 \quad \text{wenn} \quad [\text{A}^-] = [\text{HA}]$$

Für schwache Säuren ($\text{pK}_s > 0$) gilt:

$$\text{pH} = \text{pK}_s \quad \text{wenn} \quad [\text{A}^-] = [\text{HA}]$$

Der pK_s -Wert der titrierten Säure kann also aus der Titrationskurve bestimmt werden. Er entspricht dem pH -Wert, an dem die Konzentration der titrierten Säure gleich der Konzentration ihrer konjugierten Base ist.

2.2.7 Pufferlösungen

([1] 282, [2] 198, [3] 388, [4] 516, ACAC-I Kap. 2.12)

Als „**Puffer**“ bezeichnet man eine wässrige Lösung, die eine schwache Säure und deren konjugierte Base in **vergleichbaren Konzentrationen** enthält. Ein solches

SÄURE-BASE-REAKTION

Gemisch „puffert“ einen pH-Bereich, d.h. der pH-Wert ändert sich kaum, wenn geringe Mengen einer Säure oder Base zugegeben werden. Dies ist solange der Fall, wie folgende Bedingung gilt (zg = zugegeben):

$$[\text{OH}^-]_{\text{zg}}, [\text{H}^+]_{\text{zg}} < [\text{A}^-], [\text{HA}]$$

Betrachten wir eine Pufferlösung, die aus einer schwachen Säure HA und ihrer konjugierten Base A⁻ hergestellt wurde:



Da HA eine schwache Säure ist, gilt für Pufferlösungen die Annahme, dass die eingesetzten Mengen [HA]₀ und [A⁻]₀ gleich den Konzentrationen in Lösung [HA] und [A⁻] sind, (vgl. Kapitel 2.2.2) d.h.:

$$[\text{HA}]_0 = [\text{HA}] \quad \text{und} \quad [\text{A}^-]_0 = [\text{A}^-]$$

Es ergibt sich also mit dem Massenwirkungsgesetz folgende Konstante K_S:

$$K_S = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{A}^-]_0}{[\text{HA}]_0}$$

oder

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_S \cdot \frac{[\text{HA}]_0}{[\text{A}^-]_0}$$

bzw.

$$\text{pH} = \text{p}K_S + \log \frac{[\text{A}^-]_0}{[\text{HA}]_0}$$

Diese Gleichung entspricht der aus Kapitel 2.2.3 (S. 36) bekannten Gleichung und wird als **Henderson-Hasselbalch-** oder auch **Puffergleichung** bezeichnet. Beachten Sie aber, dass hier anstelle der Gleichgewichtskonzentrationen ([]) die analytischen Konzentrationen ([]₀, vgl. [2.3. Rechenbeispiele](#)) eingesetzt werden!

Wird zu einer Pufferlösung wenig Säure zugegeben, so reagieren die Protonen mit A⁻ zu HA. Das Gleichgewicht verschiebt sich auf die linke Seite. Wird wenig Base hinzugegeben, so wird HA verbraucht und es entsteht A⁻. Wichtig ist: *in beiden Fällen ändert sich das Konzentrationsverhältnis [A⁻]/[HA] nur minimal.* Der pH-Wert der Lösung bleibt nahezu konstant.

$$\text{pH}_0 = \text{pH}$$

Mit der **Henderson-Hasselbach-Gleichung** ist es möglich, auf sehr einfache Weise den pH-Wert einer Lösung zu berechnen. Setzt man zu einer Lösung einer

SÄURE-BASE-REAKTION

Säure und der zugehörigen konjugierte Base nun Protonen oder OH⁻-Ionen zu, so beeinflusst man den pH-Wert nach folgender Gleichung:

$$\text{pH} = \text{pK}_s + \log \frac{[\text{A}^-]_0 - [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]_0 + [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

← Zugabe von Säure
(Störung)

Will man den pH-Wert einer Pufferlösung in einem bestimmten pH-Bereich konstant halten, so kann man mit Hilfe dieser Gleichung die maximale Konzentration der Störungen berechnen, die diese haben dürfen um den pH-Wert nicht über diesen Bereich zu verschieben. Die Konzentration an H₃O⁺- bzw. OH⁻-Ionen die einem Puffer zugesetzt werden können ohne das sich der pH-Wert über die angegebenen Grenzen verändert wird **Pufferkapazität** genannt.

Am Beispiel eines Acetatpuffers soll das gezeigt werden. Eine Acetat-Pufferlösung mit dem pH-Wert von 4.57 soll den pH-Wert auf ±1 konstant halten. Wie viel Säure [H₃O⁺] kann maximal zu diesem Puffer gegeben werden, um den pH-Wert nicht um mehr als eine Einheit zu verändern (pK_s(Essigsäure) = 4.75)?

Durch Einsetzen von bekannten Grössen in die **Henderson-Hasselbalch-Gleichung** erhält man:

$$4.57 = 4.75 + \log \frac{[\text{A}^-]_0}{[\text{HA}]_0}$$

Daraus kann man nun das erforderliche Konzentrationsverhältnis von Acetat [A⁻]₀ und Essigsäure [HA]₀ berechnen.

$$-0.18 = \log \frac{[\text{A}^-]_0}{[\text{HA}]_0} \Rightarrow \frac{[\text{A}^-]_0}{[\text{HA}]_0} = 0.66$$

Verwenden wir z.B. eine Essigsäure der Konzentration [CH₃COOH]₀ = 0.132 so muss die Acetatkonzentration [CH₃COO⁻]₀ = 0.087 mol/L betragen.

Berechnen wir die Pufferkapazität für eine pH-Erniedrigung um 1 (pH' = pH - 1):

$$\text{pH}' = 4.57 - 1 = 3.57$$

$$\text{pH}' = \text{pK}_s + \log \frac{[\text{A}^-]_0 - x}{[\text{HA}]_0 + x}$$

x entspricht [H₃O⁺] (die aufgenommen werden können). Einsetzen liefert:

$$3.57 = 4.75 + \log \frac{[\text{A}^-]_0 - x}{[\text{HA}]_0 + x}$$

$$-1.18 = \log \frac{[A^-]_0 - x}{[HA]_0 + x}$$

$$10^{-1.18} = \frac{[A^-]_0 - x}{[HA]_0 + x} = 0.066$$

$$0.066 [HA]_0 + 0.066x = [A^-]_0 - x$$

$$1.066x = [A^-]_0 - 0.066[HA]_0$$

Für unseren Puffer mit $[HA]_0 = 0.132$ und $[A^-]_0 = 0.087$ ist $x = 0.0734$. Es dürfen also max. $0.0734 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_3\text{O}^+$ zugegeben werden, um den pH-Wert um nicht mehr als eine Einheit zu senken.

Gibt man im Vergleich 0.073 mol HCl in $1 \text{ L H}_2\text{O}$, so erhält man eine Lösung mit einem pH-Wert von 1.13 . Die Wirkung des Puffers ist also deutlich.

0.073 mol HCl in 1 L Puffer : $\text{pH} = 3.57$ $\Delta\text{pH} = 1$

0.073 mol HCl in $1 \text{ L H}_2\text{O}$: $\text{pH} = 1.13$ $\Delta\text{pH} = 5.87$

Internetversion: Das Pufferverhalten eines Acetatpuffers kann hier in einem [Experiment](#) beobachtet werden.

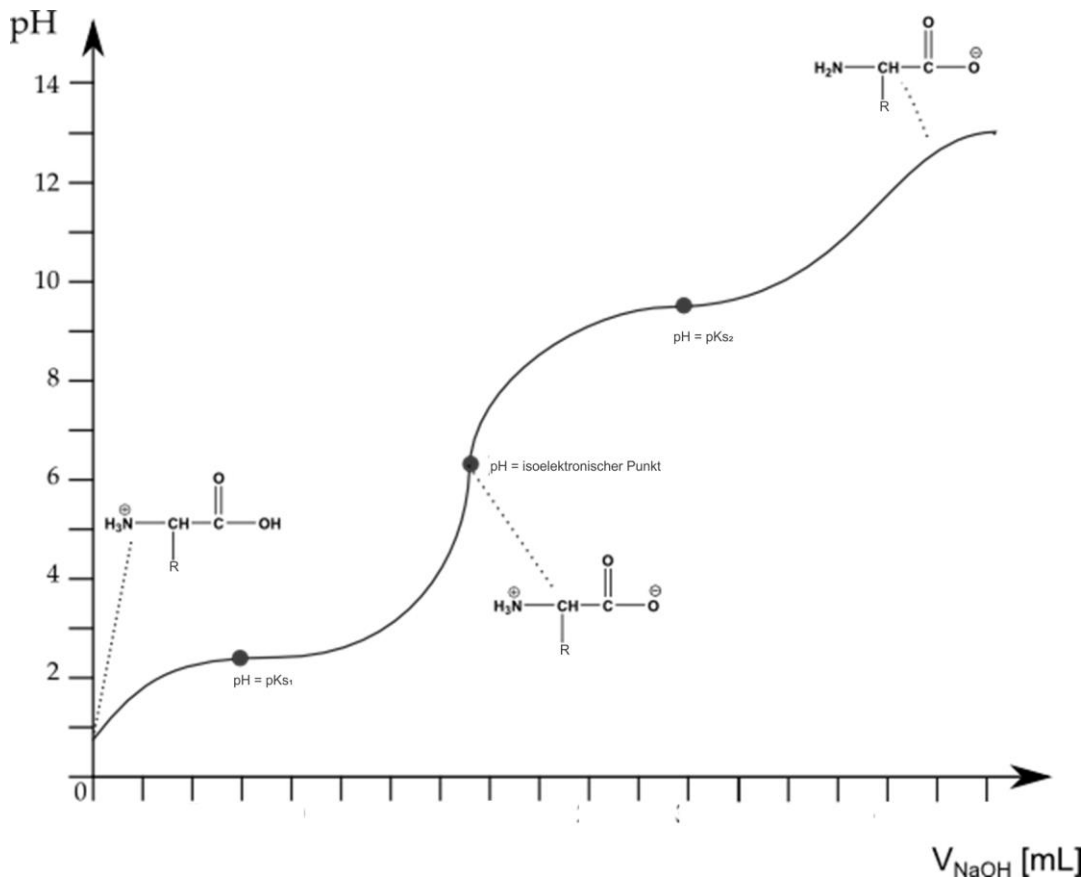
2.2.8 Zwitterionen

Zwitterionen sind Verbindungen, die im Molekül mehrere funktionelle Gruppen tragen, von denen ein Teil negativ und der andere positiv geladen ist. Von besonderer Bedeutung sind die Aminosäuren, die eine Säuregruppe und eine Basengruppe tragen. Die Basengruppe ($-\text{NH}_2$) kann in ihnen die Säuregruppe ($-\text{COOH}$) deprotonieren. Bei einem bestimmten pH-Wert, dem isoelektrischen Punkt, liegen dann gleich viele anionische Gruppen ($-\text{COO}^-$) wie kationische Gruppen ($-\text{NH}_3^+$) vor. Dieser isoelektronische Punkt ist typisch für jede Aminosäure. Liegt der pH-Wert tiefer, so sind weniger Säuregruppen dissoziiert. Liegt umgekehrt der pH-Wert über dem isoelektronischen Punkt, so nimmt die Dissoziation der Säuregruppe zu und die Ammoniumionen geben Wasserstoffionen ab ($-\text{NH}_3^+ \rightarrow \text{NH}_2$). Der pH-Wert am isoelektronischen Punkt, an dem die Konzentration an Anionen und Kationen gleich ist, lässt sich aus der Kombination der K_S -Werte der Säure- und der Basengruppe berechnen.

$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_{S_s} + \text{p}K_{S_B}}{2}$$

SÄURE-BASE-REAKTION

Bei der Titration weisen Aminosäuren zwei pK_s -Werte als Sattelpunkte in der Titrationskurve auf. Im Bereich der Sattelpunkte wirken Aminosäuren auch als Puffer und die Konzentration von Anion und Säure bzw. Kation (Säure 2 ($-\text{NH}_3^+$)) und deprotoniertem Kation ($-\text{NH}_2$) sind gleich. Der isoelektronische Punkt ist der Wendepunkt der Titrationskurve. Die Titration einer Aminosäure mit HCl zeigt folgende Titrationskurve.



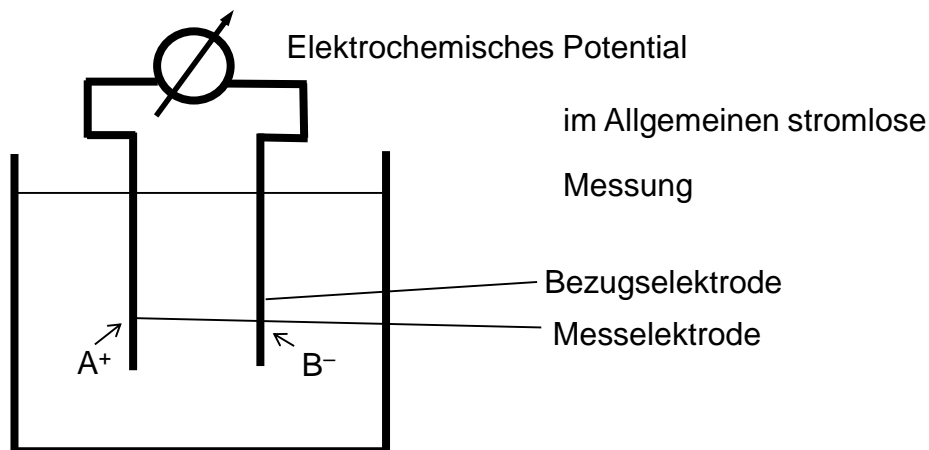
2.2.9 Doppelt logarithmische pH-Diagramme

In doppelt logarithmischen pH-Diagrammen wird der pH-Wert gegen den dekadischen Logarithmus der Formalkonzentration des zu betrachtenden Stoffes ($\lg[]$) (Säure, konjugierte Base, H^+ -Ion, OH^- -Ion) aufgetragen. Mit Hilfe dieser Darstellung lassen sich leicht die Existenzbereiche der verschiedenen Spezies der konjugierten Säure-Basen-Paare in Wasser ermitteln. Zur Darstellung werden mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes (der Säurekonstante) des gesuchten Säure-Base-Paares und der Anfangskonzentration die Einzelkonzentrationen in Abhängigkeit vom pH-Wert aufgetragen. Man erhält Kurven mit schrägen und waagerechten Asymptoten, die sich für die Bereiche $\text{pH} < pK_s$ und $\text{pH} > pK_s$ leicht

durch simple Geraden mit den Steigungen 0 und 1 annähern lassen. Für die OH^- -Konzentration ergibt sich eine Gerade ausgehend aus dem Koordinatenursprung ($\text{pH} = 0$, $\lg[\text{OH}^-] = -14$) diagonal durch das Koordinatensystem mit dem Endpunkt $\text{pH} = 14$ und der maximalen Konzentration in wässriger Lösung von $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ($\lg[\text{OH}^-] = 0$). Die Wasserstoffionenkonzentration ist entsprechend dazu orthogonal und schneidet sie im Neutralpunkt mit $\text{pH} = 7$, da hier beide Konzentrationen gleich sind. Bei mehrprotonigen Säuren werden die Diagramme der einzelnen Protolysestufen aneinandergesetzt. Diese Diagramme werden im deutschsprachigen Raum als **Hägg-Diagramm** nach dem schwedischen Chemiker Gunnar Hägg bezeichnet und in der USA als **Sillén-Diagramm**. Die Auswertung solcher Diagramme wird ausführlich in der Vorlesung ACAC1 in Kapitel 2.11. beschrieben.

2.2.10 pH-Messung mit pH-Metern

Die pH-Messung mittels pH-Meter ist eine **potentiometrische Messung** (siehe Fällungsreaktionen, Abschnitt 3.2.3). Sie kann nur erfolgen, indem das Potential einer Messelektrode (z.B pH-Elektrode) gegen dasjenige einer Bezugslektrode gemessen wird.



Zwei Metallleiter, die durch eine oder mehrere Elektrolytlösungen miteinander verbunden sind, bilden eine **galvanische Zelle**. Ein Messinstrument mit möglichst grossem Eingangswiderstand verbindet die beiden Leiter (Elektroden) und die Kettenspannung U (Galvanispannung) kann somit gemessen werden. Durch diese quasi stromlose Messung wird die chemische Zusammensetzung des Messgutes nicht verändert.

SÄURE-BASE-REAKTION

An den **Phasengrenzen** der Elektroden einer galvanischen Kette findet ein **Ladungsaustausch** statt, der zu Galvanispannungen führt. Diese können nicht einzeln bestimmt werden, da mindestens zwei Phasengrenzen vorhanden sind.

Die messbare **Kettenspannung U** setzt sich aus mehreren Komponenten zusammen. Im Wesentlichen sind das die Spannung der Bezugselektrode, die Diffusionsspannung und natürlich die Spannung der Messelektrode, die von der Konzentration des zu messenden Ions abhängig ist.

Die mathematischen Zusammenhänge zwischen Konzentration und Galvanispannung werden durch die Nernst-Gleichung dargestellt (siehe Seite 109):

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

E : EMK der Zelle
E⁰: EMK der Zelle bei Standardbedingungen
F : Faraday-Konstante; F = 96.487 kJ V⁻¹ mol⁻¹
R : Gaskonstante; R = 8.314 J K⁻¹ mol⁻¹
n : Anzahl übertragener Elektronen
T : absolute Temperatur

Bei 298 K gilt:

$$\frac{RT}{nF} \ln K = \frac{RT \cdot 2.303}{nF} \log K = \frac{0.05914}{n} \text{V} \log K$$

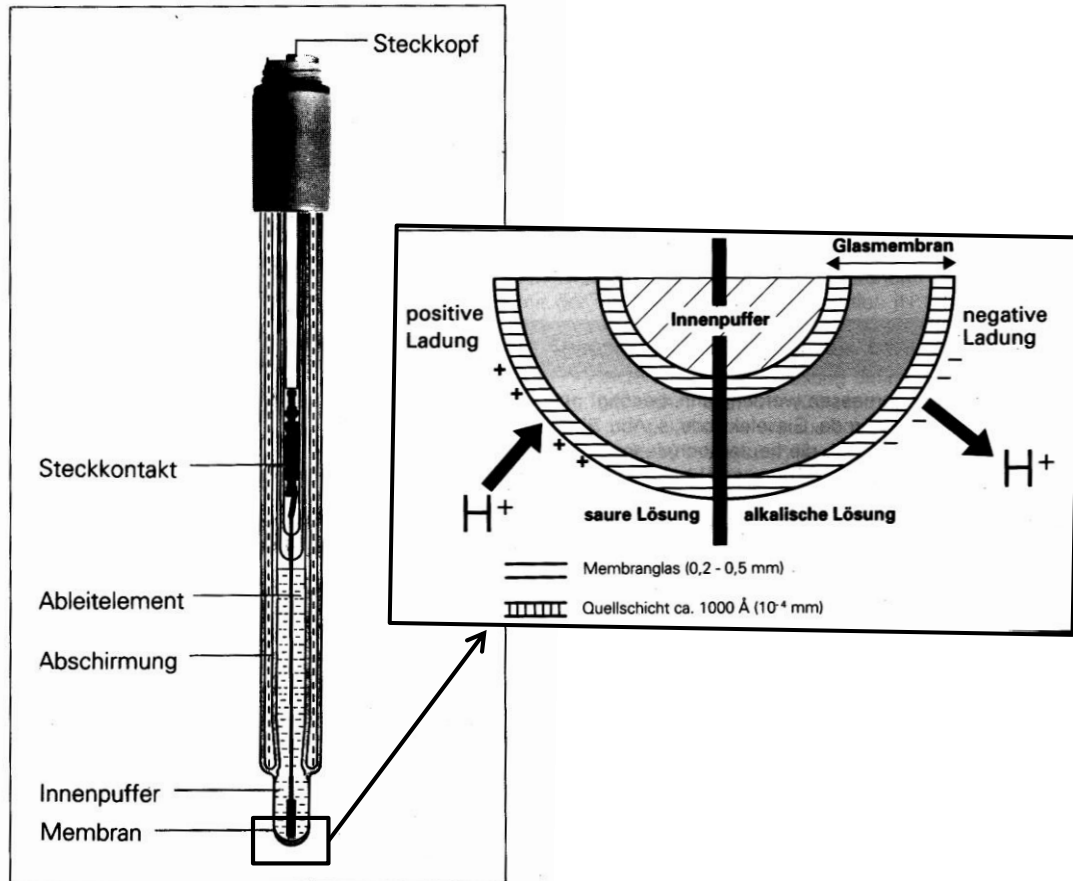
Weiterführende Erklärungen finden Sie im [Kapitel 4.2.6](#).

An der pH-Elektrode gilt das Gleichgewicht:

Die Nernst-Gleichung ist:

$$E_{\text{H}_2} = E_{\text{H}_2}^0 + \frac{RT \cdot 2.303}{1F} \log[\text{H}^+]$$

Die pH-Elektrode ist häufig wie im Bild aufgebaut:



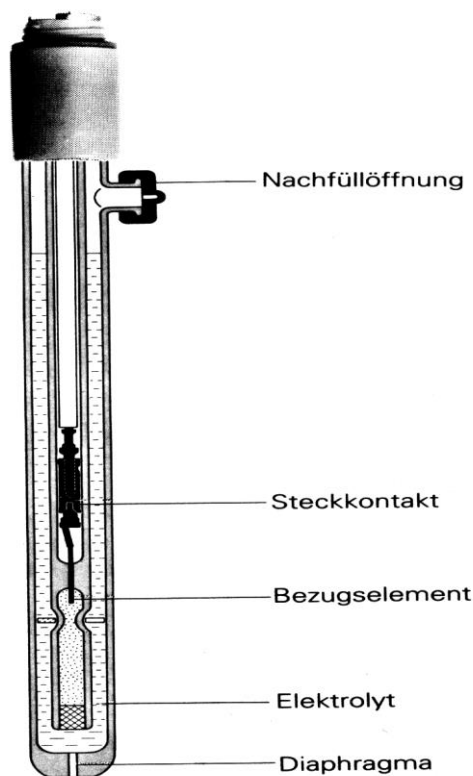
Wird eine derartige Glaselektrode in eine wässrige Lösung getaucht, bildet sich am pH-sensitiven Membranglas eine **Quellschicht**. Dies geschieht auch an der Glasmembran–Innenseite, die mit einer definierten Pufferlösung (**Innenpuffer**) in Kontakt steht. Je nach pH-Wert der Messlösung diffundieren die H^+ -Ionen aus der Quellschicht heraus oder in die Quellschicht hinein (siehe Abbildung). Da die Glasmembran an der Innenseite einen konstanten pH-Wert hat, ist das Potenzial dort während der Messung konstant. Die Spannung der pH-Elektrode ergibt sich aus der Potentialdifferenz innen/aussen.

$$E_{H_2} = E_{\text{innen}} - E_{\text{aussen}} = \frac{2.303 \cdot RT}{nF} \cdot \log \frac{[H^+_{\text{aussen}}]}{[H^+_{\text{innen}}]} = 0.059(\text{pH}_{\text{innen}} - \text{pH}_{\text{aussen}})$$

Die Ableitungselektrode dieser Glaselektrode ist mit einer Referenzelektrode verbunden. Diese kann als separate Elektrode oder auch kombiniert mit der pH-Elektrode innerhalb dieser als eine Einstabelektrode ausgeführt sein. Beide Elektroden tauchen in die zu messende Elektrolytlösung. Die Referenzelektrode besteht aus einem Bezugselement, welches sich in einer definierten Elektrolytlösung befindet. Für eine eindeutige Bestimmung des pH-Wertes ist es

SÄURE-BASE-REAKTION

zwingend notwendig, dass die Bezugs­elektrode eine lösungsunabhängige Spannung aufweist.



Über ein poröses Keramikdiaphragma hat der Elektrolyt der Referenzelektrode Kontakt mit dem Messmedium. Die Spannung des Bezugselektrodensystems wird durch den Bezugselektrolyten und das Bezugselement (heute meistens **Silber/Silberchlorid** in einer 3 molaren KCl) definiert. Durch eine hohe Ionenkonzentration des Elektrolyts weist die Referenzelektrode einen nur kleinen elektrischen Widerstand auf.

Das Potential an einer Referenzelektrode lässt sich wiederum durch die Nernst-Gleichung beschreiben.

$$E_{\text{Ag/AgCl}} = E_{\text{Ag/AgCl}}^0 - \frac{RT \cdot 2.303}{1F} \log[\text{Cl}^-] = \text{konstant}$$

Bei Nichtberücksichtigung der Diffusionsspannungen und Einzelionenaktivitäten steht das gemessene Potenzial wie folgt mit dem pH-Wert in Beziehung:

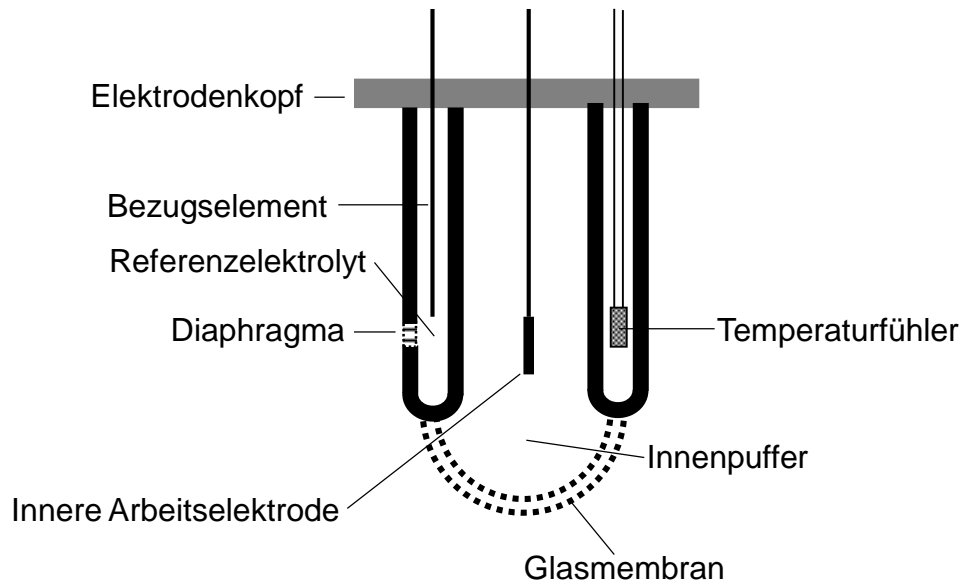
$$\Delta E = E_{\text{H}_2} - E_{\text{Ag/AgCl}}$$

$$\Delta E = \frac{RT \cdot 2.303}{1F} \log[\text{H}^+] - E_{\text{Ag/AgCl}}$$

$$-\log[\text{H}^+] = \text{pH} = \frac{-E_{\text{gem}} - E_{\text{Kal}}}{0.059} \quad (\text{bei } 25^\circ\text{C})$$

Dies gilt aber nur im Idealfall. Zusätzliche Potenziale wie **Diffusionsspannungen** (z.B. am Diaphragma), **Asymmetriespannungen** (Spannung an der Glasmembran, die durch die Herstellung dieser bedingt sind – ungleiche Flächen der Quellschichten und Dickenfehler) und die **Temperaturabhängigkeit** der Nernst-Gleichung machen eine **Eichung** der Elektroden erforderlich.

Moderne pH-Elektroden vereinen oft die eigentliche pH-Messelektrode mit der Referenzelektrode und einem Temperatursensor. Folgendes Schema soll das zeigen.



2.3. Rechenbeispiele

Die folgenden ausgewählten Rechenbeispiele sollen Sie mit einfachen Berechnungen zu Säure-Base-Gleichgewichten vertraut machen. Es werden der Einfachheit halber ausschließlich Säuren behandelt, da die Berechnungen für Basen analog durchgeführt werden können. Das Aufstellen von Massenbilanzen und Protonenherkunftsgleichungen wird in **Kapitel 2.6** der **ACAC-I Vorlesung** besprochen und in **Kapitel 2** geübt.

Erinnerung:

Zur Vereinfachung werden statt der Aktivitäten der Spezies die dimensionslosen Konzentrationen c_x/c^0 verwendet, die mit [] symbolisiert werden. Ausserdem sind zwei verschiedene Typen von Konzentrationen zu unterscheiden:

- **Gleichgewichtskonzentrationen []**: Konzentrationen, wie sie im Gleichgewicht in Lösung vorliegen.
- **Anfangskonzentrationen []₀**: Konzentrationen, die man aus den Einwaagen errechnet. Man würde diese auch bei einer quantitativen Analyse erhalten und bezeichnet sie deshalb auch als **analytische Konzentrationen**.

2.3.1 Berechnen von Konzentrationen und pH-Werten in Lösung

Für die Behandlung wässriger Lösungen einprotoniger Säuren **gilt immer**, dass die eingesetzte Menge Säure sich aus dem dissoziierten und nicht dissoziierten Anteil zusammensetzt:

$$\text{Massenbilanz: } [HA]_0 = [HA] + [A^-] \quad (1)$$

Alle Protonen in Lösung stammen entweder aus der Dissoziation der Säure oder aus der Autoprotolyse des Wassers.

$$\text{Protonenherkunftsgleichung: } [H_3O^+] = [A^-] + [OH^-] \quad (2)$$

Um Gleichgewichtskonzentration und pH-Wert aus der Anfangskonzentration einer Säure berechnen zu können, sind verschiedene Fälle für verschieden starke Säure und verschiedene Anfangskonzentrationen zu betrachten.

Fall 1: Starke Säuren

- $pK_s < 0$
- liegen in wässriger Lösung vollständig dissoziiert vor

Durch die vollständige Dissoziation kann der nicht dissoziierte Anteil der Säure $[HA]$ vernachlässigt werden:

$$[HA] \approx 0$$

Die Massenbilanz reduziert sich auf:

$$[HA]_0 = [A^-] \quad (1a)$$

Fall 1a: Konzentration $[HA]_0 > 10^{-5}$

Die Autoprotolyse des Wassers kann vernachlässigt werden. Für die Protonenbilanz ergibt sich also:

$$[H_3O^+] = [A^-] \quad (2a)$$

Aus (1a) und (2a) folgt:

$$\boxed{[H_3O^+] = [HA]_0} \quad (3)$$

und

$$pH = -\log [HA]_0 \quad (4)$$

Vergleiche hierzu die Beispiele 2.1 und 2.2.

Fall 1b: Konzentration $[HA]_0 < 10^{-5}$

Die Autoprotolyse des Wassers kann nicht mehr vernachlässigt werden. Die Protonenbilanz lautet deshalb:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HA}]_0 + [\text{OH}^-]$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HA}]_0 + \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = [\text{HA}]_0[\text{H}_3\text{O}^+] + K_w$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - [\text{HA}]_0[\text{H}_3\text{O}^+] - K_w = 0$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{1,2} = \frac{[\text{HA}]_0}{2} \pm \sqrt{\frac{[\text{HA}]_0^2}{4} + K_w}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{[\text{HA}]_0 + \sqrt{[\text{HA}]_0^2 + 4K_w}}{2} \quad (5)$$

Fall 2: Schwache Säuren

- $\text{p}K_s > 0$
- liegen in wässriger Lösung unvollständig dissoziiert vor

Da die Dissoziation unvollständig ist, entstehen echte Gleichgewichte. Die Konstante K_s muss in die Überlegungen mit einbezogen werden:

$$K_s = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (7)$$

Fall 2a: $\text{p}K_s$ Werte zwischen 1 und 4, nicht sehr verdünnte Lösungen ($> \mu\text{M}$)

Die Autoprotolyse des Wassers kann vernachlässigt werden. Gleichung (2) lautet daher:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-]$$

Somit erhält man für Gleichung (7):

$$K_s = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{HA}]_0 - [\text{H}_3\text{O}^+]} \quad (8)$$

und nach $[\text{H}_3\text{O}^+]$ aufgelöst:

$$\boxed{[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{-K_s + \sqrt{K_s^2 + 4 \cdot K_s \cdot [\text{HA}]_0}}{2}} \quad (9)$$

Fall 2b: $pK_s \geq 4$, nicht sehr verdünnte Lösungen ($> \mu\text{M}$)

Nur ein sehr kleiner Teil der Säure dissoziiert. Das bedeutet, dass $[\text{A}^-] \ll [\text{HA}]$ und $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{HA}]_0$ und daher $[\text{HA}] = [\text{HA}]_0$. In Gleichung (8) kann im Nenner die Protonenkonzentration vernachlässigt werden. Man erhält:

$$\boxed{[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_s \cdot [\text{HA}]_0}} \quad (10)$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (pK_s - \log[\text{HA}]_0)$$

Vergleiche Beispiel 3.3.

Fall 2c: $pK_s \geq 4$, sehr verdünnte Lösungen ($< \mu\text{M}$)

Durch die grosse Verdünnung kann die Autoprotolyse des Wassers nicht mehr vernachlässigt werden. Die Näherung aus Fall 2b gilt aber immer noch:

$$[\text{HA}]_0 = [\text{HA}]$$

Man erhält somit für die Konstante K_s :

$$K_s = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot ([\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-])}{[\text{HA}]_0}$$

oder

$$\boxed{K_s = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - K_w}{[\text{HA}]_0}} \quad (11)$$

2.3.2 Beispiele für Konzentrations- und pH-Berechnungen

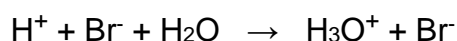
([1] Kap. 17, S. 275.)

Achtung:

Die Autoprotolyse von Wasser wird bis auf Beispiel 2.2 nicht berücksichtigt!

Beispiel 2.1: *Berechne den pH-Wert einer 0.1 M HBr-Lösung.*

Da es sich um eine sehr starke Säure handelt, läuft folgende Reaktion ab:



Es gilt **Fall 1a**: $[H_3O^+] = [HA]_0 = 0.1$ **pH = - log 0.1 = 1.0**

Wie wir wissen, müssten zur korrekten Berechnung der H_3O^+ -Konzentration anstelle der Konzentrationen die Aktivitäten Anwendung finden. Man erhält dann einen pH-Wert der H_3O^+ -Aktivität. Der Aktivitätskoeffizient eines Protons für die Ionenstärke 0.1 beträgt 0.83. Damit errechnet sich

$$a(H_3O^+) = 0.83 \cdot 0.1 = 0.083 \rightarrow pH^a = 1.08$$

Der Fehler beträgt also ca. 8%

In grösseren Verdünnungen nähern sich die Eigenschaften der Lösungen denen idealer Lösungen an und die Fehler werden sehr viel kleiner.

Beispiel 2.2: *Berechne den pH-Wert einer 10^{-8} M NatronlaugeLösung.*

Da Natronlauge eine starke Base ist, die Konzentration aber kleiner als 10^{-5} M ist, gilt **Fall 1b**:

$$[OH^-] = \frac{[A^-]_0 + \sqrt{[A^-]_0^2 + 4K_w}}{2}$$

$$[OH^-] = \frac{10^{-8} + \sqrt{(10^{-8})^2 + 4 \cdot 10^{-14}}}{2} = 1.05 \cdot 10^{-7}$$

$$pOH = -\log(1.05 \cdot 10^{-7}) = 6.98$$

$$pH = 14 - pOH = 7.02.$$

Beispiel 2.3: *0.040 mol Essigsäure (HOAc) werden mit Wasser auf 0.50 L verdünnt. Wie gross ist der resultierende pH-Wert? ($pK_s = 4.75$)*

Gegeben: $[HA]_0 = \frac{0.040 \text{ mol}}{0.50 \text{ L}} \cdot 1 \frac{\text{L}}{\text{mol}} = 0.080$ und $K_s = 10^{-4.75} = 1.78 \cdot 10^{-5}$

Es gilt **Fall 2b**: Der pK_s -Wert ist grösser als 4, die Konzentration ist aber so gross, dass die Eigendissoziation des Wassers vernachlässigt werden kann:

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_s \cdot [HA]_0}$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{1.78 \cdot 10^{-5} \cdot 0.080} = 1.19 \cdot 10^{-3}$$

$$pH = -\log [H_3O^+] = 2.92$$

$$[OAc^-] = [H^+] = 1.19 \cdot 10^{-3}$$

$$[HOAc] = 0.08 - 1.18 \cdot 10^{-3} = 0.079$$

SÄURE-BASE-REAKTION

Somit ist also nur ein sehr kleiner Anteil der Essigsäure dissoziiert! *Überprüfe die Richtigkeit dieses Resultates durch Einsetzen der Konzentrationen in die Gleichung für K_s ! Berechne die pH-Werte auch mit der Formel für Fall 2a und Fall 2c!*

Beispiel 2.4: *Wie gross ist der pH-Wert einer 0.2 M Oxalsäurelösung? Berechne die Konzentrationen aller relevanten Teilchen. (Oxalsäure HOOC-COOH, abgekürzt H_2Ox , ist eine zweiprotonige Säure; $pK_{S1} = 1.25$, $pK_{S2} = 4.285$.)*

Da es sich um eine zweiprotonige Säure handelt, haben wir insgesamt vier Gleichungen in die Rechnung mit einzubeziehen: Die beiden Gleichungen für die Konstanten K_{S1} und K_{S2} , die Gleichung für die Massenbilanz und diejenige für die Protonenbilanz. Meistens können Vereinfachungen gemacht werden, so dass sich das Problem auf einen der bekannten Fälle reduzieren lässt.

Massenbilanz: $[H_2Ox]_0 = 0.2 = [H_2Ox] + [HOx^-] + [Ox^{2-}]$

Protonenbilanz: $[H_3O^+] = [HOx^-] + 2[Ox^{2-}] + [OH^-]$

Annahmen:

- Da die Konzentration 0.2 M ist, kann die Autoprotolyse des Wassers vernachlässigt werden.
- Da sich die beiden pK_S -Werte um vier Einheiten voneinander unterscheiden, können die beiden Gleichgewichte unabhängig voneinander betrachtet werden.
- In wässriger Lösung ist nur das erste Gleichgewicht bedeutend ($[Ox^{2-}]$ kann in erster Näherung vernachlässigt werden.), d.h. $[Ox^{2-}] = 0.00$. Die relevanten Gleichungen lauten daher:

$$K_{S1} = \frac{[HOx^-][H^+]}{[H_2Ox]} = 10^{-1.25} = 5.62 \cdot 10^{-2}$$

Massenbilanz: $[H_2Ox]_0 = 0.2 = [H_2Ox] + [HOx^-]$

Protonenbilanz: $[H_3O^+] = [HOx^-]$

Damit ist das Problem analog zu demjenigen einer einprotonigen Säure. Es handelt sich um den **Fall 2a**. Für die Protonenkonzentration erhält man:

$$[H_3O^+] = \frac{-K_s + \sqrt{K_s^2 + 4 \cdot K_s [HA]_0}}{2}$$

Die relevanten Konzentrationen und der pH-Wert betragen:

SÄURE-BASE-REAKTION

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 8.16 \cdot 10^{-2} \text{ und } \text{pH} = 1.09$$

$$[\text{HOx}] = 8.16 \cdot 10^{-2} \text{ und } [\text{H}_2\text{Ox}] = 1.18 \cdot 10^{-1}$$

War die Annahme, dass $[\text{Ox}^{2-}]$ vernachlässigt werden kann, korrekt? Berechnen Sie $[\text{Ox}^{2-}]$ mit Hilfe von $[\text{HOx}]$ und K_{S2} .

Beispiel 2.5: 3 g Natriumphosphat (Na_3PO_4) werden in 0.5 L Wasser gelöst. Berechne den pH-Wert und die Konzentrationen aller relevanten Teilchen. $\text{p}K_{S1} = 2.148$, $\text{p}K_{S2} = 7.198$, $\text{p}K_{S3} = 12.36$; $\text{p}K_w = 14$, $M(\text{Na}_3\text{PO}_4) = 164 \text{ g mol}^{-1}$

Massenbilanz:
$$[\text{Na}_3\text{PO}_4]_0 = \frac{3 \text{ g}}{164 \text{ g mol}^{-1} \cdot 0.5 \text{ L} \cdot \text{c}^0} = 0.037$$

$$= [\text{PO}_4^{3-}] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{H}_3\text{PO}_4]$$

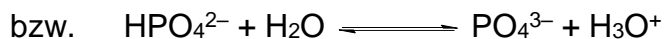
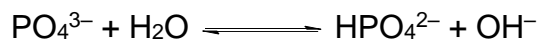
Hydroxidionenbilanz (da das basische Salz eingesetzt wird):

$$[\text{OH}^-] = 3 [\text{H}_3\text{PO}_4] + 2 [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{H}^+]$$

Annahmen:

- Autoprotolyse des Wassers kann bei diesen Konzentrationen vernachlässigt werden
- Da wir das basische Phosphat zugeben, ist es in erster Näherung vernünftig, nur K_{S3} zu berücksichtigen:

$$[\text{PO}_4^{3-}], [\text{HPO}_4^{2-}] \gg [\text{H}_2\text{PO}_4^-], [\text{H}_3\text{PO}_4] \approx 0$$



Wir erhalten die vereinfachten Gleichungen:

$$[\text{Na}_3\text{PO}_4]_0 = [\text{PO}_4^{3-}] + [\text{HPO}_4^{2-}] = 0.037$$

$$[\text{OH}^-] = [\text{HPO}_4^{2-}]$$

$$K_{S3} = [\text{H}^+] \cdot \frac{[\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = 10^{-12.36} = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} \cdot \frac{[\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]}$$

Durch Einsetzen erhalten wir:

Auflösen dieser quadratischen Gleichung gibt dann

$$[\text{OH}^-] = 1.98 \cdot 10^{-2}$$

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = 1.98 \cdot 10^{-2}$$

$$[\text{PO}_4^{3-}] = 1.72 \cdot 10^{-2}$$

$$[\text{H}^+] = 5.05 \cdot 10^{-13}$$

$$\text{pH} = 12.30$$

Beispiel 2.6: Eine Pufferlösung wird zubereitet durch Verdünnen von 2.0 g Natriumacetat (NaOAc) und 1.5 g Essigsäure (HOAc) auf 100 mL. Berechne die Konzentrationen aller Teilchen und den pH-Wert ($\text{pK}_s = 4.75$).

$$M(\text{NaOAc}) = 82 \text{ g mol}^{-1}, M(\text{HOAc}) = 60 \text{ g mol}^{-1}$$

$$[\text{NaOAc}]_0 = \frac{2.0 \text{ g}}{82 \text{ g mol}^{-1} \cdot 0.1 \text{ L} \cdot \text{c}^0} = 0.244$$

$$[\text{HOAc}]_0 = \frac{1.5 \text{ g}}{60 \text{ g mol}^{-1} \cdot 0.1 \text{ L} \cdot \text{c}^0} = 0.250$$

Mit Hilfe der Puffergleichung lässt sich der pH-Wert einfach berechnen:

$$\text{pH} = \text{pK} + \log \frac{[\text{A}^-]_0}{[\text{HA}]_0} = 4.75 + \log \frac{0.244}{0.250} = 4.74$$

Beispiel 2.7: Wie gross ist der pH-Wert der obigen Pufferlösung, wenn 3 mL 1 M HCl zugegeben werden und das resultierende Gemisch auf 200 mL verdünnt wird?

Beim Verdünnen werden die Konzentrationen aus dem obigen Beispiel halbiert, d.h.

$$[\text{NaOAc}]_0 = \frac{0.244}{2} = 0.122 \quad [\text{HOAc}]_0 = \frac{0.250}{2} = 0.125$$

Wenn man nun annimmt, dass die Näherungen für die Pufferberechnung immer noch gelten, so können die Gleichgewichtskonzentrationen nach Zugabe von Salzsäure wie folgt berechnet werden:

$$[\text{NaOAc}] = [\text{NaOAc}]_0 - [\text{HCl}]_0 = 0.122 - \frac{3 \cdot 10^{-3} \text{ M} \cdot 1 \text{ L}}{0.2 \text{ L} \cdot \text{c}^0} = 0.11$$

$$[\text{HOAc}] = [\text{HOAc}]_0 + [\text{HCl}]_0 = 0.125 + \frac{3 \cdot 10^{-3} \text{ M} \cdot 1 \text{ L}}{0.2 \text{ L} \cdot \text{c}^0} = 0.14$$

Also kann nun der pH-Wert berechnet werden nach

$$\text{pH} = \text{pK}_s + \log \frac{[\text{OAc}^-]}{[\text{HOAc}]} \quad \text{oder} \quad \text{pH} = \text{pK}_s + \log \frac{[\text{OAc}^-]_0 - x}{[\text{HOAc}]_0 + x},$$

wobei x die Konzentration an zugegebener Säure ist.

$$\text{pH} = 4.75 + \log \frac{0.11}{0.14} = 4.65$$

Der pH-Wert hat sich also um 0.09 Einheiten geändert.

Vergleichen Sie das obige Resultat mit einem ungepufferten System: Um wie viele Einheiten würde sich der pH-Wert ändern, wenn 3 mL 1 M HCl zu 100 mL (ungepuffertem) Wasser zugegeben würden und das resultierende Gemisch auf 200 mL verdünnt würde?

Internetversion: Zusätzliche Übungen zu Säure-Base-Gleichgewichten:

[Übung 1](#) - [Lösung 1](#)

[Übung 2](#) - [Lösung 2](#)

[Übung 3](#) - [Lösung 3](#)

2.4 Experimente

Versuch 2.1: Charakterisierung von Säuren

Für die folgenden Versuche sollen etwa 20 mL der nachstehenden Lösungen (in Bechergläsern oder Erlenmeyer-Kolben etc.) zubereitet werden:

- Lsg. 1 : ca. 0.2 M Schwefelsäure (konz. H_2SO_4 einwiegen und verdünnen, Vorsicht: Säure langsam zum Wasser zugeben)
- Lsg. 2 : ca. 1 M Essigsäure (konzentrierte HOAc 1:10 verdünnen)
- Lsg. 3 : zu 50 mL dest. Wasser fünf Tropfen Lsg. I zugeben
- Lsg. 4 : zu 50 mL dest. Wasser fünf Tropfen Lsg. II zugeben
- Lsg. 5 : 50 mL dest. Wasser
- Lsg. 6 : 50 mL Leitungswasser
- Lsg. 7 : ca. 1 M Kalilauge (ca. 2 g $KOH_{(s)}$ in 50 mL H_2O lösen)
- Lsg. 8 : zu 50 mL dest. Wasser fünf Tropfen Lsg. VII zugeben
- Lsg. 9 : Orangensaft
- Lsg. 10 : Allzweckreiniger (5 mL auf 100 mL verdünnen)

Vorgehen

A Abschätzung des pH-Wertes mittels pH-Papier

Testen Sie die Lösungen I - X mit je einem kleinen Stück pH-Papier. Ermitteln Sie den pH-Wert mit Hilfe der Farbskala.

B Abschätzen des pH-Wertes mit Hilfe des Universalindikators (vgl. Anhang)

Mit Universalindikator soll der pH-Wert der zehn Lösungen mit denjenigen von Versuch A verglichen werden.

C Bestimmung des pH-Wertes mit Hilfe des pH-Meters

Vor der Messung muss das pH-Meter nach Anleitung des Assistenten geeicht werden. Hierzu erhalten Sie zwei Pufferlösungen mit definierten pH-Werten (pinke und durchsichtige Plastikbehälter). Die Elektroden müssen vor jeder neuen Messung gründlich mit dest. Wasser gespült werden!

Beachten Sie, dass Glaselektroden mechanisch empfindlich sind. Befestigen Sie die Elektroden mit Stativklammern, so dass sie vom Magnetrührer nicht zerstört werden können.

Halten Sie die Glas- und Referenzelektrode (oder die kombinierte Elektrode) des pH-Meters nun der Reihe nach in alle Lösungen. Zur Messung wird die Lösung mit einem Magnetrührer gerührt. Der pH-Wert kann abgelesen werden, sobald die Anzeige konstant ist.

Bei der pH-Wert-Ermittlung von destilliertem Wasser ist zu beachten, dass im Labor nur entionisiertes Wasser (Umkehrosmose) zur Verfügung steht. Sehr sauberes Ionenfreies Wasser besitzt kaum eine Leitfähigkeit, und da die pH-Wert-Ermittlung mit einem pH-Meter eine potentiometrische Methode ist, kann die geringe Ladungsübertragung zwischen Messelektrode und Referenzelektrode zu einem driftenden Messwert führen. Behalten Sie diese Beobachtungen im Gedächtnis und finden Sie im weiteren Verlauf des Praktikums (Aufbau pH-Elektrode, Potentiometrie, Konduktometrie, Nernst-Gleichung) dafür eine Erklärung. Denken Sie auch über den Einfluss von Kohlendioxid aus der Luft auf den Messwert nach.

Entsorgung der eingesetzten Chemikalien:

Alle Säuren und Basen, die in diesem Kapitel zum Einsatz kommen, sind starke Ätzmittel und wassergefährdend. Beim Umgang mit diesen Stoffen ist daher Vorsicht geboten. Lösungen mit Konzentrationen $< 0.1 \text{ M}$ können aber in kleinen Mengen unbedenklich der Kanalisation zugeführt werden, wenn diese, wie an der ETH der Fall, in eine Abwasserreinigungsanlage (Klärwerk) geführt wird. Für alle stärkeren Konzentrationen gilt generell: Der pH-Wert muss bei der Einleitung in die Kanalisation zwischen 6 und 8.5 liegen! (Lösung entsprechend verdünnen, Einleitung unter fließendem Kaltwasser).

Da die Indikatoren nur in sehr geringen Mengen eingesetzt werden, können auch Indikator enthaltende Lösungen unbedenklich im Abfluss entsorgt werden.

Auswertung:

- Füllen Sie die Tabelle des Auswertungsblattes entsprechend ihren Beobachtungen aus. Im Versuch **C** sollen aus den pH-Werten die Konzentrationen von H_3O^+ und OH^- für alle Lösungen berechnet werden ($\text{p}K_w = 14$, vgl. Autoprotolyse S. 33).
- Erklären Sie das Prinzip der drei Messmethoden. Was sind Vor- und Nachteile? Bei welchen Gelegenheiten bietet sich die Verwendung von pH-Papier, Universalindikator oder pH-Meter an?

Versuch 2.2: Massanalyse - Bestimmung der Konzentration einer Salzsäure; Vergleich von pH-Meter und Indikator

Ein Verfahren der Massanalyse ist die Titrimetrie, die auf der Messung des Verbrauchs einer Reagenzlösung bekannter Konzentration, die als Masslösung bezeichnet wird, beruht. Von der Masslösung wird der Probe so viel zugesetzt, wie zur chemischen Umsetzung des zu bestimmenden Stoffes erforderlich ist, d.h. die äquivalente Stoffmenge. Aus dem Volumen, das bis zum Erreichen dieses Punktes, dem Äquivalenzpunkt, benötigt wird und der Konzentration der Masslösung lässt sich unter genauer Kenntnis des Reaktionsablaufes die Stoffmenge des gesuchten Stoffes ermitteln. Bei allen Säure-Base-Titrationen tritt am Äquivalenzpunkt eine mehr oder weniger grosse pH-Änderung (pH-Sprung) ein, der visuell aber nicht ohne weiteres verfolgt werden kann. Edukte und Produkte sind meistens farblos. Sichtbar machen kann man diesen pH-Sprung durch Zusatz geeigneter Indikatoren oder auch durch die Eigenschaft vieler Stoffe an Metalloberflächen (Elektroden) Redoxprozessen zu unterliegen und konzentrationsabhängige Potentiale gemäss der Nernst-Gleichung (Kapitel 4.2.6) aufzubauen. Die mit der Konzentrationsänderung einhergehenden Potentialänderungen können graphisch dargestellt werden und somit exakt der Äquivalenzpunkt der Titration bestimmt werden (Potentiometrie). In diesem Versuch werden diese beiden Methoden angewandt und verglichen.

Vorbereitung:

- *Bereiten Sie am Tag vor diesem Versuch einen sauberen, trockenen 100 mL Masskolben vor, beschriften Sie ihn mit Namen und Versuchs-Nr. und geben Sie diesen ihrem Assistenten ab, damit er ihre Probe vorbereiten kann. Zusätzlich benötigen Sie Millimeter-Papier (erhältlich im HCl-Shop). Sie benötigen keinen ganzen Block, sprechen Sie sich mit ihren Kommilitonen ab. Dieses Vorgehen sollten Sie sich für alle Versuche aneignen: Denken Sie mit und planen Sie voraus!*
- *Von Ihrem Assistenten erhalten Sie den Masskolben mit einer unbekanntem Menge an HCl zurück. Füllen Sie den Masskolben mit destilliertem Wasser auf exakt 100 mL auf.*

Vorgehen:

Herstellung der Titrationslösung (des Titers):

- *Es wird 0.1 M Kalilauge benötigt. Rechnen Sie die benötigte Menge an KOH aus (1 Liter 0.1 M KOH-Lösung sollte bei sparsamem Gebrauch für etwa 2 Studenten für alle Experimente reichen). Wiegen Sie KOH genau und zügig ab (KOH ist hygroskopisch). Überführen Sie die KOH-Plättchen in einen 1000 mL Masskolben, füllen Sie diesen mit frisch, deionisiertem Wasser, verschliessen und schütteln Sie diesen (Vorsicht! KOH ist ätzend.). Damit haben Sie eine etwa 0,1 M Kalilauge, deren Konzentration nun noch exakt bestimmt werden muss. Wichtig ist, dass die genaue Konzentration bekannt ist und nicht ob sie exakt 0.1 M ist. Die Konzentration der KOH-Masslösung (Titer) wird mit Hilfe einer HCl-Lösung bekannter und ebenfalls sehr genauer Konzentration bestimmt (Titrisol 0.1 M, vom Assistenten hergestellt, im HCl-Shop erhältlich). Dazu gehen Sie wie unten beschrieben vor (3 Titrationsen mit pH-Meter und Phenolphthalein als Indikator). Der Korrekturfaktor der 0.1 M KOH-Lösung ist auf dem Etikett zu notieren.*
- Der hergestellte Titer (die Kalilauge) wird für die Experimente [2.2](#), [2.3](#) und [2.5](#) benötigt. Sprechen Sie sich mit ihren Kommilitonen ab und geben Sie sich beim Bestimmen des Titers besonders viel Mühe, da sonst alle Ergebnisse der erwähnten Versuche mit einem systematischen Fehler versehen sind und Sie Gefahr laufen, diese dann wiederholen zu müssen.

Bestimmung des Titers:

*Aus dem Masskolben werden mit einer Vollpipette 25 mL Probe entnommen und in einen Titrierbecher (Weithals-Erlenmeyer oder Becherglas) gegeben. Die Probe wird auf etwa 50 mL verdünnt. Wie bei allen Titrationsen ist nicht die **Konzentration** im Titrationsgefäß, sondern die **Stoffmenge** entscheidend. Die Wassermenge braucht also nicht exakt zu sein. Einige Tropfen einer Lösung des pH-Indikators Phenolphthalein werden zugegeben. Die Glas- und Referenzelektrode (oder die kombinierte Elektrode) des pH-Meters werden dann in die Analysenlösung eingetaucht (wenn nötig etwas mehr Wasser beifügen). Aus einer 50 mL Bürette titriert man nun mit 0.1 M HCl (Titrisol), wobei die Lösung mit Hilfe eines Rührfisches und eines Magnetrührers gerührt wird. Nach der Zugabe von jeweils 1 mL 0.1 M Titrisol wird der pH-Wert abgelesen und notiert. Nach Zugabe von 22 mL HCl wird in kleiner werdenden Schritten titriert (0.5 mL und zum Äquivalenzpunkt hin in immer kleiner werdenden*

SÄURE-BASE-REAKTION

Schritten). Nach dem pH-Sprung kann dann wieder in grösser werdenden Schritten Säure zugegeben werden. Die Titration wird abgebrochen, nachdem drei Messwerte einen pH-Wert von mindestens 4 ergeben haben. Es wird jeweils die Farbe der Lösung in Abhängigkeit vom pH-Wert notiert. Der Kurvenverlauf pH vs. mL 0.1 M HCl wird auf Millimeterpapier aufgezeichnet! Die verbrauchten Lösungen können im Abfluss entsorgt werden. Die Titration wird insgesamt 3-mal durchgeführt.

Bestimmen Sie den Äquivalenzpunkt und bilden Sie den Mittelwert der erhaltenen Konzentrationen. Übertragen Sie den Korrekturfaktor, der sich daraus ergibt, in Ihr Laborjournal und auf den Masskolben des KOH-Titers (Namen, Verbindung, Konzentration und Korrekturfaktor).

Titration der unbekannt Menge HCl

Die folgende Titration wird analog der oben beschriebenen Titration zur Bestimmung des Titers durchgeführt, nur dass Sie HCl mit KOH titrieren und nicht wie oben umgekehrt.

Aus dem 100 mL Masskolben werden 10 mL Probe entnommen und in einem Titrierbecher auf etwa 50 mL verdünnt. Nach Zugabe von einigen Tropfen Phenolphthalein-Lösung wird aus einer 50 mL Bürette mit der angefertigten 0.1 M Kalilauge titriert, wobei die Lösung mit einem Magnetrührer gerührt wird. Nach Zugabe von jeweils 2.5 mL 0.1 M KOH wird der pH-Wert abgelesen und notiert. Nach Zugabe von etwa 25 mL Base wird in kleiner werdenden Schritten titriert. Nach dem pH-Sprung kann dann wieder in grösser werdenden Schritten Base zugegeben werden.

Dann wird die Titration dreimal ohne pH-Meter wiederholt. Der pH-Sprung soll **nur mit Hilfe eines Indikators** bestimmt werden. Gehen Sie wie oben vor – entnehmen Sie einen aliquoten Teil aus der Probelösung (Aliquot ist eine definierte Teilportion der Gesamtprobe) und verdünnen Sie diesen. Dazu werden einige Tropfen Methylrot-Lösung beigelegt. Die Farbe soll gerade sichtbar sein. Da aber der ungefähr nötige Verbrauch an 0.1 M KOH jetzt bekannt ist, kann rasch bis zum Beginn des pH-Sprungs titriert werden. Im Bereich des pH-Sprungs soll die Zugabe von Lauge in kleinen Dosen erfolgen, denn ein einziger Tropfen bewirkt schon den Farbumschlag! Notieren Sie den erhaltenen Wert im Laborjournal. Die Titration kann nach dem pH-Sprung abgebrochen werden.

SÄURE-BASE-REAKTION

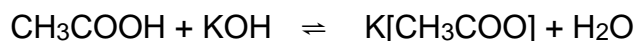
Die verbrauchten Lösungen können im Abfluss entsorgt werden. Nicht verbrauchte KOH-Lösung soll für die weiteren Versuche aufbewahrt werden.

Auswertung:

- Zeichnen Sie die Titrationskurven und bestimmen Sie graphisch den Umschlagspunkt.
- Bestimmen Sie die exakte Konzentration (Korrekturfaktor) des KOH-Titers
- Bestimmen Sie die Konzentration der HCl anhand der Titrationskurven, die Sie mit dem pH-Meter erhalten haben und vergleichen Sie diese, mit der aus der Titration mit Hilfe des Indikators (Umschlagspunkt) erhaltenen Konzentration an HCl. Achtung: Berücksichtigen Sie den Korrekturfaktor des Titers und dass nur ein aliquoter Teil titriert wurde (Faktor 10). Berechnen Sie den Mittelwert und die Standardabweichung der erhaltenen Konzentration.
- Übertragen Sie die erhaltenen Werte auf ihr Auswertblatt.

Versuch 2.3: Die Titration einer schwachen Säure mit einer starken Base: Konzentrationsbestimmung einer verdünnten Essigsäure

Als Beispiel für die Bestimmung der Konzentration einer schwachen Säure mit einer starken Base wird Essigsäure mit Kalilauge titriert:



Essigsäure ist eine schwache Säure und dissoziiert in Lösung nur unvollständig: $K_s = 1.75 \cdot 10^{-5}$ ($\text{p}K_s = 4.76$). Der pH-Wert am Äquivalenzpunkt berechnet sich aus dem von reinem Kaliumacetat (vgl. Rechenbeispiel Kapitel 2.3).

Es soll die Konzentration von Essigsäure bestimmt werden. Zur Verfügung stehen: 0.1 M HCl-Lösung (Titrisol), mit deren Hilfe die 0.1 M KOH-Lösung hergestellt werden soll (Es kann die genau eingestellte 0.1 M HCl von Versuch 2.2 verwendet werden.), eine Auswahl von Indikatoren und ein pH-Meter.

Indikatoren:	Thymolblau:	$\text{p}K_s = 2$
	Thymolblau:	$\text{p}K_s = 9$
	Bromkresolgrün:	$\text{p}K_s = 4$
	Phenolrot:	$\text{p}K_s = 7$
	Phenolphthalein:	$\text{p}K_s = 9$
	Alizarinengelb:	$\text{p}K_s = 11$

Vorbereitung:

- *Bereiten Sie am Tag vor diesem Versuch einen sauberen, trockenen 50 mL Masskolben vor, beschriften Sie ihn mit Namen und Versuchs-Nr. und geben Sie diesen ihrem Assistenten ab.*
- *Verdünnen Sie die von Ihrem Assistenten erhaltene Probe mit destilliertem Wasser auf exakt 50 mL.*

Vorgehen:

Es werden 10 mL Probe aus dem Masskolben entnommen und auf etwa 50 mL verdünnt. Eine 50 mL Bürette wird mit der für Versuch 2.2 erstellten KOH-Lösung bekannter Konzentration befüllt. Zunächst wird eine Titrationskurve mit Hilfe des pH-Meters aufgenommen. Dabei sollen nach dem pH-Sprung noch drei weitere Werte

SÄURE-BASE-REAKTION

notiert werden. Danach ist die Lage des Äquivalenzpunktes bekannt. Es wird nun ein geeigneter Indikator für die Endpunktbestimmung gewählt. Mit drei weiteren Titrationsen (nur mit Indikator) kann jetzt die Konzentration der Säure (50 mL) ermittelt werden. Da der ungefähre Endpunkt bereits bekannt ist kann die Titration dementsprechend durchgeführt werden. Die verbrauchten Lösungen sollen wie in Versuch 2.1, behandelt werden.

Auswertung:

- Zeichnen Sie die Titrationskurve und bestimmen Sie graphisch den Umschlagspunkt.
- Berechnen Sie aus dem pH Sprung die Konzentration der verwendeten Säure.
- Begründen Sie die Wahl des Indikators.

Versuch 2.4: Identifizierung einer unbekannt organischen Säure

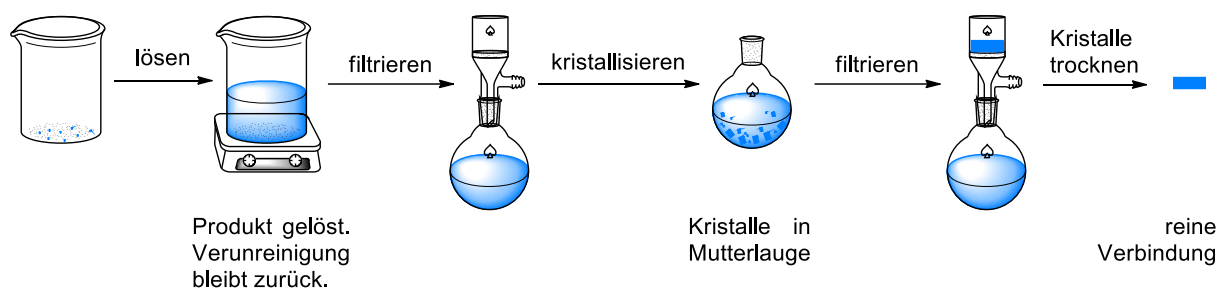
Die vom Assistenten ausgegebene Probe einer unbekannt Säure soll identifiziert werden. Der Versuch besteht aus zwei Teilen, der Aufreinigung der Säure durch eine Umkristallisation (Teil A) und dem analytischen Teil, der Identifikation mit Hilfe einer Titration (pK_s -Wert-Bestimmung) (Teil B) und der Schmelzpunktbestimmung (Teil C).

A Reinigen der Säure durch Umkristallisation ([7] 9)

Die Probe der unbekannt Säure ist **verunreinigt**.

Eine in der Chemie sehr gebräuchliche Reinigungsmethode ist die **Umkristallisation**. Sie ist besonders dann geeignet, wenn geringe Mengen einer Verunreinigung aus einem Festkörper entfernt werden sollen. Dabei werden Löslichkeitsunterschiede zwischen verschiedenen Verbindungen ausgenutzt.

Für die Umkristallisation gehen wir nach folgendem Schema vor:



1) Lösen

Wir suchen ein Lösungsmittel, für das gilt:

- die gewünschte Verbindung ist im kalten Lösungsmittel schlecht, im heißen gut löslich,
- die Verunreinigung ist sowohl im kalten wie auch im heißen Lösungsmittel gut löslich oder Sie ist vollständig unlöslich und kann somit von der Lösung der Verbindung getrennt werden,
- der Siedepunkt des Lösungsmittels ist kleiner als der Schmelzpunkt der Substanz,
- das Lösungsmittel reagiert nicht mit der Verbindung.

Wurde durch Vorversuche ein solches Lösungsmittel gefunden, wird das verunreinigte Gemisch in der minimalen Menge heißen Lösungsmittels gelöst.

Kann kein solches Lösungsmittel gefunden werden, müssen zwei Lösungsmittel, ein so genanntes **Zweikomponentensystem**, mit folgenden Eigenschaften verwendet werden:

- die gewünschte Verbindung ist im ersten Lösungsmittel gut, im zweiten schlecht löslich,
- die Verunreinigung ist in beiden Lösungsmitteln gut löslich,
- die beiden Lösungsmittel sind mischbar.

Die verunreinigte Substanz wird nun in der minimalen Menge des ersten Lösungsmittels gelöst und die Lösung zum Sieden erhitzt.

2) Filtrieren

Durch Filtrieren der heißen Lösung werden unlösliche Verunreinigungen entfernt.

3) Kristallisieren

Wurde nur ein Lösungsmittel verwendet:

Die heiße Lösung wird langsam auf Raumtemperatur (RT) abgekühlt. Die Verbindung kristallisiert aus.

Wurde ein Zweikomponentensystem verwendet:

In die heiße Lösung wird tropfenweise das zweite Lösungsmittel gegeben, bis eine Trübung sichtbar wird. Das Gemisch kann jetzt auf RT abgekühlt werden.

Bei „**übersättigten**“ **Lösungen** setzt die Kristallisation nur langsam ein. Eine Beschleunigung erhält man durch:

- Zugabe eines kleinen Kristalls der Substanz zu der Lösung. Dies nennt man **animpfen**.
- Kratzen mit einem Spatel oder Glasstab an der Gefäßwand.

Achtung! Mit einer langsamen Kristallisation erzielen Sie eine bessere Reinheit der Kristalle. Zu grosse Kristalle sind aber auch unerwünscht, da Sie im Allgemeinen Lösungsmittelschlüsse enthalten.

4) Trennen von Kristallen und Mutterlauge

Die Mutterlauge wird durch einen Glasfiltertiegel abgesaugt. Die zurückbleibenden Kristalle werden mit wenig kaltem Lösungsmittel der gleichen Zusammensetzung wie die Mutterlauge gewaschen.

5) Trocknen der Kristalle

Wurden die Kristalle aus einer wässrigen Lösung gewonnen, so können Sie im Exsikkator über einem Trocknungsmittel getrocknet werden. Die Kristalle sollen bis zur

Gewichtskonstanz getrocknet werden, d.h. bei weiterem Trocknen bleibt ihr Gewicht gleich.

6) Reinheitskriterien

Als wichtiges Kriterium dient der **Schmelzpunkt**. Der Schmelzpunkt eines Festkörpers ist definiert als die Temperatur, bei welcher feste und flüssige Phase bei Normaldruck miteinander im Gleichgewicht stehen. Reine Substanzen haben im Allgemeinen einen scharf definierten Schmelzpunkt. Verunreinigungen führen zu einer Schmelzpunkt-erniedrigung (siehe Thermodynamik), abhängig von der Molmasse und der Menge der Verunreinigung. Manchmal schmilzt ein verunreinigter Festkörper auch über einen breiten Temperaturbereich.

Man findet aber auch Gemische von Substanzen, die einen scharfen Schmelzpunkt zeigen. Diese werden **eutektische Gemische** genannt. Der Schmelzpunkt des Gemisches liegt aber tiefer als die Schmelzpunkte der reinen Substanzen.

Vorgehen:

Bei der Durchführung dieses Versuches ist es nicht nötig, das Lösungsmittel auszuwählen, da alle der ausgegebenen Säuren problemlos aus Wasser umkristallisiert werden können!

1) Es ist möglich, dass unlösliche Anteile vorhanden sind, daher muss bei der Lösungsmittelzugabe sehr vorsichtig vorgegangen werden. Lösungsmittelüberschüsse müssen vermieden werden. *Die verunreinigte Menge Substanz wird zusammen mit etwas Wasser in ein Becherglas oder einen Erlenmeyer-Kolben gebracht. Es wird so viel Lösungsmittel verwendet, dass sich die Substanz bei Siedehitze gerade darin löst. Lieber etwas zu wenig einsetzen! Unter Rühren erhitzt man nun zum Sieden. Löst sich nicht alles, so wird mehr Wasser zugegeben.*

2) *Um die unlöslichen Anteile zu entfernen, wird die heisse Lösung nun filtriert (Papierfilter / Analysentrichter). Durch Erwärmen oder Wasserzugabe zum Filtrat wird wieder alles gelöst.*

3) *Jetzt lässt man langsam abkühlen, erst auf Raumtemperatur, dann im Eisbad. Es ist möglich, dass dabei eine übersättigte Lösung entsteht. In diesem Falle soll versucht*

SÄURE-BASE-REAKTION

werden, durch Kratzen an der Gefäßwand (mit einem Glasstab) oder durch Animpfen die Kristallisation zu induzieren.

4) Um die Kristalle aus der Mutterlauge zu entfernen, verwendet man einen Glasfiltertiegel. Über eine Gummidichtung wird dieser auf eine Saugflasche aufgesetzt, die an das Vakuum einer Membranpumpe angeschlossen wird (Achtung: Sicherheitsflasche zwischen Vakuumanschluss und Saugflasche verwenden!). Die eiskalte Kristallisationslösung mit den Kristallen wird nun vorsichtig auf den Glasfiltertiegel gegossen. Wenn noch Produkt im Kristallisationsgefäß zurückbleibt, so giesst man die Mutterlauge (das Filtrat) wieder zurück und filtriert erneut. Man wiederholt den Vorgang so oft, bis alle Kristalle auf dem Tiegel sind. Nun wird noch mit wenig eiskaltem Wasser gewaschen, wobei mit einem Glasstab oder Spatel gerührt wird. Die Mutterlauge kann anschliessend verworfen werden.

5) Zum Trocknen wird der Glasfiltertiegel mit den Kristallen in den Exsikkator gebracht (mindestens über Nacht im Vakuum). Man trocknet bis zur Gewichtskonstanz.

B Bestimmung der Äquivalenzmasse und Schätzung des pK_s-Wertes mittels Titration

Als **Äquivalenzmasse** einer Säure bezeichnet man die **Molmasse pro Anzahl deprotonierbarer Protonen**. So ist etwa die Äquivalenzmasse der einprotonigen Essigsäure gleich der Molmasse, während bei der zweiprotonigen Oxalsäure die Äquivalenzmasse die Hälfte der Molmasse beträgt.

Aus der Titration (Endpunkt) kann nur die **Äquivalenzmasse EM** berechnet werden:

$$EM = \frac{m}{V_{\text{KOH}} \cdot c_{\text{KOH}}}$$

EM : Äquivalenzmasse
m : Einwaage der Säure in g
c_{KOH} : Konzentration des Titers in mol/L
V_{KOH} : Verbrauch KOH in L

Vorgehen:

Ca. 0.1 g der gereinigten organischen Säure werden genau eingewogen (Analysenwaage) und in einem Titrierbecher in 50 mL Wasser gelöst. Titrieren Sie mit 0.1 M KOH (Titer aus Versuch 2.2, pH-Meter). Die Titration soll zweimal wiederholt werden, so dass der pH-Sprung möglichst genau bestimmt werden kann.

Der Titer soll für weitere Versuche aufbewahrt werden.

C Schmelzpunktbestimmung ([1] 166, [3] 243, [4] 975)

Vorgehen:

Verreiben Sie eine kleine Probe der umkristallisierten, gut getrockneten Säure in der Reibschale. Drücken Sie das offene Ende eines Schmelzpunktröhrchens in ein kleines Häufchen der zerriebenen Substanz und bringen Sie sie an das untere Ende des Röhrchens durch vorsichtiges Klopfen auf die Tischplatte, oder indem das Röhrchen durch ein Glasrohr auf die Tischplatte fallengelassen wird. Insgesamt sollte die Substanz etwa ein bis zwei Millimeter hoch eingefüllt werden. Platzieren Sie das Schmelzpunktröhrchen in einem der Löcher der Schmelzpunktbestimmungs-Apparatur (nahe beim Thermometer). Die Probe sollte durch die Lupe gut sichtbar sein. Mit Hilfe des Temperaturreglers wird jetzt langsam die Temperatur in der Apparatur erhöht. Bedenken Sie, dass der niedrigste Schmelzpunkt in diesem Versuch bei 122.4°C liegt und wählen Sie ihre Starttemperatur entsprechend.

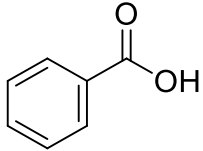
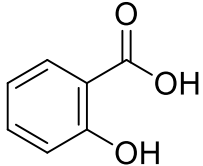
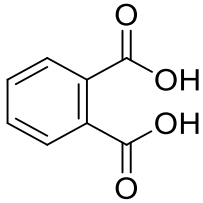
Notieren Sie sowohl die Temperatur, bei der erste Flüssigkeitströpfchen auftreten, als auch diejenige, bei der die gesamte Probe flüssig wird. Es ist vorteilhaft, wenn man zuerst eine grobe Abschätzung des Schmelzpunktes macht, indem man schnell aufheizt. Anschliessend kühlt man die Apparatur bis auf ca. 20°C unter den geschätzten Schmelzpunkt ab und ermittelt den genauen Wert durch langsames Aufwärmen einer frisch zubereiteten Probe.

*Zur Kontrolle erhalten Sie vom Assistenten eine Probe der reinen Säure, damit der **Mischschmelzpunkt** bestimmt werden kann. Hierfür verreibt man eine Probe der unbekanntes Säure mit einer ungefähr gleich grossen Menge der reinen Säure. Nun bestimmt man den Schmelzpunkt des Gemisches. Dieser darf nicht vom Schmelzpunkt der unbekanntes Säure abweichen! Andernfalls ist die Säure nicht sauber umkristallisiert worden.*

SÄURE-BASE-REAKTION

Basierend auf der Äquivalenzmasse, des Schmelzpunktes und des pK_s -Wertes kann nun die unbekannte Säure anhand der angegebenen Tabelle identifiziert werden.

Liste möglicher Säuren:

Säure	Strukturformel	Molmasse [g·mol ⁻¹]	Smp. [°C]	pK_s
Benzoessäure		122.12	122.4	4.2
Salicylsäure		138.12	157-159	2.9
Adipinsäure	<chem>HO2C-CH2-CH2-CH2-CH2-CO2H</chem>	146.14	153	4.4, 5.4
ortho- Phthalsäure		166.13	210 (dec.)	2.9, 5.6
			Sigma- Aldrich	

Auswertung:

- Zeichnen Sie die Titrationskurve und bestimmen Sie graphisch den Umschlagspunkt.
- Berechnen Sie aus dem pH-Sprung bzw. den pH-Sprüngen die Äquivalenzmasse der umkristallisierten Säure.
- Geben Sie einen Schätzwert für den pK_s -Wert der Säure an. Achtung: Bei einigen Verbindungen handelt es sich um zweiprotonige Säuren.

Versuch 2.5: Puffervermögen

Es sollen drei Pufferlösungen für folgende pH-Werte hergestellt werden: pH = 5.75, 7.21 und 7.12. Die erforderlichen Säure-Base-Paare sind mit ihren pK_s-Werten in der Tabelle (unten) angegeben.

Vorbereitung:

A Berechnen Sie zuerst die relevanten Konzentrationen (vgl. Beispiel 2.6 und 2.7, Seite 57 und 57). Gegeben sind die pH-Werte der Lösungen und die pK_s-Werte der Säure-Base-Paare.

pH	Säure-Base-Paar	pK _s
5.75	HOAc / OAc ⁻	4.75
7.21	H ₂ PO ₄ ⁻ / HPO ₄ ²⁻	7.21
7.12	Htris ⁺ / tris ^a	8.12

^a tris = Tris(hydroxymethyl)aminomethan

Tris(hydroxymethyl)aminomethan ist ein in der Biochemie häufig verwendeter Puffer. Zeichnen Sie die Strukturformel!

Ausserdem soll die totale Konzentration 0.1 M sein, d.h. die Konzentration der Säure und ihrer konjugierten Base ist 0.1 M:

$$[\text{HA}]_0 + [\text{A}^-]_0 = 0.1$$

Beachten Sie, dass Sie zur Berechnung die Formelgewichte (inklusive Kristallwasser) der Substanzen verwenden. Diese sollten auf der Verpackung angegeben sein. Informieren Sie sich bei Ihrem Assistenten.

Vorgehen:

B Stellen Sie je 100 mL der oben berechneten drei Pufferlösungen her.

Es gibt zwei Möglichkeiten, die Lösungen herzustellen:

1) Durch Einwaage der entsprechenden Salze der Säure und der konjugierten Base. Im Fall des Phosphatpuffers wird hierfür Na₂HPO₄·12H₂O und NaH₂PO₄·2H₂O verwendet.

SÄURE-BASE-REAKTION

2) Durch Einwaage des Salzes der konjugierten Base und anschliessendes Ansäuern mit 0.1 M HCl, so dass die errechneten Konzentrationen an Säure und konjugierter Base entstehen. Im Fall des Acetat- und des Tris-Puffers wird deshalb NaOAc·3H₂O bzw. „tris“ in einer Konzentration von 0.1 M eingewogen und mit der entsprechenden Menge einer 0.1 M HCl-Lösung angesäuert. Da HCl eine starke Säure ist, werden alle Protonen auf OAc⁻ bzw. tris übertragen.

C Fertigen Sie durch 10-fache Verdünnung zum einem eine 0.01 M HCl aus 0.1 M HCl-Lösung an (Titrisol 0.1 M ist im HCl-Shop erhältlich) und zum anderen eine 0.01 M KOH-Lösung aus dem im Versuch 2.1 erstellten 0.1 M KOH-Titer. Vergessen Sie nicht, den Korrekturfaktor bei der Auswertung zu berücksichtigen.

D Titrieren Sie je 5 mL der drei Pufferlösungen mit 0.01 M KOH (pH-Meter). Die Pufferlösungen können leicht verdünnt werden, da sich dabei die Stoffmengenverhältnisse nicht ändern. Die Zugabe sollte in kleinen Schritten erfolgen, sodass die Kurven genau gezeichnet werden können. Sie kann beendet werden, wenn der pH-Wert sich um mindestens ± 1 verändert hat.

E Titrieren Sie je 5 mL der drei Pufferlösungen mit 0.01 M HCl (pH-Meter).

Die verbrauchten Lösungen und die restlichen Pufferlösungen können im Abfluss entsorgt werden.

Auswertung:

- Zeichnen Sie die Titrationskurven.

Berechnen (schätzen) Sie für alle Lösungen, wie viel Säure oder Base zugegeben werden kann, bis sich der pH-Wert um eine Einheit ändert (siehe Beispiel 2.7). Vergleichen Sie mit den experimentellen Daten.

3 FÄLLUNGSREAKTIONEN

3.1 Einführung

Fällungsreaktionen und Kristallisationen sind Vorgänge, bei denen aus einer Lösung schwerer lösliche Verbindungen als Niederschläge ausfallen. Häufig dienen sie der Abtrennung von Produkten oder Nebenprodukten bei chemischen Reaktionen. Gleichgewichte zwischen Festkörper und gelösten Stoffen spielen in unserem Leben und der Natur eine grosse Rolle. Als Beispiel seien z.B. einige Erosionsprozesse in der Natur, die Bildung von Tropfsteinen und Mineralien, aber auch Krankheiten wie Gicht, Nieren- und Harnsteine oder die Zahnvorsorge durch Anwendung von Fluorid genannt. Fällungsreaktionen finden auch Anwendungen in der qualitativen und quantitativen Analyse.

Internetversion: Anwendungen von Fällungsreaktionen in der Analyse können hier bei einigen [Experimenten](#) zum Sulfidionentrennungsgang und Reaktionen zu Bismutsalzen beobachtet werden.

3.2 Theorie: Fällungsreaktionen

3.2.1 Löslichkeitsprodukt

([1] 295, [2] 212, [3] 304, [4] 521)

Das Gleichgewicht zwischen gelöster Substanz und Festkörper wird (im Falle von ionischen Verbindungen) durch das **Löslichkeitsprodukt** beschrieben. So kann zum Beispiel für Silberchlorid AgCl das Löslichkeitsgleichgewicht beschrieben werden durch



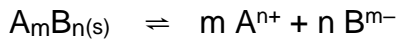
mit der Gleichgewichtskonstanten

$$K' = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}_{(s)}]}$$

Da die Aktivität eines Festkörpers in einer Lösung konstant (= 1) ist, wird das Löslichkeitsprodukt K_L beschrieben durch

$$K_L = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = K' \cdot [\text{AgCl}_{(s)}]$$

Die allgemeine Form des Löslichkeitsprodukts wird durch



$$K_L = [A^{n+}]^m [B^{m-}]^n$$

beschrieben.

Mit Hilfe des Löslichkeitsproduktes kann man berechnen, wie viel eines schwerlöslichen Salzes sich löst, das heisst, wie gross die Ionenkonzentration einer gesättigten Lösung ist. Dabei spricht man bei $K_L \leq 0,1$ von schwerlöslichen, bei $K_L > 0,1$ von mässig löslichen und bei $K_L \geq 10$ von leicht löslichen Verbindungen.

3.2.2 Löslichkeit

Die Löslichkeit eines Stoffes ist die maximale Konzentration, in der er unter Gleichgewichtsbedingungen in einem anderen Stoff (Lösemittel) noch gelöst (einphasig) ist. Wird diese Konzentration überschritten, so bildet sich ein Niederschlag (zweite Phase). Es ist aber auch möglich, dass die Löslichkeitsgrenze überschritten wird, ohne dass sich ein Niederschlag bildet. Man spricht dann von übersättigten, metastabilen Lösungen. Gründe dafür sind das Fehlen der nötigen Aktivierungsenergie oder eine gehinderte Diffusion. Die Löslichkeit eines Salzes kann mit Hilfe des Löslichkeitsproduktes berechnet werden:

$$L = \frac{[A^{n+}]}{m} = \frac{[B^{m-}]}{n} = \sqrt[n+m]{\frac{K_L}{m^m \cdot n^n}}$$

Beispiel 3.1: Gesättigte Lösung eines Salzes

Wie gross ist die **Ionenkonzentration** einer gesättigten Silberchloridlösung? Wie hoch ist die **Löslichkeit** von Silberchlorid in Wasser (in $g L^{-1}$)? **Wie viel** Silberchlorid löst sich **in 250 mL Wasser**? ($pK_L = 9.77$)

$$K_L = 10^{-pK_L} = 1.7 \cdot 10^{-10}$$

Beim Lösen von AgCl gehen gleichviele Silberionen wie Chloridionen in Lösung. Also gilt

$$[Ag^+] = [Cl^-]$$

Daher ist

$$K_L = [Ag^+][Cl^-] = [Ag^+]^2 = [Cl^-]^2$$

$$L = [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = \sqrt{K_L} = 1.30 \cdot 10^{-5}$$

Die **Löslichkeit** und damit die Konzentration einer gesättigten Silberchloridlösung ist also $1.30 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Die Molmasse von Silberchlorid ist 143 g mol^{-1} . Die Löslichkeit in g L^{-1} von Silberchlorid in Wasser ist also

$$M \cdot L = (143 \cdot 1.30 \cdot 10^{-5}) \text{ g L}^{-1} = 1.86 \cdot 10^{-3} \text{ g L}^{-1}$$

In 250 mL Wasser lösen sich $0.25 \cdot 1.30 \cdot 10^{-5} \text{ mol AgCl}$. Die Menge gelösten Silberchlorids **in 250 mL** Wasser beträgt daher

$$m = V \cdot L \cdot M = 0.25 \text{ L} \cdot (1.30 \cdot 10^{-5} \cdot 143) \text{ g L}^{-1} = 4.7 \cdot 10^{-4} \text{ g}$$

Beispiel 2: Löslichkeit in Gegenwart eines Überschusses des einen Ions

Beim Ausfällen eines Ions als schwerlösliche Verbindung geht man im Allgemeinen so vor, dass man das Gegenion (gleichioniger Zusatz) in grossem Überschuss zur Lösung zugibt. Dadurch wird die Löslichkeit verringert.

Die oben beschriebene gesättigte Silberchloridlösung (250 mL) wird filtriert. Dann fügt man 250 mL 1 M Kochsalzlösung zu. Wie viel Silberchlorid wird ausgefällt, und wie gross sind die resultierenden Konzentrationen aller Teilchen in Lösung?

Vor Zugabe der Kochsalzlösung gilt:

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = 1.30 \cdot 10^{-5}$$

Verdünnen um einen Faktor 2:

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = 6.5 \cdot 10^{-6}$$

Wenn wir jetzt annehmen, dass die Chloridkonzentration nur von der zugegebenen Kochsalzmenge ($0.5 \gg 6.5 \cdot 10^{-6}$) bestimmt ist, so ist

$$[\text{Cl}^-] = 0.5$$

Einsetzen dieser Konzentration in den Ausdruck für das Löslichkeitsprodukt gibt

$$K_L = [\text{Cl}^-][\text{Ag}^+] = 0.5 \cdot [\text{Ag}^+] = 1.7 \cdot 10^{-10}$$

$$[\text{Ag}^+] = 3.4 \cdot 10^{-10}$$

Dies entspricht einer Menge von $0.5 \text{ L} \cdot (3.4 \cdot 10^{-10} \cdot 143) \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} = 2.43 \cdot 10^{-8} \text{ g}$ gelöstem AgCl. Somit sind $4.7 \cdot 10^{-4} \text{ g} - 2.43 \cdot 10^{-8} \text{ g} = 4.7 \cdot 10^{-4} \text{ g AgCl}$ **ausgefallen**, die Fällung ist damit vollständig (**quantitativ**).

Zum Schluss muss man nun noch überprüfen, ob die Annahme gerechtfertigt war, dass die Chloridionenkonzentration von 0.5 M durch Auflösen von AgCl nicht verändert

wurde. Da die Änderung der Chloridkonzentration gleich der Konzentration von Ag^+ ist (also 10^{-10} M), war diese Annahme bestimmt gerechtfertigt. In vielen Fällen ist es möglich, durch Annahmen dieser Art Konzentrationsberechnungen stark zu vereinfachen.

(Der Vollständigkeit halber sei hier darauf hingewiesen, dass sich im Überschuss von Chlorid lösliche Komplexe $[\text{AgCl}_2]^-$ bilden können. Dieses Problem soll aber hier nicht weiter diskutiert werden.)

Internetversion: Die hier zu beobachtenden [Experimente](#) sollen anhand von Fällungsreaktionen am Beispiel von Silbersalzen den Sachverhalt veranschaulichen.

Beispiel 3: Berechnungen für einen 1:2-Elektrolyten

Bei Salzen, die mehrfach geladene Ionen enthalten, können analog dieselben Berechnungen durchgeführt werden, wobei aber die Gleichungen leicht modifiziert werden müssen.

*Bariumfluorid BaF_2 ist schwerlöslich und hat ein Löslichkeitsprodukt $K_L = 10^{-6}$. Wie gross ist die **Ionenkonzentration** einer gesättigten Bariumfluoridlösung?*

Das Lösungsgleichgewicht von BaF_2 wird beschrieben durch:



Der aus dem Massenwirkungsgesetz abgeleitete Ausdruck für das Löslichkeitsprodukt lautet:

$$K_L = [\text{Ba}^{2+}][\text{F}^-]^2$$

Wenn man nun die Ba^{2+} - und F^- -Konzentrationen einer gesättigten BaF_2 -Lösung berechnen will, so kann man folgende Bilanzgleichung aufstellen:

$$[\text{F}^-] = 2 [\text{Ba}^{2+}]$$

Einsetzen in den Ausdruck für das Löslichkeitsprodukt gibt:

$$K_L = [\text{Ba}^{2+}](2 \cdot [\text{Ba}^{2+}])^2 = 4 [\text{Ba}^{2+}]^3$$

Also ist

$$[\text{Ba}^{2+}] = (K_L/4)^{1/3} = (0.25 \cdot 10^{-6})^{1/3} = 6.3 \cdot 10^{-3}$$

$$[\text{F}^-] = 2 [\text{Ba}^{2+}] = 1.3 \cdot 10^{-2}$$

Will man nun die Konzentrationen einer gesättigten Lösung berechnen, die durch Auflösen von BaF_2 in 1 M NaF hergestellt wurde, so kann man folgende Bilanzgleichung aufstellen:

$$[\text{F}^-] = [\text{F}^-]_0 + [\text{BaF}_2] = [\text{F}^-]_0 + 2 [\text{Ba}^{2+}] \quad ([\text{F}^-]_0 = 1 \text{ M aus NaF})$$

Folglich ist

$$K_L = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{F}^-]^2 = [\text{Ba}^{2+}] \cdot (1.0 + 2 [\text{Ba}^{2+}])^2$$

Umformen liefert die kubische Gleichung

$$4 \cdot [\text{Ba}^{2+}]^3 + 4 \cdot (1.0) \cdot [\text{Ba}^{2+}]^2 + (1.0) \cdot [\text{Ba}^{2+}] - K_L = 0$$

Diese Gleichung kann durch Einsetzen in die entsprechende Formel direkt algebraisch gelöst werden. Besser führt man hingegen eine Näherungsrechnung durch. Wenn wir annehmen, dass die Fluoridkonzentration nur unwesentlich von 1.0 M abweichen wird, weil BaF_2 schwerlöslich ist (d.h. $[\text{F}^-] \gg 2 [\text{Ba}^{2+}]$), dann gilt

$$[\text{F}^-] = [\text{F}^-]_0 + 2 [\text{Ba}^{2+}] \cong [\text{F}^-]_0$$

Man erhält dann

$$K_L = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{F}^-]^2 = [\text{Ba}^{2+}] (1.0)^2$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = \frac{10^{-6}}{(1.0)^2} = 1.0 \cdot 10^{-6}$$

Die Annahme, dass $[\text{F}^-] \gg 2 [\text{Ba}^{2+}]$ gilt, war also gerechtfertigt, die vereinfachte Berechnung hat zum richtigen Resultat geführt.

Übung: Berechnen Sie die Konzentrationen einer Lösung, die durch Zugabe von 100 mL 0.6 M Bleinitratlösung zu 50 mL einer gesättigten Bleiodidlösung hergestellt wurde ($pK_L(\text{PbI}_2) = 8.1$).

Internetversion: Zur Veranschaulichung sind hier [Experimente](#) zu Fällungsreaktionen mehrbasiger Anionen am Beispiel der Erdalkalimetallsalze, der Löslichkeit von Carbonaten und der pH-Abhängigkeit von Phosphatfällungen gezeigt.

Ergänzende Übungen:

[Übung 1](#) [Lösung 1](#)

[Übung 2](#) [Lösung 2](#)

3.2.3 Potentiometrische Titration von Halogeniden mit Ag^+

([1] 337, [2] 228, [3] 437, [4] 1050)

Bei der potentiometrischen Titration wird die konzentrationsabhängige elektromotorische Kraft (EMK) gemessen. Für genauere Erklärungen der elektromotorischen Kraft, dem elektrochemischen Potential, Redoxreaktionen und deren

FÄLLUNGSREAKTIONEN

Konzentrationsabhängigkeit sei auf [Kapitel 4](#) verwiesen. An dieser Stelle wird nur die für das Verständnis von Versuch 3.1 notwendige Theorie kurz erklärt.

Die Konzentration von Silberionen in einer Lösung kann durch Messung der Spannung zwischen einer Silberelektrode und einer Referenzelektrode, die in die Lösung eintauchen, bestimmt werden. Die Spannung U entspricht der Potentialdifferenz ΔE der beiden Elektroden, die jeweils eine Halbzelle darstellen:

$$U = \Delta E = E(\text{Ag}/\text{Ag}^+) - E(\text{Referenz})$$

In der Ag/Ag^+ -Halbzelle (Silberelektrode, die in eine Silberionenlösung eintaucht) kann folgende Reaktion ablaufen:



E^0 ist definiert auf Standardbedingungen: 25°C, 1 molare Lösungen, bei Gasen 1atm (1,013bar) Druck

Konzentrationsabhängigkeit des Potentials

Halbzellenpotentiale sind von der Konzentration der Ionen in Lösung, der Temperatur und, bei Beteiligung von Gasen, vom Druck abhängig. Bei Abweichungen von den Standardbedingungen wird die Nernst-Gleichung zur Berechnung der Redoxpotentiale verwendet:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]} \right)$$

Hierbei sind $[\text{Ox}]$ und $[\text{Red}]$ die Konzentrationen der oxidierten bzw. reduzierten Form in der Halbzelle und n die Zahl der übertragenen Elektronen. Wie in [Kapitel 4](#) gezeigt, lässt sich die Gleichung vereinfachen, sodass für die Ag/Ag^+ -Halbzelle gilt:

$$E = E^0 + \frac{0.059\text{V}}{n} \cdot \log \left(\frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}]} \right) = E^0 + 0.059\text{V} \cdot \log([\text{Ag}^+])$$

Somit ergibt sich für die Potentialdifferenz zwischen Ag/Ag^+ - und Referenzelektrode die folgende Gleichung, in der die beiden Konstanten (E^0 und $E(\text{Referenz})$) zusammengefasst werden können:

$$\Delta E = E^0(\text{Ag}/\text{Ag}^+) + 0.059 \text{ V} \cdot \log[\text{Ag}^+] - E(\text{Referenz})$$

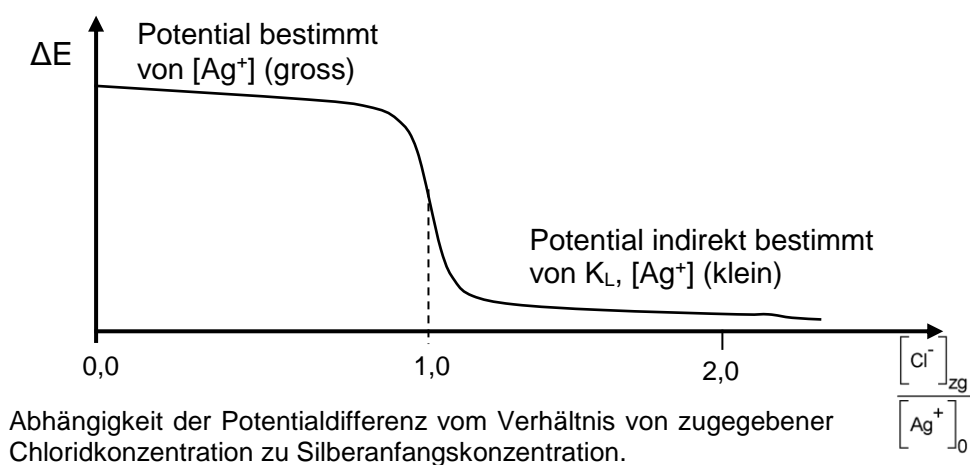
$$\Delta E = \underbrace{E^0(\text{Ag}/\text{Ag}^+) - E(\text{Referenz})}_{E^0} + 0.059 \text{ V} \cdot \log[\text{Ag}^+]$$

$$\Delta E = E^0 + 0.059 \text{ V} \cdot \log[\text{Ag}^+]$$

Konzentrationsbestimmung

Die Konzentrationsabhängigkeit des Potentials kann zur quantitativen Bestimmung der Ionenkonzentration einer Lösung eines schwerlöslichen Salzes (z.B. Silberhalogenid AgX) und dessen Löslichkeitsprodukt durch eine Fällungstitration verwendet werden.

Dazu wird die Ag^+ -Lösung vorgelegt und mit einer X^- -Lösung bekannter Konzentration titriert. Dabei wird die Spannungsdifferenz zwischen einer Silberelektrode, die in die Lösung eintaucht, und einer Referenzelektrode (z.B. Kalomel oder Silberchlorid/Silber) nach jeder Zugabe abgelesen. Man erhält eine Kurve der folgenden Art ($\text{X}^- = \text{Cl}^-$):



Der Potentialsprung erfolgt, wenn ein Äquivalent Cl^- zugegeben worden ist. An diesem Punkt entspricht die Menge von zugegebenem Cl^- also der Menge des anfangs vorliegenden Ag^+ . Vor dem Sprung ist die Kurve dominiert durch die Ag^+ -Konzentration, nach dem Sprung durch das Löslichkeitsprodukt von AgCl , da $[\text{Cl}^-] \gg [\text{Ag}^+]$. Die Kurve kann mit folgenden Gleichungen berechnet werden:

$$[\text{Ag}^+]_0 = [\text{Ag}^+] + [\text{AgCl}_{(s)}]$$

$$[\text{Cl}^-]_{\text{zg}} = [\text{Cl}^-] + [\text{AgCl}_{(s)}]$$

Somit gilt bei Vorhandensein von $\text{AgCl}_{(s)}$:

$$[\text{Cl}^-] = [\text{Cl}^-]_{\text{zg}} - ([\text{Ag}^+]_0 - [\text{Ag}^+])$$

$$K_L = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = [\text{Ag}^+]\{[\text{Cl}^-]_{\text{zg}} - ([\text{Ag}^+]_0 - [\text{Ag}^+])\}$$

Kalibrierung

Gemessene Potentiale können aus verschiedenen Gründen von den theoretischen Werten abweichen. Ursachen dafür können z.B. unsachgemäß aufbewahrte

FÄLLUNGSREAKTIONEN

Elektroden, Belegung der Elektroden und Abweichungen von den Standardbedingungen, wie z.B. der Temperatur, sein. Es ist deshalb vorteilhaft, eine Kalibrierung des Systems vorzunehmen. Hierzu wird eine Silbersalzlösung bekannter Konzentration mit einer Chloridlösung bekannter Konzentration potentiometrisch titriert. Die gemessene Spannung (Potential) wird gegen $-\log [\text{Ag}^+]$ aufgetragen. Zur einfacheren Auswertung wird die Nernst-Gleichung in Form einer linearen Gleichung ($y = s \cdot x + a$) dargestellt:

$$\Delta E = E^0 + 0.059 \text{ V} \cdot \log[\text{Ag}^+]$$

$$\rightarrow \Delta E = a + s \cdot \log[\text{Ag}^+]$$

oder unter Anwendung des p-Operators ($-\log[\text{Ag}^+]$)

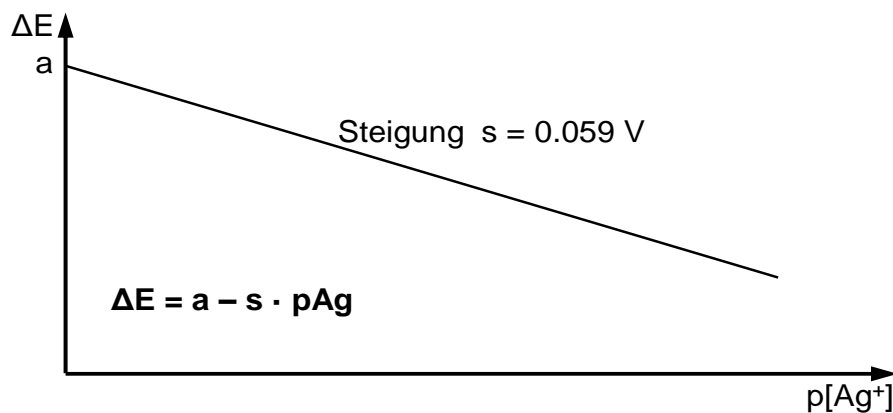
$$\Delta E = a - s \cdot p\text{Ag}$$

Aus der erhaltenen Titrationskurve können die folgenden Werte entnommen werden:

$$s = \frac{RT}{nF} \cdot \ln 10 = 0.059 \text{ V (theoretisch)}$$

$$a = E^0 = E^0(\text{Ag}/\text{Ag}^+) - E(\text{Referenz})$$

$$p\text{Ag} = -\log [\text{Ag}^+]$$



Auftragung der gemessenen Spannung (ΔE) in Abhängigkeit der Silberionen-Konzentration.

Mit Hilfe des erhaltenen Graphen lässt sich nun eine gemessene Potentialdifferenz in eine Ionenkonzentration umrechnen, was in Versuch 3.1 zur Bestimmung des Löslichkeitsprodukts von AgCl verwendet wird.

Referenzelektrodenpotentiale (25°C): $E_{\text{Ag}/\text{AgCl}} = 210 \text{ mV (3M KCl)}$

$$E_{\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2} = 241 \text{ mV (gesättigte KCl)}$$

Internetversion: Das [Experiment](#) Potentialmessung zwischen Silberelektroden zeigt die Konzentrationsabhängigkeit des Potentials gemäss der Nernstgleichung.

3.2.4 Elektrolytische Leitfähigkeit

([2] 68, [3] 251)

Leitfähigkeitsmessungen sind ein wichtiges Hilfsmittel zur Charakterisierung ionischer Verbindungen. Besondere Bedeutung haben Leitfähigkeitsmessungen bei Gewässeranalysen zur Bestimmung des Mineralstoffgehaltes. In der quantitativen Analyse können Leitfähigkeitsmessungen zur Bestimmung von Ionenkonzentrationen bei schwerlöslichen Verbindungen eingesetzt werden (konduktometrische Titration).

Die Leitfähigkeit einer Lösung misst man, indem man den Widerstand der Lösung in einer so genannten Leitfähigkeitszelle bestimmt. Diese Zelle besteht aus zwei planparallelen Elektroden (meist aus Platinelektroden, deren Elektrodenflächen parallel zueinander angeordnet sind). Kommerziell erhältliche Leitfähigkeitsmesszellen besitzen eine experimentell bestimmte Zellkonstante (siehe unten). Bei der Messung verwendet man einen hochfrequenten Wechselstrom, um galvanische Prozesse (Elektrolysen) nach Möglichkeit zu vermeiden. Der gemessene Zellwiderstand ist zur Leitfähigkeit der Lösung umgekehrt proportional und besitzt daher die Masseinheit Ohm^{-1} :

$$\Lambda = \frac{1}{R}$$

Λ : **Leitfähigkeit (in $\Omega^{-1} = \text{S}$, Siemens)**

R : elektrischer Widerstand (in $\text{Ohm} = \text{V} \cdot \text{A}^{-1}$)

Man verwendet verschiedene Arten von Leitfähigkeitsmesswerten zur Charakterisierung einer Lösung oder einer Substanz. Direkt durch die Messung zugänglich ist die **Leitfähigkeit Λ** (Masseinheit: S).

Da aber die Leitfähigkeit abhängig ist von der Distanz, die der Strom in der Lösung zurücklegen muss, trägt man dem Rechnung durch Einführung der **spezifischen Leitfähigkeit κ** (Masseinheit: S cm^{-1}):

$$\kappa = \Lambda \cdot \frac{l}{Q} = \Lambda \cdot f$$

κ : **spezifische Leitfähigkeit ($\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)**

Λ : Leitfähigkeit ($\text{S} = \text{A} \cdot \text{V}^{-1} = \Omega^{-1}$)

Q : Querschnitt des Strompfades (cm^2)

l : wirksamer Abstand planparalleler Elektroden (cm)

f : Zellkonstante (empirisch bestimmt, cm^{-1})

FÄLLUNGSREAKTIONEN

Bei gegebenem Lösungsmittel, konstanter Temperatur und konstantem Druck hängt der Ohm'sche Widerstand von Elektrolytlösungen ab von

- der Konzentration der geladenen Teilchen
- der Ladung der Teilchen (je grösser die Ladung eines Ions, umso grösser ist auch sein Beitrag zur Leitfähigkeit)
- der Mobilität der Teilchen.

Um diese Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit zu korrigieren, definiert man die **molare Leitfähigkeit** Λ_c (Masseinheit: $\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$):

$$\Lambda_c = \frac{\kappa}{c}$$

Λ_c : molare Leitfähigkeit ($\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$)
 κ : spezifische Leitfähigkeit ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)
 c : Konzentration des gelösten Stoffes ($\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$)

Unter Beweglichkeit (Mobilität) versteht man die Grenzgeschwindigkeit, welche ein Ion unter dem Einfluss des elektrischen Feldes erreicht. Die Beweglichkeit von Ionen wird beeinflusst durch ihre Grösse und geometrische Form, ihre nächste Umgebung (Solvatation) und die Wechselwirkung zwischen negativ und positiv geladenen Ionen. Diese Wechselwirkungen sind natürlich stark konzentrationsabhängig. Während in stark verdünnter Lösung die Ionen den Einfluss der anderen Ionen kaum spüren, bewirken die Anziehungskräfte zwischen Kationen und Anionen bei konzentrierteren Lösungen eine Behinderung der Ionenbewegung und damit eine Verringerung der molaren Leitfähigkeit. Dies ist besonders dann der Fall, wenn eine Ionenassoziation (Ionenpaarbildung) im Spiel ist. Aus diesen Gründen ist auch die molare Leitfähigkeit konzentrationsabhängig. Um die molaren Leitfähigkeiten verschiedener Verbindungen miteinander vergleichen zu können, führt man daher die **molare Grenzleitfähigkeit** Λ_0 ($\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$) ein. Die molare Grenzleitfähigkeit ist die molare Leitfähigkeit einer Verbindung, extrapoliert auf unendliche Verdünnung (0.0000 M).

Aufgrund von Leitfähigkeitsmessungen können meist Aussagen darüber gemacht werden, welche Zusammensetzung ein Elektrolyt besitzt (1:1, 1:2 oder 1:3), da die Leitfähigkeit stark abhängig ist von der Anzahl der gebildeten Ionen und deren Ladung (mehr Ionen: grössere Leitfähigkeit; stärker geladene Ionen: grössere Leitfähigkeit). Ein 1:1 Elektrolyt (z.B. NaCl) zeigt daher eine kleinere Leitfähigkeit als ein 1:2

Elektrolyt (z.B. MgCl_2), wenn beide in gleicher Konzentration vorliegen. (Eine experimentelle Anwendung findet in Versuch 4.2.3 statt.) Einige Werte von molaren Grenzleitfähigkeiten finden sich im Anhang.

Wenn man die Leitfähigkeiten verschiedener Verbindungen vergleichen will, so muss man also darauf achten, dass beide Verbindungen in gleicher Konzentration vorliegen. Zudem ist es sehr vorteilhaft, wenn man die Leitfähigkeit bei verschiedenen Konzentrationen misst und auf die molare Grenzleitfähigkeit extrapoliert.

Kohlrausch hat erstmals bemerkt, dass Kationen und Anionen unabhängige Beiträge zu Λ_0 liefern, d. h. für einen Elektrolyten A_aB_b :

$$\Lambda_0 = a \cdot \lambda_0^+ + b \cdot \lambda_0^-$$

Werte für **molare Ionengrenzleitfähigkeiten** λ_0^+ , λ_0^- finden sich im Anhang.

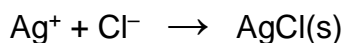
3.2.5 Konduktometrische Titration

([4] 1058, [10] 198)

Die konduktometrische Titration soll anhand eines Beispiels erläutert werden.

Beispiel 3.4: 100 ml einer 0.01 M NaCl-Lösung werden mit einer 1.0 M AgNO_3 -Lösung titriert. Während der Titration wird die Leitfähigkeit gemessen.

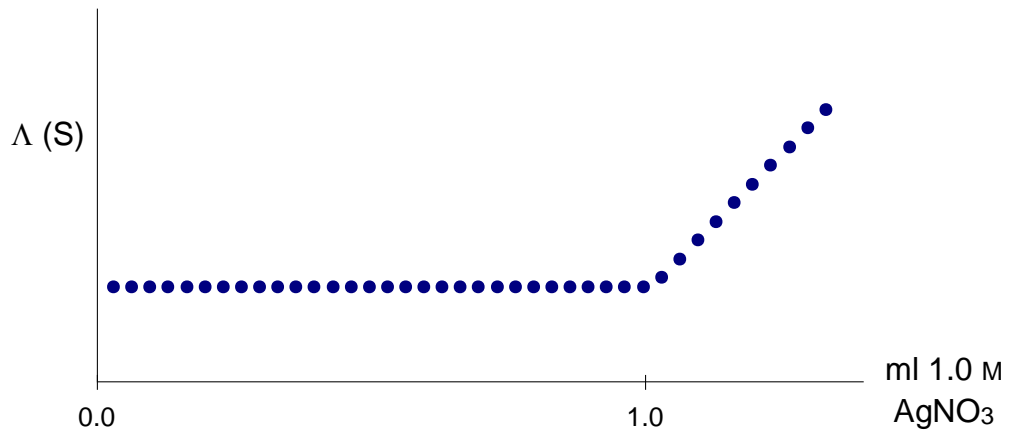
Während der Zugabe von AgNO_3 bildet sich natürlich sofort schwerlösliches Silberchlorid, solange noch freie Chloridionen in Lösung sind:



Wenn man davon ausgeht, dass die Fällung wegen der sehr kleinen Löslichkeit von Silberchlorid fast quantitativ erfolgt, so bedeutet dies, dass am Anfang der Titration Cl^- -Ionen durch NO_3^- -Ionen ersetzt werden. Die Summe der Konzentrationen aller Ionen in Lösung ist somit konstant (unter Vernachlässigung der geringen Volumenänderung). Ein Unterschied in der gemessenen Leitfähigkeit wird nur durch die (wenig) unterschiedlichen molaren Leitfähigkeiten von Cl^- und NO_3^- hervorgerufen, die Leitfähigkeit ist fast konstant. Nach der Zugabe von 1 ml 1.0 M AgNO_3 -Lösung ist das

FÄLLUNGSREAKTIONEN

gesamte vorgelegte Chlorid aber ausgefällt, so dass eine weitere Zugabe von AgNO_3 in einer wesentlichen Zunahme der Leitfähigkeit resultiert. Diese steigt steil (und annähernd linear) an, weil ja nun bei jeder Zugabe die gesamte Konzentration an Ionen zunimmt.



Auftragung der gemessenen Leitfähigkeit (Λ) in Abhängigkeit vom zugegebenen Volumen an 1 M AgNO_3 Konzentration.

Aus dem Schnittpunkt der beiden Geraden kann dann der Äquivalenzpunkt ermittelt werden. Beachte: Die konduktometrische Titration ergibt im Allgemeinen nur dann gute Resultate, wenn in einem Teil der Titration ein schwerlöslicher Festkörper gebildet werden kann!

Eine Anwendung der Konduktometrie finden Sie im Versuch 4.2 (konduktometrische Chloridanalyse).

Wo würde man bei der obigen Titrationskurve am ehesten Einflüsse des Löslichkeitsproduktes beobachten?

3.3 Experimente

Sie führen verschiedene Versuche zur Analyse durch, die auf Fällungsreaktionen beruhen. Die argentometrische Chloridanalyse ist eine Fällungstiteration, die sich die Schwerlöslichkeit von Silberchlorid zu Nutze macht. Der Endpunkt der Titration kann dabei mit verschiedenen Verfahren ermittelt werden, die sich hinsichtlich ihres Durchführungsaufwands und ihrer Genauigkeit unterscheiden. Bei der Gravimetrie wird die Stoffmenge von in einer Probe enthaltenen Ionen durch Fällen und Auswägen dieser Ionen, in Form einer schwerlöslichen Verbindung bestimmt.

Versuch 3.1: Argentometrische Chloridanalyse: Klarpunktstiteration, Titeration nach Mohr, potentiometrische Titeration

Die Silberhalogenide (AgCl , AgBr , AgI) und -pseudohalogenide (AgNCS , AgCN) sind alle schwerlöslich ($K_L(\text{AgCl})=1.7 \cdot 10^{-10}$, $K_L(\text{AgBr})=5.0 \cdot 10^{-13}$, $K_L(\text{AgI})=8.5 \cdot 10^{-17}$). Man kann diese Eigenschaft mit Hilfe von Fällungstiterationen für analytische Zwecke ausnützen. Die Titerationen können dabei durch verschiedene Methoden verfolgt werden. Sie lernen in diesem, wie auch in Kapitel 4 (Versuch 4.2), einige Methoden zur argentometrischen Chloridanalyse kennen.

Aus silberhaltigen Lösungen kann über Silberchlorid als Zwischenstufe teures Reinsilber zurückgewonnen werden. Daher werden alle silberhaltigen Lösungen in den ausstehenden Silbersammelgefäßen gesammelt. Der AgNO_3 -Titer (Silbernitrat) soll für weitere Versuche **lichtgeschützt** aufbewahrt werden.

Vorbereitung

- Was sind Pseudohalogenide?
- Wie ist die Schwerlöslichkeit von Silberhalogeniden im Vergleich zu (gut löslichen) Alkalihalogeniden (z.B. NaCl) zu erklären?
- Wie ist der Trend der Löslichkeit von AgF , AgCl , AgBr , AgI ?
- Warum müssen silbersalzhaltige Lösungen lichtgeschützt aufbewahrt werden? Welche Reaktion kann sonst ablaufen und wo kommt diese zur Anwendung?

A Klarpunktstiteration

In diesem Versuch titrieren Sie eine bekannte Menge I^- und bestimmen so die Genauigkeit der Methode. Zur Endpunktbestimmung dient der **Klarpunkt**.

Prinzip

FÄLLUNGSREAKTIONEN

Auf Grund der Schwerlöslichkeit der Silberhalogenide (-pseudohalogenide) bildet sich bei Zugabe von Ag^+ zu vorgelegtem X^- ($\text{X}^- = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{NCS}^-, \text{CN}^-$) von Ag^+ sofort eine Trübung an $\text{AgX}_{(s)}$. Bei langsamer Zugabe von Ag^+ bilden sich kleinste Partikel an AgX die mit überschüssigen X^- zu Partikeln der Zusammensetzung $\text{Ag}_n\text{X}_{n+\delta}^{\delta-}$ ($n \gg \delta$) aggregieren und somit eine negative Ladung aufweisen. Durch elektrostatische Abstossung der gebildeten Partikel bildet sich eine kolloidale (fein verteilte) Suspension (milchige „Lösung“). Wenn **langsam** immer mehr Titrationsmittel zugefügt wird, so verbraucht sich erst das X^- in der Lösung und dann die aggregierten X^- an der Oberfläche der $\text{Ag}_n\text{X}_{n+\delta}^{\delta-}$ - Partikel unter Bildung von $\text{AgX}_{(s)}$. Am Äquivalenzpunkt existieren nur noch ungeladene Partikel AgX , die dann auf Grund der fehlenden elektrostatischen Abstossung koagulieren (sich zusammenballen), und es entsteht eine (relativ) klare überstehende Lösung. Dieser Punkt heisst daher **Klarpunkt** und entspricht dem Äquivalenzpunkt. An diesem Punkt sind nun gleichviel Ag^+ zugegeben worden wie Mole X^- vorgelegt worden waren.

Die Koagulation am Äquivalenzpunkt kann gehemmt sein und man arbeitet deswegen in Gegenwart eines **Inertelektrolyten** wie NH_4NO_3 , welcher die Polarität der Lösung erhöht und Neutralpartikel besser ausfällen lässt. Ausserdem kann zum Einleiten der Koagulation kurz erhitzt werden.

Wie bei allen Titrationen sind nicht die **Konzentrationen** im Titrationsgefäss, sondern die **Stoffmengen** entscheidend. Die Wassermenge braucht also nicht genau zu sein.

Vorgehen

*Ein Student stellt für das **ganze Labor** AgNO_3 -Lösung der Konzentration 0.1 M durch **exaktes** von $\text{AgNO}_{3(s)}$ in einem 1000 mL Masskolben her.*

*Ungefähr 1 mmol KI (Kaliumiodid) werden **exakt** eingewogen und in **ca.** 100 mL Wasser gelöst. Zu dieser Lösung gibt man zwei grosse Spatelspitzen NH_4NO_3 (Ammoniumnitrat) und titriert mit einer 0.1 M AgNO_3 -Lösung unter vorsichtigem Schwenken bis zum Klarpunkt. Nach beginnender Ausflockung wird kurz erhitzt und kräftig gerührt.*

B Titration nach Mohr

In diesem Versuch bestimmen Sie den Halogenidgehalt in einer Probe eines unbekanntes Salzes und errechnen aus dem Analysenergebnis die Äquivalenzmasse

FÄLLUNGSREAKTIONEN

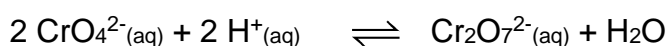
des Salzes (Molmasse pro Halogenid), welche dessen Identifikation erlaubt (vgl. Versuch 2.4). Der Endpunkt der Titration wird mit einem Indikator bestimmt.

Prinzip

Rotbraunes Silberchromat (Ag_2CrO_4) ist wie die Silberhalogenide schwerlöslich ($K_L(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 4 \cdot 10^{-12}$). Im Vergleich hat es jedoch eine bessere Löslichkeit als die Silberhalogenide (*Vergleiche mit $K_L(\text{AgX})$*). Liegen in einer Lösung mehrere Ionen vor, die schwerlösliche Niederschläge bilden können, bildet sich zuerst ausschliesslich das am wenigsten lösliche Produkt.

Demzufolge bildet sich das rotbraune Silberchromat erst, wenn praktisch alle Halogenidionen entsprechend des Löslichkeitsproduktes zu AgX reagiert haben. Der Anteil an in Lösung verbleibenden Halogenidionen kann aufgrund des geringen Löslichkeitsproduktes von AgX vernachlässigt werden, sodass das Einsetzen einer rotbraunen Fällung von Silberchromat als Indikator zur Endpunktbestimmung verwendet werden kann.

Bei der Titration ist darauf zu achten, dass der pH-Wert nicht unter 6 sinkt, weil sich im sauren das Chromat-Dichromatgleichgewicht in Richtung Dichromat verschiebt:



Dichromat bildet auch schwer lösliche Silbersalze ($\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), die jedoch besser löslich sind als Silberchromat ($K_L(\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 2 \cdot 10^{-7}$). So würde ein zu hoher Verbrauch an Silbernitratlösung resultieren.

Der braune Niederschlag von Silberchromat bildet sich erst ab einer bestimmten Silberkonzentration. Dieser **Blindwert** des Indikators muss separat bestimmt und von den Titrationsergebnissen abgezogen werden.

Vorgehen

Vom Assistenten erhalten Sie eine Indikatorlösung, die aus 42 g K_2CrO_4 und 7 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in 1 L Wasser besteht.

*Von dem vom Assistenten ausgegebenen unbekanntem Salz (NaCl , NaBr , KCl , KBr oder NH_4Cl .) werden **ca. 0.1 g exakt** eingewogen und in **ca. 100 mL** Wasser in einem **Erlenmeyerkolben** gelöst. Nun fügt man mit einer Messpipette **exakt 1.00 mL** des Indikators zu (Farbe der Lösung **notieren**) und titriert mit 0.1 M AgNO_3 -Lösung, bis die Lösung rotbraun wird (**Farbwechsel und Verbrauch merken!** Mit Hilfe dieser Informationen können die nächsten Titrationen durch langsames titrieren kurz vor dem*

FÄLLUNGSREAKTIONEN

Umschlagspunkt genauer durchgeführt werden). Das Einsetzen einer rotbraunen Fällung zeigt, dass das Halogenid nahezu quantitativ gefällt wurde. Man fügt nun weiterhin bis zum bleibenden Farbwechsel tropfenweise Silbernitratlösung zu. Diese schwach rötlichbraune Farbe sollte auch nach starkem Rühren bestehen bleiben. Die Titration wird **dreimal** durchgeführt, wobei entscheidend ist, dass immer bis zur **gleich intensiven** rötlichen Farbe titriert wird.

Blindwert des Indikators: 1 mL Indikator und 2.5 g Calciumcarbonat (ergibt eine vergleichbare Trübung wie die entsprechende Menge AgX) werden mit Wasser auf das **Endvolumen** der Halogenidtitration verdünnt. Man titriert diese Vergleichslösung mit Silbernitratlösung, bis sie die gleiche Farbe aufweist wie jene der Halogenidtitrationen. Der Verbrauch sollte nicht grösser als ca. 0.5 mL sein!

Auswertung

- Berechnen Sie aus den Titrationsergebnissen die Äquivalenzmasse des unbekanntes Salzes (Mittelwert der drei Titrationen, Standardabweichung)
- Vergleichen Sie die Genauigkeit der Klarpunktstittation mit derjenigen der Titration nach Mohr. Welches sind die Vor- und Nachteile?

C Potentiometrische Titration

Mit Hilfe der potentiometrischen Titration können nicht nur quantitative Analysen durchgeführt werden, sondern es ist auch möglich, thermodynamische Konstanten (pK-Werte, Komplexbildungskonstanten, Löslichkeitsprodukte) zu bestimmen. Dies soll im Folgenden anhand der potentiometrischen Bestimmung des Löslichkeitsproduktes von AgCl veranschaulicht werden.

Prinzip

Wie im Theorie-Kapitel gezeigt, kann die Silberionen-Konzentration einer Lösung durch Messung der Potentialdifferenz zwischen einer Ag/Ag⁺- und einer Referenzhalbzelle bestimmt werden.

Die verwendete Silberelektrode muss zuerst kalibriert werden. Hierzu wird die Potentialdifferenz in Abhängigkeit der Silberkonzentration an mehreren Punkten bestimmt und gegen $-\log [\text{Ag}^+]$ aufgetragen. Aus der Kalibriergerade können dann die Kalibrierparameter bestimmt werden, mit denen eine gemessene Potentialdifferenz in eine Silberionen-Konzentration umgerechnet werden kann.

FÄLLUNGSREAKTIONEN

Im zweiten Teil des Versuches wird eine Silbersalz-Lösung mit Cl^- potentiometrisch titriert. Die Schwerlöslichkeit von AgCl führt zu einem Potentialsprung am Äquivalenzpunkt, an dem gleichviel Cl^- wie Ag^+ in der Lösung vorhanden ist. Nach dem Sprung ist $[\text{Cl}^-]$ hinreichend bekannt und $[\text{Ag}^+]$ kann mit Hilfe der Kalibrierparameter aus den gemessenen Potentialdifferenzen berechnet werden. Mit Hilfe der oben eingeführten Bilanz kann so das Löslichkeitsprodukt von AgCl bestimmt werden.

Vorgehen

Kalibrierung der Silberelektrode

Reinigung der Silberelektrode: Zu Beginn und am Ende des Versuches wird die Elektrode gereinigt, indem Sie nacheinander in einer verdünnten $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung, Wasser und konz. NH_3 geschwenkt und dann gründlich mit Wasser abgespült wird.

Vorbereitung: 100 mL einer Lösung, die 1 M an KNO_3 und 0.01 M an HNO_3 ist, werden in einem **100 mL Messkolben** zubereitet. Diese wird vollständig in ein 250 mL Becherglas transferiert (nicht nachwaschen!). Eine Silberelektrode sowie eine Kalomel- oder Ag/AgCl -Referenzelektrode werden so im Becherglas angebracht, dass beide Elektroden gerade eintauchen. Die beiden Elektroden werden an ein Potentiometer angeschlossen. Aus der Silbernitratlösung von Versuch 3.1.A stellt man je 10 mL der zwei Titrationslösungen her:

- a) 0.01 M in AgNO_3 , die 1 M an KNO_3 ist
- b) 0.1 M in AgNO_3 , die 1 M an KNO_3 ist

Titration: Man misst die Temperatur der Lösung, gibt aus einer 10 mL Mikrobürette nacheinander folgende Volumina AgNO_3 -Lösung (a und b) zu und liest das Potential ab:

- 1 mL, 1 mL, 2 mL, 5 mL der Lösung 1 (0.01 M in AgNO_3 (a))
- 1 mL, 2 mL, 5 mL der Lösung 2 (0.1 M in AgNO_3 (b))

Vorgehen

Potentiometrische Titration von Ag^+ mit Cl^-

50 mL 2 M KNO_3 , 10 mL 0.1 M HNO_3 und 2 mL 0.1 M AgNO_3 werden in einen 100 mL **Messkolben** gegeben und auf 100 mL verdünnt. Die Lösung wird vollständig ins Titrationsgefäß transferiert und mit 0.1 M KCl (1 M in KNO_3) titriert. Das Potential wird

FÄLLUNGSREAKTIONEN

vor und nach dem Äquivalenzpunkt in 0.2 mL Schritten, im Bereich des Äquivalenzpunktes in kleineren Schritten abgelesen.

Auswertung

Kalibriergerade: Es wird ein Protokoll mit den folgenden Angaben erstellt:

- Volumen der Lösung
- Mole Ag^+
- $[\text{Ag}^+]$ (Volumenänderung durch die Titration berücksichtigen!)
- pAg
- ΔE

Nun trägt man ΔE gegen pAg auf und bestimmt E^0 durch lineare Extrapolation sowie einen experimentellen Wert für s aus der Steigung der Geraden.

Potentiometrische Titration: Es wird ein Protokoll mit folgenden Angaben erstellt:

- Volumen KCl
- Gesamtvolumen
- ΔE
- pAg (berechnet aus ΔE mit Kalibrierkonstante)
- $[\text{Ag}^+]$ (berechnet aus pAg)

Zur Bestimmung des Löslichkeitsprodukts wird für den Bereich nach dem Äquivalenzpunkt (ca. 2.2 bis 4 mL) ein Protokoll mit folgenden Angaben erstellt:

- Volumen KCl
- $[\text{Ag}^+]$
- $[\text{Ag}^+]_0$ (aus eingewogener Menge, Volumenänderung berücksichtigen!)
- $[\text{Cl}^-]_{\text{zg}}$ (berechnet aus $V(\text{KCl})$)
- $[\text{Cl}^-]$ (berechnet aus $[\text{Cl}^-]_{\text{zg}}$, $[\text{Ag}]_0$ und $[\text{Ag}^+]$)
- K_L (berechnet aus $[\text{Ag}^+]$ und $[\text{Cl}^-]$)

Bei allen Konzentrationsberechnungen ist die **Volumenänderung** durch die Titration zu berücksichtigen!

Es wird der Mittelwert für K_L berechnet und mit Literaturwerten verglichen. Wie gross ist die Abweichung und was sind mögliche Fehlerquellen?

FÄLLUNGSREAKTIONEN

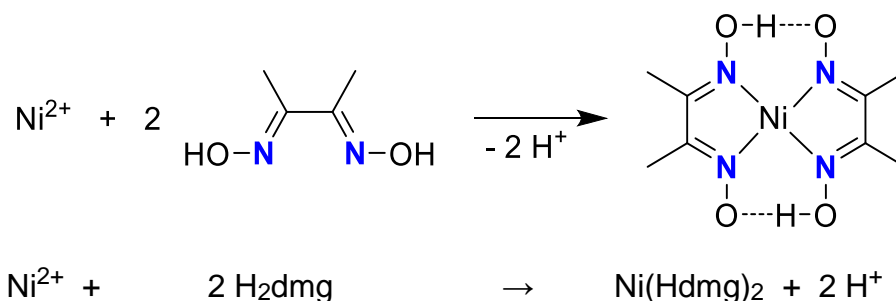
Abschliessend vergleichen Sie bitte die drei in diesem Versuch verwendeten Methoden zur quantitativen Chloridanalyse hinsichtlich Aufwand und Genauigkeit.

Versuch 3.2: Gravimetrische Bestimmung des Nickelgehaltes

Bei der **Gravimetrie** wird das zu bestimmende Element (oder Ion) quantitativ in einen schwerlöslichen Feststoff umgewandelt (ausgefällt), abfiltriert, getrocknet und gewogen. Aus der Masse kann dann der Gehalt des Elements/Ions in der Probe berechnet werden. Voraussetzung ist, dass die Fällung quantitativ (vollständig) erfolgt und der entstehende Feststoff eine stöchiometrische Zusammensetzung hat. Ausserdem sollte das zu bestimmende Element (oder Ion) in einen Festkörper mit möglichst grosser Molmasse umgewandelt werden (warum?).

Auf Grund der hohen Genauigkeit der Methode müssen bei diesem Versuch alle verwendeten Geräte besonders sauber sein und sehr genau gearbeitet werden. Um Verunreinigungen durch Hautfett zu vermeiden, dürfen die Tiegel nach dem Reinigen nicht mehr mit den Händen berührt werden (saubere **Handschuhe** oder saubere **Tiegelzange** verwenden). Ausserdem werden die Tiegel stets in einem mit Trockenmittel befüllten Exsikkator abgekühlt, da sonst Luftfeuchtigkeit das Ergebnis verfälscht.

Ni^{2+} kann mit Hilfe von **Dimethylglyoxim** (H_2dmg) gefällt werden:



Die freigesetzten Protonen werden durch eine verd. Ammoniaklösung (Base) abgefangen.

Vorgehen

Beachte: Die Reinigung und Trocknung der Tiegel für diesen Versuch muss **min. 1 Tag vor der Durchführung** erfolgen!

Achtung: Exsikkatoren und deren Deckel sind sehr **teuer**. Seien Sie beim Umgang mit diesen sehr vorsichtig und verwenden **ausreichend Fett** zum Schliessen. Fest-sitzende Deckel können durch vorsichtiges Erhitzen mit dem **Fön** gelöst werden. Schützen Sie sich vor Schnittverletzungen. Bitte holen Sie sich Hilfe bei ihrem Assistenten.

Reinigung und Trocknen der Glasfiltertiegel

- *Drei Glasfiltertiegel (G4) werden nacheinander mit konz. HCl, mit viel Wasser und mit Ethanol gewaschen und mit einem **Bleistift** angeschrieben.*
- *Die leeren Tiegel werden min. 1 h (besser über Nacht) im Trockenschrank bei 120 °C getrocknet und dann im **Exsikkator** auf Raumtemperatur abgekühlt.*
- *Man wägt nun die Tiegel (auf **0.1 mg genau**).*
- *Der Trocknungs- und Wägevorgang wird bis zur Gewichtskonstanz wiederholt (bis sich das Gewicht nicht mehr verändert)*
- *Die vorbereiteten Tiegel werden bis zur Verwendung im Exsikkator gelagert.*

Nickel-Fällung

*Die Analyse ist mit **insgesamt 3 Proben** von je 10 mL durchzuführen.*

*Die vom Assistenten erhaltene Probe (75 – 125 mg Ni²⁺) wird mit Wasser vollständig in einen 50 mL **Messkolben** überführt (gut **nachspülen!**) und auf 50 mL aufgefüllt. Von dieser Lösung transferiert man mit einer Vollpipette (10 mL) in ein 400 mL Becherglas, gibt etwa 1 mL verdünnte Salzsäure (1:1) zu, verdünnt auf etwa 200 mL und erwärmt auf 70-80°C.*

*Für jede Fällung wird ein 2-facher Überschuss Dimethylglyoxim benötigt. Stellen Sie eine geeignete Menge 1%-iger H₂dmg-Lösung in Ethanol für **alle drei** Fällungen her.*

*Man fügt einen **2-fachen Überschuss** (4 Äquivalente) Dimethylglyoximlösung (1% in Ethanol) zu, gibt unter ständigem Rühren verdünnte Ammoniak-Lösung zu bis der pH-Wert neutral bis schwach basisch ist (**pH mit Indikatorpapier kontrollieren**), und rührt 30 Minuten in der Siedehitze (Achtung Siedeverzüge!).*

*Man schaltet den Rührer ab und wartet bis der Niederschlag sich etwas abgesetzt hat. Dann testet man die Fällungsreaktion auf **Vollständigkeit**, indem man je einen Tropfen Ammoniak und Dimethylglyoximlösung zugibt und beobachtet, ob noch etwas ausfällt. Ist dies der Fall, so gibt man weiteres H₂dmg zu, bis die Fällung vollständig ist.*

*Andernfalls lässt man die Suspension auf Raumtemperatur abkühlen und filtriert den Niederschlag auf einen tarierten, sauberen Glasfiltertiegel. Man wäscht mit kaltem Wasser, bis die Waschlösungen **chloridfrei** sind (mit AgNO₃-Lösung testen!), trocknet 1 h bei 120 °C, lässt im Exsikkator abkühlen und wägt den Glasfiltertiegel mit der*

FÄLLUNGSREAKTIONEN

*Fällung. Der Trocknungsvorgang wird bis zur **Gewichtskonstanz** wiederholt und das Endgewicht notiert.*

*Die Glasfiltertiegel werden mit wenig 1 M HCl und Wasser gereinigt. Diese Reinigungslösung, die Waschflüssigkeit und die Reste der Nickel-Analyselösung werden im **Kanister für Metallsalze** entsorgt (**pH prüfen!**). Dimethylglyoxim ist in der vorliegenden Konzentration ungefährlich, daher kann die restliche Dimethylglyoximlösung mit Wasser verdünnt in die **Kanalisation** eingeleitet werden.*

*Aus den Massen des in den einzelnen Fällungen entstandenen Bis(dimethylglyoximato)nickel(II) ist die Menge an Ni^{2+} zu berechnen, die in der **gesamten erhaltenen Probe** enthalten war. Mittelwert und Standardabweichung der drei Ergebnisse werden berechnet.*

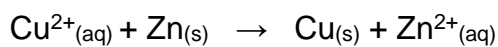
Auswertung

Berechnen Sie aus der gravimetrisch ermittelten Masse die Masse an Ni (in g) in ihrer Probe.

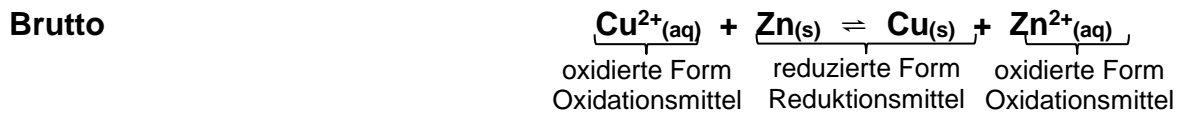
4 REDOXREAKTIONEN

4.1 Einführung

Redoxreaktionen haben wie Säure-Base-Reaktionen eine zentrale Bedeutung in der Chemie. Unter **Redoxreaktionen** versteht man Reaktionen, bei denen **Elektronen von einer Verbindung (oder einem Ion) auf eine andere Verbindung (oder ein Ion) übertragen werden**. Eine Redoxreaktion ist also eine **simultane** Abgabe und Aufnahme von Elektronen durch die Reaktanden. Dies kann am besten anhand eines Beispiels erläutert werden:



Das $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ -Ion nimmt zwei Elektronen auf, die von $\text{Zn}_{(\text{s})}$ abgegeben werden. Die Redoxreaktion kann in zwei Teilreaktionen (**Halbzellenreaktionen**) zerlegt werden:



- **Oxidationen** sind Teilreaktionen, bei denen eine Verbindung (oder ein Ion) (formal) Elektronen abgibt; sie wird oxidiert.
- **Reduktionen** sind Teilreaktionen, bei denen eine Verbindung (oder ein Ion) (formal) Elektronen aufnimmt; sie wird reduziert.

Reduktions- und Oxidationsreaktionen treten, wenn nicht an Elektroden durchgeführt, immer **gemeinsam** auf: Elektronen, die von einer Verbindung abgegeben werden, werden von einer anderen Verbindung aufgenommen. Wenn eine Verbindung oxidiert wird, wird eine andere Verbindung gleichzeitig reduziert; Oxidation und Reduktion sind miteinander gekoppelt, daher der Ausdruck „Redoxreaktionen“. Im obigen Beispiel wird das $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ -Ion zu $\text{Cu}_{(\text{s})}$ reduziert, $\text{Zn}_{(\text{s})}$ wird zu $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$ oxidiert.

Internetversion: Die [Experimente](#) zeigen Beispiele weiterer Redoxreaktionen an den Redoxsystemen Ag^+/Cu , Pb^{2+}/Zn , Cu^{2+}/P , $\text{V}(\text{V})/\text{Zn}$

4.2 Theorie: Redoxreaktionen

4.2.1 Oxidationszahlen

([1] 212, [2] 217, [3] 65, [4] 459)

Eine sehr nützliche Konvention für die Diskussion von Redoxreaktionen ist das Konzept der **Oxidationszahlen**. Hier wird jedem Atom einer Verbindung eine **formale Ladung** zugeordnet. Es liegt nahe, dass in einer **ionischen** Verbindung wie NaCl Natrium die Oxidationszahl (+I) und Chlor die Oxidationszahl (–I) zugeordnet wird, da sowohl im Festkörper als auch in Lösung diese Ladungen tatsächlich nachgewiesen werden können. Probleme bereitet aber die Zuordnung in **kovalenten** Verbindungen wie H₂O, BF₃ oder HCOOH, in denen keine Ladungen auftreten.

Auch in diesen Verbindungen sind die Elektronen aber nicht gleichmässig über die jeweilige chemische Bindung verteilt. Hingegen werden die Bindungselektronen von manchen Atomen mehr angezogen als von anderen, die Bindungen sind also **polarisiert**. Die Fähigkeit eines Atoms, Elektronen anzuziehen, wird als **Elektronegativität** bezeichnet und ist als solche tabelliert. Unter Berücksichtigung der Bindungspolaritäten lassen sich Oxidationszahlen für kovalente Verbindungen nach folgenden Regeln bestimmen, die der Reihe nach angewendet werden.

Regel zur Bestimmung von Oxidationszahlen (fallende Priorität)

1. Jedes **Atom im elementaren Zustand** besitzt die **Oxidationszahl Null**. Dies gilt auch für Elemente, die als Moleküle vorliegen (z.B. O₂).
2. Die **Summe der Oxidationszahlen** aller Atome einer Verbindung ist gleich der **Gesamtladung** der Verbindung.
3. In Molekülen mit zwei oder mehr Arten von Elementen werden die Bindungselektronen formell ganz dem Element mit der grösseren Elektronegativität zugeordnet und es erhält eine negative Oxidationszahl, das Atom mit der kleineren Elektronegativität erhält eine positive Oxidationszahl.

Die Berechnung der Oxidationszahl eines Atoms erfolgt durch **Addition**:

- I für jede Bindung zu einem elektropositiveren (weniger elektronegativen) Atom,
- 0 für jede Bindung zu einem gleichen Atom,
- +I für jede Bindung zu einem elektronegativeren Atom.

Doppel- und Dreifachbindungen werden doppelt bzw. dreifach gezählt. Für ein C-Atom in organischen Verbindungen ergibt sich die Oxidationszahl (auf Grund der Elektronegativitätsunterschiede) durch Addition der folgenden Werte:

- I für jedes anhängende H-Atom,
- 0 für jedes anhängende C-Atom und
- +I für jede Bindung zu einem Heteroatom wie O, N, S, Br, Cl u.a.

4. Fluor hat in allen Verbindungen die Oxidationszahl (-I), da es das elektronegativste Element ist (Ausnahme: F₂). Desgleichen gilt, dass Sauerstoff im Allgemeinen die Oxidationszahl (-II) besitzt, ausser in OF₂ mit O(+II) oder in Peroxiden; z.B. H₂O₂ mit O(-I), H(+I). Hingegen besitzt Wasserstoff wegen seiner geringen Elektronegativität meist die Oxidationszahl (+I). Hier sind als wichtige Ausnahmen die Metallhydride anzuführen, wo sie (-I) beträgt; z.B. NaH mit Na(+I), H(-I).

Beachte: Oxidationszahlen stellen nur einen Formalismus dar; sie haben keine quantitative physikalische Bedeutung, obwohl sie natürlich oft auch mit tatsächlichen Ladungen (z.B. in ionischen Verbindungen wie NaCl) übereinstimmen.

Beispiel 4.1: Bestimme die Oxidationszahlen aller Atome folgender Verbindungen.

N ₂	N(0) (<i>gemäss Regel 1</i>)
HCl	Cl(-I) (<i>gemäss Regel 3</i>); H(+I) (<i>gemäss Regel 2</i>)
BF ₃	F(-I) (<i>gemäss Regel 3</i>); B(+III) (<i>gemäss Regel 2</i>)
HCOOH	H(+I) (<i>Regel 3</i>); O(-II) (<i>Regel 3</i>); C(+II) (<i>Regel 2</i>)

4.2.2 Aufstellen von Redoxgleichungen

Das Aufstellen von Redoxgleichungen erfolgt nach folgendem Schema:

- 1) Zerlegen der Verbindungen in die kleinsten in Lösung vorkommenden Teilchen.
- 2) **Alle Oxidationszahlen** bestimmen. Zuordnen was oxidiert und was reduziert wird.
Bei Oxidationen **erhöht**, bei Reduktionen **erniedrigt** sich die **Oxidationszahl**.
- 3) **Halbzellenreaktionen** aufstellen, dabei nicht beteiligte Teilchen weglassen.
- 4) **Ladungs- und Teilchenausgleich**, sodass die Summe der Ladungen und die Teilchenzahl auf beiden Seiten des Reaktionspfeils gleich ist.
- 5) Kleinstes gemeinsames Vielfaches der **Elektronenzahl** bestimmen und **Linearkombination** der Halbreaktionen bilden. **Kürzen** von Elektronen/Teilchen.

6) Unbeteiligte Teilchen hinzunehmen.

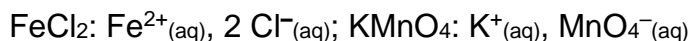
7) Kontrolle: Ladung und Teilchenzahl auf beiden Seiten gleich?

Die Schritte 1 und 6 können weggelassen werden, wenn direkt mit den beteiligten, in Lösung vorkommenden Ionen gearbeitet wird.

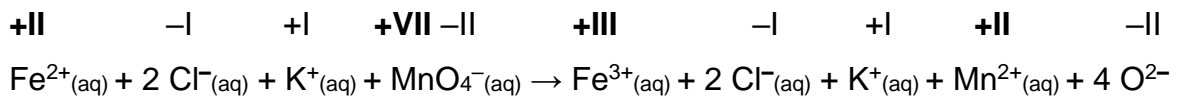
Beachte: In wässriger Lösung ist beim Ladungs- und Teilchenausgleich der pH-Wert zu beachten: im Basischen wird mit OH^- und H_2O , im Sauern hingegen mit H^+ und H_2O ausgeglichen. Es ist also darauf zu achten, dass die verwendeten Teilchen chemisch „vernünftig“ sind: bei einer Reaktion in saurem Milieu wäre OH^- kein sinnvoller Reaktionspartner, da dessen Konzentration verschwindend klein ist.

Beispiel 4.2: Stelle die Redoxgleichung für die Reaktion von Eisen(II)chlorid mit Kaliumpermanganat zu $\text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})}$ und $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$ in saurer, wässriger Lösung auf.

1) **Zerlegen** der Verbindungen:

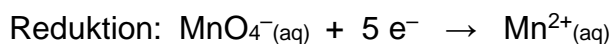
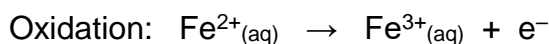


2) Bestimmen der **Oxidationszahlen**:



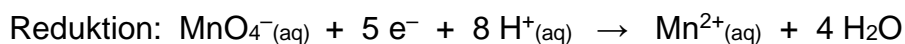
Nur Mn und Fe ändern die Oxidationszahl, K, Cl und O sind also unbeteiligt.

3) **Halbzellenreaktionen**:



4) **Ausgleichen**:

Die Oxidation ist ausgeglichen, die Reduktion wird mit H^+ (sauer!) ausgeglichen.

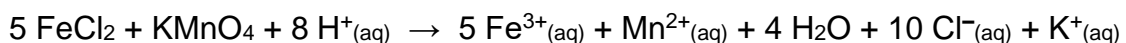


5) **Linearkombination**:

Das kleinste gemeinsame Vielfache ist 5, also wird die Oxidation mit 5 multipliziert und die Zahl der Elektronen gekürzt:



6) **Hinzunahme unbeteiligter Teilchen**:



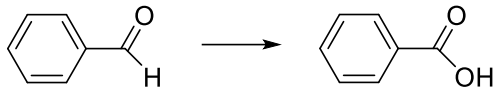
Internetversion: Im [Experiment](#) wird die pH-Wertabhängigkeit der Reduktion von Kaliumpermanganat demonstriert.

Im folgenden Beispiel wird erläutert, wie man vorgeht, um Reaktionsgleichungen von Redoxreaktionen mit organischen Verbindungen zu formulieren:

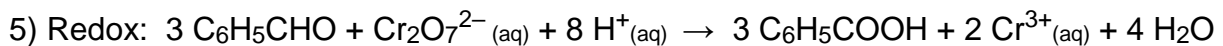
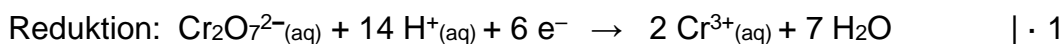
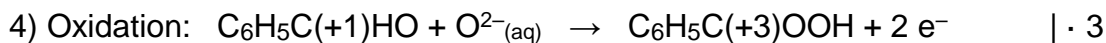
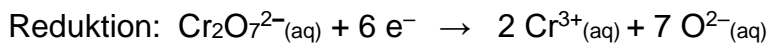
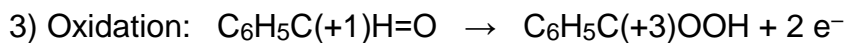
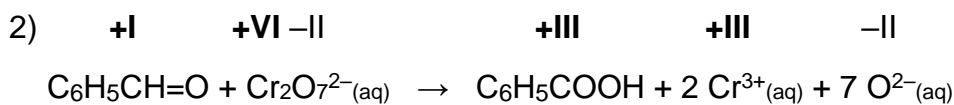
Beispiel 4.3: Benzaldehyd ($C_6H_5CH=O$) wird durch Dichromat ($Cr_2O_7^{2-}$) in saurer Lösung zu Benzoesäure (C_6H_5COOH) oxidiert, wobei Cr^{3+} gebildet wird.

Alle Teilchen kommen so in Lösung vor, Schritt 1 und 6 werden weggelassen.

Oxidationszahlen organischer Moleküle sind aus den Strukturformeln zu bestimmen:



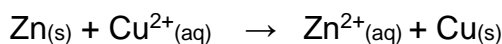
So ist ersichtlich, dass nur das O-gebundene C-Atom von +I zu +III wechselt.



4.2.3 Thermodynamik von Redoxreaktionen

([1] 214, 327, 330, [2] 218, 221, [3] 405, [4] 523)

Bringt man einen Zinkstab in eine $CuSO_4$ -Lösung, so wird sich nach einiger Zeit die blaue Lösung entfärben und Teile des Zinkstabes in Lösung gehen. Hierbei wird das tiefblaue $Cu^{2+}(aq)$ von Zink reduziert und scheidet sich als schwammige Schicht von elementarem Cu ab. Das dabei entstehende $Zn^{2+}(aq)$ ist farblos.



Die Reaktion ist spontan, läuft also unter Energiegewinn (Energieabgabe) ab.

Allgemeine Gesetzmässigkeit \rightarrow Alles strebt den energieärmsten Zustand an.

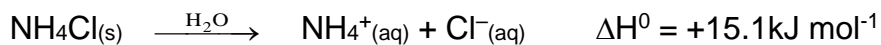
Bei einer chemischen Reaktion findet neben den Stoffumsätzen auch noch ein Energieumsatz statt, welcher durch die Änderung der Enthalpie ΔH gekennzeichnet ist. Eine Reaktionsgleichung die diesen Aspekt berücksichtigt wird wie folgt am Beispiel der Verbrennung von Kohlenstoff formuliert:



Wenn ΔH **negativ** ist, spricht man von einer **exothermen** Reaktion und die Reaktion läuft unter Enthalpiegewinn ab (Kinetik (Aktivierungsenergie) der Reaktion ist hier unberücksichtigt). Umgekehrt, wenn ΔH **positiv** ist, spricht man von einer **endothermen** Reaktion und die Reaktion läuft unter Enthalpieverlust ab. Beachte, dass das **negative** Vorzeichen einem Enthalpie**gewinn** entspricht.

Allerdings entscheidet nicht die Enthalpieänderung alleine, ob eine Reaktion spontan abläuft oder nicht. Es gibt sowohl exotherme Reaktionen, die nicht spontan ablaufen, als auch endotherme Reaktionen, die spontan ablaufen.

Ein Beispiel für eine spontane, endotherme Reaktion ist das Lösen von Ammoniumchlorid in Wasser. Dieser Vorgang ist endotherm, läuft unter Energieaufnahme ab und die Lösung kühlt sich beim Lösevorgang ab. Trotzdem läuft das Lösen spontan ab.



Dies ist darauf zurückzuführen, dass chemische Reaktionen ebenfalls unter Änderung der inneren Ordnung (Entropie) ablaufen und neben dem energie**ärmsten** ebenso nach dem entropie**reichsten** Zustand streben.

Allgemeine Gesetzmässigkeit → Alles strebt nach grösstmöglicher Unordnung.

Beide Bestimmungsfunktionen für die Spontaneität können in der folgenden Gleichung zusammengefasst werden:

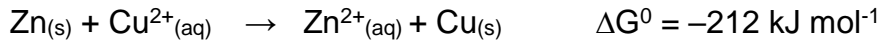
Freie Enthalpie $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ (physikalische Herleitung in PC-I)

Ist die Änderung der freien Enthalpie negativ, so wird die Reaktion als exergon bezeichnet und läuft spontan ab. Ist sie hingegen positiv, wird die Reaktion als endergon bezeichnet und läuft nicht spontan ab.

Das Auflösen von Ammoniumchlorid in Wasser läuft also spontan ab, weil die Enthalpiezunahme durch die Zunahme an Entropie (die Ionen gehen aus dem wohlgeordneten Kristallgitter in eine zufällige Anordnung in der Lösung über) mehr als ausgeglichen wird.

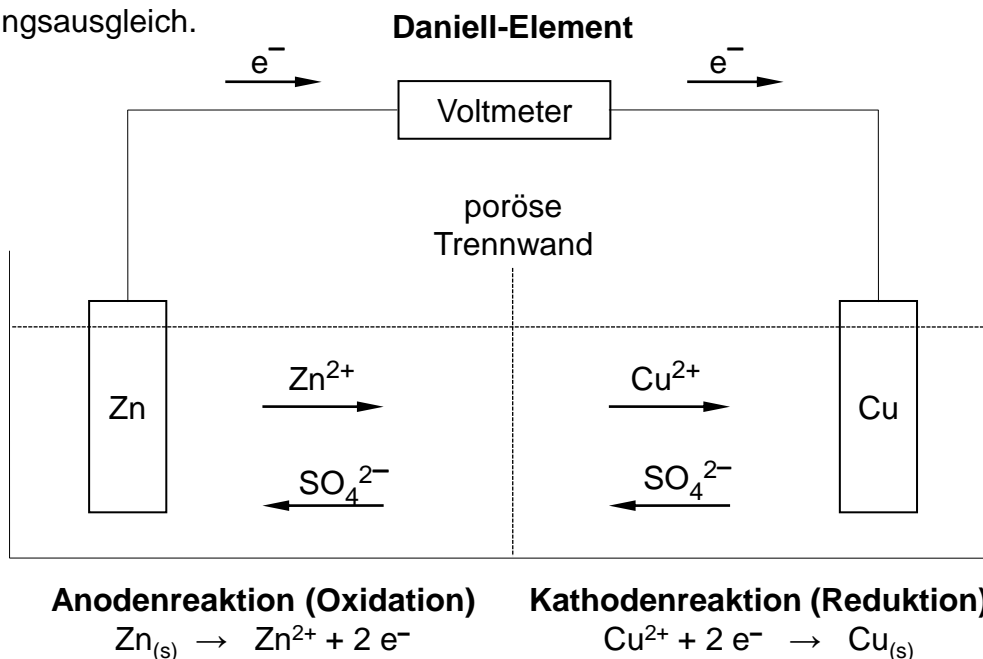
4.2.4 Galvanische Zelle und Redoxpotentiale

Betrachten wir nun noch einmal die Reaktion von Zn mit Cu^{2+}



so ist die Änderung der freien Energie negativ, die Reaktion läuft spontan ab und es wird Energie in Form von Wärme frei. Nutzbar kann man die freiwerdende Energie machen, indem man die Halbzellenreaktionen (Oxidation, Reduktion) **räumlich trennt** und an Elektroden durchführt. Die Elektroden müssen durch einen elektrischen Leiter verbunden sein, in dem die bei der Reaktion übertragenen Elektronen transportiert werden: Derartige Anordnungen werden als **galvanische Zellen** bezeichnet.

Der Oxidationsraum (hier: $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$) muss durch eine/-n Stromschlüssel/ Salzbrücke (ein U-Rohr mit Elektrolyt) oder durch eine poröse Wand vom Reduktionsraum (hier: $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}$) getrennt sein. Dies ist notwendig, um eine Durchmischung der beiden Ionenlösungen und somit die direkte Redoxreaktion der Cu^{2+} – Ionen mit der Zinkelektrode zu verhindern. Hierbei würde kein Elektronenfluss über den äusseren Leiter und somit keine elektrische Energie, sondern nur Wärme generiert werden. Gleichzeitig ermöglicht eine ionenleitende Verbindung wie eine Salzbrücke (Stromschlüssel) oder eine Membran (poröse Wand) den für die Reaktionen nötigen Ladungsausgleich.



Schematischer Aufbau eines Daniell-Elements.

Internetversion: Das [Experiment](#) zeigt den Aufbau und die Modifizierung einer Cu/Zn Zelle.

Die **Anode** ist definiert als diejenige Elektrode, an der die **Oxidation** abläuft. Die **Kathode** ist definiert als diejenige Elektrode, an der die **Reduktion** abläuft.

Die treibende Kraft für den Elektronentransfer in einem galvanischen Element wird **elektromotorische Kraft (EMK)** genannt und entspricht der elektrochemischen

Potentialdifferenz ΔE der beiden Halbzellen (Oxidation, Reduktion). Das elektrochemische Potential einer Halbzelle entspricht der Änderung der freien Enthalpie (ΔG^0) pro Mol überführter Elektronen:

$$\Delta G^0 = -n \cdot F \cdot \Delta E^0$$

- n = Anzahl der Mole umgesetzter e^-
- F = Ladung eines Mol e^- (Faraday-Konstante, $F = 96487 \text{ C mol}^{-1}$)
- Hochgestellte 0 \rightarrow **Standardbedingungen** ($c = 1 \text{ mol L}^{-1}$, $p = 1.013 \text{ bar}$, $T = 25^\circ \text{C}$)

Ist die freie Enthalpie (ΔG^0) negativ, so ist die elektrochemische Potentialdifferenz ΔE^0 positiv und die Reaktion läuft spontan ab. Es ist wichtig zwischen der freien Enthalpie einer Halbzellen-Reaktion ΔG^0 und deren Potential E sowie der freien Enthalpie der Redoxreaktion der gesamten galvanischen Zelle und deren Potentialdifferenz ΔE zu unterscheiden. Da, wie in 4.1 beschrieben, bei Redoxreaktionen die beiden Halbzellenreaktionen immer gleichzeitig ablaufen, ist nur die Potentialdifferenz und nicht das Halbzellenpotential messbar.

Berechnung elektrochemischer Potentiale

Aus der freien Enthalpie der Redoxreaktion

Aus der freien Enthalpie der Redoxreaktion lässt sich für das Daniell-Element eine Potentialdifferenz (Spannung) von 1,1 V unter Standardbedingungen berechnen:

$$\Delta E^0 = \frac{\Delta G^0}{-nF} = \frac{-212 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{-2 \cdot 96.487 \text{ kJ} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} = +1.1 \text{ V}$$

Aus den freien Enthalpien der Halbzellenreaktionen

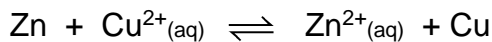
Ist ΔG^0 der Redoxreaktion nicht bekannt, so lässt sich diese durch additive Verknüpfung der freien Enthalpien der Halbzellenreaktionen berechnen, da die ΔG^0 sich bei stöchiometrisch korrekten Reaktionen additiv verhält (Hess'scher Satz). Es gilt:

$$\Delta G^0(\text{Redox}) = n_{\text{ox}} \Delta G^0(\text{Red}) - n_{\text{red}} \Delta G^0(\text{Ox})$$

wobei Red und Ox der jeweiligen Halbzellenreaktion entspricht, in der die Reduktion bzw. die Oxidation stattfindet, und n_{ox} (bzw. n_{red}) der Zahl der übertragenen Mole e^- bei der Oxidation (bzw. Reduktion) entsprechen (Stöchiometriefaktoren). Für das Daniell-Element lässt sich aus



die freie Enthalpie der Redoxreaktion berechnen:



$$\Delta G^0(\text{Redox}) = 1 \Delta G^0(\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}) - 1 \Delta G^0(\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+}) = -212 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Aus den Reduktionspotentialen der Halbzellenreaktionen

Aus der Kombination der beiden bekannten Gleichungen

$$\Delta G^0 = -n \cdot F \cdot \Delta E^0 \text{ sowie } \Delta G^0(\text{Redox}) = n_{\text{ox}} \Delta G^0(\text{Red}) - n_{\text{red}} \Delta G^0(\text{Ox})$$

ergibt sich unter Berücksichtigung, dass n_{ox} der Anzahl der übertragenen Mole e^- der Oxidationshalbreaktion und respektive n_{red} der Reduktionshalbreaktion entspricht (stöchiometrische Verknüpfung), dann für die Redoxgleichung

$$-(n_{\text{red}} \cdot n_{\text{ox}}) \cdot F \cdot \Delta E^0(\text{Redox}) = n_{\text{ox}} [-n_{\text{red}} \cdot F \cdot E^0(\text{Red})] - n_{\text{red}} [-n_{\text{ox}} \cdot F \cdot E^0(\text{Ox})]$$

Durch Ausklammern von $[-(n_{\text{red}} \cdot n_{\text{ox}}) \cdot F]$ und Kürzen erhält man für die Potentialdifferenz:

$$\Delta E^0 = E^0(\text{Red}) - E^0(\text{Ox})$$

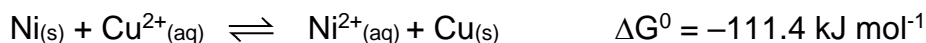
Somit können Potentialdifferenzen (Redoxpotentiale) galvanischer Zellen aus den tabellierten **Standard-Reduktionspotentialen** der Halbzellenreaktionen berechnet werden. Beispiel für das Daniell-Element:

$$E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0.34\text{V}, \quad E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.76 \text{ V}$$

$$\Delta E^0 = E^0(\text{Cu}^{2+}) - E^0(\text{Zn}^{2+}) = 0.34 \text{ V} - (-0.76 \text{ V}) = 1.1 \text{ V}$$

Beachte: Während die Berechnung der **freien Enthalpie** unter Berücksichtigung der Stöchiometrie zu erfolgen hat, braucht diese bei der Berechnung von **Redoxpotentialen** nicht berücksichtigt werden, da die Stöchiometriezahlen sich wie oben gezeigt herauskürzen.

Beispiel: Reduktion von Cu^{2+} mit Ni



$$E^0 = \frac{\Delta G^0}{-nF^0} = \frac{-111.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{-2 \cdot 96.487 \text{ kJ} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} = +0,58\text{V}$$

Ist das Redoxpotential nicht bekannt, so lässt sich dieses nicht nur (wie oben gezeigt) aus den zugrundeliegenden Halbzellenpotentialen, sondern auch aus den

Redoxpotentialen bekannter Reaktionen berechnen, die eines der beiden Elemente enthalten. So lässt sich z.B. das Redoxpotential von Zn/Ni aus dem Potential von Zn/Cu und Ni/Cu berechnen. Beachte dabei den Vorzeichenwechsel für die Ni/Cu-Reaktion, da hier die Rückreaktion betrachtet wird:



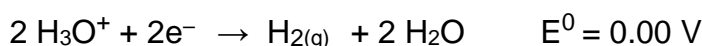
$$\text{Und folglich } E^0 = \frac{\Delta G^0}{-nF^0} = \frac{-100.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{-2 \cdot 96.487 \text{ kJ} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} = +0.52 \text{ V}$$

$$E^0_{\text{Zn/Cu}} - E^0_{\text{Ni/Cu}} = E^0_{\text{Zn/Ni}} \quad 1.1 \text{ V} - 0.58 \text{ V} = 0.52 \text{ V} = E^0_{\text{Zn/Ni}}$$

Standard-Reduktionspotentiale

So wie eine Redoxreaktion als Summe von zwei Halbzellenreaktionen geschrieben werden kann, ist es auch möglich, die EMK einer Zelle als die Summe von zwei Halbzellenpotentialen anzusehen. Diese können aber nicht individuell bestimmt werden. Aus diesem Grunde wurde eine Skala aufgestellt, in der der Spannung einer standardisierten Referenz-Halbzelle der Wert Null zugeordnet wurde. Sämtliche Halbzellenpotentiale beziehen sich auf diese Referenzhalbzelle.

Als Bezugshalbzelle wird die **Standard-Wasserstoffelektrode** benutzt ([1], 330, [4] 525). Die Standard-Halbzelle besteht aus einer Platinelektrode, an der die Halbzellenreaktion



abläuft. Die Standardwasserstoffelektrode ist für Standardbedingungen, also einen Wasserstoffdruck von 1.013 bar (= 1 atm) und eine Protonenkonzentration von 1 M, definiert. Bei der Bestimmung von Halbzellenpotentialen betrachtet man die Reaktionen, bei der Wasserstoff oxidiert und die Substanz, deren Redoxpotential zu bestimmen ist, reduziert wird. So erhält man **Standard-Reduktionspotentiale E^0** .

Aus diesen tabellierten Werten lassen sich nun leicht die zu erwartenden Spannungen beliebiger galvanischer Zellen berechnen. Zu beachten ist, dass grundsätzlich mit den Standard-**Reduktions**potentialen gerechnet wird, auch für die Oxidations-Halbzelle.

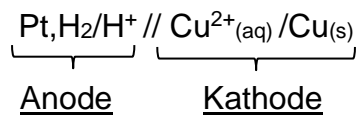
Neben der Standardwasserstoffelektrode kommen aus apparativen Gründen auch andere Elektroden zum Einsatz. Gebräuchlich sind:

Hg/Hg ₂ Cl ₂ /Cl ⁻	Kalomel-Elektrode (ges. KCl-Lösung)	E ⁰ = 0.24 V
Ag/AgCl/Cl ⁻	Silber/Silberchlorid-Elektrode (3M KCl)	E ⁰ = 0.21 V

Man nennt diese Elektroden auch **Elektroden zweiter Art**. Sie lassen sich leicht herstellen und liefern gut reproduzierbare Potentiale.

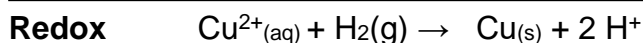
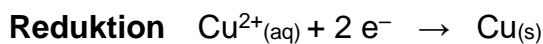
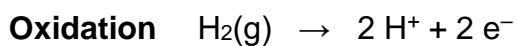
Bestimmung von Standard-Reduktionspotentialen

Das Standard-Reduktionspotential von Kupfer(II) wird durch die Verknüpfung einer Halbzelle aus einer Standard-Wasserstoffelektrode mit einer Halbzelle aus einem Kupferblech, das in eine 1 m Cu²⁺-Lösung eintaucht, bestimmt. Dabei sind die beiden Halbzellen durch eine poröse Membran voneinander getrennt. Diese Zelle kann auch wie folgt beschrieben werden:



Hier bedeuten **einfache Schrägstriche Phasengrenzen, doppelte Schrägstriche die poröse Membran**. Konventionsgemäss steht links die Anode, rechts die Kathode.

In der galvanischen Zelle laufen folgende Reaktionen ab:



Die gemessene Spannung zwischen der Platin- und der Kupferelektrode ist dann definitionsgemäss das Standardreduktionspotential von Cu²⁺_(aq).

Internetversion: Das [Experiment](#) demonstriert die Potentialmessungen für die Halbzellen Cu²⁺/Cu bzw. Zn²⁺/Zn gegen die Normalwasserstoffelektrode.

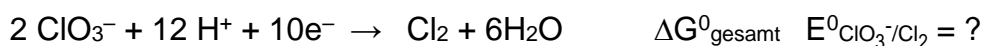
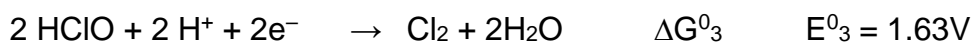
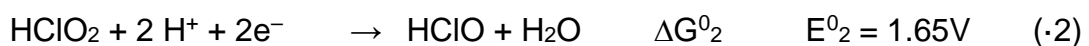
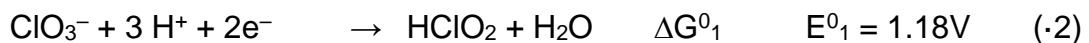
4.2.5 Das Latimer-Diagramm

Für Elemente, die in mehreren Oxidationsstufen vorkommen, werden die Reduktionspotentiale der einzelnen Halbzellenreaktionen häufig graphisch in Latimer-Diagrammen dargestellt. Dabei werden die Reduktionspotentiale der Halbreaktionen aller Oxidationsstufen eines Elementes in einer linearen Anordnung der Verbindungen

oder Atomionen dieses Elementes aufgelistet. Die höchste Oxidationsstufe des Elementes steht dabei auf der linken Seite. Die Halbzellenpotentiale werden über verbindende Reaktionspfeile gelistet. Da viele Redoxreaktionen pH-abhängig sind, gibt es für das gleiche Element oft zwei verschiedene Latimer-Diagramme, unter sauren oder basischen Bedingungen. Hier das Latimer Diagramm für Chlor im Sauren:

Berechnung fehlender Standard-Reduktionspotentiale

Bei der Berechnung fehlender Standardpotentiale (im Beispiel $E^0(\text{ClO}_3^-/\text{Cl}_2)$) muss beachtet werden, dass Standardpotentiale **intensive Grössen**, also Zustandsgrössen sind, die sich mit der Grösse des betrachteten Systems nicht ändern und nicht addiert werden dürfen. Addierbar sind nur **extensive Grössen**, das heisst Zustandsgrössen, die sich mit der Grösse des betrachteten Systems ändern, wie z.B. Volumen, Stoffmenge, Masse oder auch die freie Enthalpie. Da nun aber das E^0 mit ΔG^0 über die Gleichung $\Delta G^0 = -nFE^0$ verknüpft ist, lassen sich fehlende Potentiale berechnen:



$$\Delta G^0_{\text{gesamt}} = 2\Delta G^0_1 + 2\Delta G^0_2 + \Delta G^0_3$$

$$-nFE^0_{\text{gesamt}} = 2(-n_1FE^0_1) + 2(-n_2FE^0_2) + (-n_3FE^0_3)$$

$$-10FE^0_{\text{ClO}_3^-/\text{Cl}_2} = -4FE^0_1 - 4FE^0_2 - 2FE^0_3$$

$$E^0_{\text{ClO}_3^-/\text{Cl}_2} = \frac{4E^0_1 + 4E^0_2 + 2E^0_3}{10} = \frac{4.72\text{V} + 6.6\text{V} + 3.26\text{V}}{10}$$

$$E^0_{\text{ClO}_3^-/\text{Cl}_2} = 1.46\text{V}$$

Um also Standardpotentiale über mehrere Stufen aus dem Latimer-Diagramm zu berechnen, werden die **Produkte** aus den Standardpotentialen und der **Anzahl Elektronen** jeder Stufe addiert und diese Summe durch die **Gesamtzahl übertragener Elektronen** für die Umwandlung dividiert.

$$E^0 = \frac{n'E^0_1 + n''E^0_2}{n' + n''}, \text{ wobei } n \text{ die Anzahl der übertragenen Elektronen ist}$$

Aus den Latimer-Diagrammen bzw. aus tabellierten Reduktionspotentialen von Halbzellenreaktionen lassen sich **Frost-Diagramme** erstellen. Dabei werden die Oxidationszahlen (x-Achse) gegen die nE^0 -Werte (y-Achse) in einem kartesischen Koordinatensystem aufgetragen. Dabei ist $nE^0 = \Delta G^0/F$. Mit den Frost-Diagrammen

lassen sich einfach Aussagen über den thermodynamischen Verlauf von Redoxreaktionen machen und welche Spezies als Oxidationsmittel oder als Reduktionsmittel wirken. Ebenfalls sind Aussagen über die Neigung zu Disproportionierung von bestimmten Spezies möglich. In der Vorlesung ACAC1 werden Frost-Diagramme im Detail besprochen (Kapitel 3.8.2).

4.2.6 Nernst Gleichung

([1] 336, [2] 227, [3] 411, [4] 809)

Bis jetzt wurden die Redoxpotentiale für Reaktionen berechnet, bei denen alle Reaktanden im Standardzustand vorliegen. Bei Abweichungen der Bedingungen (Konzentration, Druck, Temperatur) von den Standardbedingungen kann die **Nernst-Gleichung** zur Umrechnung des Standard-Reduktionspotentials E^0 in das Potential E verwendet werden. Für die Herleitung aus dem Massenwirkungsgesetz sei auf die Vorlesung verwiesen. (Zusammenhänge: $\Delta G^0 = -RT \ln K$, $\Delta G^0 = -nFE^0$)

Berechnung von Halbzellen-Potentialen E

Betrachtet wird der allgemeine Fall einer n-Elektronenreduktion einer Spezies Ox zu einer Spezies Red.



Nernst Gleichung
$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[Red]}{[Ox]} \right)$$

Durch Einsetzen der Konstanten R und F und der Standardtemperatur ($T = 298 \text{ K}$) sowie Umrechnung des natürlichen in den dekadischen Logarithmus ($\ln = 2.303 \log$) ergibt sich folgende vereinfachte Form für Halbzellen, die nur bezüglich der Ionenkonzentrationen von den Standardbedingungen abweichen:

Vereinfachte Form
$$E = E^0 - \frac{0.05914}{n} V \cdot \log \left(\frac{[Red]}{[Ox]} \right) \quad \text{bei } T = 298 \text{ K}$$

Berechnet man z.B. das Halbzellenpotential der Reduktion von $Zn^{2+}_{(aq)}$ an einer Zinkelektrode, so wird, wie bereits in Kapitel 2.2 definiert, die Konzentration von reinen Metallen (Zinkelektrode) gleich 1 gesetzt. (Konzentrationen, die praktisch konstant bleiben, wie die von Lösungsmitteln (H_2O), reinen Gasen bei konstantem Druck und reinen Stoffen sind gleich 1) $[Red] = [Zn_{(s)}] = 1$ und es folgt (bei 298 K):

$$E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = E^0 - \frac{0.05914}{2} \text{V} \cdot \log\left(\frac{1}{[\text{Zn}^{2+}]}\right) = E^0 + 0.02957 \text{V} \cdot \log([\text{Zn}^{2+}])$$

Berechnung von Redoxpotentialen ΔE

Hier wird eine Redoxreaktion zwischen den Redoxpaaren Ox1/Red1 und Ox2/Red2 betrachtet:



Durch Einsetzen der Nernst-Gleichung in die Gleichung zur Berechnung von Redoxpotentialen aus Standard-Reduktionspotentialen

$$\Delta E^0 = E^0(\text{Red}) - E^0(\text{Ox})$$

oder aus dem Massenwirkungsgesetz und Einsetzen in die Gleichungen

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \text{ und } \Delta G^0 = -nF \Delta E^0$$

erhält man eine Nernst-Gleichung zur direkten Berechnung von Redoxpotentialen:

Allgemeine Form
$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{[\text{Ox2}][\text{Red1}]}{[\text{Red2}][\text{Ox1}]}\right)$$

Vereinfachte Form
$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{0.05914}{n} \text{V} \cdot \log\left(\frac{[\text{Ox2}][\text{Red1}]}{[\text{Red2}][\text{Ox1}]}\right) \text{ bei } T=298 \text{ K}$$

Im Beispiel der Reduktion von $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$ mit H_2 werden $[\text{H}_2] = [\text{Zn}_{(\text{s})}] = 1$ und es folgt:

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{0.05914}{2} \text{V} \cdot \log\left(\frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{Zn}^{2+}]}\right)$$

Beachte, dass der stöchiometrische Koeffizient 2 vor dem H^+ -Ion als Exponent an der H^+ -Konzentration in die Nernst-Gleichung eingeht (siehe Massenwirkungsgesetz). Ist $[\text{H}^+] = 1$, so liegen Bedingungen vor wie bei einer Messung gegen eine Standard-Wasserstoffelektrode und wir erhalten die Gleichung für das Halbzellen-Potential des Zn^{2+}/Zn .

Die Nernst-Gleichung ist der **Puffergleichung** in ihrer Form **sehr ähnlich** (vgl. Kap. 2) und es ist möglich, Analogien zwischen Protonenübertragungen (Säure-Base-Reaktionen) einerseits und Elektronenübertragungen (Redoxreaktionen) andererseits zu

ziehen. So gibt es nicht nur Säure-Base-Puffersysteme, sondern auch Redoxpuffersysteme. Die Schwierigkeit bei dieser Analogie besteht nur darin, dass das Proton als Teilchen vorkommt, während Elektronen in den Reaktionsgleichungen von Redoxreaktionen nicht auftreten.

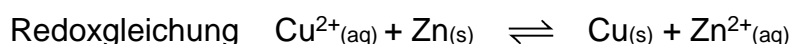
Internetversion: Das [Experiment](#) zeigt das Potential zwischen Silberelektroden bei wechselnden Konzentrationen. → Rechenbeispiel 4.7

Die Nernst-Gleichung hat grosse Bedeutung bei vielen Vorgängen in der Natur und der Technik. Denken wir nur an das Beispiel der Reizleitung von Sinnes- und Nervenzellen, die stark von den Konzentrationsunterschieden von K^+ - und Na^+ -Ionen an den Zellmembranen und den daraus resultierenden Membranpotentialen abhängig ist. Bei der Lambdasonde, die in vielen Fahrzeugen verbaut ist, stellt sich aufgrund des Konzentrationsgefälles des Sauerstoffes zwischen Luft und Abgas ein Nernst-Potential (Spannung) ein, das benutzt wird, um das in einem Motor eingespritzte Brennstoff-Luft-Gemisch zu regulieren. Viele analytische Methoden basieren auf der einfachen Messung von Spannungen (Spannungsdifferenzen), die aus Konzentrationsunterschieden an Elektroden resultieren. Eine in **Kapitel 2 und 3** beschriebene analytische Methode, die eine direkte Anwendung der Nernstschen Gleichung darstellt, ist die **potentiometrische Titration**. Dort wurde sie schon am Beispiel einer ionensensitiven Elektrode, der pH-Elektrode und der Konzentrationsbestimmung von Ag^+ hinreichend erklärt.

In den folgenden Beispielen wird gezeigt, wie mit der Nernst-Gleichung konzentrations- und pH-abhängige Redoxpotentiale berechnet werden können.

Beispiel 4.4: EMK des Daniell-Elements

Berechne die EMK eines Daniell-Elements, das mit 0.002 M Cu^{2+} - und 2.0 M Zn^{2+} -Lösung gefüllt ist (Temperatur: 25 °C).



Hier können die Konzentrationen der beiden festen Metalle $[Zn_{(s)}] = [Cu_{(s)}] = 1$ gesetzt werden, sodass folgt:

$$\text{Nernst-Gleichung: } \Delta E = \Delta E^0 - \frac{0.05914}{n} V \cdot \log \left(\frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} \right)$$

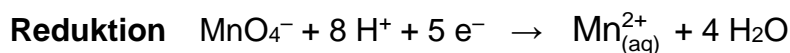
Durch Einsetzen der Zahl der übertragenen Elektronen, der oben berechneten Potentialdifferenz unter Standardbedingungen und der Konzentrationen erhält man:

$$\Delta E = 1.1 \text{ V} - \frac{0.05914}{2} \text{ V} \cdot \log\left(\frac{2.0 \text{ M}}{0.002 \text{ M}}\right) = 1.01 \text{ V}$$

Beispiel 4.5: pH-Abhängigkeit beim Permanganat

Wie bereits oben erwähnt, gibt es Redoxreaktionen, die unter Verbrauch oder Freisetzung von H^+ - oder OH^- - Ionen ablaufen. Das Redoxpotential hängt damit stark von der Konzentration von H^+ - oder OH^- ab (pH-abhängig).

Als Beispiel wird hier die Reduktion von Permanganat zu Mn^{2+} betrachtet:



Die pH-Abhängigkeit ist über die Nernst-Gleichung für Halbzellenpotentiale gegeben

$$E = E^0 - \frac{0.05914}{5} \text{ V} \cdot \log\left(\frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8}\right)$$

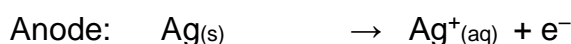
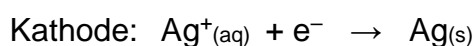
Berechne als *Übung* dieses Halbzellenpotential bei $\text{pH} = 7$ und $\text{pH} = 1$. Die Konzentrationen von Mn^{2+} und MnO_4^- seien 1 M. Unter welchen Bedingungen ist Permanganat das stärkere Oxidationsmittel? Um wie viele mV ändert sich das Halbzellenpotential bei einer Änderung des pH-Wertes um eine Einheit?

Internetversion: Das [Experiment](#) verdeutlicht die pH-abhängige Oxidation von Halogeniden mit KMnO_4 in elektrochemischen Zellen und in Reagenzgläsern.

Beispiel 4.6: Bestimme das Löslichkeitsprodukt von Silberchlorid aus folgendem Konzentrationselement:



Die Reduktion findet in der Halbzelle mit der grösseren Silberkonzentration (Kathode) und die Oxidation in der mit der kleineren Silberkonzentration (Anode) statt.



Für jede der beiden Halbzellen gilt:

$$E = E^0 + 0.059 \text{ V} \cdot \log [\text{Ag}^+]$$

Und folglich für die Zellspannung

$$U = \Delta E = E_K - E_A = 0.059V \cdot \log \frac{[Ag^+]_K}{[Ag^+]_A}$$

Durch Einsetzen von $U = 0.170 \text{ V}$, $[Ag^+]_K = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$ folgt:

$$0.170V = 0.059V \cdot \log \frac{0,01}{[Ag^+]_A}$$

Auflösen der Gleichung nach $[Ag^+]_A$ liefert:

$$2.881 = \log 0.01 - \log [Ag^+]_A \rightarrow [Ag^+]_A = 1.315 \cdot 10^{-5}$$

Somit folgt für das Löslichkeitsprodukt

$$K_L(\text{AgCl}) = [Ag^+]^2 \rightarrow K_L(\text{AgCl}) = 1.73 \cdot 10^{-10}$$

4.2.7 Anwendung der galvanischen Zelle

Eine der wichtigsten Anwendung einer galvanischen Zelle ist die Batterie. Den verschiedenen Batterie- und Akkumulatortypen liegt allen das Prinzip einer galvanischen Zelle zugrunde (siehe Daniell-Element). Sie unterscheiden sich bezüglich verwendeter Metalle, Aufbau, Speicherkapazität, Grösse und Verwendungszweck. Auch heute ist die Entwicklung neuer Batterietypen noch ein wichtiges Forschungsthema, insbesondere in Bezug auf die Elektromobilität. In der AC –I Vorlesung wird ausführlich der Aufbau von Batterien behandelt. Informieren Sie sich auch in der Literatur über Aufbau und ablaufende Reaktionen in folgenden Batterietypen: *Leclanché-Element, Alkali-Mangan-Batterie, Knopfzellen (Quecksilberoxid oder Zink-Luft), Lithiumbatterie, Bleiakkumulator (Autobatterie), Nickel-Cadmium-Akkumulator*. Was ist der Unterschied zwischen einer Batterie und einem Akkumulator?

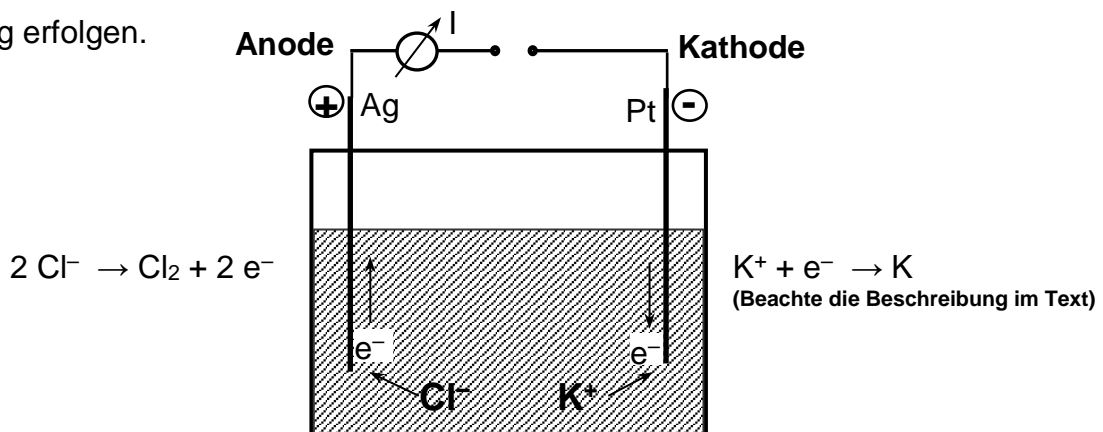
Eine weitere wichtige Anwendung der galvanischen Zelle ist die Brennstoffzelle. Sie ist prinzipiell kein Energiespeicher, sondern wandelt die chemische Energie zugeführter Brennstoffe in Elektroenergie um. Im Vergleich zu anderen Energiegewinnungsprozessen erreichen Brennstoffzellen relativ hohe Wirkungsgrade. Viele Arbeitsgruppen auf der Welt beschäftigen sich mit der Entwicklung hocheffizienter Brennstoffzellen. Informieren Sie sich über Aufbau und Funktion von Brennstoffzellen.

4.2.8 Elektrolyse

([1] 325, [2] 70, [4] 1060)

Der Umkehrvorgang der Umwandlung von chemischer in elektrische Energie in einer galvanischen Zelle ist die Elektrolyse. Diese findet auch beim Laden von Akkumulatoren statt. Durch ein externes Potential (Stromquelle) werden dabei gegen das natürliche Gefälle von ΔG **Redox-Reaktionen erzwungen**. **Elektrische Energie** wird also in **chemische Energie** umgewandelt.

Wie oben für die galvanische Zelle beschrieben, sind Anode und Kathode als die Elektrode definiert, wo oxidiert bzw. reduziert wird. Dies gilt auch für eine Elektrolysezelle. Allerdings ist hier die die Polung der Elektroden umgekehrt: während bei einer galvanischen Zelle die Anode auf Grund der freiwerdenden Elektronen negativ geladen, also der Minus-Pol ist, wird bei einer Elektrolysezelle der Plus-Pol der Stromquelle an die Anode angeschlossen, sodass dem Elektrolyten Elektronen entzogen werden. Die Definition der Elektroden als Anode und Kathode darf also ausschliesslich über die dort ablaufenden Redox-Reaktionen und nicht über deren Ladung erfolgen.

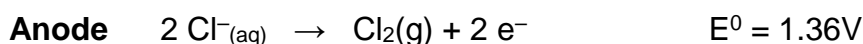


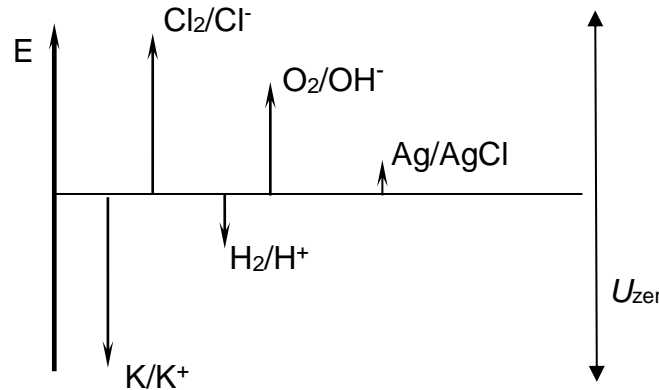
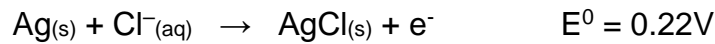
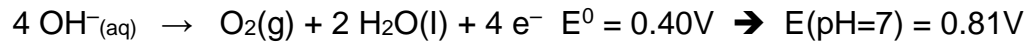
Die Kationen (K^+) wandern zur Kathode, die Anionen (Cl^-) zur Anode.

Schematischer Aufbau einer Elektrolysezelle mit einer Silber- und einer Platin-Elektrode sowie einem KCl-Elektrolyten

Ist die angelegte Spannung U_0 grösser als alle Redoxpotentiale der Zelle, so tritt Zersetzung des Elektrolyten ein. Diese Spannung wird auch **Zersetzungsspannung** oder Abscheidungspotential genannt.

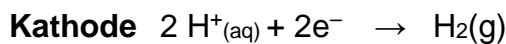
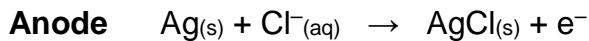
In dem oben dargestellten Fall können unter Standardbedingungen bei einem pH-Wert von 7 theoretisch folgende Elektrodenprozesse stattfinden:



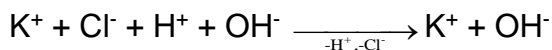


Graphische Darstellung der einzelnen Halbzellenpotentiale.

In einer Elektrolyse scheiden sich zuerst die Stoffe mit dem kleinsten Potential ab:



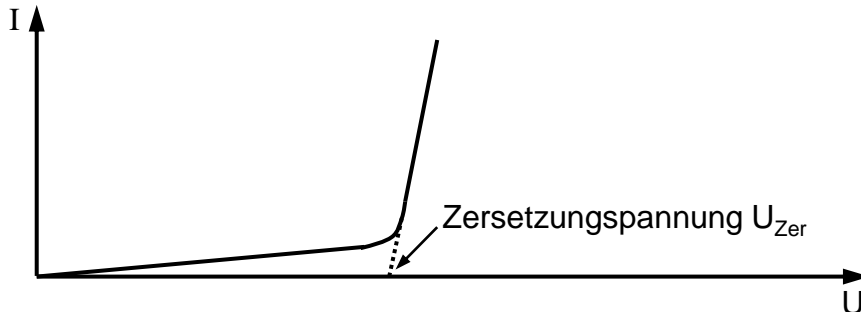
In diesem Beispiel scheiden sich also nicht, wie vielleicht vermutet, die Bestandteile des Elektrolyten in ihrer elementaren Form (Chlorgas und Kaliummetall), sondern die Bestandteile der Anode und des Lösungsmittels ab (Silberchlorid und Wasserstoffgas). Die Lösung wird sich demnach mit K⁺-Ionen und OH⁻-Ionen anreichern.



Will man Salze elektrolytisch in ihre Elemente umwandeln, ist also die richtige Wahl des Elektrodenmaterials und des Lösungsmittels von entscheidender Bedeutung. Darin liegt auch die grosse Bedeutung der Elektrolyse. Sie findet Anwendung in der Abscheidung von Reinstmetallen, in der Oberflächenveredelung, in der Gewinnung von z.B. Wasserstoff, Aluminium, Natrium, Chlor und Natronlauge und vielen anderen Prozessen.

Internetversion: Die [Experimente](#) zeigen Elektrolysereaktionen an den Beispielen einer Chloralkalielektrolyse und der Elektrolyse einer wässrigen Bleiacetatlösung.

Ändert man das Potential und misst den dabei auftretenden Stromfluss, so wird man einen Strom I am Potential der Zersetzungsspannung messen. Die Stromstärke ist dabei proportional zur Stoffmenge der zersetzten Substanz.



Abhängigkeit der Stromstärke von der angelegten Spannung in einer Elektrolysezelle.

Die beobachtete Zersetzungsspannung U_{zer} ist häufig grösser als das mit der Nernst-Gleichung berechnete Redoxpotential. Diese Differenz zwischen der Zersetzungsspannung und dem Nernst-Potential wird als Überspannung bezeichnet. **Überspannungen** sind die Folge von kinetisch gehemmten Einzelschritten bei der Elektrolyse. Als Beispiele für Überspannungen seien die Folgenden genannt:

- Durchtrittsüberspannung (Ladungsdurchtritt von Ionen durch die elektrische Doppelschicht an der Elektrode)
- Reaktionsüberspannung (vorgelagerte Reaktionen z.B. Abstreifen der Solvathülle, H-Einlagerung in Metallen)
- Diffusionsüberspannung (Umsatz gebremst durch Diffusion der Ionen)
- Kristallisationsüberspannung (Diffusion an begünstigte Keimwachstumsstellen)

Eine **Quantitative Beschreibung** der Elektrolyse fand 1833 durch Experimente von Michael FARADAY statt. Dabei fand er, dass für die Beschreibung aller elektrochemischen Prozesse die Beziehung zwischen elektrischer Ladung und der (bei einer Elektrolyse) abgeschiedenen Stoffmenge fundamental ist.

Die Faraday'schen Gesetze besagen folgendes:

1. Faraday'sches Gesetz: Bei einer Elektrolyse ist die Masse einer an einer Elektrode abgeschiedenen Substanz dem Betrag nach proportional zur durch die elektrochemische Zelle geflossenen Ladung.

2. Faraday'sches Gesetz: Die Massen von verschiedenen, durch die gleiche Ladungsmenge abgeschiedenen Substanzen sind proportional zu den Molmassen dieser Substanzen.

Diese Befunde lassen sich zum **Faraday'schen Gesetz** zusammenfassen:

$$m = \frac{Q \cdot M}{F \cdot z}$$

m : Masse der abgeschiedenen Substanz

Q : bei der Elektrolyse verbrauchte Ladung

M : Molmasse der abgeschiedenen Substanz

F : Faraday-Konstante, $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$

z : Anzahl übertragene Elektronen

$$Q = I \cdot t ; \quad M = \frac{m}{n} \longrightarrow Q = n \cdot z \cdot F$$

I : Strom der während der Elektrolyse fließt

t : die Zeitdauer der Elektrolyse

n. Stoffmenge die bei der Elektrolyse umgesetzt wird

Internetversion: Übungen zum Kapitel Redoxgleichgewichte

[Übung1](#) [Lösung1](#)

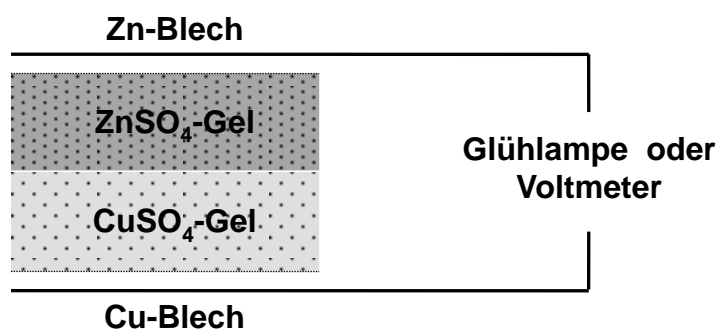
[Übung2](#) [Lösung2](#)

[Übung3](#) [Lösung3](#)

4.3 Experimente

Versuch 4.1: Batterie

In diesem Versuch soll eine einfache Batterie gebaut werden. Dazu wird ein Daniell-Element (Zn/Zn^{2+} gegen Cu/Cu^{2+}) verwendet. Zur Vereinfachung des Aufbaus werden hier statt einer porösen Trennwand oder eines Stromschlüssels die Zn^{2+} - und Cu^{2+} -Lösungen in Gelatine zubereitet, wodurch die Diffusion der Ionen verlangsamt wird. So wird einerseits die direkte Reduktion der Cu^{2+} -Ionen an der Zinkelektrode verhindert und andererseits der Ladungsausgleich ermöglicht.



Vorgehen

Zuerst werden die beiden Metallsulfat-Gele hergestellt. Dazu werden je 20 mL einer ca. 0.5 M Kupfer- bzw. Zinksulfatlösung durch Erwärmen der entsprechenden Menge Substanz in 20 mL Wasser zubereitet. Zu den heissen Lösungen gibt man je $\frac{1}{2}$ – 1 Blatt Gelatine (oder 3.5 g Gelatine-Pulver) und erhitzt unter Rühren bis sich diese vollständig gelöst hat. Die heissen Lösungen werden jeweils bis zum Rand in eine 5 cm Petrischale gefüllt, deren Boden mit einem 5 cm Rundfilter bedeckt ist. Beim Abkühlen erstarren die beiden Lösungen.

Ein Cu- und Zn-Blech werden je auf einer Seite poliert. Die beiden Gele werden vorsichtig aus den Petrischalen herausgelöst (in einem Stück!). Jetzt kann die Apparatur gemäss obigem Schema zusammengebaut werden. Kontakte zum Glimmlämpchen werden mit Hilfe von Klemmen hergestellt.

Mit einem **Voltmeter** (pH-Meter) wird die Zellspannung gemessen, die Apparatur längere Zeit in Betrieb gelassen und die Spannung nochmals gemessen.

Die Metallsulfat-Gele werden im Feststoffabfall entsorgt, die Bleche gereinigt und zurückgegeben.

Versuch 4.2: Synthese von zwei unbekanntem Kobaltkomplexen, Charakterisierung und Identifizierung durch quantitative Analyse

In diesem Versuch werden Sie erstmals eine anorganische Verbindung selber synthetisieren. Ausserdem lernen Sie, wie mit analytischen Methoden die stöchiometrische Zusammensetzung einer Verbindung aufgeklärt werden kann.

Durch Variation der Reaktionsbedingungen werden zwei Aminkobalt(III)-Komplexe **A** und **B** synthetisiert. Sie können neben Co(III) auch Cl^- , OH^- , H_2O , NH_3 oder NH_4^+ in unterschiedlichen Verhältnissen enthalten. Die Zusammensetzung von A und B soll durch verschiedene analytische Methoden (**Redox Titration**, abgewandelte Kjeldahlanalyse (**Säure-Base Titration**), **Leitfähigkeitsmessungen**, Chloridanalyse (**konduktometrische Titration**)) ermittelt werden.

Nur wenige Co(III)-Salze sind stabil, da Co(III) ein sehr starkes Oxidationsmittel ist, z.B. oxidiert $\text{Co}^{3+}_{(\text{aq})}$ Wasser. Mit einigen Liganden, z.B. Ammoniak, gelingt es aber, Kobalt(III) zu stabilisieren. Die resultierenden Komplexe sind kinetisch inert (robust) und Ligandaustauschreaktionen laufen nur sehr langsam ab. Co(II)-Komplexe hingegen sind kinetisch labil und Ligandaustauschreaktionen laufen rasch ab. Bei der Synthese von Co(III)-Komplexen synthetisiert man deshalb oft erst einen Kobalt(II)-Komplex mit den gewünschten Liganden und oxidiert diesen dann erst zu Co(III).

Bei diesem Versuch arbeiten Sie in Zweiergruppen. Ein Student synthetisiert und analysiert Komplex **A**, der andere Komplex **B**. Für die Auswertung werden die Daten ausgetauscht. Jeder Student hat eine vollständige Auswertung abzugeben.

1. Synthese der Komplexe

Protokollieren Sie beide Synthesen **sorgfältig**, sodass auch der Student, der die Synthese nicht durchgeführt hat, alle Informationen erhält. Dazu gehören sämtliche **Beobachtungen, Farbwechsel, Probleme**. Bestimmen Sie die Ausbeute beider Komplexe bezogen auf das eingesetzte $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.

Synthese von A

Es werden zwei Mischungen vorbereitet:

1) 3 g $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (12.6 mmol) in 10 mL Wasser in einem 50 mL **Becherglas**

2) 9.5 g NH_4Cl (177.6 mmol) in 10 mL konz. NH_3 in einem 100 mL **Birnenkolben**

Lösung 1 wird **unter Rühren** zu Suspension 2 gegeben. Dann werden mit einer Pasteurpipette **langsam** ca. 4 ml (4 Pipetten) 35%iges Wasserstoffperoxid unter

Rühren **tropfenweise** zugegeben. Anschliessend wird das Gemisch unter Rühren 30 Minuten im Heizbad (100°C Badtemperatur) erwärmt. Das Gemisch darf **auf keinen Fall** bis zur Trockene eindampfen, gegebenenfalls wenig konzentrierte Ammoniak-Lösung zugeben. Das Reaktionsgemisch lässt man nun auf Raumtemperatur erkalten. In einem 100 mL Birnenkolben werden 30 mL einer etwa 4 M HCl hergestellt (konz. HCl 1:3 verdünnen) und das erkaltete Reaktionsgemisch dazu gegossen. Das resultierende Gemisch wird im Heizbad 10 Minuten auf 60°C erwärmt. Dann lässt man es abkühlen, zunächst auf Raumtemperatur, dann im Eisbad. Das ausgefallene Produkt wird in einen **vorher tarierten** Glasfiltertiegel filtriert, viermal mit wenig Eiswasser gewaschen und im Trockenschrank bei 90°C getrocknet.

Das Filtrat wird im **Kanister für Metallsalze** entsorgt (**pH prüfen!**). Da es noch H₂O₂ enthalten könnte, darf es nicht eingeeengt werden (**Explosionsgefahr!**).

Synthese von B

Ein Gemisch von 2 g Ammoniumchlorid (37.4 mmol) und 6 mL konz. NH₃ in 8 mL Wasser wird in einem 50 mL **Erlenmeyerkolben** zum Sieden erhitzt und mit 3 g CoCl₂ · 6 H₂O (12.6 mmol) versetzt. Man gibt 0.4 g Aktivkohle zu, kühlt unter dem Wasserhahn auf Raumtemperatur ab und lässt 6 mL konz. NH₃ einfließen.

Das resultierende Gemisch wird im Eisbad gekühlt und unter kräftigem Umschütteln **in kleinen Portionen** mit ca. 5 mL (5 Pasteurpipetten) 35%igem Wasserstoffperoxid versetzt. Anschliessend wird im Heizbad auf 60°C erwärmt, die Temperatur gehalten und immer wieder geschüttelt, bis der rötliche Farbton nach Sedimentation der Aktivkohle verschwunden ist (ca. 25 min).

Es fällt eine feste Substanz aus, deren Menge beim **Kühlen im Eisbad** zunimmt. Diese wird abfiltriert (Porzellanfilter mit Filterpapier) und ohne Waschen in 25 mL Wasser suspendiert. Zu der Suspension gibt man ca. 2 mL 1 M HCl und erhitzt zum Sieden. Wenn sich **alles** Komplexsalz gelöst hat, entfernt man die Aktivkohle, indem man die heisse Lösung durch ein Filterpapier filtriert. Zum Filtrat gibt man ca. 4 mL konz. HCl und kühlt im Eisbad. Das auskristallisierte Produkt wird auf einem vorher tarierten Glasfiltertiegel gesammelt und im Trockenschrank bei 90°C getrocknet.

Das erste Filtrat kann noch H₂O₂ enthalten und darf deshalb nicht eingeeengt werden (**Explosionsgefahr!**) Es wird direkt im **Kanister für Metallsalze** entsorgt (**pH prüfen!**). Das letzte Filtrat enthält hingegen kein Wasserstoffperoxid mehr. Es wird auf 30% des Volumens **eingeeengt** und im Kanister für Metallsalze entsorgt (**pH!**).

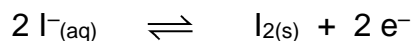
2. Iodometrische Kobaltanalyse

Prinzip

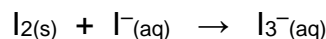
Der Gehalt an Co in Co(III) Verbindungen kann **redoxtitrimetrisch** durch Titration mit einem Reduktionsmittel anhand der Redoxäquivalente quantitativ bestimmt werden.

Da Co(III)-Komplexe aber kinetisch inert sind und nur langsam reagieren, können sie nicht direkt titriert werden. Um freie $\text{Co}^{3+}_{(\text{aq})}$ -Ionen zu erhalten, muss der Komplex zerstört werden (**Aufschluss**). Dazu wird dieser in Natronlauge gekocht, wobei Ammoniak freigesetzt wird und Kobalt(III)oxid (Co_2O_3) ausfällt. Dieses wird mit verdünnter HCl aufgelöst und man erhält eine $\text{Co}^{3+}_{(\text{aq})}$ -Lösung.

Eine häufig verwendete Methode der Redox Titration ist die **Iodometrie**, die auf der Umwandlung von **Iodid** zu elementarem **Iod** und umgekehrt beruht:

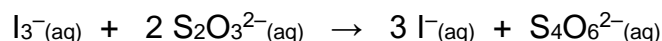


Die Löslichkeit von I_2 in Wasser ist sehr gering, es kann aber mit Iodid zu Triiodid (I_3^{-}) reagieren und als solches in Lösung gehen:



Da die Bestimmung von Co(III) durch eine direkte Titration mit einer Iodid-Lösung sehr ungenau ist, wird die $\text{Co}^{3+}_{(\text{aq})}$ -Lösung mit einem Überschuss Iodid versetzt, sodass das Co(III) quantitativ zu Co(II) reduziert wird. Pro Mol Co(III) entsteht dabei ein halbes Mol Triiodid. Dieses wird mit einem geeigneten Reduktionsmittel zurücktitriert, dessen Verbrauch dem Co(III)-Gehalt entspricht.

Hier wird Thiosulfat ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) verwendet, das dabei selber zu Tetrathionat ($\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$) oxidiert wird:



Diese Reaktion läuft in neutraler oder leicht saurer Lösung rasch und stöchiometrisch ab. Der Endpunkt lässt sich durch die Zugabe von Stärke genau bestimmen, dass diese mit Iod einen intensiv violett gefärbten Iod-Stärke-Komplex bildet. Es wird bis zum Verschwinden der Färbung titriert. Der Verbrauch an Thiosulfat entspricht dann dem Co(III)-Gehalt.

Mögliche Fehlerquellen: Es gibt eine Reihe von unerwünschten Nebenreaktionen, die zu einem falschen Ergebnis führen würden und durch geeignete Reaktionsbedingungen vermieden werden müssen:

1) Zersetzung von Co(III)oxid

Co(III)oxid ist *metastabil* und zersetzt sich langsam zu Co(II)oxid und Sauerstoff. Die Analysenprobe verarmt an Co(III) und man erhält durch die Redox titration einen zu geringen Gehalt an Co. Deshalb muss nach dem Aufschluss *zügig weitergearbeitet* werden (nicht über Nacht stehen lassen!).

2) Oxidation durch Luftsauerstoff

Neben Co(III) kann auch **Luftsauerstoff** Iodid oxidieren. Dies würde zu einem *Mehrergebnis* führen. Deshalb muss die Reaktion unter *Luftausschluss* durchgeführt werden. Dazu wird Trockeneis (festes CO₂) verwendet, welches die Luft aus dem Reaktionsgefäß verdrängt.

Vorgehen

Die Kobaltanalyse wird für die beiden unbekannt Komplexe je dreimal durchgeführt und daraus der Mittelwert des Kobaltgehaltes bestimmt.

Vorbereitung: Stellen Sie die für alle Titrations (3 Titrations pro Co-Komplex) benötigte Menge an **genau** eingestellter 0.01 M Na₂S₂O₃-Lösung sowie eine frisch hergestellte **Stärkelösung** her (0.25 g lösliche Stärke in einem Reagenzglas durch Aufkochen in ca. 5 mL Wasser lösen). Verwenden Sie zur Herstellung der Thiosulfat-Lösung Na₂S₂O₃·5H₂O.

Zersetzung des Komplexes: Ungefähr 0.1 g des Kobaltkomplexes werden **genau** eingewogen und in einem 250 mL **Erlenmeyerkolben** mit 20 mL 2 M NaOH versetzt. Das Gemisch wird 15 min auf knapp unter 100°C erhitzt, wobei Ammoniak (**Achtung!**) freigesetzt wird und Kobalt(III)oxid ausfällt.

Iodometrische Kobaltbestimmung: Nachdem das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt ist, wird ein Stück **Trockeneis** zugegeben. Während der ganzen Titration ist darauf zu achten, dass stets ein **wenig** Trockeneis vorhanden ist und so keine Luft an die Probe dringt. (Achtung: Bei Verwendung von zu viel Trockeneis kann die Probe gefrieren!) Etwa 1 g Kaliumiodid werden hinzugefügt und dann gibt man zur dunklen Suspension etwa 40 mL einer ca. 2 M HCl hinzu, sodass das Co₂O₃ in Lösung geht.

Nun titriert man das gebildete braune I₃⁻ mit 0.01 M Na₂S₂O₃-Lösung. Sobald nur noch eine schwache Braunfärbung sichtbar ist, gibt man einen Tropfen Stärkelösung zu, wobei sich eine intensive violette Färbung bildet. Vorsichtig titriert man nun bis zum vollständigen Verschwinden der dunklen Farbe (am Schluss bleibt die rosarote Farbe des Aquakobalt(II)-Komplexes bestehen).

Alle Titrationslösungen enthalten Iod und müssen deshalb im Behälter für Metallsalzlösungen entsorgt werden (pH prüfen!).

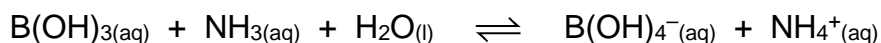
Auswertung

Wie viel Äquivalente Thiosulfat wurden pro Äquivalent Kobalt verbraucht? Berechnen Sie, wie viel Massenprozent Co in der Verbindung enthalten sind. Bilden Sie hierfür je die Mittelwerte des Thiosulfatverbrauchs. Daraus können die Massenprozent Co für beide Komplexe berechnet werden. Sind signifikante Unterschiede im Co-Gehalt der zwei Verbindungen beobachtet worden?

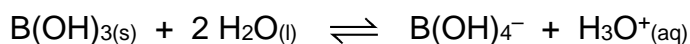
3. Bestimmung des Ammoniakgehaltes

Die im Folgenden vorgestellte Ammoniakbestimmung findet ihre Anwendung auch in der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl, bei der aller Stickstoff eines Naturproduktes mit Hilfe eines Aufschlusses in Ammonium überführt wird. Aus der Ammoniumverbindung wird mit einer starken Base Ammoniak freigesetzt. Dieser wird aus dem Reaktionsgemisch durch Kochen ausgetrieben und in einer bestimmten Menge Säure aufgefangen. Die Rücktitration der überschüssigen Säure liefert den Stickstoffgehalt der Verbindung.

Bei den von uns zu analysierenden Proben kann Ammoniak direkt durch Zugabe einer starken Base aus der Verbindung freigesetzt werden. Dieser wird in eine Borsäure – Lösung (schwache Säure) eingeleitet, wobei folgende Neutralisationsreaktion abläuft:



Das hierbei entstehende Borat kann nun aber mit Salzsäure direkt titriert werden. Borsäure ist keine Brønsted-, sondern eine Lewis-Säure (siehe Kapitel 5.2.1). Sie kann keine Protonen abspalten, aber kann mit Wasser trotzdem zu H_3O^+ reagieren:



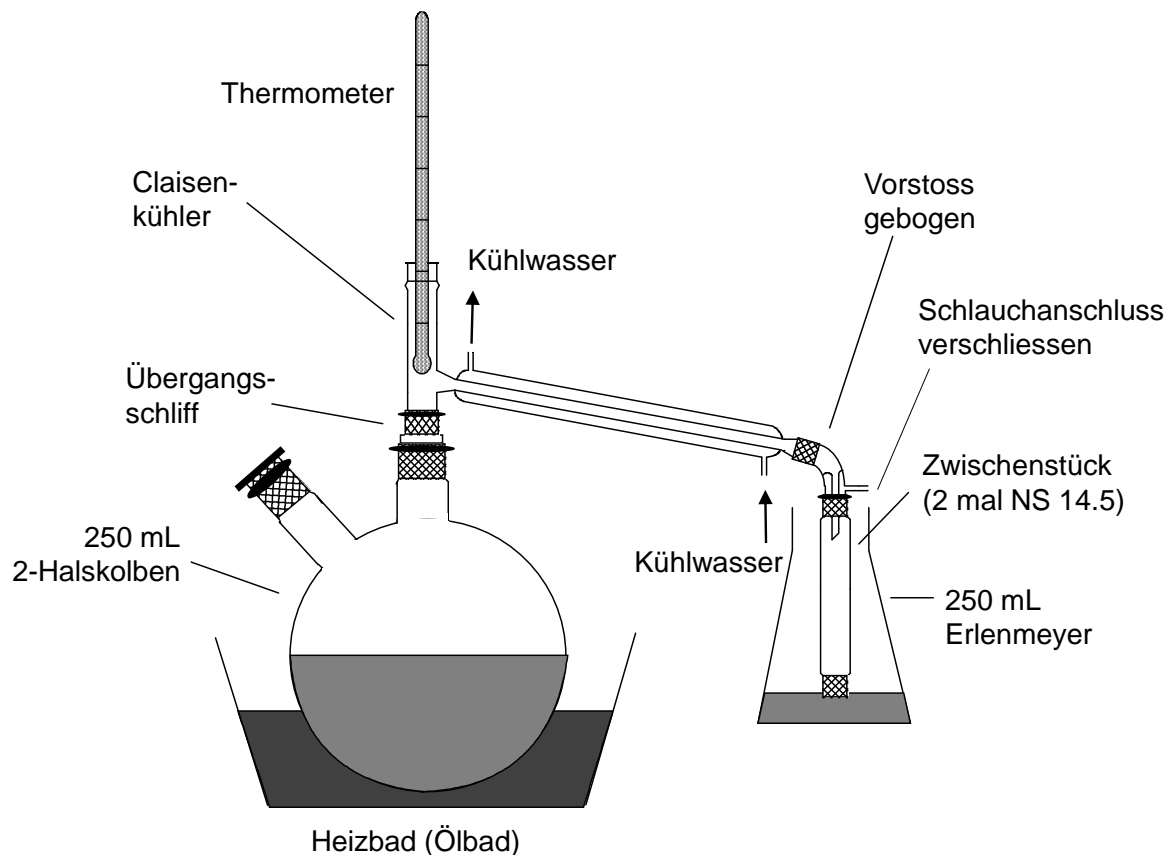
Vorgehen

Als erstes wird eine Apparatur gemäss der Skizze auf der nächsten Seite aufgebaut. Um Schäden am Glas und Undichtigkeiten zu vermeiden, sind dabei im Allgemeinen folgende Punkte zu beachten:

- Apparatur **spannungsfrei von unten nach oben** aufbauen.
- Möglichst **zu zweit arbeiten**. Einer fixiert die Teile, der andere sichert.

- Nur **so viele Stativklammern wie nötig** verwenden (hier: 2). Mehr Klammern erhöhen das Spannungsrisiko.
- Bei allen **Schliff-Verbindungen Schliff fett** und **Schliffklammern verwenden**. Nicht gefettete Schliffe sind nicht dicht und/oder sind später nicht mehr lösbar. Schliffklammern verhindern das unbeabsichtigte Lösen von Verbindungen.
- **Schlauchverbindungen unbedingt mit Schlauchklammern sichern** (verhindert abplatzen).

Vor Verwendung der Apparatur muss diese von einem Assistenten kontrolliert und freigegeben werden.



*Etwa 0.15 g der Substanz A bzw. B werden **genau** in den **Rundkolben** eingewogen und in ca. 150 mL Wasser gelöst. Ein **Magnetrührstab** wird hinzugefügt. Etwa 50 mL 5 %-ige Borsäure werden ins Auffanggefäss gegeben. Stellen Sie sicher, dass das Zwischenstück in die Borsäurelösung eintaucht und das **Kühlwasser** läuft. Eine Lösung von ca. 10 g KOH in 20 mL Wasser wird **schnell** zur Co-Komplexlösung zugegeben und der Rundkolben **sofort** verschlossen.*

Nun wird mit dem Heizbad zum Sieden erhitzt, wobei Wasser und der Ammoniak aus der stark alkalischen Lösung destillieren. Wenn sich nur noch etwa 1/3 des

ursprünglichen Volumens im Rundkolben befindet wird der Erlenmeyerkolben soweit abgesenkt bis das Glasrohr nicht mehr in die Borsäurelösung taucht. Etwaige Tropfen am Glasrohr werden mit wenig Wasser in die Lösung gespült.

Erst jetzt soll mit dem Erwärmen des Rundkolbens aufgehört werden, da sonst die Möglichkeit besteht, dass Säure zurück in den Rundkolben gesaugt wird.

Die Borsäurelösung wird nun mit 0.1 M HCl und **Methylrot** als **Indikator** titriert.

Die im Rundkolben verbleibende Lösung wird im **Metallsalzabfall** entsorgt (pH?). Da Borsäure als unbedenklich eingestuft wird, kann das Titrationsgemisch in die **Kanalisation** entsorgt werden.

Auswertung

Berechnen Sie die Massenprozentage Stickstoff (bzw. NH_3), die in den beiden Verbindungen enthalten sind. Bestimmen Sie das Molverhältnis $\text{N} : \text{Co}$ für die beiden Verbindungen und versuchen Sie eine vernünftige Formel der Art $\text{Co}_x(\text{NH}_3)_y(\text{Rest})_z$ aufzustellen.

4. Bestimmung des Halogenidgehaltes

Durch die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit einer Lösung einer ionischen Verbindung lassen sich Aussagen über **die Anzahl der enthaltenen Ionen** machen.

Allgemein lässt sich sagen, dass die Lösung derjenigen Verbindung, die aus der **grössten Anzahl Ionen** aufgebaut ist, den elektrischen **Strom am besten leitet**. So wird eine 1 M Lösung eines 1:2 Elektrolyten (z.B. CaCl_2) eine grössere Leitfähigkeit besitzen als eine gleich konzentrierte Lösung eines 1:1 Elektrolyten (z.B. KCl).

Es möglich, mit quantitativen Leitfähigkeitsmessungen die Anzahl an Ionen zu bestimmen, aus denen eine Verbindung besteht, indem die gemessene Leitfähigkeit mit bekannten Verbindungen ähnlicher Zusammensetzung verglichen wird.

In Kapitel 3.2.4 finden Sie eine Einführung in die elektrolytische Leitfähigkeit.

Eine weitere quantitative Methode zur Chloridbestimmung unter Ausnützung der Schwerlöslichkeit von AgCl ist die **konduktometrische Titration** (siehe Kapitel 3.2.5). Die zu untersuchende halogenidhaltige Lösung wird mit einer Ag^+ -Lösung konduktometrisch titriert. Dabei bleibt die Leitfähigkeit bis zum Äquivalenzpunkt nahezu konstant. Sobald alles AgCl ausgefällt wurde, führt nun jedes weitere hinzu titrierte Ag^+

zu einem **steilen linearen Anstieg der Leitfähigkeit**. Der Äquivalenzpunkt entspricht dem Schnittpunkt der beiden Geraden.

Vorgehen

Leitfähigkeitsmessungen

Achtung: Wasser nimmt beim Stehenlassen an der Luft CO_2 auf, welches in Lösung dissoziiert, wodurch Ionen entstehen, die einen Beitrag zur Leitfähigkeit leisten. Deshalb muss hier stets mit frisch abgefülltem Wasser gearbeitet und alle Messungen unmittelbar nach Zubereitung der Lösungen durchgeführt werden.

Zuerst wird die Leitfähigkeit von reinem, deionisiertem Wasser gemessen werden. Sie muss $< 2 \cdot 10^{-3} \text{ mS}$ betragen, sonst muss die Zelle mit verd. NH_3 und dann Wasser gereinigt werden. (Blindwert) (Die Einstellung für die Zellkonstante im Konduktometer soll 1 betragen)

Nun werden je 100 mL einer 0.001 M wässrigen Lösung der beiden Verbindungen A und B hergestellt, wobei eine Molmasse von 250 g mol^{-1} für beide Verbindungen angenommen wird und ihre spezifischen Leitfähigkeiten gemessen. Dabei müssen die Elektroden ganz in die Lösung eintauchen. Zum Vergleich werden auch die Leitfähigkeiten von 10^{-3} M Lösungen von NaCl , CuCl_2 und CuSO_4 bestimmt.

Die Konzentrationen der Lösungen sind so klein, dass sie bedenkenlos verworfen werden können.

Auswertung

Berechnen Sie die molare Leitfähigkeit der beiden Verbindungen (Zellkonstante der verwendeten Zelle notieren).

Konduktometrische Chloridanalyse

Es werden je 100 mL 0.001 M wässrige Lösungen der beiden Verbindungen A und B hergestellt. Auch hier wird die Molmasse mit 250 g mol^{-1} angenommen. Die Lösungen werden mit 0.1 M AgNO_3 titriert, wobei die Leitfähigkeit nach Zugabe von jeweils 0.2 mL abgelesen wird. Es muss 1 – 2 mL über den Äquivalenzpunkt hinaus titriert werden! Die Titrationslösungen werden in den ausstehenden Silbersammelgefässen entsorgt.

Auswertung

Man zeichne nun eine Titrationskurve (Leitfähigkeit vs. ml AgNO₃). Aus dem Schnittpunkt der beiden Geraden lassen sich die Gewichtsprozent Cl, die in der Verbindung enthalten sind, berechnen.

Berechnung der Summenformel der Komplexe

Aus den erhaltenen analytischen Daten kann nun die Zusammensetzungen der beiden Komplexe bestimmt und aus den gefundenen Gewichtsprozenten deren Summenformel berechnet werden. Dabei ist wie folgt vorzugehen:

Durch Dividieren der analytisch ermittelten Gewichtsprozent von N, Co und Cl durch die entsprechende Atommasse erhält man gebrochene stöchiometrische Koeffizienten x_i. Die Division der jeweiligen x_i durch den kleinsten gebrochenen stöchiometrischen Koeffizienten x_{i,min} ergibt „ganzzahlige“ stöchiometrische Koeffizienten.

Beispiel: Bei der Analyse wurden folgende Gewichtsprozent gefunden:

Co: 22.3 %

N: 28.8 %

Cl: 39.0 %

Man berechnet die x_i:

$$x_{\text{Co}} = \frac{22.3}{58.9} = 0.379$$

$$x_{\text{N}} = \frac{28.8}{14.0} = 2.16$$

$$x_{\text{Cl}} = \frac{39.0}{35.5} = 1.10$$

Nun dividiert man diese drei Werte durch den kleinsten, x_{Co} = 0.379, und erhält:

$$x_{\text{Co}} = \frac{0.379}{0.379} = 1.00$$

$$x_{\text{N}} = \frac{2.16}{0.379} = 5.74$$

$$x_{\text{Cl}} = \frac{1.10}{0.379} = 2.89$$

Die Summenformel für den Komplex würde demnach lauten: **[Co₁(NH₃)_{5.74}]Cl_{2.89}**

Da die Analysen immer fehlerbehaftet sind, weichen die gefundenen stöchiometrischen Koeffizienten von den richtigen Werten ab. Die Summenformel liegt aber sehr nahe bei derjenigen des Komplexes: **[Co(NH₃)₆]Cl₃**.

Gesamtauswertung

Formulieren Sie die Summenformeln der synthetisierten Kobalt-Komplexe. Geben Sie Strukturvorschläge für beide Verbindungen an.

Stellen Sie eine vernünftige Formel für die beiden Kobaltkomplexe A und B auf und begründen Sie.

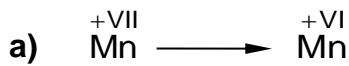
Versuch 4.3: Verschiedene Oxidationsstufen von Mangan

Internetversion: Das [Experiment](#) zeigt die Stufenweise Reduktion von KMnO_4 .

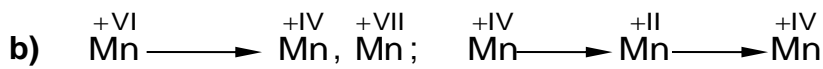
Die Redoxchemie des Mangans ist auf Grund der Vielzahl an Oxidationsstufen (+VII, +VI, +IV, +III, +II, 0, -I) die es annehmen kann und die mit einem intensiven Wechsel der Farbe einhergehen, besonders geeignet, um Redoxvorgänge zu studieren.

Notieren Sie alle Farben, die im Verlauf des Experimentes beobachtet werden. Wie kann man die Änderungen erklären?

Vorgehen

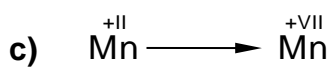


Ca. 0.3 g gemörsertes KMnO_4 werden in einem Reagenzglas mit einer Lösung von 10–15 Plätzchen KOH in ca. 3 mL Wasser übergossen. Das resultierende Gemisch wird gekocht, bis eine Farbänderung sichtbar wird (ca. 10–30 min). (**Achtung:** Siedeverzüge!! Die Reagenzgläser mit der Öffnung weg von Personen erwärmen!) Verdampfendes Wasser wird ersetzt. Das feste K_2MnO_4 setzt sich in Form eines kristallinen Feststoffes ab. Dieser wird isoliert und für den nächsten Versuchsteil verwendet.



Das unter a) hergestellte K_2MnO_4 wird in wenig 1 M KOH gelöst. Diese Lösung wird mit verd. Salpetersäure (ca. 1 M) angesäuert. Dabei verändert sich die Farbe und ein Niederschlag setzt sich ab, der abfiltriert und mit Wasser gewaschen wird.

Ein wenig von diesem Niederschlag wird mit konz. HCl gelöst. Unter Entwicklung von Chlorgas (mit angefeuchteten Kaliumiodidstärkepapier überprüfen) entsteht eine Lösung von $\text{Mn}^{2+}_{(aq)}$. Die Lösung wird wieder basisch gemacht und es entsteht $\text{Mn}(\text{OH})_2$, das an der Luft sehr schnell wieder zu Braunstein oxidiert wird.



Ca. 15 mg Mangan(II)sulfat werden in etwa 3–5 mL Salpetersäure (konz. HNO_3 1:3 verdünnen) gelöst, ca. 60 mg PbO_2 (Spatelspitze) zugegeben und die Suspension erhitzt. Nach wenigen Minuten ändert sich die Farbe der überstehenden Lösung.

Alle Lösungen der drei Versuchsteile sind im Kanister für Metallsalzlösungen zu entsorgen (pH!). Bleiben beim Ausschütten Reste im Reagenzglas haften, werden diese mit möglichst wenig Wasser in den Kanister gespült. Anhaftungen werden mit verd. Salzsäure gelöst.

Auswertung

Formulieren Sie sämtliche Halbzellenreaktionsgleichungen und die Bruttoreaktionen.

Bestimmen Sie die EMK bzw. ΔE^0 für alle ablaufenden Reaktionen.

Welchen Einfluss hat der pH-Wert auf den Reaktionsverlauf?

5 METALLKOMPLEXE IN LÖSUNG:

5.1 Einführung

Seit Beginn des 20. Jahrhunderts (Alfred Werner, ETH, Nobelpreis 1913) sind Metallkomplexe ein klassisches Gebiet der anorganischen Chemie. Anwendungen finden sich etwa in der Analytik (komplexometrische Titration), in der Katalyse (Komplexierung des Substrats und dadurch Aktivierung desselben), in technischen Verfahren (Hydroformylierung zur Aldehydsynthese, Ziegler Natta Verfahren zur Polypropylensynthese...), aber auch in biologischen Abläufen. Viele Enzyme (Biokatalysatoren) sind Metallkomplexe, z. B. Chlorophyll (Komplex von Magnesium und Porphyrin), Hämoglobin, Vitamin B12 etc. Ein weiteres Anwendungsgebiet sind Weichmacher in Waschmitteln (Phosphate, Nitrilotriessigsäure etc.). Diese komplexieren das im Wasser enthaltene Calcium und halten es in Lösung. Somit verhindern sie ein Ausfallen von Kalk innerhalb des Wäschestücks und der Waschmaschine.

Metallkomplexe sind Verbindungen, bei denen um ein Metallion oder -atom herum andere Moleküle oder Ionen angeordnet sind. Das Metallion nennt man **Zentralatom**, die darum herum angeordneten Moleküle oder Ionen werden als **Liganden** bezeichnet. Die Gruppe an Atomen die direkt an das Metallzentrum gebunden sind, bezeichnet man als **Donoren**. Metallkomplexe können je nach der Oxidationsstufe des Metallzentrums und der Anzahl ionischer Liganden neutral oder geladen sein.

5.2 Theorie: Metallkomplexe

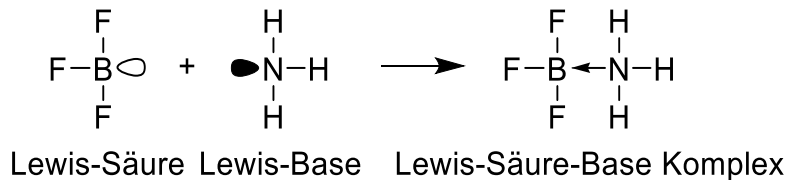
5.2.1 Das Konzept der Lewis-Säure

([1] 269, [2] 239, [3] 358, [4] 480, ACAC-I Kap. 2.17)

Das Konzept der **Lewis-Säuren** und **-Basen** ist eine Verallgemeinerung des Säurekonzepts nach Brønsted (vgl. Kap. 2).

Als Lewis-Säure definiert man eine Verbindung, die in der Lage ist, durch Aufnahme eines Elektronenpaars (einer Base) eine Bindung einzugehen (**Elektronenpaar-Akzeptor**). Analog bezeichnet man eine Verbindung als Lewis-Base, wenn sie ein freies Elektronenpaar besitzt, mit dem sie eine Bindung zu einer Lewis-Säure eingehen kann (**Elektronenpaar-Donator**).

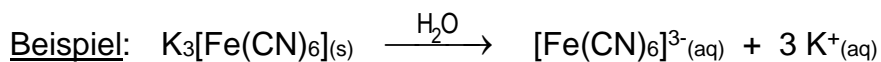
So ist im Falle des Protons H^+ dieses natürlich eine Lewis-Säure, während alle Basen aus Kapitel 2 Lewis-Basen sind. Es gibt aber auch Verbindungen, die zwar nach der Definition von Lewis, nicht aber nach der Definition von Brønsted Säuren sind. Ein Beispiel ist die Lewis-Säure BF_3 , welche ein Elektronen-Sextett und somit ein leeres Orbital, das als Elektronenakzeptor agieren kann, besitzt:



5.2.2 Definitionen & Konventionen

([1] 475, [2] 975, [3] 614, [4] 1114, ACAC-I Kap. 4.1)

Metallkomplexe bestehen aus dem Koordinations-**Metallzentrum M** (meist Lewis-Säure) und den **Liganden L** (meist Lewis-Base). Es ist wichtig, zwischen **Liganden** und **Gegenionen** zu **unterscheiden**: Während Liganden in direkter Wechselwirkung zum Metallatom stehen und diese Wechselwirkung auch in Lösung bestehen bleibt, werden die Gegenionen bei geladenen Komplexen nur im Festkörper durch elektrostatische Anziehung an den Komplex gebunden, liegen aber in Lösung als freie, aquatisierte Ionen vor.

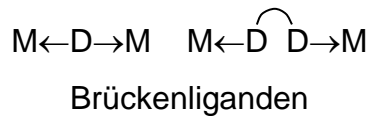
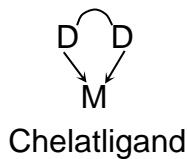


Hier ist CN^- ein Ligand, der auch in wässriger Lösung an das Metall koordiniert bleibt, während K^+ ein Gegenion ist, das im Wasser frei aquatisiert vorliegt.

In der „linearen“ Schreibweise $[\text{M}\text{L}_a\text{L}'_b]^{z+}$ werden Komplexe in **eckigen Klammern** geschrieben. [] steht hier also nicht, wie in den vorherigen Kapiteln, für die dimensionslose Konzentration. Die **Gesamtladung z** des Komplexes steht ausserhalb der Klammern. An erster Stelle in der Klammer steht das Metallatom, gefolgt von ionischen Liganden und dann von neutralen Liganden. Untereinander sind die Liganden alphabetisch geordnet und werden mit dem **Donoratom an erster Stelle** geschrieben (z.B. OH_2 statt H_2O).

Die Bindungen zwischen Zentralatom und Liganden können als **Lewis-Säure-Base-Wechselwirkungen** beschrieben werden. Die Stärke dieser Bindungen ist vergleichbar mit derjenigen kovalenter Bindungen (z.B. C-C-Bindungen in organischen Verbindungen).

Liganden können eine oder mehrere **Donoratome oder Donoratomgruppen D** besitzen. Die Zahl der Donorgruppen in einem Liganden wird als die **Zähnigkeit** des Liganden bezeichnet. Man spricht von mono-, bi-, tri-, ... polydentaten Liganden. Die Donorgruppen können am Zentralatom Koordinationsstellen besetzen. Die Anzahl der tatsächlich betätigten Donorgruppen wird als **Zähligkeit** des Liganden bezeichnet. Liganden mit mehr als einer Donorgruppe werden als **Chelatligand** bezeichnet. Sofern deren Geometrie es zulässt, können sie auch als **Brückenligand** wirken und zwei Metallzentren verbrücken.

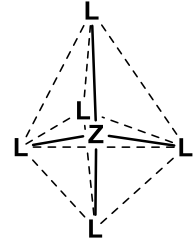
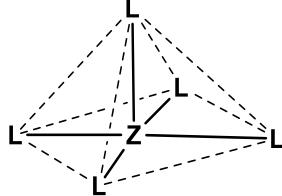
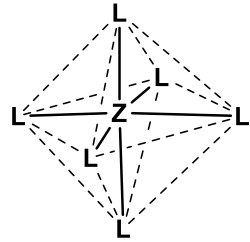
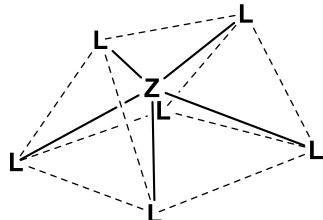


Die Zahl der das Zentralatom umgebenden Donoratome wird als **Koordinationszahl KZ** des Metallatoms bezeichnet. Sie wird bestimmt von:

- Ladung des Zentralatoms und der Liganden
- Grössenverhältnissen
- Abstossungskräften zwischen den Liganden
- elektronischer Struktur der Bindungspartner

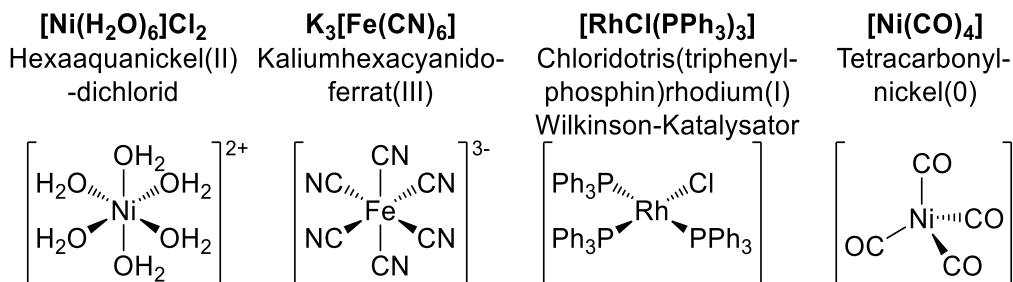
Die geometrische Anordnung der Donorgruppen um das Zentralatom wird durch den **Koordinationspolyeder** beschrieben.

KZ	Koordinationspolyeder	Beispielverbindung	Struktur
2	Linear	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, CuCl_2^-	$\text{L} - \text{Z} - \text{L}$
3	Trigonal-planar	HgI_3^-	
4	Tetraedrisch	$[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{CoCl}_4]^{2-}$	
	Quadratisch-planar	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	

5	Trigonal-bipyramidal	$\text{Fe}(\text{CO})_5$	
	Quadratisch-pyramidal	$\text{Cu}(\text{acac})_2\text{py}$	
6	Oktaedrisch	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	
	Trigonal-prismatisch	$[\text{Cd}(\text{acac})_3]^-$	
7	pentagonal-bipyramidal, überkappt-oktaedrisch, überkappt-trigonal-prismatisch		
8	kubisch, quadratisch antiprismatisch, dodekaedrisch		

Höhere KZ (9, 10, 11, 12) sind möglich, aber selten. L = Ligand

Zu den Nomenklatur-Regeln für Metallkomplexe sei auf den Anhang [7.11](#) „7.11 Nomenklatur in der anorganischen Chemie“ verwiesen. Im Folgenden sind vier Beispiele für Metallkomplexe verschiedener Koordinationspolyeder mit ihrer Linear-schreibweise, ihren Bezeichnungen und ihren Strukturformeln dargestellt. Bitte versichern Sie sich, dass Sie die Systematik der Nomenklatur verstehen und anwenden können:



5.2.3 Einführung in die Ligandenfeldtheorie

(ACAC-I Kap. 4.10)

Welche Strukturen, Anregungsenergien der Elektronen (Farbe), welche Stabilität und welches magnetisches Verhalten ein Übergangsmetallkomplex besitzt, lässt sich unter anderem durch die **Ligandenfeld-Theorie** erklären. Die Ligandenfeldtheorie ist dabei nur als ein einfaches Model zur Erklärung bestimmter Eigenschaften aufzufassen. Zu deren Verständnis ist ein kurzer Exkurs in das **Orbitalmodell** nötig, das den **Aufbau der Elektronenhülle** des Atoms beschreibt.

Entgegen dem *Bohrschen Atommodell*, in dem man sich die Elektronen mit einem festen Ort, auf festen Umlaufbahnen, auf denen sie mit einer festen Geschwindigkeit um den Atomkern kreisen, vorstellt, besitzt das Elektron nach dem Orbitalmodell keinen genauen Aufenthaltsort, sondern nur eine **Aufenthaltswahrscheinlichkeit**. Den Aufenthaltsraum, in dem sich das betrachtete Elektron mit ca. 90 % Wahrscheinlichkeit befindet, bezeichnet man als **Atomorbital**. Aufgrund der anziehenden Kräfte zwischen positiv geladenem Atomkern und negativ geladenen Elektronen steigt der Energiezustand der Orbitale mit zunehmendem Abstand vom Kern. Die **energieärmsten Zustände** werden immer **zuerst besetzt**. Jedes Elektron erhält nach der Orbitaltheorie eine genaue Adresse. Die Adressierung erfolgt dabei durch die sogenannten Quantenzahlen und nach dem Prinzip von Pauli existieren nie mehrere Elektronen mit einem Satz identischer Quantenzahlen (gleiche Adresse). Allerdings können mehrere Elektronen energiegleiche, sogenannte entartete Orbitale besetzen. Diese werden zunächst nur einfach besetzt und ein weiteres Auffüllen ist mit Energieaufwand verbunden (Hundsche Regel). Zur genaueren Beschreibung des Orbitalmodells sei auf die Literatur und die späteren Vorlesungen verwiesen.

An der Ausbildung von chemischen Bindungen sind nur die Elektronen der äussersten Atomorbitale beteiligt (Valenzelektronen). Bei Alkali- und Erdalkalimetallen sind dies die kugelsymmetrischen s-Orbitale. Bei den Übergangsmetallen sind zusätzlich die fünf d-Orbitale an der Bindung beteiligt, die folgende Form aufweisen:

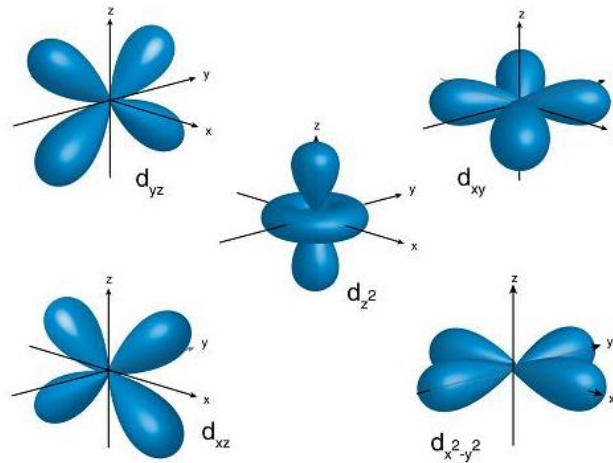


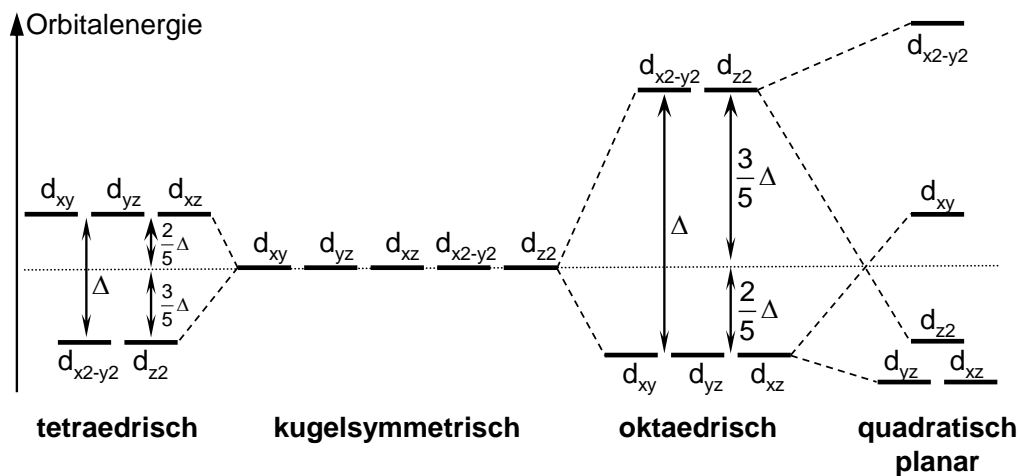
Abbildung aus: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:D_orbitals.png

Liganden kann man im Modell gut durch negative Punktladungen beschreiben. Diese wirken im Unterschied zu den im Raum ausgerichteten d-Orbitalen aus allen Richtungen gleich auf das kugelsymmetrische s-Orbital. Die Abstossungskräfte der negativen Ladungen führen dazu, dass das s-Orbital schwerer zu besetzen ist. Es bedarf mehr Energie, das s-Orbital mit Elektronen zu besetzen, und es wird energetisch mehr angehoben als die d-Orbitale und daher erst nach den d-Orbitalen besetzt. Im freien Atom/Ion weisen die fünf d-Orbitale den gleichen Energiezustand auf, sie sind energetisch **entartet**. Wird das Übergangsmetallatom/Ion von Liganden umgeben, so führt die elektrostatische Abstossung zwischen den Ligandelektroden und den Elektronen der d-Orbitale zur **Aufhebung der Entartung** und somit zur Aufspaltung in Sätze von d-Orbitalen unterschiedlicher Energie. Orbitale, die in Richtung der Liganden ausgerichtet sind, werden hierbei **energetisch angehoben**. Nach dem Satz der „Erhaltung der Summe der Orbitalenergien“ werden die anderen Orbitale **energetisch entsprechend abgesenkt**. Die mittlere Energie der Orbitale bleibt gleich der entarteten Energie der fünf d-Orbitale in einem kugelsymmetrischen sphärischen Ligandenfeld gleicher Stärke.

Die Grösse der Aufspaltung der Orbitale entspricht dem Feldstärkeparameter Δ .

Im oktaedrischen Ligandenfeld liegen die 6 Liganden auf den drei Achsen des Koordinatensystems. Das $d_{x^2-y^2}$ und das d_{z^2} Orbital sind in Richtung der x-, y- und z-Achse ausgerichtet und es wirkt daher auf diese Orbitale eine grosse Abstossung (Coulomb-Kraft). Die Energie der $d_{x^2-y^2}$ – und d_{z^2} – Orbitale werden somit um den

Betrag $\frac{3}{5}\Delta$ angehoben. Die Orbitale d_{xy} , d_{yz} und d_{xz} , die ihre Ausrichtung zwischen den Achsen haben, werden energetisch um den Betrag $\frac{2}{5}\Delta$ abgesenkt.



Schema der Energieaufspaltung der d - Orbitale durch verschiedene Ligandenfelder

Die **Besetzung der Orbitale** mit Elektronen erfolgt nach folgenden Regeln:

1. *Pauli-Prinzip*: Jedes Orbital kann maximal 2 Elektronen enthalten, die einen entgegengesetzten Spin haben müssen.
2. Die energieärmsten Zustände werden zuerst besetzt.
3. *Hundsche Regel*: Entartete Orbitale werden zunächst einfach besetzt. Die doppelte Besetzung erfordert zusätzliche Energie, die Spinpaarungsenergie.

Elektronenverteilung im Ligandenfeld

Die Grösse der Aufspaltung der Orbitalenergien im Ligandenfeld beeinflusst die Besetzung der Orbitale mit Elektronen. Sobald die entarteten, energiearmen Zustände einfach besetzt sind, gibt es für das nächste Elektron zwei Möglichkeiten: Ist die Ligandenfeldaufspaltung Δ kleiner als die Spinpaarungsenergie, besetzt das Elektron den nächst höherenergetischen Zustand. Es resultiert eine grosse Anzahl ungepaarter Elektronen (**high-spin complex**). Ist sie hingegen grösser, kommt es zur Spinpaarung im energetisch tieferen Zustand und es resultiert eine kleinere Anzahl ungepaarter Spins (**low-spin complex**).

Diese Unterscheidung kommt allerdings nur im oktaedrischen Ligandenfeld vor. Im tetraedrischen Ligandenfeld ist Δ so klein, dass **tetraedrische Komplexe** üblicherweise **high-spin** sind, während auf Grund des sehr grossen Δ **quadratisch-planare Komplexe** üblicherweise **low-spin** sind.

Auswirkung der Ligandenfeldaufspaltung auf physikalische Eigenschaften**Magnetismus**

Verbindungen ohne ungepaarte Elektronen sind **diamagnetisch** und werden von einem äusseren Magnetfeld **abgestossen** (induziertes magnetisches Verhalten, siehe Lehrbuch der Physik). Verbindungen mit mindestens einem ungepaarten Elektron sind **paramagnetisch** und werden von einem äusseren Magnetfeld **angezogen**. Da die Grösse von Δ entscheidet, ob ein Komplex high- oder low-spin ist, kann sie so auch seine magnetischen Eigenschaften beeinflussen.

Farbigkeit

Chemische Verbindungen erscheinen farbig, wenn sie **Licht einer bestimmten Wellenlänge absorbieren** und nur den restlichen Teil des Lichtspektrums reflektieren bzw. in Lösung ungehindert durchlassen. Sie erscheinen dann in der **Komplementärfarbe** des absorbierten Lichts. Die folgende Tabelle zeigt die Farben der Wellenlängenbereiche des sichtbaren Lichtspektrums sowie die dazugehörigen Komplementärfarben.

λ/nm	400 – 430	430 – 480	480 – 490	490 – 510	510 – 530	530 – 570	570 – 580	580 – 600	600 – 680	680 – 750
Farbe	violett	blau	grün-blau	blau-grün	grün	gelb-grün	gelb	orange	rot	purpur
Komplementär	grün-gelb	gelb	orange	rot	purpur	violett	blau	grün-blau	blau-grün	grün

Wenn Licht, als eine Energieform, auf eine Verbindung trifft, können Elektronen von einem Orbital niedriger Energie in ein unbesetztes Orbital höherer Energie wechseln, sie werden **angeregt**. Die Energie zur Anregung wird der Lichtenergie entnommen. Da die Energieabstände zwischen den Orbitalen definiert (**diskret**) sind, sind dies auch die Energien die zur Anregungen erforderlich sind. Aus dem Licht werden demnach nur die Wellenlängen absorbiert, die der Anregungsenergie entsprechen. In Übergangsmetallkomplexen ist ein Elektronenübergang zwischen den Energieniveaus der d-Orbitale möglich und die Anregungsenergie entspricht dem Feldstärkeparameter.

Durch spektroskopische Methoden lassen sich die absorbierten Wellenlängen (Absorptionsbanden) bestimmen. Damit ist die Bestimmung des Feldstärkeparameters möglich.

Ein einfaches Beispiel dazu ist das violette Kation $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, bei welchem die d-Orbitale nur mit einem Elektron besetzt sind. Das Maximum der Absorptionsbande ist bei 500 nm. Die Energie von 1 Mol Photonen steht nach folgender Gleichung mit der Wellenlänge des Lichts in Beziehung.

$$\tilde{E}_{\text{Phot}} [\text{kJ/mol}] = N_{\text{A}} \cdot h \cdot c / \lambda$$

N_{A} Avogadro Konstante

c Lichtgeschwindigkeit

h Planck Konstante

λ Wellenlänge

$$N_{\text{A}} \cdot h \cdot c \approx 1,2 \cdot 10^5 \text{kJ} \cdot \text{nm} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\tilde{E}_{\text{Phot}} = \frac{1,2 \cdot 10^5 \text{kJ} \cdot \text{nm} \cdot \text{mol}^{-1}}{\lambda} = \frac{1,2 \cdot 10^5 \text{kJ} \cdot \text{nm} \cdot \text{mol}^{-1}}{500 \text{nm}} = 240 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Der Feldstärkeparameter für den Übergang des $1d$ -Elektrons hat einen Wert von 240 kJ/mol. Dies ist die Energie, die 1 Mol Photonen haben muss, um 1 Mol Elektronen anzuregen.

Zu einer Anregung durch Lichtenergie kann es nur kommen, wenn die Anregungsenergie der Elektronen zum Übergang in ein anderes Orbital dem Energiegehalt des Lichts entspricht. Alkali- und Erdalkalimetallsalze besitzen nur energetisch weit auseinanderliegende s-Orbitale. Hier reicht die Energie des sichtbaren Lichts nicht zur Anregung und es werden keine Wellenanteile des Lichts absorbiert. Sie erscheinen farblos. Hingegen entspricht die Grösse der Energieaufspaltung der d-Orbitale der Grössenordnung des dem sichtbaren Licht entsprechenden Energiebereiches, weshalb die meisten Übergangsmetallverbindungen farbig erscheinen.

Einflüsse auf die Ligandenfeldaufspaltung

Die Grösse der Ligandenfeldaufspaltung Δ ist abhängig von:

1. Oxidationsstufe des Metalls: Δ steigt mit steigender Ionenladung
2. Art des Metallions: Δ steigt mit steigender Periode, $\Delta(3d) < \Delta(4d) < \Delta(5d)$
3. Anordnung der Liganden: $\Delta_{\text{Tetraeder}} = \frac{4}{9} \cdot \Delta_{\text{Oktaeder}}$
4. Art der Liganden

Ordnet man die Liganden nach der Stärke ihres Ligandenfeldes, die spektroskopisch bestimmt wird, so erhält man die **spektrochemische Reihe der Liganden**:



Aufspaltung nimmt zu \rightarrow

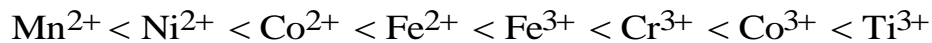
Beispiel: $CoCl_2$ (blau) vs. $[Co(OH_2)_6]Cl_2$ (rosa)

H_2O ist der stärkere Ligand, die Aufspaltung grösser, das absorbierte Licht höherenergetisch/kurzwelliger und die Komplementärfarbe langwelliger

$\rightarrow CoCl_2$ wird als Indikator in Trocknungsmitteln in Exsikkatoren verwendet.

Sobald die blaue Farbe verschwindet ist das Trocknungsmittel verbraucht.

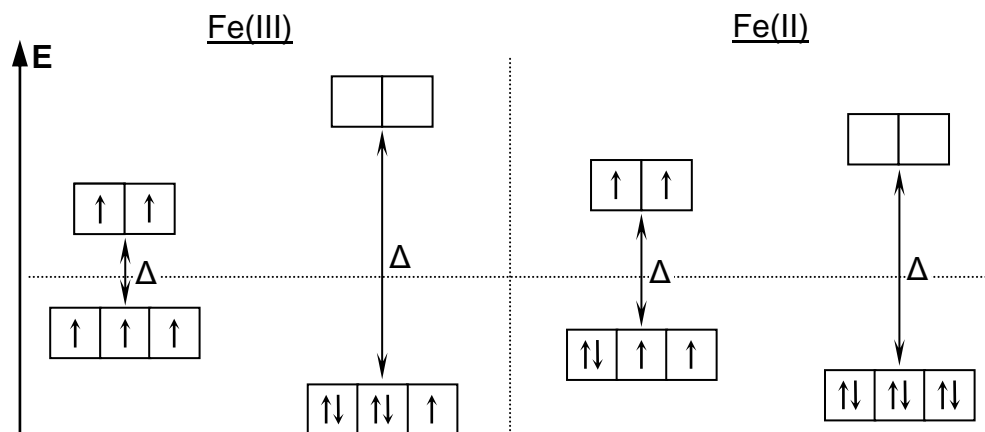
Analog kann man die **spektrochemische Reihe der Metallatome** aufstellen:



Aufspaltung nimmt zu \rightarrow

Beispiel: $[Ni(OH_2)_6]^{2+}$ (grün) vs. $[Co(OH_2)_6]^{2+}$ (blau) vs. $[Ti(OH_2)_6]^{3+}$ (violett)

Beispiel: oktaedrische Eisenkomplexe



	Fe(III)		Fe(II)	
Beispiel	$[FeF_6]^{3-}$	$[Fe(CN)_6]^{3-}$	$[Fe(OH_2)_6]^{2+}$	$[Fe(CN)_6]^{4-}$
Farbe	blassblau	rotgelb	blassblau	gelb
Absorption	710nm	280nm	700nm	300nm
Δ-Werte:		419 kJ/mol		395 kJ/mol
Magnetismus	paramagnetisch	paramagnetisch	paramagnetisch	diamagnetisch
Spin	high spin	low spin	high spin	low spin

Internetversion: Das [Experiment](#) zeigt die Farben unterschiedlicher Hexacyanoferrat-Komplexe.

5.2.4 Aqua-, Hydroxo- und Oxo-Komplexe

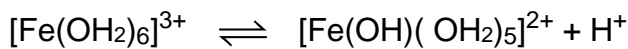
([1], 300, 477, [2] 969, 1090, [3] 129, 307, 647, ACAC-I Kap. 4.7)

Von besonderer Bedeutung für die Chemie und Biologie sind **Aquakomplexe**, also Verbindungen von Metallionen mit Wassermolekülen als Liganden. Fast alle einfach

und zweifach sowie einige dreifach positiv geladene Kationen bilden Aquakomplexe. Es gibt sowohl Aquakomplexe, in denen die Anzahl der koordinierten Wassermoleküle nicht genau definiert und deshalb nur mit „aq“ angegeben wird (z.B. $\text{Na}^+(\text{aq})$), also auch Aquakomplexe mit einer genau definierten Zahl koordinierter Wassermoleküle (z.B. $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$).

Nicht nur freies Wasser ist deprotonierbar, sondern auch Wasser, das an ein Metallzentrum (Lewis-Säure) koordiniert ist. Der Metallkomplex kann selbst als Säure reagieren. Im Allgemeinen ist der pK_s -Wert von Wasser, das an ein Metallzentrum koordiniert ist, kleiner als derjenige von freiem Wasser.

Beispiel:

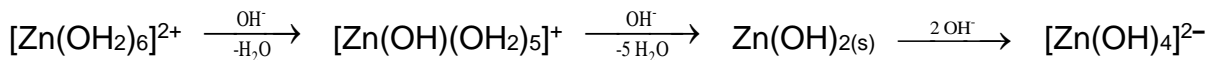


Hier beobachtet man, dass eines der koordinierten Wassermoleküle ein Proton abgibt, sodass ein **Hydroxokomplex** mit einem OH^- - Liganden entsteht.

Internetversion: Das [Experiment](#) zeigt Ligandaustauschreaktionen am $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -Ion.

Die Deprotonierung von mehreren koordinierten Wassermolekülen kann dazu führen, dass **schwerlösliche Hydroxide** gebildet werden. Diese sind aber bei Säurezugabe und oft auch unter stark alkalischen Bedingungen wieder löslich.

Beispiel:

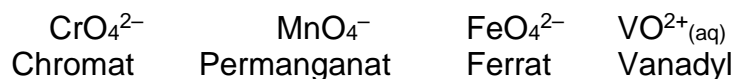


Beim Lösen von Zn^{2+} in Wasser entsteht zuerst das lösliche Hexaquazink(II). Dieses wandelt sich unter basischen Bedingungen erst in das lösliche Hydroxopentaquazink(II) und dann in unlösliches Zink(II)hydroxid um. Unter stark alkalischen Bedingungen löst sich dieses wieder als Tetrahydroxozink(II).

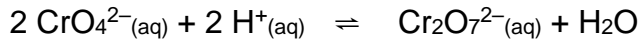
Internetversion: Im [Experiment](#) wird das analoge Verhalten von Aluminiumsalzlösungen gezeigt.

Während Aquakomplexe wegen ihrer schnellen Reaktionen oft beliebte Ausgangsmaterialien für die anorganische Synthese sind, reagieren Hydroxokomplexe meist langsamer.

Natürlich können auch Hydroxokomplexe nochmals deprotoniert werden. Dabei entstehen dann Oxokomplexe, z.B.:



Beachte, dass bei den oben genannten Beispielen keine entsprechenden Hydroxokomplexe bekannt sind. Diese Anionen sind Basen, was hier am Beispiel des Chromations mit dem **Chromat-Dichromat-Gleichgewicht** gezeigt wird:



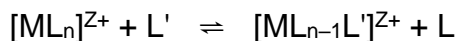
Derartige Gleichgewichte sind stark pH-abhängig und durch weitere pH-gesteuerte Kondensationsreaktionen (Abspaltung von Wasser unter Oligomerisierung) entstehen polynukleare Verbindungen (mehrkernige Verbindungen, Verbindungen, die mehr als ein Metallzentrum enthalten z.B. $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$).

Internetversion: Das [Experiment](#) zeigt das Chromat-Dichromat-Gleichgewicht.

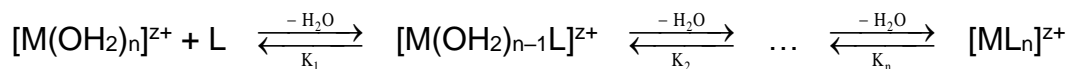
5.2.5 Ligandaustauschgleichgewichte/Ligandsubstitutionen

([1] 300, [3] 639, ACAC-I Kap. 4.8)

Unter Ligandaustauschreaktionen versteht man Reaktionen der Art:



Hier wird einer der Liganden L des Komplexes durch einen Liganden L' getauscht. Von besonderer Wichtigkeit sind Ligandenaustauschreaktionen von Aquakomplexen:



Die Gleichgewichtskonstanten K_i (**Komplexbildungskonstanten**) sind definiert als:

$$K_1 = \frac{[\text{M}(\text{OH}_2)_{n-1}\text{L}]}{[\text{M}(\text{OH}_2)_n][\text{L}]} \quad K_i = \frac{[\text{M}(\text{OH}_2)_{n-i}\text{L}_i]}{[\text{M}(\text{OH}_2)_{n-i+1}(\text{L})_{i-1}][\text{L}]} \quad K_n = \frac{[\text{ML}_n]}{[\text{M}(\text{OH}_2)\text{L}_{n-1}][\text{L}]}$$

Zudem definiert man die so genannte **Stufenkomplexbildungskonstante** β_i :

$$\beta_i = \frac{[\text{M}(\text{OH}_2)_{n-i}\text{L}_i]}{[\text{M}(\text{OH}_2)_n][\text{L}]^i} \quad \text{für die Reaktion } \text{M}(\text{OH}_2)_n + i \text{L} \rightleftharpoons \text{ML}_i(\text{OH}_2)_{n-i} + i \text{H}_2\text{O}$$

Es kann einfach gezeigt werden, dass gilt:

$$\beta_b = K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_i \quad \beta_b \text{ ist die } \mathbf{Bruttokomplexstabilitätskonstante}$$

Aus den Komplexbildungskonstanten kann man die Konzentrationen der in Lösung befindlichen Teilchen berechnen. Man führt dazu folgende Bilanzgleichungen ein, welche die Gesamtkonzentrationen der einzelnen Spezies mit den Gleichgewichtskonzentrationen in Beziehung setzen:

$$[\text{M}]_{\text{tot}} = [\text{M}(\text{OH}_2)_n] + [\text{M}(\text{OH}_2)_{n-1}\text{L}] + \dots + [\text{ML}_n]$$

$$[L]_{\text{tot}} = [L] + [M(\text{OH}_2)_{n-1}L] + 2 [M(\text{OH}_2)_{n-2}L_2] + \dots + n [ML_n]$$

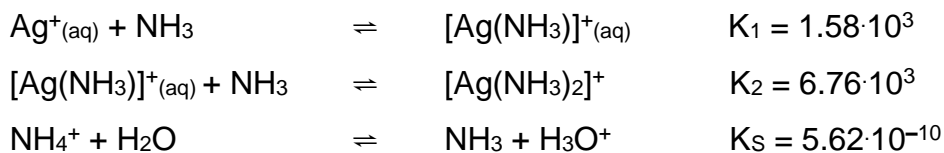
Im Allgemeinen sind die so erhaltenen Gleichungssysteme sehr komplex, so dass sie mit Hilfe eines Computers numerisch gelöst werden müssen. Im Beispiel 5.1 wird der einfache Fall von Silberamin-Komplexen (maximale Koordinationszahl 2) gezeigt.

5.2.6 Protonenabhängige Ligandaustauschgleichgewichte

([1] 300)

Viele Liganden sind auch Basen, z. B. Ammoniak, der eine recht starke Base einerseits und ein guter Ligand andererseits ist. Man muss daher in wässriger Lösung immer die Konkurrenz zwischen Metallzentren und Protonen für die Reaktion mit den Liganden berücksichtigen. Die Komplexbildung kann gegenüber der Protonierung begünstigt werden, indem der pH-Wert der Lösung erhöht wird.

Im Fall von Silberaminkomplexen sind die zu berücksichtigenden Gleichgewichte:



Bei einer Berechnung der Konzentrationen, die im Gleichgewicht vorliegen, müssen alle Reaktionen gleichzeitig berücksichtigt werden.

Beispiel 5.1: Silbernitrat (AgNO_3 , 1 mmol) wird in 100 mL 0.01 M Ammoniak gelöst ($pK_S(\text{NH}_3/\text{NH}_4^+) = 9.25$). Berechnen Sie die Gleichgewichtskonzentrationen aller beteiligten Teilchen ($[\text{Ag}^+]$, $[\text{NH}_3]$ und $[\text{H}^+]$).

Es können die folgenden Bilanzgleichungen aufgestellt werden:

$$\begin{array}{ll} [\text{M}]_{\text{tot}} & = [\text{Ag}^+]_{\text{tot}} = [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] \\ [\text{L}]_{\text{tot}} & = [\text{NH}_3]_{\text{tot}} = [\text{NH}_3] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] + 2 [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] + [\text{NH}_4^+] \\ [\text{B}]_{\text{tot}} & = [\text{NH}_3] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] + 2 [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] \end{array}$$

Die letzte Gleichung ist eine alternative Möglichkeit, die Basenbilanz aufzustellen. Die totale Konzentration an Base setzt sich zusammen aus allen Teilchen, die mit Wasser die Base OH^- bilden (NH_3 , $\text{Ag}(\text{NH}_3)^+$, $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$) und aus freier Base NH_3 . Dabei müssen vorhandene Protonen berücksichtigt werden, die die Base neutralisieren. Mit den Bruttokomplexbildungskonstanten können folgende Gleichungen formuliert werden:

$$[\text{Ag}^+]_{\text{tot}} = [\text{Ag}^+] \cdot (1 + \beta_1[\text{NH}_3] + \beta_2[\text{NH}_3]^2)$$

$$[\text{NH}_3]_{\text{tot}} = [\text{NH}_3] \cdot (1 + K_S^{-1}[\text{H}^+]) + [\text{Ag}^+] \cdot (\beta_1[\text{NH}_3] + 2\beta_2[\text{NH}_3]^2)$$

$$[\text{B}]_{\text{tot}} = [\text{NH}_3] + [\text{Ag}^+] \cdot (\beta_1[\text{NH}_3] + 2\beta_2[\text{NH}_3]^2) + K_W[\text{H}^+]^{-1} - [\text{H}^+]$$

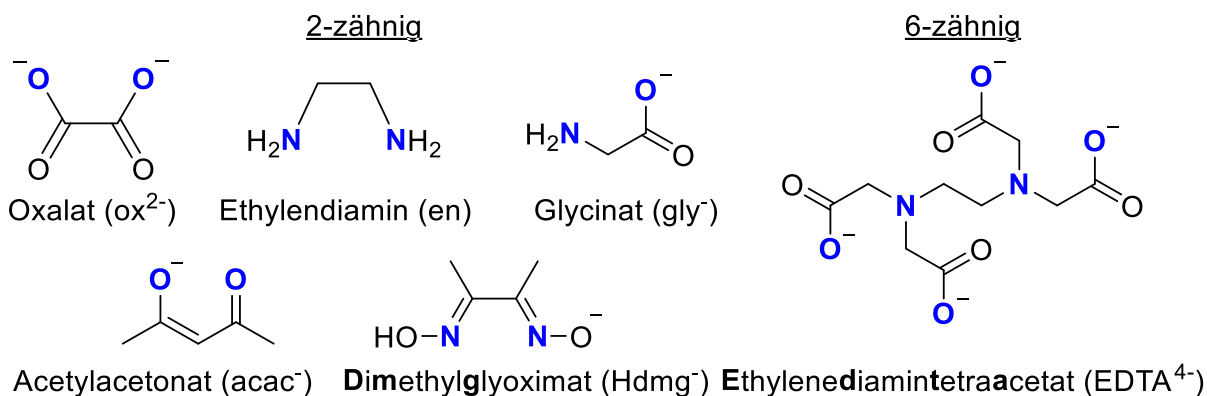
Man erhält ein Gleichungssystem aus drei Gleichungen und den drei gesuchten Gleichgewichtskonzentrationen als Unbekannte ($[\text{Ag}^+]$, $[\text{NH}_3]$ und $[\text{H}^+]$). Man rechnet nun zuerst die Gesamtkonzentrationen $[\text{Ag}^+]_{\text{tot}}$, $[\text{NH}_3]_{\text{tot}}$ und $[\text{B}]_{\text{tot}}$ aus den gegebenen Bedingungen aus und kann dann das Gleichungssystem lösen.

Internetversion: Das [Experiment](#) zeigt Komplexbildungsreaktionen mit Silbersalzen.

5.2.7 Chelatkomplexe

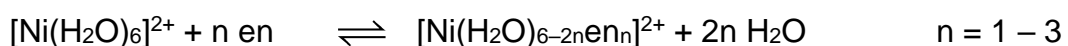
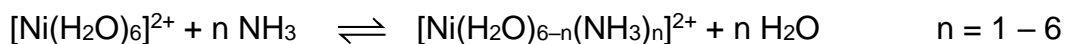
([1] 478, [2] 975, [3] 644, ACAC-I Kap. 4.9)

Liganden, die mit mehreren Donoratomen oder Donoratomgruppen an ein und dasselbe Metallion koordinieren können werden als **Chelatliganden** (*chele*(gr) = Krebsschere) bezeichnet. Chelatkomplexe sind immer stabiler als analoge Komplexe mit einzähnigen Liganden (**Chelateffekt**). Beispiele für 2- und 6-zählige Chelatliganden:



Die Donoratome der Chelatliganden sind in der Abbildung **fett** und **blau** gedruckt.

Beispiel 5.2: Vergleiche die Stabilität von Ni(II)-Komplexen mit Ammoniak und mit Ethylendiamin (en).



	log K ₁	log K ₂	log K ₃	log K ₄	log K ₅	log K ₆	log β ₃	log β ₆
NH₃	2.78	2.27	1.65	1.31	0.65	0.08	-----	8.69
en	7.69	6.33	4.37	-----	-----	-----	18.39	-----

Internetversion: Im [Experiment](#) werden Komplexbildungsgleichgewichte von Ni(II)-Verbindungen demonstriert.

Um den Chelateffekt zu betrachten, muss β_6 des Ni²⁺-Aminkomplexes mit β_3 der en-Komplexes verglichen werden, da in beiden Fällen 6 Stickstoffatome um ein Ni²⁺-Zentrum angeordnet sind. Man sieht, dass hier der Chelateffekt die Gleichgewichtskonstante um den Faktor 10^{10} (10 Grössenordnungen) erhöht.

Ursache des Chelateffekts

Der Chelateffekt beruht sowohl auf einem thermodynamischen als auch auf einem kinetischen Effekt. Die **Thermodynamik** betrachtet die Energieänderungen und die Gleichgewichtslage (**Gleichgewichtskonstante K**) bei Reaktionen, während die chemische **Kinetik** die Geschwindigkeit (**Geschwindigkeitskonstante k**) beschreibt.

Thermodynamische Erklärung

Die Gleichgewichtskonstante (K) (und damit auch die Bruttokomplexbildungskonstante) und die thermodynamischen Grössen Enthalpie (ΔH) und Entropie (ΔS) stehen nach folgenden Gleichungen miteinander in Beziehung:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -RT \cdot \ln K$$

Wie bereits in Kapitel 4 gezeigt, streben alle Systeme nach grösstmöglicher Unordnung (Entropie). Folglich werden Komplexe mit **zunehmender Entropie stabiler** (grössere Komplexbildungskonstante K). Der Gewinn an Entropie ist abhängig von der **Teilchenzahländerung**. Bei einer Substitution von (einzähnigen) Liganden an einem Metallzentrum mit wiederum einzähnigen Liganden ändert sich die Teilchenzahl nicht. Findet eine Substitution durch einen n-zähnigen Liganden statt, so steigt die Teilchenzahl. In Beispiel 5.2 bleibt die Teilchenzahl der Edukte und der Produkte im Falle von NH₃ konstant (7), während sie im Fall des en-Liganden von 4 (Edukte) auf 7 (Produkte) zunimmt. Damit nimmt die Entropie des Systems und folglich die Komplexbildungskonstante und damit die Stabilität des Komplexes zu.

Kinetische Erklärung

Bei gleicher Konzentration der Liganden, ob einzähnige Liganden oder Chelatliganden, ist die Wahrscheinlichkeit und somit die Geschwindigkeit für die Ausbildung einer Bindung zwischen einer Donorgruppe des Liganden mit der ersten Koordinationsstelle des Metalls gleich gross. Für die zweite Koordinationsstelle ist die Wahrscheinlichkeit der Zweitsubstitution für den Chelatliganden höher, da die Mikrokonzentration an Donorgruppen durch die räumliche Nähe des zweiten

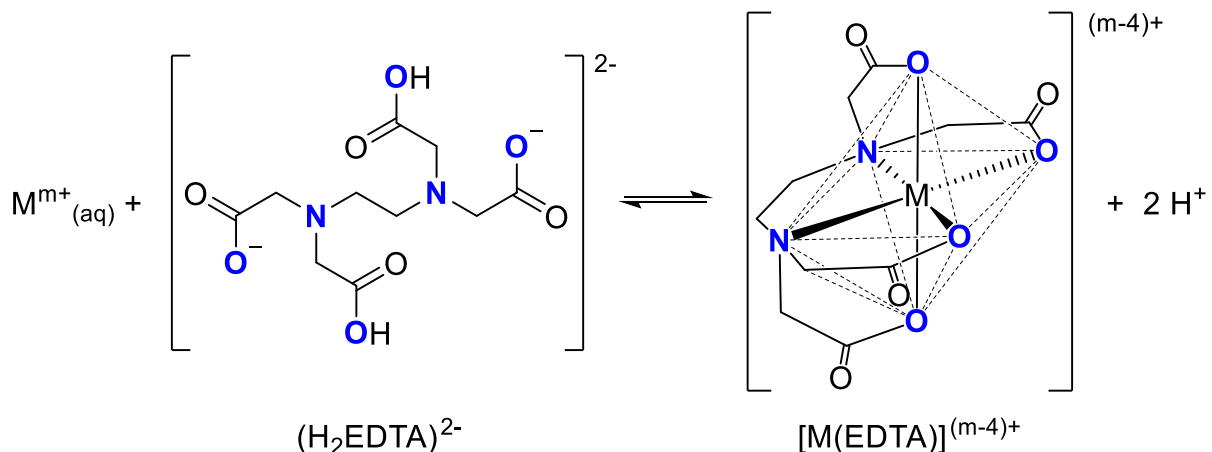
Donoratoms am Chelatliganden grösser ist als die Konzentration der frei beweglichen einzähnigen Liganden. Somit bildet sich der Chelatkomplex schneller.

5.2.8 Komplexometrische Titration

([8], [9], [10] 130)

Die komplexometrische Titration ist eine Methode der quantitativen Analyse. Es lassen sich quantitativ Metallionengehalte von Metallen, die mehrwertige Kationen bilden, durch Titration mit Ligandlösungen bekannter Konzentration bestimmen. Geeignete Liganden sind Chelatliganden wie z.B. Ethylendiamintetraacetat (EDTA), Nitrilotriessigsäure und Triethylentetramin, die in einer schnellen und quantitativen Reaktion gut wasserlösliche, praktisch nicht dissoziierte, stöchiometrische (1:1) Komplexe mit den Metallionen bilden.

Wässrige Lösungen von z.B. Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} bilden mit dem Dinatriumsalz der Ethylendiamintetraessigsäure (Na_2H_2EDTA) ein vom **pH-Wert abhängiges Gleichgewicht** nach:



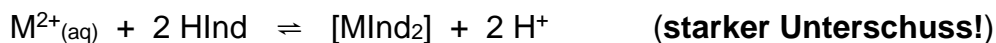
EDTA-Komplexe sind farblos bis schwach gefärbt. Das Metallion ist unabhängig von dessen Ladung mit einem EDTA-Molekül oktaedrisch umgeben.

Die Fähigkeit der zur komplexometrischen Bestimmung eingesetzten Chelatliganden, Säure-Base Reaktionen eingehen zu können, kann man zur Bestimmung einer unbekanntem Menge Metallionen in einer Lösung nutzen. Dazu gibt man den Chelatliganden (grosses β_b) in seiner protonierten Form, z.B. $Na_2(H_2EDTA)$, im Überschuss zu dieser Metallsalzlösung und titriert dann mit Lauge bekannter Konzentration die entstandene Säure zurück. Aus der Titrationskurve kann man nicht nur die **Metallkonzentration**, sondern auch die **Komplexbildungs-** und **Säurekonstanten** ermitteln.

Meistens allerdings bedient man sich **Metallindikatoren** zur komplexometrischen Metallionenbestimmung. Metallindikatoren sind Liganden (häufig Chelatliganden), die in ihrer freien Form HInd eine andere Farbe haben als im Metallkomplex [MInd]. Sie müssen in der Lage sein, mit dem Metall einen stabileren Komplex zu bilden als mit Wasser ($\beta_{\text{Maq}} \ll \beta_{\text{MInd}}$) und sich gleichzeitig durch einen stärkeren Chelatliganden wie EDTA verdrängen lassen ($\beta_{\text{MInd}} < \beta_{\text{MEDTA}}$). Je nachdem, ob der EDTA-Komplex des Metalls deutlich oder nur etwas stabiler ist als der Indikatorkomplex kommen nun zwei verschiedene Verfahren zur Anwendung:

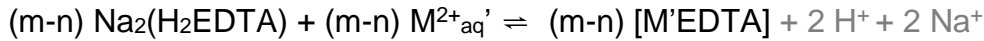
1. $\beta_{\text{Maq}} \ll \beta_{\text{MInd}} \ll \beta_{\text{MEDTA}}$ (EDTA-Komplex deutlich stabiler) \rightarrow direkte Titration
2. $\beta_{\text{Maq}} \ll \beta_{\text{MInd}} \lesssim \beta_{\text{MEDTA}}$ (EDTA-Komplex etwas stabiler) \rightarrow indirekte Titration

1) Ist der EDTA-Komplex deutlich stabiler, wird zur Metallsalzlösung die Indikatorsäure HInd im **starken Unterschuss** gegeben. Es bildet sich quantitativ der Metallindikator-komplex mit seiner charakteristisch von der Indikatorsäure unterschiedlichen Farbe. Nun wird mit EDTA **direkt titriert** bis sämtliche Metallionen von EDTA komplexiert wurden, der Indikator wieder freigesetzt wird und die Farbe des Indikatorkomplexes verschwindet (direkte Titration). Zu beachten ist, dass die an der Reaktion beteiligten Gleichgewichte pH-abhängig sind. Ausserdem wird HInd nur in sehr kleinen Mengen zugegeben, da nur dann eine sprunghafte Änderung der Farbe zu erwarten ist.



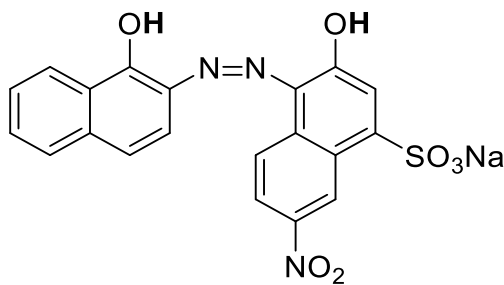
2) Ist der EDTA-Komplex nur etwas stabiler als der Indikator-Komplex, werden zuerst durch Zugabe einer definierten Menge an **EDTA im Überschuss** sämtliche Metallionen in den [M(EDTA)]-Komplex umgewandelt. Das verbleibende freie EDTA wird dann mit einer Metallsalzlösung bekannter Konzentration in Gegenwart einer sehr kleinen Menge an Indikator **zurücktitriert** (Rücktitration). Auch die dazu verwendeten Metallionen (M') müssen mit EDTA einen stabileren Komplex als mit dem Indikator bilden ($\beta_{\text{M'Ind}} \ll \beta_{\text{MEDTA}}$). Sobald genauso viel M' zugegeben wurde wie noch freies EDTA in der Lösung war, bildet sich der Indikatorkomplex [M'Ind₂]. Die Differenz aus der Menge an EDTA und der Menge an M' entspricht dann der gesuchten Konzentration von M.





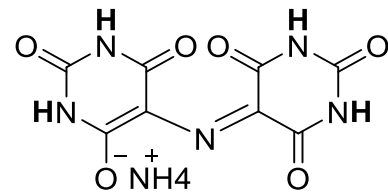
3) Soll die Menge eines **kinetisch inerten** Metallaqua-Komplexes wie z.B. $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ bestimmt werden, so werden sich die Gleichgewichte nur langsam einstellen und es kann kein auf den Tropfen genauer Farbumschlag beobachtet werden. Man setzt hier die Metallsalzlösung mit einem Überschuss eines anderen, weniger stabilen ($\beta_{\text{M}'\text{EDTA}} \ll \beta_{\text{MEDTA}}$) $[\text{M}'(\text{EDTA})]$ -Komplexes (z.B. $[\text{Mg}(\text{EDTA})]$) um. Es bildet sich der EDTA-Komplex des zu bestimmenden Metallions $[\text{MEDTA}]$ unter Freisetzung von M' aus dem $[\text{M}'(\text{EDTA})]$ -Komplex. Die dabei freigesetzten M' -Ionen **titriert** man dann **direkt** in Gegenwart eines Indikators und erhält einen scharfen Farbumschlag. (Substitutionstitration)

Die gebräuchlichen Indikatoren sind **organische Verbindungen**, die **selber protoniert bzw. deprotoniert** werden können und dabei ihre Farbe ändern:



NaH_2Ind

Eriochrom Schwarz T (Erio T)



$\text{NH}_4\text{H}_4\text{Ind}$

Murexid

Form	$\text{H}_2\text{Ind}^- \rightleftharpoons \text{HInd}^{2-} \rightleftharpoons \text{Ind}^{3-}$			$\text{H}_4\text{Ind}^- \rightleftharpoons \text{H}_3\text{Ind}^{2-} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Ind}^{3-}$		
pH	< 5.5	7 ... 11	> 11.5	< 9	9 ... 11	> 11
Farbe	rot	blau	gelb-orange	rot-violett	violett	blau
Metalle	Mg, Mn, Zn, Cd, Hg, Cu, Pb, Al, Fe, Ti, Co, Ni, Pt-Metalle			Ni, Co, Cu, Ca		

Folglich hängen die Komplex-Substitutionsreaktionen durch Verknüpfung der Gleichgewichte stark vom pH-Wert ab. Komplexometrische Titrations sind daher **pH-Wert-kontrolliert** durchzuführen (**Puffer**).

Internetversion: Das [Experiment](#) zeigt die Wasserenthärtung durch Komplexbildner wie EDTA.

Internetversion: Weitere Übungen zu Komplexgleichgewichten

[Übung1](#) [Lösung1](#)

[Übung2](#) [Lösung2](#)

5.3 Experimente

Versuch 5.1: Darstellungen von Kupferkomplexen und Ligandenaustauschreaktionen

Kupfer(I) und Kupfer(II) bilden eine Vielzahl verschiedener Komplexe, die leicht dargestellt und bei denen die Ligandenaustauschreaktionen wegen sehr deutlichem Farbwechsel der Lösungen gut beobachtet werden können. Kupfer(I)-Verbindungen haben eine d^{10} -Elektronenkonfiguration und sollten aufgrund der „abgeschlossenen Schale“ stabiler als Kupfer(II)-Verbindungen mit einer d^9 -Elektronenkonfiguration sein. In wässriger Lösung werden aber insbesondere die kleinen hoch geladenen Kupfer(II)-Ionen hydratisiert und die Hydratationsenthalpie, die dabei frei wird, führt zu einer höheren Stabilität der entsprechenden Kupfer(II)-Verbindungen. In Teil C dieses Versuches wird mit dem in wässrigen Lösungen instabilen Cu(I)-Ion gearbeitet. Durch geeignete Komplexierung ist es aber möglich, Cu(I) zu stabilisieren und damit Reaktionen im wässrigen Medium durchzuführen.

Im Folgenden werden ausgehend von Kupfer(II)oxid 13 Reaktionen mit Kupfer(II) und Kupfer (I) durchgeführt. Das Diagramm auf Seite 151 dient dazu, die Zusammenhänge und allfällige Querverbindungen zu erkennen und zu verstehen.

Alle Reaktionen können, soweit nicht anders vermerkt, in **Reagenzgläsern** durchgeführt werden, die bereits vor Beginn des Versuchs mit den entsprechenden **Produktnummern** (fettgedruckte Zahlen im folgenden Text) versehen werden sollen. Protokollieren Sie detailliert alle **Farbänderungen** und **Beobachtungen**. Alle Lösungen sind im **Metallsalzbehälter** zu entsorgen (**pH!**).

A Die Darstellung von Hexa-aquakupfer(II)perchlorat

Ein einfacher Weg zur Herstellung von Aquakomplexen ist die Reaktion von Metalloxiden mit starken Säuren. Die verwendeten Säuren müssen dabei aber sehr schlecht koordinierende konjugierte Basen bilden, wie z.B. Perchlorsäure, Trifluormethansäure, Hexafluorphosphorsäure oder Borfluorwasserstoffsäure.

Achtung: Perchlorate sind explosiv!

Vorgehen

A1: 2 g Kupfer(II)oxid werden in einem Reagenzglas in 0.5 mL Wasser suspendiert und tropfenweise unter leichtem Erwärmen in einem **Wasserbad** (keine anderen

Heizmittel verwenden, **Explosionsgefahr**) mit max. 6 mL konz. Perchlorsäure (60%ig; Zusammensetzung ungefähr $\text{HClO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) versetzt, bis alles Oxid gelöst ist. (Vorsicht: Hautkontakt vermeiden!)

Es wird unter dem Wasserhahn abgekühlt, bis Kristalle erscheinen (1). Die Lösung wird abpipettiert und auf drei Reagenzgläser (Versuche B2, B4, B5) verteilt.

B Ligandenaustauschreaktionen von Hexaquakupfer(II)

B2: Zu der Lösung von A1 wird portionenweise konz. HCl gegeben. Es entsteht Tetrachlorokuprat(II) (CuCl_4^{2-}) (2).

B3: Anschliessend verdünnt man die erhaltene Lösung B2 mit Wasser (3).

B4: Die bereitgestellte Lösung aus A1 wird mit einer Spatelspitze Ammoniumchlorid versetzt, dann wird langsam konz. NH_3 zugegeben (4).

B5: Die dritte Probe von A1 wird mit 2 M NaOH versetzt (5).

B6: Die in B5 entstandene Suspension wird über dem Bunsenbrenner erhitzt (6).

C Synthese von Tetrakisacetonitrilkupfer(I)perchlorat und Ligandenaustausch

C7: Die feuchten Kristalle aus A1 werden zwischen zwei Filterpapieren von anhaftendem Wasser befreit (nicht durch Wärme trocknen, **Explosionsgefahr!**) und in 20 mL Acetonitril (CH_3CN) gelöst. Dabei entsteht ein neuer Komplex. Man fügt 1.5 g Kupferpulver hinzu und schüttelt bis die blaue Farbe verschwunden ist. Die Lösung enthält nun das farblose $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]^+$ -Ion (7).

C8: Die Lösung wird durch ein trockenes Filterpapier filtriert, um das überschüssige Kupferpulver zu entfernen. Etwa 5 mL der Lösung werden auf drei Reagenzgläser verteilt (Versuche C9, C10, C11), der Rest wird im Eisbad abgekühlt. Es kristallisiert farbloses $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{ClO}_4$ (8) aus, das mit einem trockenen Glasfiltertiegel abfiltriert und im Exsikkator über Calciumchlorid getrocknet wird.

C9: Die bereitgestellte Lösung wird verdünnt und eine verd. KI-Lösung zugefügt (9).

C10: Die bereitgestellte Lösung wird verdünnt und mit verd. NaOH versetzt (10).

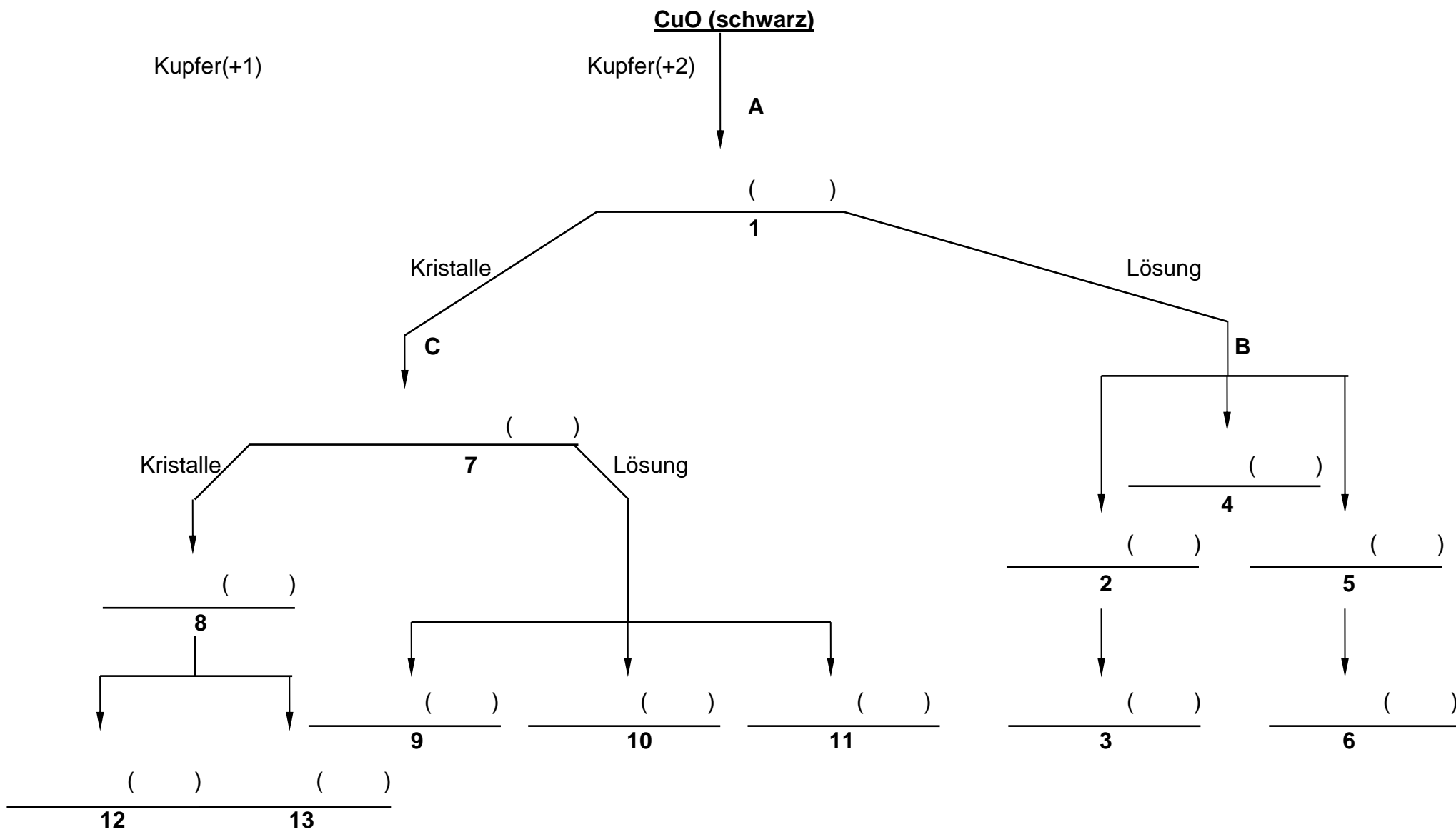
C11: In ein zusätzliches Reagenzglas werden ca. 5 mL 1:5 verdünnte NH_3 -Lösung gegeben und mit der bereitgestellten Cu(I)-Lösung unterschichtet, indem man diese mit einer Pipette aufnimmt und am Boden des Reagenzglases langsam herausdrückt. Es bilden sich farblose Aminkomplexe, vorwiegend $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$. Von der Berührungszone mit der Luft aus kommt es zur zunehmenden Verfärbung (11).

C12: Eine Spatelspitze der Kristalle aus C8 wird in 5 mL Wasser gelöst (**12**).

C13: Der Rest der Kristalle wird genau abgewogen und in eine NaCl-Lösung eingebracht, sodass das molare Verhältnis von NaCl zum Cu-Komplex etwa 3.5:1 beträgt. Verdünnte HCl wird zugegeben, bis gerade alles gelöst ist. Cu(I) liegt jetzt als $[\text{CuCl}_2]$ vor. Die Lösung wird in ein 300 mL Becherglas transferiert und sukzessive auf das 10- bis 20-fache Volumen verdünnt, bis ein Niederschlag anfällt (**13**)

Auswertung

Formulieren Sie alle Reaktionsgleichungen und füllen Sie das Flussdiagramm aus (Produkt und Farbe (in Klammern)).



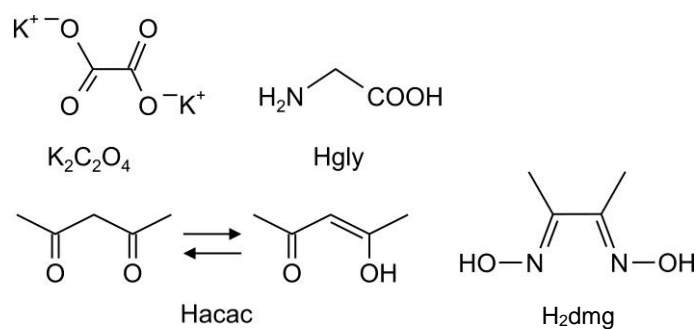
Versuch 5.2: Komplexchemie des Nickels

[13], 802-811; [14], 1574-1586

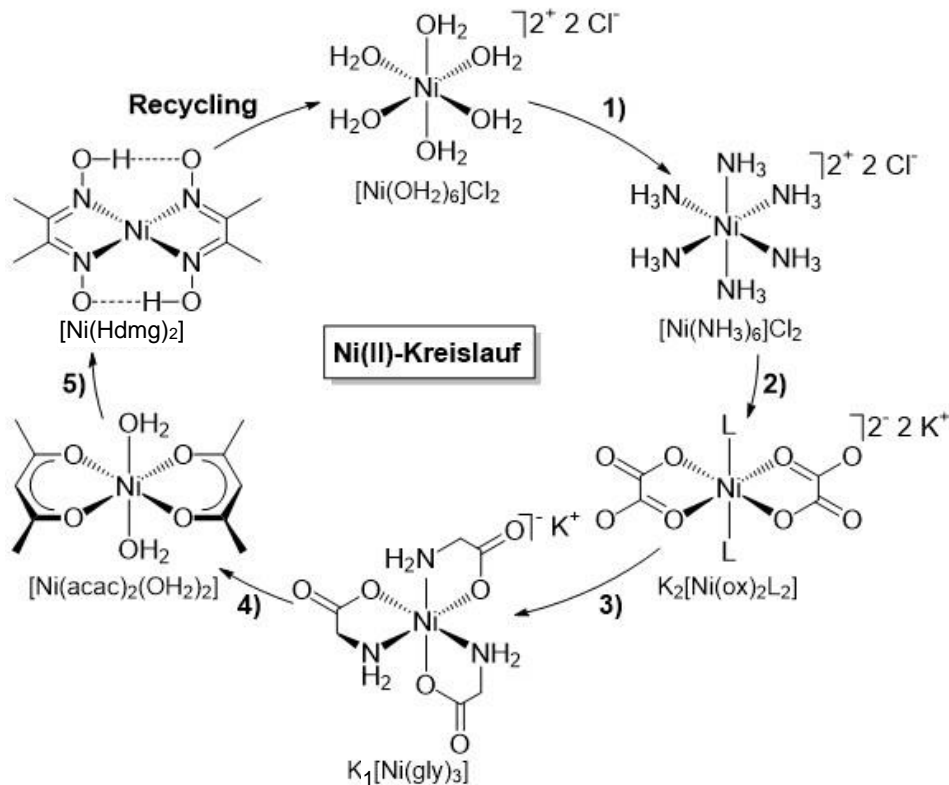
Dieser Versuch gibt einen Einblick in die vielfältige Komplexchemie des Nickels. Durch Ligandaustauschreaktionen werden verschiedene Nickel(II)-Komplexe synthetisiert. Ligandaustauschreaktionen sind Gleichgewichtsreaktionen und verlaufen nur dann quantitativ, wenn das Produkt eine deutlich höhere Bruttostabilitätskonstante hat als das Edukt. Die durchzuführende Versuchskette ist eine Reihe von Folgereaktionen, bei denen entweder ein basischer Ligand einen vorliegenden weniger basischen oder ein mehrzähliger Ligand vorliegende weniger-zählige Liganden vom Metallzentrum verdrängt (d.h. die Bruttostabilitätskonstanten werden grösser).

Der Versuch ist als Kreislaufprozess angelegt, bei dem ausgehend von Hexaquanickel(II)chlorid der Reihe nach die Liganden durch andere Liganden ausgetauscht werden, die zu Komplexen mit grösserer Stabilitätskonstante führen. Am Ende des Versuchs liegt das stabile Bis(dimethylglyoximato)nickel(II) als Niederschlag vor, welches durch Filtration abgetrennt wird. Daraus kann das eingesetzte Metallsalz (NiCl_2) zurückgewonnen werden. Dies soll die Problematik des Recyclings und des Umweltschutzes verdeutlichen.

Bei dem Experiment werden als organische Liganden Kaliumoxalat ($\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$), Glycine (Hgly), Acetylaceton (Hacac) und Dimethylglyoxime (Diacetyldioxim) (H_2dmg), mit den folgenden Molekülformeln verwendet.



Gly, acac und dmg sind die deprotonierten Formen dieser Liganden.



Nickel(II)-Komplexe kommen mit den Koordinationszahlen 4, 5 und 6 und in allen wichtigen Strukturtypen (oktaedrisch, trigonal-bipyramidal, quadratisch-pyramidal, tetraedrisch und quadratisch-planar) vor. Die quadratisch-planaren Komplexe des Ni(II) sind diamagnetisch und meistens gelb, braun oder rot gefärbt. Alle anderen Ni(II)-Komplexe sind paramagnetisch und haben meistens eine grüne bis blaue Farbe.

In biologischen Systemen gehört Nickel zu den Spurenelementen und ist ein essenzieller Bestandteil von Pflanzen. Der menschliche Körper enthält bis zu 15 mg Nickel pro 70 kg Körpermasse. Trotzdem ist Nickel als ein allergenes Element einzustufen und Nickelverbindungen stellen ein enormes Umweltgift dar. Viele organometallische Nickelverbindungen (z.B. Nickeltetracarbonyl, [Ni(CO)₄]) sind extrem giftig. Ausserdem können Nickel und seine Verbindungen bei entsprechend disponierten Menschen stark allergen wirken, insbesondere bei Hautkontakt. Deswegen ist beim Umgang mit Nickel und seinen Verbindungen Vorsicht geboten und das Arbeiten auch in kleinen Quantitäten hat mit Schutzhandschuhen zu erfolgen.

Vorgehen

- 1) 0.2 g (0.84 mmol) Nickel(II)chlorid-hexahydrat werden in einem Rundkolben in 2 mL Wasser gelöst. Es wird tropfenweise so viel konz. NH₃ zugegeben, bis der intermediär gebildete Niederschlag von Nickelhydroxid gerade wieder vollständig

gelöst ist und eine klare tiefblaue Lösung von **Hexaamminnickel(II)-chlorid** vorliegt.

- 2) Die Lösung wird zum Sieden erhitzt und eine Lösung von 0.31 g (1.7 mmol) Kaliumoxalat-monohydrat in 5 mL Wasser zugegeben. Nach 30 min Kühlen im Eisbad kristallisiert ein türkisblauer **Kaliumoxalatonickelat(II)**-Komplex aus.
- 3) Die Lösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und eine Lösung von 0.185 g (2.46 mmol) Glycin in 5 mL Wasser sowie einige Tropfen konz. NH_3 zugegeben. Nach kurzem Erhitzen bildet sich das hellblaue **Kaliumtriglycinatonickelat(II)**.
- 4) Zu dieser Lösung werden 0.24 mL (2.4 mmol) Acetylaceton getropft. Es wird 10 min gerührt, wobei sich ein hellblauer Niederschlag von **Acetylacetonatonickel(II)** bildet.
- 5) Zu der Suspension wird eine Lösung von 0.292 g (2.52 mmol) Dimethylglyoxim in 5 mL verdünnter Natronlauge gegeben. Der hellblaue Niederschlag von $\text{Ni}(\text{acac})_2$ wandelt sich dabei in einen himbeerroten Niederschlag von **Bis(dimethylglyoximato)nickel(II)** um.

Aufarbeitung und Recycling der Metallsalzlösung

Der **rote Niederschlag** wird abfiltriert, mit Schwefelsäure stark angesäuert ($\text{pH} < 1$) und erhitzt, bis eine grüne Farbe von $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ und eine Niederschlagsbildung (organische Ligandmoleküle) auftreten. Nach Filtration werden dem **Filtrat** 2 g pulverförmige Aktivkohle zugesetzt. Die Suspension wird aufgekocht und heiss filtriert. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur werden dem **Filtrat** erneut 1.5 g Aktivkohle und 5 mL H_2O_2 (30%) (Vorsicht: Aufschäumen!) zugegeben, 1 h gerührt, aufgekocht und filtriert.

Das **Filtrat** wird mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 11 – 12 gebracht und das ausgefallene Nickelhydroxid abfiltriert. Dabei muss eine hellgrüne Verbindung isoliert werden, sonst war die Abtrennung der organischen Liganden, insbesondere des Dimethylglyoxims, nicht vollständig.

Der **Niederschlag** wird mit Wasser sulfatfrei gewaschen. Die Prüfung der Waschlösung erfolgt durch Ansäuern mit HNO_3 und Zugabe einiger Tropfen BaCl_2 -Lösung. Fällt dabei ein heller Niederschlag von Bariumsulfat an, war noch Sulfat in der Waschlösung vorhanden und es muss weiter mit Wasser gewaschen werden, bis kein BaSO_4 -Niederschlag in der Waschlösung mehr auftritt.

Der **gewaschene Niederschlag** wird mit wenig konz. Salzsäure vollständig gelöst. Die **Lösung** wird langsam zur Trockene eingedampft. Die Temperatur darf dabei 150 °C nicht übersteigen, da sich das feste Nickelchlorid sonst zersetzen kann. Der Rückstand ist zunächst gelb (wasserfreies NiCl_2), geht aber im Laufe eines Tages beim Stehen an der Luft durch Feuchtigkeitsaufnahme in das grüne Hexaquanickel(II)chlorid über. Der Ausgangsstoff wurde zurückgewonnen und der Stoffkreislauf geschlossen.

Auswertung

Schreiben Sie ein ausführliches Protokoll mit allen Beobachtungen und Reaktionsgleichungen.

Internetversion: Im [Experiment](#) werden Komplexbildungsgleichgewichte von Ni(II)-Verbindungen demonstriert.

Versuch 5.3: Komplexometrische Titration ([9] 29)

Die komplexometrische Titration ist eine volumetrische Methode zur Bestimmung des Metallionengehalts in einer Lösung. Da die hierbei verwendeten Metallindikatoren pH-abhängig unterschiedliche Farben aufweisen ($\text{HInd} \rightleftharpoons \text{Ind}^- + \text{H}^+$), muss bei definierten pH-Werten gearbeitet werden. In diesem Versuch wird der Zn^{2+} - oder Ca^{2+} -Gehalt komplexometrisch unter Verwendung des Indikators **Erio T** bestimmt (Farben siehe S. 147).

Beide Metallionen werden mit EDTA titriert. $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$ bildet in einer schnellen Reaktion mit EDTA stabile Komplexe, sodass es direkt titriert werden kann (Fall 1, S. 146). $\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})}$ ist hingegen kinetisch inert. Deshalb wird zuerst ein Überschuss an $[\text{Mg}(\text{EDTA})]^{2-}$ zugegeben und dann die freigesetzten $\text{Mg}^{2+}_{(\text{aq})}$ -Ionen titriert (Fall 3, S. 147). Folglich wird der Äquivalenzpunkt in beiden Fällen durch das Verschwinden der Färbung des $[\text{M}(\text{Ind})]$ -Komplexes angezeigt und der Verbrauch an Masslösung entspricht dem Metallionengehalt. Erio T bildet bei $\text{pH}=10$ mit Zn^{2+} und Mg^{2+} weinrote Komplexe. Der freie Indikator ist bei diesem pH tiefblau.

VorgehenVorbereitung: Masslösung von Komplexon III 0.01 M:

Ein Student stellt für alle Studenten der Gruppe 1 L einer 0.01 M Masslösung von Komplexon III ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$) durch genaues Einwiegen in einem Messkolben her. (bitte Kristallwasser beachten)

Komplexometrische Bestimmung des Zinkgehaltes einer Lösung1. Herstellung des Ammoniakpuffers mit $\text{pH}=10$:

*In einem **Erlenmeyerkolben** werden 7.5 g NH_4Cl eingewogen, 60 mL konz. NH_3 hinzugefügt und umgeschwenkt, bis alles Salz gelöst ist.*

2. Vorbereitung der Probe

*Die vom Assistenten ausgegebene Probe wird mit Wasser auf **genau** 100 mL verdünnt. Davon werden mit einer Vollpipette 10 mL entnommen und in einen Erlenmeyerkolben überführt. Diese Probe wird mit Wasser auf **ca.** 100 mL verdünnt und 15 mL Puffer sowie Erio T (1-3 Körnchen!) zugegeben. (pH prüfen)*

3. Titration

Es wird mit 0.01 M Komplexon III bis zum Farbumschlag von Rot nach Blau titriert. Die Titration ist dreimal durchzuführen und der Mittelwert des Zinkgehaltes zu bestimmen.

Komplexometrische Bestimmung des Kalziumgehaltes einer Lösung

1. Herstellung des Ammoniakpuffers mit pH=10:

In einem Erlenmeyerkolben werden 7.5 g NH_4Cl eingewogen, 60 mL konz. NH_3 hinzugefügt und umgeschwenkt, bis alles Salz gelöst ist.

2. Vorbereitung der Probe

*Die vom der Assistenten ausgegebene Probe wird mit Wasser auf **genau** 100 mL verdünnt. Davon werden mit einer Vollpipette 10 mL entnommen und in einen Erlenmeyerkolben überführt. Die Probe wird mit Wasser auf **ca.** 100 mL verdünnt, 1 mL 1 M HCl zugegeben und zur Entfernung von gelöstem CO_2 kurz aufgekocht. Nach dem Abkühlen werden 0.2 g $\text{Na}_2\text{Mg-EDTA}$ -Salz, 15 mL Puffer und Erio T (1-3 Körnchen) dazugeben und gut umgerührt. (pH prüfen)*

3. Titration

Es wird mit 0.01 M Komplexon III bis zum Farbumschlag von Rot nach Blau titriert. Die Titration ist dreimal durchzuführen und der Mittelwert des Kalziumgehaltes zu bestimmen.

Entsorgung

*Das Schwermetall Zink darf in freier Form nicht ins Abwasser gelangen. Deshalb sind Reste der ausgegebenen Zink-Lösungen im Kanister für Metallsalze zu entsorgen (**pH!**). Das Titrationsprodukt enthält das Schwermetall Zink in komplexierter Form, wodurch dieses nicht mehr reaktiv ist. Die Lösungen können daher mit Wasser verdünnt in die Kanalisation eingeleitet werden.*

Die Ca-Lösungen und Mg-Lösungen sind unproblematisch und können in die Kanalisation eingeleitet werden.

Die verbliebene EDTA-Lösung ist problematisch, da die Fähigkeit zur Komplexbildung von Metallen aller Art in Organismen schwere Schädigungen hervorrufen kann. Die Restlösung muss daher im Kanister für Metallsalze entsorgt werden.

Auswertung

Formulieren Sie die Reaktionsgleichung unter der Annahme, dass das Metall am Anfang als Aquaion vorliegt, und erklären Sie die verschiedenen Farbänderungen. Bestimmen Sie den Metallgehalt der vom Assistenten ausgegebenen Lösung (mg/L).

6 QUALITATIVE ANALYSE

[12], [8]

Die praktische Beschäftigung mit Experimenten zur anorganisch-qualitativen analytischen Chemie soll einerseits erste für die weitere Ausbildung benötigte Stoffkenntnisse vermitteln und andererseits eine Einführung in die analytische und präparative Methodik darstellen. Dabei werden hier Reaktionsprinzipien (Säure-Base-Reaktionen, Fällungsreaktionen, Redoxreaktionen und Komplexbilungsreaktionen) verwendet, die in diesem Praktikum in vorangegangenen Abschnitten näher behandelt wurden.

Abseits der bereits behandelten Themen gibt es im Gegensatz zu den vorangegangenen Kapiteln keine Kapitelverweise zur ACAC-I Vorlesung, da die Reaktivität der Elemente detailliert in der Vorlesung ACAC-II erarbeitet wird.

6.1 Einführung

Die qualitative Analyse ist die Identifizierung der Verbindungen und/oder Elemente, die in einem Gemisch vorhanden sind. Dabei werden keine Aussagen über die Mengenverhältnisse der Komponenten gemacht. Eine qualitative Analyse ist allerdings eine wichtige Voraussetzung für eine quantitative Analyse, weil die meisten quantitativen Bestimmungsmethoden durch Anwesenheit bestimmter anderer Komponenten gestört werden können. Die qualitativen Nachweise beruhen im Allgemeinen auf der Feststellung spezifischer Reaktionen oder der Erfassung eines physikalischen Merkmals. Diese Tests können zum Teil direkt mit dem Ausgangsgemisch durchgeführt werden, meist muss aber erst eine Trennung ausgeführt werden, bevor der eigentliche Nachweis erfolgen kann. Häufig werden die Nachweisreaktionen, wie bei den quantitativen Methoden auch, durch andere Ionen gestört. Diese Störungen rühren von der chemischen Ähnlichkeit gewisser Stoffe her, die auf dem verwandten Schalenbau der Atome (Periodensystem) oder verwandter Struktur, vor allem bei organischen Molekülen, beruht.

Bei Gemischen von anorganischen Anionen und Kationen geht man dabei so vor, dass man erst durch geeignete einfache Vorversuche schon einige Eigenschaften des Stoffgemisches (z.B. Löslichkeit) und erste Hinweise auf enthaltene Elemente oder Stoffe erhält und dann die Gemische mit Hilfe bestimmter Reagenzien in

Elementgruppen auftrennt und die einzelnen Elemente durch selektive Reaktionen nachweist.

Heute werden diese Nachweise vornehmlich mit Hilfe instrumenteller Methoden wie Atomabsorptions- und Röntgenfluoreszenzspektroskopie durchgeführt. Trotzdem ist es nützlich, solche chemischen Nachweismethoden kennenzulernen, da sie einen guten Einblick in die Chemie der Metallkationen und Anionen vermitteln.

In der vorliegenden Anleitung wird weder eine klassische Totalanalyse noch Spitzenanalytik behandelt. Eine vollständige Beschreibung eines Trennungsganges findet sich in [12]. (Vgl. auch [4], Seiten 1032 ff.). Es geht im qualitativen Teil vielmehr darum, zu zeigen, dass man mit einfachen Mitteln schon viel über die Zusammensetzung einer Probe erfahren kann. Es wird auch, wie in der angewandten analytischen Chemie üblich, nur nach bestimmten Komponenten gesucht. Es werden mehrere verschiedene übliche Trenntechniken demonstriert: z.B. Fällung und Extraktion. Dabei wurde aber bewusst auf den klassischen Trennungsgang über H_2S verzichtet und an dessen Stelle ein sehr einfacher, auf das analytische Problem zugeschnittener Trennungsgang gesetzt. Trotzdem sind wesentliche Methoden des klassischen Trennungsganges enthalten.

Auf die Trennungen hin werden dann verschiedene Nachweise angewandt; dieser Teil kann jedoch nicht vollständig sein, da es zu viele Methoden gibt. Es sei an dieser Stelle auf die Lehrbücher verwiesen, z.B. *Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie* von Jander/Blasius.

6.2 Vorproben

Den Beginn einer qualitativen Analyse bilden **Vorproben**, die mit einfachen Hilfsmitteln und geringem Zeitaufwand durchführbar sind. Genaue **Beobachtungen** und richtige **Schlussfolgerungen** können wertvolle Hinweise auf die ungefähre Zusammensetzung der vorliegenden Stoffe oder Stoffgemische liefern, mit deren Hilfe der weitere Analysengang vereinfacht werden kann.

Vorproben werden im Allgemeinen **direkt** mit dem zu analysierenden Stoff bzw. Stoffgemisch (der Analysen-Ursubstanz) durchgeführt. Die hier erkannten Bestandteile müssen jedoch stets sicher mit anderen Analysenmethoden nachgewiesen werden.

Es sei darauf hingewiesen, dass die ersten Informationen über eine Analysesubstanz schon aus ihrer **Beschaffenheit** und **Farbe** erhalten werden können. Unter der Voraussetzung, dass die Probe in erster Linie aus anorganischem Material besteht, kann man bei nicht weissen Proben auf die Anwesenheit farbiger Übergangsmetallionen schliessen. Natürlich gibt es auch farblose Übergangsmetallverbindungen, sodass sich für eine weisse Probe nicht auf Abwesenheit dieser Gruppe schliessen lässt. Die Farbtöne sind je nach Verbindung recht variabel für dasselbe Metallion und mehrere Metallionarten können ähnliche Farben verursachen. Kupfer, Nickel und Chrom ergeben blaue und grüne Farben, Eisen gelbe und braune, Kobalt rote oder blaue.

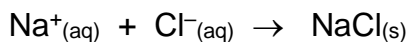
6.2.1 Flammenfärbung

Alle Elemente (im atomar oder ionisiert gasförmigen Zustand) senden bei thermischer oder elektrischer Anregung Licht einer charakteristischen Zusammensetzung (Farbe, Linienspektrum, diskontinuierliches Spektrum) aus. An dieser können, wie R. W. Bunsen und G. R. Kirchhoff gezeigt haben, die Elemente auch in Stoffgemischen eindeutig identifiziert werden. Bei Alkali-, Erdalkali- und einigen anderen Elementen genügt, *falls* die Verbindungen *leicht flüchtig* sind, die Temperatur der Bunsenbrennerflamme zur Anregung. Man kann eine charakteristische Färbung der Flamme beobachten.

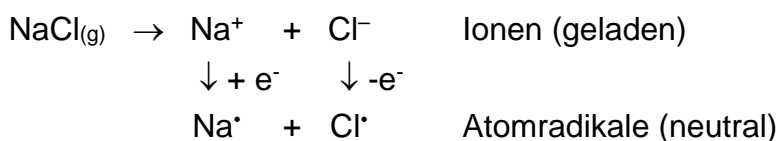
Prinzip:

Bringt man mit Hilfe eines Platindrahtes einen Tropfen einer NaCl-Lösung in eine entleuchtete Gasflamme, dann leuchtet diese intensiv gelb auf. Mit einer Ca²⁺-Lösung leuchtet sie ziegelrot, mit Ba²⁺-Lösung grün. In der Flamme laufen, vereinfacht dargestellt, folgende Vorgänge ab:

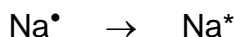
Das Wasser verdampft, das Salz bleibt feinst verteilt in der Flamme zurück:



Das Salz verdampft und wird in Ionen gespalten. Ein Teil der Metallkationen wird durch das Brennergas zu Atomen reduziert:



Ein kleiner Teil der neutralen Atomradikale wird durch die thermische Energie der Flamme in einen **angeregten Zustand** versetzt.



Hieraus ist ersichtlich, dass nur **ausreichend flüchtige Verbindungen** thermisch angeregt werden können. Halogenide sind meist flüchtiger als die entsprechenden Phosphate und Sulfate. Deshalb befeuchtet man die Analysesubstanz mit Salzsäure, um die Salze in der Hitze der Flamme in ihre Chloride zu überführen. Schwer flüchtige Salze werden möglicherweise nicht in ein leichter flüchtiges Salz überführt und können deshalb nicht nachgewiesen werden. Während das Auftreten einer charakteristischen Flammenfärbung auf das Vorhandensein eines Elementes schliessen lässt, bedeutet das Nicht-Auftreten nicht zwangsläufig dessen Abwesenheit.

Bei der Anregung gibt es mehrere energetisch höher liegende Orbitale, in die das Elektron gebracht werden kann. Entsprechend gibt es auch danach mehrere Möglichkeiten, wie es in den Grundzustand zurückkehren kann. Folglich gibt es eine **Vielzahl möglicher diskreter Elektronenübergänge** und damit mehrere ausgesandte Wellenlängen. Es entsteht also kein kontinuierliches Spektrum, sondern ein **Linienpektrum**, welches durch Aufspaltung durch ein Prisma beobachtbar ist. Für das menschliche Auge überlagern sich die einzelnen ausgestrahlten Wellenlängen zu einer **Mischfarbe**, die wir als Flammenfärbung wahrnehmen. Das Linienpektrum ist charakteristisch für jedes Atom und kann im Praktikum mit Hilfe eines Handspektrometers beobachtet werden. Auf demselben Prinzip beruht das moderne analytische Verfahren der **Atomemissionsspektroskopie** (AES).

Einige Linienpektren finden Sie im Anhang. Die folgende Tabelle listet einige Elemente mit ihren Flammenfärbungen und charakteristischen Spektrallinien.

Element	Flammenfärbung	λ in nm
Li	karminrot	670.8
Na	gelb	589.0, 589.6
K	violett	766 (rot), 404 (violett)
Rb	violett	780 (rot), 421 (violett)
Cs	blau	458
Ca	ziegelrot	622 (rot), 553 (grün)
Sr	karminrot	Mehrere rote Linien, 605 (orange), 461 (blau)
Ba	grün	513.7, 524.2
Cu	grün	510.5, 515.3, 521.8

Andere Elemente zeigen ebenfalls Flammenfärbungen, die aber häufig nicht sehr charakteristisch sind.

Internetversion: Flammenfärbungen der Erdalkalimetallsalze können hier als [Experiment](#) beobachtet werden.

6.2.2 Phosphorsalz-, Boraxperle

Eine weitere Vorprobe sind die sogenannten Phosphorsalz- und Boraxperlen, welche durch Zusammenschmelzen mit der Analysesubstanz charakteristische Farben ergeben können. Hier werden teilweise auch Metallionen detektiert, die in der Flammenfärbung nicht sichtbar sind, weil sie keine charakteristische Flammenfärbung verursachen, ihre Färbung von einem anderen Element überlagert wird oder sie unlöslich und deshalb nicht anregbar sind.

Phosphorsalzperle

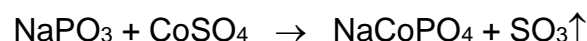
Schmilzt man $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$ mit einem Schwermetallsalz zusammen, so geht es in polymeres Metaphosphat, $(\text{NaPO}_3)_x$ ($x=3,4$ und ∞) über. (Im Folgenden vereinfacht nur NaPO_3 geschrieben)



Metaphosphat vermag in der Hitze Schwermetalloxide zu lösen und aus Salzen leichter flüchtige Komponenten auszutreiben.



oder



Boraxperle

Dinatriumtetraborat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) bildet beim Erhitzen ebenfalls Natriummetaborate (NaBO_2) und vermag Metalloxide und Metallsalze zu lösen.



Die erstarrten Schmelzen der Metaphosphate (bzw. Metaborate) mit Schwermetallsalzen sind oft charakteristisch gefärbt.

Die folgende Tabelle enthält einige Beispiele:

Farbe	Oxidationsflamme	Reduktionsflamme
farblos	W, Fe, Ti, Mo	Mn
grau		Ag, Pb, Bi, Cd, Ni, Zn, Sn, Sb, Co
gelb	Fe, Mo (bei hohen Konzentrationen)	
braun	Ni, Fe, V, Mn (stark gesättigt)	
rot	Sn, (Cu ²⁺)	Cu, Ti, W bei Gegenwart von Fe ²⁺
grün	Cr	Fe, Cr, Mo, V
blau	Co, Cu	Co, W
violett	Mn	Ti (bei starker Sättigung)

In manchen Fällen unterscheidet sich die Farbe der heissen Perle von der kalten. Diese Eigenschaft kann zusätzlich zur Identifizierung der Proben herangezogen werden. Die angegebenen Farben beziehen sich auf die erkalteten Phosphorsalz- bzw. Boraxperlen.

Internetversion: Die Anfertigung der Boraxperle und Beispiele für durch Metalloxide gefärbte Boraxperlen können hier als [Experiment](#) beobachtet werden.

6.3 Aufschlussverfahren

Stoffgemische sind häufig in H₂O nicht vollständig löslich. Durch Prüfung der Löslichkeit der Analysesubstanz lassen sich wichtige Informationen gewinnen (siehe Vorproben Versuch 6.4). Nach Abtrennung der löslichen Komponenten können die unlöslichen Bestandteile der Analysesubstanz durch Aufschlüsse in lösliche Verbindungen überführt werden. Der passende Aufschluss muss den Vorproben gemäß ausgewählt werden.

6.3.1 Löslichkeitsprobe

Eine wichtige Vorprobe ist die Löslichkeitsprobe, durch die man nützliche Hinweise auf wesentliche Eigenschaften der Stoffe erhält. Dazu versucht man, je ca. 50 mg Substanz in 1-2 mL Wasser, 2M HCl, 2M HNO₃, 1M H₂SO₄, 2M NaOH und 2M NH₃ zu lösen.

Ist die Substanz in H₂O löslich, so sollte man den pH-Wert dieser Lösung mit Indikatorpapier prüfen. Wasserlöslichkeit bedeutet, dass kaum zwei- oder dreiwertige

Kationen mit zwei- oder höherwertigen Anionen kombiniert vorliegen, da diese meist miteinander ausfallen, es sei denn, die Lösung ist sauer. In saurer Lösung sind z.B. Erdalkaliphosphate löslich.

Ein Niederschlag in H_2SO_4 kann $CaSO_4$, $SrSO_4$ oder $BaSO_4$ sein. Löslichkeit in H_2SO_4 bedeutet Abwesenheit von Ba, Sr.

Löslichkeit in $NaOH$ bedeutet die Abwesenheit der meisten Übergangsmetalle (d-Elemente) ausser solchen, die Hydroxokomplexe bilden: Zn, Cr. Ausserdem besteht der Verdacht auf Anwesenheit von amphoteren Elementen (Zn, Cr, Al – häufig tritt erst ein Niederschlag auf, der sich im Überschuss an $NaOH$ löst). Manchmal geben die Farben von Hydroxid-Niederschlägen Hinweise, z.B. gelbbraunes $Fe(OH)_3$. Wenn bei Zugabe von $NaOH$ ein charakteristischer Geruch von NH_3 auftritt, dann weist das auf die Anwesenheit von NH_4^+ hin. Dies gilt bereits als Nachweis!

In 2M NH_3 -Lösungen der Probe können manchmal noch typische Komplexfarben auftreten. Tiefes Königsblau weist auf Kupfer hin, ein etwas helleres Blau (schlecht unterscheidbar!) auf Nickel. NH_4^+ kann hier natürlich nicht bestimmt werden.

Praktisch führt man die Tests durch, indem man die Substanz in mittleren Reagenzgläsern vorlegt und das Lösungsmittel kalt zugibt. Gut schütteln! Beobachtung notieren und auf kleiner Flamme langsam unter Schütteln gerade zum Sieden erwärmen. Beobachtungen notieren.

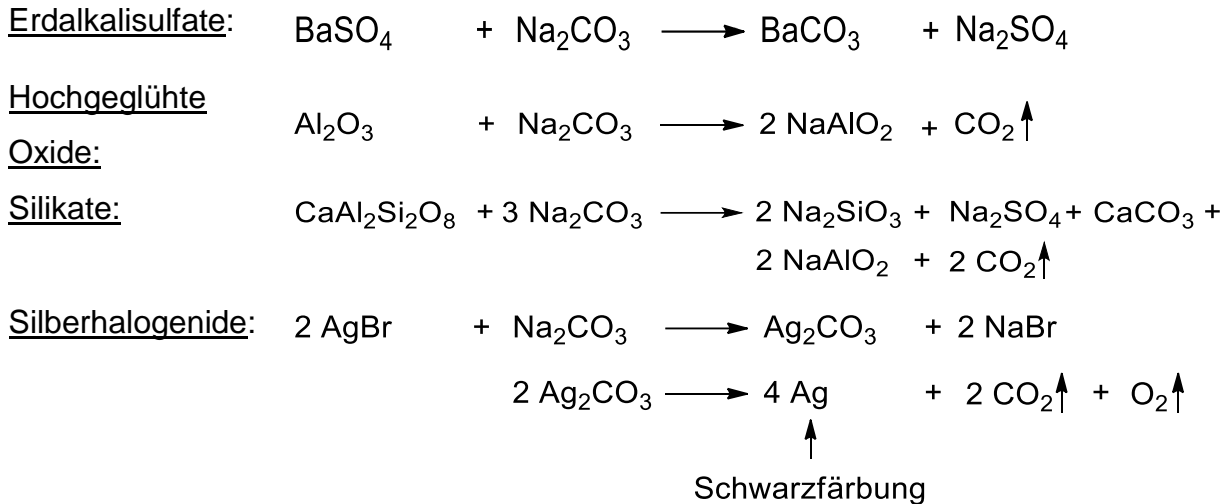
Ein *Teil eines Stoffgemisches* kann selbst in konzentrierter HCl oder in Königswasser (Gemisch aus konz. HNO_3 und konz. HCl im Verhältnis 1: 3) *schwerlöslich* sein. Diese Substanzen müssen durch spezielle Aufschlüsse in Lösung gebracht werden.

Welches Aufschlussverfahren geeignet ist, richtet sich nach den unlöslichen Substanzen, deren etwaige Zusammensetzung durch Vorproben ermittelt werden kann.

6.3.2 Soda-Pottasche-Aufschluss

Durch den Soda-Pottasche-Aufschluss werden **Erdalkalisulfate**, **Oxide**, **Silikate** und **Silberhalogenide** aufgeschlossen. Dabei schmilzt man die Analysesubstanz in einem Tiegel zusammen mit einem Gemisch aus Na_2CO_3 (Soda) und K_2CO_3 (Pottasche). Man verwendet ein Gemisch, da dieses einen tieferen Schmelzpunkt hat als die reinen Salze. ($mp(Na_2CO_3)$: $851^\circ C$; $mp(K_2CO_3)$: $891^\circ C$; $mp(Na_2CO_3/K_2CO_3)$: $712^\circ C$). Das Gemisch bildet ein Eutektikum.

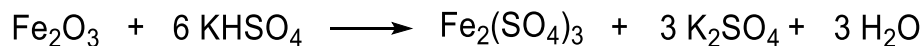
Die folgenden Beispiele sollen die in einer solchen Schmelze ablaufenden Aufschlussreaktionen illustrieren:



Die entstandenen schwerlöslichen Carbonate werden durch Waschen mit destilliertem Wasser von störenden Ionen (SO_4^{2-} , $\text{Br}^- \dots$) getrennt und können dann leicht mit z.B. verd. HNO_3 gelöst werden.

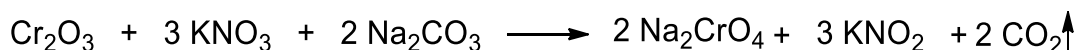
6.3.3 Saurer Aufschluss

Durch den sauren Aufschluss werden **unlösliche Oxide** wie Fe_2O_3 , TiO_2 , (teilweise auch Al_2O_3) durch Zusammenschmelzen mit KHSO_4 in ihre löslichen Sulfate überführt. Folgende Reaktion läuft zum Beispiel mit Fe_2O_3 ab:



6.3.4 Oxidationsschmelzen

Mit der Oxidationsschmelze werden **oxidierbare**, unlösliche Verbindungen wie z.B. Cr_2O_3 , FeCr_2O_4 aufgeschlossen. Dabei wird schwerlösliche Substanz mit einem Gemisch aus Soda und Kaliumnitrat verschmolzen. Folgende Reaktion in der Schmelze läuft zum Beispiel mit Cr_2O_3 ab:



Das unlösliche Chrom(III)-oxid wird dabei zu dem löslichen Chromat(VI) oxidiert. Auch hier wird Soda beigefügt, um ein **eutektisches Gemisch** zu erzeugen und den Schmelzpunkt des Aufschlussgemisches zu erniedrigen.

6.4 Der Trennungsgang

Zur Identifizierung von Kationen und Anionen in einer Analysensubstanz in der nasschemischen Analyse können unterschiedliche Wege beschrrieben werden.

Die **Trennung der Kationen** beruht häufig auf der unterschiedlichen Löslichkeit von Metallsalzen spezieller Säuren und der Metallhydroxide in Wasser. Setzt man **Fällungsreagenzien** in einer bestimmten Reihenfolge ein, so erhält man Niederschlagsfraktionen, in denen nur bestimmte Metalle vorhanden sein können. Den Prozess der schrittweisen Auftrennung eines Stoffgemisches nennt man **Trennungsgang**. Durch spezifische **Nachweisreaktionen** werden dann die Metalle identifiziert.

Bei der Auftrennung der Gemische verwendet man so genannte **Gruppenreagenzien**, das heisst Reagenzien, die mit bestimmten Typen von Ionen reagieren. Hier unterscheidet man zwischen selektiven und unselektiven Reagenzien.

- **Unselektive Reagenzien** sind Liganden mit O oder F als Donoratom. Hydroxid, Chromat, Carbonat und Phosphat (O-Liganden) bilden mit sämtlichen mehrwertigen Metallkationen schwerlösliche Verbindungen. Damit können also zum Beispiel Alkaliionen von Erdalkaliionen etc. durch Fällung abgetrennt werden. Beachte: Hydroxid, Carbonat und Phosphat sind starke Basen, Chromat etwas weniger stark! Im Gegensatz dazu sind alle Metallnitrate und –perchlorate leichtlöslich. Nitrat und Perchlorat sind sehr schwache Basen!
- **Selektive Reagenzien** sind Cl^- , Br^- , I^- (Anionen der „schweren“ Halogenide) sowie diejenigen Liganden, die N, S oder C als Donoratom haben. So bilden zum Beispiel einwertiges Cu, Ag oder Au schwerlösliche Chloride, Bromide und Iodide. Im klassischen Trennungsgang wird S^{2-} dessen Konzentration stark pH-abhängig ist ($\text{H}_2\text{S} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} + \text{S}^{2-}$) und deshalb über den pH-Wert eingestellt wird, als selektives Fällungsreagenz eingesetzt. Einige Schwermetalle bilden schwerlösliche Sulfide, die sogar aus stark saurer Lösung mit H_2S ausgefällt werden können: HgS , PbS , Bi_2S_3 , CdS , Cu_2S , SnS , SnS_2 . Weniger schwerlöslich sind die Sulfide der Übergangsmetalle Mn, Ni, Co und Zn. Sie können nur bei höherem pH-Wert ausgefällt werden: MnS , FeS , CoS , NiS und ZnS . Bei diesem pH-Wert fallen dann ebenfalls die schwer löslichen Hydroxide des Aluminiums und Chroms aus.

- Internetversion: Die [Experimente](#) zeigen Beispiele an Metallsulfidfällungen, die in den klassischen Trennungsgängen zur Trennung und zum Nachweis der Kationen angewandt werden.

Im Gegensatz zu den Kationenbestimmungen kann für die **Anionen** kein Trennschema angegeben werden. Sie werden vielmehr durch Gruppenreagenzien selektiert und nach dieser Grobtrennung direkt aus der Lösung nachgewiesen (siehe Versuch 6.3 zur Anionenanalyse).

Der in diesem Praktikum durchgeführte Mustertrennungsgang beschränkt sich auf eine bescheidene Kationen- und Anionenauswahl, gibt aber einen Eindruck, wie auch ein komplexeres Problem gelöst werden könnte. Es fehlen die stark giftigen Metalle, wie z.B. Hg oder Cd, und es wird nicht mit Hilfe von Sulfidfällungen getrennt, wie in den klassischen Trennungsgängen üblich. Damit kann der Gebrauch gefährlicher und übelriechender Chemikalien wie Schwefelwasserstoff und Thioacetamid vermieden werden.

Dennoch beinhaltet er die wichtigsten Prinzipien eines qualitativen Trennungsganges. Es ist jedoch angeraten, sich darüber hinaus über den vollständigen Trennungsgang in den Lehrbüchern der analytischen Chemie [7] [8] [12] [16] zu informieren.

6.5 Experimente

Versuch 6.1: Vorversuche zur Ermittlung der Kationen in einem Substanzgemisch

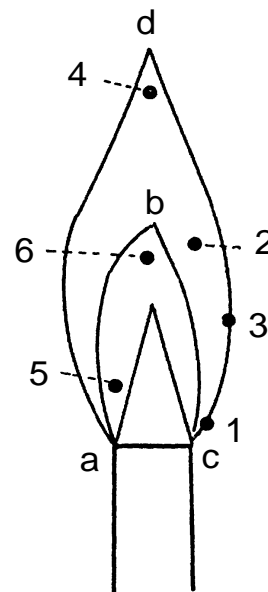
a) Flammenfarben und Atomemission

Prinzip:

Obwohl das Auge problemlos zwischen den **Flammenfarben** der einzelnen Metalle zu unterscheiden vermag, ist es nicht möglich, aus der Mischfarbe, die beim unbekanntem Gemisch beobachtet wird, eindeutig auf dessen Zusammensetzung zu schliessen. Dies ist hingegen eindeutig möglich, wenn man die Flammenfarben in ihre Komponenten zerlegt, das heisst, wenn man eine **Spektralanalyse** durchführt. Dies ist ein in der Spektroskopie allgemein übliches Verfahren. Beispiele sind die Infrarot-(IR-) oder die Ultraviolett-(UV-)Spektroskopie, welche Sie im Analytik-Praktikum (4.Semester) näher kennenlernen werden. Im Falle der Flammenfarben kann dies mit Hilfe eines Atomemissionsspektrometers (hier ein Handspektrometer) durchgeführt werden. Richtet man das **Handspektrometer** Richtung Tageslicht aus, so erhält man ein kontinuierliches Spektrum. Die zu untersuchenden Proben sollten dagegen ein deutliches Linienspektrum erzeugen. Die störende allgegenwärtige gelbe Flammenfärbung des Natriums kann mit einem **Kobaltglas** herausgefiltert werden.

Die Bunsenbrennerflamme

- abc Innenkegel. An seinem Rand verbrennt Primärluft im Heizgas.
T ca. 1000 °C
- adcba Aussenkegel. An seinem Aussenrand verbrennt Wassergas in Sekundärluft.
T ca. 1500 °C
- 1 Flammenbasis
2 Schmelzraum
3 unterer Oxidationsraum
4 oberer Oxidationsraum
5 unterer Reduktionsraum
6 oberer Reduktionsraum



Flammenfärbungen werden in der **entleuchteten Flamme** durchgeführt. Dabei wird der Flamme genau so viel Luft zureguliert, dass das Verbrennungsgas (Stadtgas oder auch Butan) gerade vollständig verbrennen kann und eine einheitliche praktisch

farblose bis leicht bläuliche Flamme erzeugt wird. Leuchtet die Flamme gelb, ist die Luftzufuhr unzureichend. Wird eine rauschende Flamme mit Innenkegel erzeugt ist die Luftzufuhr zu gross.

Vorbereitung:

- Handspektroskope und Kobaltgläser werden durch die Assistenten ausgegeben. Üben Sie den Umgang mit den Handspektroskopen (Einstellung der Blende, Ausrichtung zum Beobachtungspunkt).
- Aus einem Abzug werden alle brennbaren Flüssigkeiten entfernt und ein oder zwei Bunsenbrenner aufgebaut und angeschlossen.
- Magnesiastäbchen sind sehr teuer und müssen so häufig wie möglich wiederverwendet werden, indem die Spitze ausgeglüht oder abgebrochen wird.
- Bereiten Sie Uhrgläser mit einer Spatelspitze LiCl, NaCl, KCl, CaCl₂, SrCl₂, BaCl₂, CsNO₃ und CuCl₂·5H₂O vor und beschriften Sie diese entsprechend. Sie benötigen zusätzlich verdünnte ca. 1 M Salzsäure.
- Sie erhalten zudem ein unbekanntes Gemisch, welches Sie anhand der Flammenfärbung analysieren sollen.

Vorgehen:

Man taucht die Spitze eines Magnesiastäbchens (MgO) in verdünnte Salzsäure und glüht dieses im Aussenkegel oberhalb des Innenkegels der rauschenden Brennerflamme aus, bis die Flamme farblos erscheint. Die vorbereiteten Salze werden mit HCl befeuchtet. Man taucht ein Magnesiastäbchen in die Mischung, hält dieses in die entleuchtete Flamme eines sauberen Bunsenbrenners und beobachtet zuerst direkt, dann durch ein Kobaltglas und zuletzt durch ein Handspektroskop.

Führen Sie denselben Test mit den anderen Salzen und mit der ausgegebenen Probe durch. Notieren Sie die Beobachtungen.

Auswertung:

Welche Kationen könnten in der Probe enthalten sein?

Übertragen Sie ihre Ergebnisse auf das Auswertblatt.

Internetversion: In den [Experimenten](#) werden die Flammenfärbung der Alkalimetalle und Erdalkalimetalle demonstriert.

b) BoraxperleVorbereitung:

- Sie benötigen einen Bunsenbrenner und Magnesiastäbchen wie in Versuchsteil **a)**.
- Sie benötigen folgenden Chemikalien in kleinen Mengen: $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Vorgehen:

Die Spitze eines Magnesiastäbchens wird zum Glühen gebracht und heiss in Phosphorsalz oder Borax getaucht. Etwas geschmolzenes Salz bleibt am Magnesiastäbchen hängen und wird in der Bunsenbrennerflamme erhitzt, sodass sich eine glasklare Perle bildet. Diese wird nach dem Erkalten angefeuchtet und in die gepulverte Analysesubstanz auf einem Uhrglas gedrückt. Die Perle, an der nun ein wenig Substanz hängt, wird nun jeweils in der Oxidations- und der Reduktionsflamme zum Schmelzen gebracht. Die Reduktionsperle wird innerhalb des Brennerrohres abgekühlt und dann schnell heraus gezogen, damit keine Oxidation stattfindet. Man beurteilt die Färbung nach dem Erkalten.

Untersuchen Sie so die vier oben aufgeführten Verbindungen.

Notieren Sie sich die Färbung der Perlen in der Oxidations- und der Reduktionsflamme.

Auswertung:

Vervollständigen Sie die Tabelle auf dem Auswertblatt.

Entsorgung:

Die Reste (Boraxperlen) sind im Kanister für Metallsalze zu entsorgen.

Internetversion: Die [Experimente](#) zeigen die Anfertigung und die Farben von Boraxperlen ausgesuchter Metallionen.

Versuch 6.2: Aufschluss unlöslicher Metallsalze**a) Soda–Pottasche Aufschluss**Vorbereitung:

- Sie benötigen für diesen Versuch einen Bunsenbrenner und einen Dreifuss mit Drahtnetz um den Porzellantiegel erhitzen zu können.
- Sollten Ihre Porzellantiegel verunreinigt sein, putzen Sie diese vor dem Versuch mit Hilfe von Säure (Vorsicht!) unter Anleitung ihres Assistenten. Reinigen Sie die Tiegel *sofort* nach der Durchführung des Versuchs.
- Für den SO_4^{2-} -Nachweis im Waschwasser des Aufschlusses brauchen Sie eine HCl-saure BaCl_2 -Lösung (etwa 0.5 M BaCl_2 auf pH 1-2 angesäuert).

Vorgehen:

Man mischt etwas BaSO_4 (Spatelspitze) mit der etwa vier- bis sechsfachen Menge eines Gemisches von Na_2CO_3 und K_2CO_3 (etwa 1:1) in einem Porzellantiegel und erhitzt auf dem Bunsenbrenner solange, bis ein klarer Schmelzfluss entsteht. Lassen Sie die Tiegel nie unbeaufsichtigt! Nach etwa 10 Minuten ist die Reaktion beendet.

Der erkaltete Schmelzkuchen wird pulverisiert und solange mit kleinen Mengen an kaltem Wasser gewaschen, bis keine SO_4^{2-} -Ionen mehr im Waschwasser nachweisbar sind (siehe [Sulfat-Nachweis](#) im folgenden Versuch auf Seite 196).

Zum Nachweis der Ba^{2+} -Ionen wird der Rückstand auf seine Flammenfarbe geprüft und dann in einem Reagenzglas mit wenig verdünnter Essigsäure gelöst. Die Lösung wird mit etwas Natriumacetat abgepuffert und eine Lösung von K_2CrO_4 langsam zugetropft. Es fällt gelbes BaCrO_4 aus. Damit ist Barium in der Probe nachgewiesen.

Internetversion: Das [Experiment](#) zeigt das Chromat-Dichromat-Gleichgewicht.

b) Saurer AufschlussVorbereitung:

- Es wird der gleiche Versuchsaufbau wie in Teil **a)** verwendet.
- Für den Eisen-Nachweis benötigen Sie ~1 M NH_4SCN -Lösung und Diethylether. Diethylether (Et_2O) ist ein sehr flüchtiges und hoch brennbares organisches Lösungsmittel mit charakteristischem Geruch. **Das Arbeiten im Abzug und das Fernhalten von Zündquellen wie Bunsenbrennern sind daher unbedingt erforderlich.**

Vorgehen:

Man mischt eine Spatelspitze Fe_2O_3 mit der sechsfachen Menge an KHSO_4 in einem Porzellantiegel und schmilzt bei möglichst tiefen Temperaturen. Nach Abschluss der Reaktion wird langsam auf Rotglut erhitzt, bis die Schmelze klar wird. Die abgekühlte Schmelze wird in wenig stark verdünnter Schwefelsäure gelöst und filtriert.

Zum Nachweis der Fe^{3+} -Ionen wird der pH-Wert der Lösung durch Zugabe von Natriumacetat in den schwach sauren Bereich verschoben. Im Abzug werden in einem Reagenzglas zu dieser Lösung ein paar Tropfen einer etwa 1 M NH_4SCN -Lösung gegeben und mit etwas Et_2O überschichtet. Nach dem Schütteln verfärbt sich die organische Phase **blutrot**.

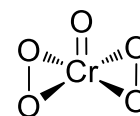
Der neutrale **Eisenrhodanidkomplex** $[\text{Fe}(\text{SCN})_3]$ ist in der organischen Phase löslich und verantwortlich für die charakteristische blutrote Farbe. Dieser Nachweis des Eisen(III)-Ions ist äusserst empfindlich und wird daher auch in [Versuch 6.4](#) eingesetzt.

Internetversion: Die [Experimente](#) zeigen die Reaktionen des Thiocyanats mit Silber-, Kobalt- und Eisenionen.

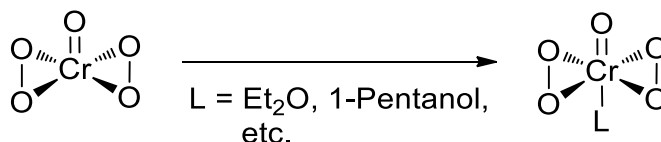
c) OxidationsschmelzePrinzip:

Chrom(III)-oxid (Cr_2O_3), ein in Wasser schwerlöslicher, grüner Feststoff, soll durch eine Oxidationsschmelze aufgeschlossen und anschliessend nachgewiesen werden.

Beim Chrom-Nachweis entsteht Chromperoxid CrO_5 , also Chrom(VI), welches sich in Wasser rasch wieder zu Chrom(III) zersetzt. Beachten Sie, dass die Peroxid-Sauerstoffe die Oxidationszahl -1 haben. Durch



organische Lösungsmittel (Amylalkohol oder Ether) wird CrO_5 unter Koordination des Lösungsmittels stabilisiert.

Vorbereitung:

- Sie benötigen für diesen Versuch einen Bunsenbrenner und einen Dreifuss mit Drahtnetz um den Porzellantiegel erhitzen zu können.

- Für den Chrom-Nachweis benötigen Sie Amylalkohol und Wasserstoffperoxid. **Amylalkohol (1-Pentanol)** ist ein brennbares, organisches Lösungsmittel mit starkem Geruch. Da die Dämpfe des flüchtigen Lösungsmittels schwerer als die Luft sind, können sie sich am Boden ausbreiten. Amylalkohol kann mit der Luft explosive Gemische bilden. **Wasserstoffperoxid (H₂O₂)** ist ein ätzendes, starkes Oxidationsmittel. **Sein Sie im Umgang mit beiden Chemikalien vorsichtig, arbeiten Sie im Abzug unter Ausschluss von Zündquellen (Bunsenbrenner) und für den Spritzschutz mit Latex- oder Nitril-Handschuhen.**

Vorgehen:

Etwas schwerlösliches Cr₂O₃ wird in einem Porzellantiegel mit der dreifachen Menge eines Gemisches aus Soda und Kaliumnitrat (etwa 1:1) vorsichtig verschmolzen, bis sich die gesamte Schmelze dunkelgelb färbt. Nach dem Abkühlen wird die Probe in wenig Wasser gelöst und filtriert.

Man säuert die Lösung mit etwas verdünnter HNO₃-Lösung an, überschichtet sie mit 1 mL Amylalkohol und versetzt mit wenigen Tropfen 2.5 M H₂O₂. Nach dem Schütteln zeigt eine Blaufärbung der Amylalkoholphase die Anwesenheit von Chromverbindungen an. Die wässrige Phase ist dabei rötlichbraun. Diesen Nachweis werden Sie ebenfalls in [Versuch 6.4](#) verwenden.

Internetversion: Das [Experiment](#) zeigt die Extraktion von CrO₅ mittels Diethylether.

Entsorgung:

Die Reste der Analysen werden in den Kanister für Metallsalze gegeben (pH prüfen!). Die Reste der organischen Lösungsmittel werden im Kanister für organische Lösungsmittel entsorgt. Die Porzellantiegel werden mit wenig etwa 1 M HCl und Wasser gereinigt und die Waschflüssigkeit wird im Kanister für saure Metallsalze gesammelt.

Versuch 6.3: Anionenanalyse

Sie führen im Folgenden Einzelnachweise mit reinen Verbindungen durch. Bitte beachten Sie, dass es bei Stoffgemischen zu erheblichen Störungen der Einzelnachweise kommen kann und die Störungen durch Nebenreaktionen beseitigt werden müssen.

Vorbereitung:

- Sie benötigen die folgenden Salze in kleinen Mengen:
 Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, CH_3COONa (NaOAc), $(\text{NH}_4)_2(\text{Ox}) \cdot \text{H}_2\text{O}$, Na_2SO_4 ,
 NaNO_3 , NaCl , NaBr , NaI .
 Ox^{2-} steht für Oxalat ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$). Mit diesen Salzen sollen Sie die Anionen bzw. das Ammoniumion nachweisen.
- Für den Carbonat-Nachweis muss eine $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung (veraltet: Barytwasser) erstellt werden. Da diese aber auch mit dem CO_2 der Luft unter Bildung von $\text{BaCO}_3(\text{s})$ reagiert, sollte diese Lösung im besten Fall direkt vor dem Gebrauch erstellt werden. Hierzu werden etwa 5 g $\text{Ba}(\text{OH})_2$ in 50 mL Wasser suspendiert und solange erwärmt, bis eine nahezu klare Lösung entstanden ist. Diese lässt man abkühlen und dekantiert die klare überstehende Lösung von den gebildeten Feststoffen ab.
- Für den Oxalat-Nachweis benötigen Sie eine etwa 0.02 M KMnO_4 . Sie können diese Lösung einmal für den ganzen Saal (ungefähr 100 mL) herstellen, sollte sie nicht vorhanden sein.
- Für die Halogenid-Nachweise (Cl^- , Br^- und I^-) brauchen Sie eine etwa 5%ige AgNO_3 -Lösung. Sollte diese nicht vorhanden sein, erstellen Sie diese für den ganzen Saal.

Vorgehen:

Carbonat: Carbonate werden nachgewiesen, indem man durch Zugabe einer Säure CO_2 freisetzt, welches eine Lösung von $\text{Ba}(\text{OH})_2$ unter Bildung von schwerlöslichen BaCO_3 trübt. *Dazu werden in einem kleinen Reagenzglas ca. 30-50 mg Na_2CO_3 mit etwa 5 Tropfen 50%iger Essigsäure versetzt. Das entstehende Kohlendioxid kann kurz nach Abschluss der stürmischen Gasentwicklung mit einer trockenen Pipette angesaugt werden. Man drückt das*

Gas nun sofort in frisch zubereitetes Barytwasser, das sich bei Anwesenheit von CO_2 trübt.

Acetat: Das feste Natriumacetat wird mit der vierfachen Menge KHSO_4 in einem Mörser verrieben. Es tritt Geruch nach Essigsäure auf.

B(OH)_4^- : Man gibt ca. 50 mg Borax in ein grosses Reagenzglas und fügt 2 Tropfen konz. H_2SO_4 sowie 1 mL Ethanol oder Methanol zu. Die Mischung wird im Abzug mit dem Bunsenbrenner zum Sieden erhitzt. Die austretenden Dämpfe werden entzündet. Eine grüne Flamme zeigt Borat an.

Internetversion: Im [Experiment](#) wird die Flammenfärbung des Borsäuremethylesters gezeigt.

Ammoniumionen: 50 bis 100 mg des festen Ammoniumoxalats werden mit einem Plätzchen NaOH in ein kleines Reagenzglas gegeben. Dann fügt man etwas Wasser zu, schüttelt kurz und hält eine Pipette mit einem Tropfen konzentrierter HCl in das Reagenzglas. Bei Anwesenheit von NH_4^+ -Ionen entsteht an der Grenze Salzsäure/Gasraum ein weisser Rauch (NH_4Cl). Ausserdem ist der typische Geruch von Ammoniak wahrzunehmen.

Internetversion: Das [Experiment](#) zeigt eine modifizierte Version des NH_3 -Nachweises.

Sulfat: 50 mg Natriumsulfat werden in 2 mL dest. Wasser gelöst und mit 5 mL einer etwa 1 M HCl angesäuert, dann werden ca. 5 Tropfen 0.5 M Bariumchloridlösung zugefügt. Es entsteht ein feinkristalliner weisser Niederschlag, der auch von konzentrierter HCl nicht gelöst wird.

Oxalat: 50 mg Ammoniumoxalat werden in 2 mL dest. Wasser gelöst. 5 bis 10 Tropfen dieser Lösung werden mit Essigsäure schwach angesäuert. Dann wird tropfenweise eine etwa 0.1 molare CaCl_2 -Lösung zugegeben, bis die Fällung abgeschlossen ist. Der Niederschlag wird durch Zentrifugieren abgetrennt und in wenig halbkonzentrierter H_2SO_4 gelöst. Diese Lösung wird nun im Reagenzglas tropfenweise mit einer etwa 0.02 molaren KMnO_4 -Lösung versetzt. Unter CO_2 -Entwicklung entfärbt sich die Lösung. Das CO_2 kann wie beim Carbonatnachweis identifiziert werden.

Störungen: SO_3^{2-}

Nitrat: Zu 1 mL frisch zubereiteter gesättigter Eisen(II)-sulfatlösung gibt man 1 mL einer Lösung von 50 mg Natriumnitrat in 1 mL dest. Wasser und säuert das Gemisch dann tropfenweise mit einer etwa 1 M H_2SO_4 an, bis eine klare Lösung vorliegt. Diese Lösung wird nun mit konzentrierter Schwefelsäure vorsichtig unterschichtet. Bei Anwesenheit von Nitrat entsteht an der Grenzfläche ein dunkler Ring (Ringprobe).

Internetversion: Das [Experiment](#) zeigt den Nitrat-Nachweis (Ringprobe).

Nitrit: Eine Lösung von 50 mg Natriumnitrit in 2 mL dest. Wasser wird mit Eisessig (konz. Essigsäure) versetzt. Die Lösung wird mit einem Tropfen 1%iger Sulfanilsäure (Lösung in 30%iger Essigsäure) und einem Tropfen 0.3%igem α -Naphthylamin (Lösung in 30%iger Essigsäure) vermischt. Ein sich bildender roter Azofarbstoff zeigt NO_2^- an.

Bildet sich der rote Azofarbstoff erst nach Zugabe von einigen mg Zinkpulver, so enthält die Probe NO_3^- .

Störungen: Br^- , I^- , SO_3^{2-} , CrO_4^{2-} ...

Iodid: 10 mg NaI wird in wenig dest. Wasser gelöst und mit verdünnter HNO_3 angesäuert. Zu dieser Lösung werden ein paar Tropfen einer 5%igen $AgNO_3$ -Lösung gegeben. Der entstehende gelbe AgI-Niederschlag wird zweimal mit Wasser gewaschen. Dabei löst sich der gelbe Niederschlag von AgI nicht. Der Niederschlag wird mit einer Spatelspitze Zn-Pulver versetzt und mit einer etwa 2.5 M Schwefelsäure gelöst. Dabei werden die Silberionen zu Silber reduziert und Iodidionen freigesetzt. Die Lösung wird von den Metallen getrennt (zentrifugieren), mit $CHCl_3$ unterschichtet und mit Cl_2 -Wasser (oder Javelwasser = NaOCl-Lösung) versetzt. Es tritt eine Violettfärbung der $CHCl_3$ -Phase ein (Bildung von elementarem Iod).

Bromid: 10 mg NaBr werden in wenig dest. Wasser gelöst und mit verdünnter HNO_3 angesäuert. Zu dieser Lösung werden ein paar Tropfen einer etwa 5%igen $AgNO_3$ -Lösung gegeben. Es fällt ein Niederschlag von AgBr aus, der abzentrifugiert und mit Zn/verd. H_2SO_4 reduziert wird. Zink abtrennen! Der Nachweis der Br^- -Ionen gelingt, indem einige mL der Analysenlösung mit $CHCl_3$ unterschichtet und tropfenweise mit Cl_2 -Wasser (oder Javelwasser) versetzt

werden. Bei Anwesenheit von Br^- erfolgt eine Braunfärbung der organischen Phase (Bildung von elementarem Brom).

Internetversion: Die [Experimente](#) zeigen die Oxidation der Halogenide mit Halogenen.

Chlorid: 10 mg NaCl werden in wenig dest. Wasser gelöst und mit verdünnter HNO_3 angesäuert. Zu dieser Lösung werden ein paar Tropfen einer etwa 5%igen AgNO_3 -Lösung gegeben. Es fällt ein reinweißer Niederschlag aus. Dieser ist in einer Ammoniak-Lösung ebenso löslich wie in einer Natriumthiosulfat-Lösung. Der Niederschlag an AgCl kann natürlich mit Zn/verd. H_2SO_4 reduziert werden. Es erfolgt nach Abtrennung des Zinks keine Reaktion mit Natriumhypochlorid-Lösung oder Cl_2 -Wasser.

Internetversion: Die [Experimente](#) zeigen die Fällung und Auflösung von Silberniederschlägen.

Entsorgung:

Alle silberhaltigen Lösungen werden in die ausstehenden Sammelgefäße für Silberabfälle gegeben. Alle kationenfreien Lösungen können verdünnt in die Kanalisation geführt werden. Kationenhaltige Lösungen werden, wenn nötig, eingengt und dann in den Kanister für Metallsalze gegeben (pH prüfen!).

Auswertung:

- Formulieren Sie zu jeder Nachweisreaktion die Reaktionsgleichung auf dem Auswertblatt.
- Begründen Sie das unterschiedliche Reaktionsverhalten der Silberhalogenide.

Versuch 6.4: Vollständige qualitative Analyse eines einfachen Substanzgemisches

Vom Assistenten erhalten Sie eine Probe, die folgende Ionen enthalten kann:

Li^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} , NH_4^+ , Al^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , CH_3COO^- , Ox^{2-} ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$), "B(OH) $_4^-$ ".

Die Probe enthält:

- mindestens vier, maximal acht Kationen
- mindestens zwei, maximal sechs Anionen

Generelles Vorgehen:

Im ersten Teil des Versuchs sollen die Kationen bestimmt werden und im zweiten Teil die Anionen. Halten Sie sich deshalb Substanz für den zweiten Teil zurück. Nach den [Vorproben](#) (Flammenfärbung, Boraxperle und Löslichkeitsversuche) wird die Probe einer [Gruppentrennung](#) unterzogen. Bei anschließenden [Gruppenuntersuchungen](#) werden die Kationen der Gruppe so aufgetrennt, dass die [Einzelnachweise](#) nicht gestört werden. Zum Schluss werden die Anionen direkt aus der Testsubstanz oder bei Störungen aus dem Soda-Auszug nachgewiesen.

Sollte Ihnen die Substanz ausgehen, erhalten Sie nur einmal das gleiche Substanzgemisch, (ebenfalls bei falscher Analyse), danach beginnen Sie mit einem neuen Substanzgemisch.

Wichtig ist, dass man die gefundenen Ergebnisse mit sogenannten **Blindtests** absichert. Dazu müssen Sie Vergleichstests (Einzelnachweise) mit den entsprechenden Salzen aus dem Chemikalienschrank durchführen.

Nur so ist die erste Bedingung für naturwissenschaftliches Arbeiten erfüllt, denn Farb- und Geruchseindrücke sind in starkem Masse subjektiv.

Vorproben

Beurteilen Sie zunächst die Farbe(n) und Beschaffenheit ihrer Probe. Durch Morphologie, Farbe und Hygroskopie sind eventuell bereits Rückschlüsse auf die Zusammensetzung möglich. Notieren Sie ihre Beobachtungen und Vermutungen.

Flammenfärbung und Boraxperle

Vorgehen:

Gehen Sie analog zu [Versuch 6.1](#) vor und untersuchen ihre Probe (oder Teile ihrer Probe, sofern eine manuelle Separation von einzelnen Bestandteilen möglich ist) auf Färbung der Flamme und der Boraxperle. Notieren Sie ihre Beobachtungen und mögliche Rückschlüsse.

Löslichkeitsversuche

Vorgehen:

Man sollte versuchen, je ca. 50 mg Substanz in 1-2 mL Wasser, 2 M HCl, 2 M HNO₃, 1 M H₂SO₄, 2 M NaOH und 2 M NH₃ zu lösen.

Praktisch führt man die Tests durch, indem man die Substanz in mittleren Reagenzgläsern vorlegt und das Lösungsmittel kalt zugibt. Gut schütteln! Beobachtung notieren und auf kleiner Flamme langsam unter Schütteln gerade zum Sieden erwärmen. Beobachtungen und Ergebnisse notieren. (Siehe [Löslichkeitsprobe](#))

Kationenanalyse

Die vorkommenden Kationen werden zuerst in Gruppen getrennt:

- Gruppe A: K⁺, Li⁺, NH₄⁺, Mg²⁺
Gruppe B: Al³⁺, Fe³⁺, Mn²⁺, Cr³⁺
Gruppe C: Ba²⁺, Sr²⁺, Ca²⁺
Gruppe D: Co²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺

Gruppentrennung

Das gesamte Vorgehen der Gruppentrennung finden Sie illustriert auf Seite 182.

Vorgehen:

Etwa 200 mg Testsubstanz werden mit 1 mL Wasser überschichtet und eine etwa 2 M HNO₃ oder HCl (entsprechend den Beobachtungen bei zuvor durchgeführten Löslichkeitstests) zugetropft, bis sich die Mischung gelöst hat. Dies ist die anfängliche **Stammlösung**. Wird mit HCl gelöst, muss durch vorsichtiges Zutropfen von H₂O₂ (Schäumen) sichergestellt werden, dass alles Eisen zu Eisen(III) oxidiert wird. H₂O₂ muss dann verkocht werden. Im Basischen würden sonst Chrom- und Manganverbindungen oxidiert werden.

Zur Stammlösung gibt man vorsichtig (Schäumen!) Na_2CO_3 , bis der pH etwa 10 wird. Dabei fallen alle 2- und 3-wertigen Kationen, ausser Mg^{2+} , als Carbonate oder Hydroxide aus. Mn^{2+} wird manchmal nicht gefällt. Es kann aber gut mit der Oxidationsschmelze, die sich grün bzw. blaugrün färben sollte (s. Kapitel 6.3), identifiziert werden. Der Niederschlag wird abzentrifugiert und zweimal mit 1 M Na_2CO_3 -Lösung gewaschen.

Internetversion: Die [Experimente](#) zeigen Beispiele von Fällungen mit Carbonaten.

Die zurückgebliebene **Lösung** enthält die Ionen der [Gruppe A \(K, Li, Mg\)](#) (Seite 183), wobei sich das NH_4^+ in Form von NH_3 verflüchtigt haben kann. Deshalb wird auf \Rightarrow [\$\text{NH}_4^+\$](#) separat getestet.

Vom Niederschlag wird ein kleiner Teil zum direkten [Nachweis von Zink und Aluminium](#) (Seite 191) aufbewahrt und der Rest wird vorsichtig durch sukzessive Zugabe der vorher gewählten Säure gelöst. Zu dieser Lösung wird eine konzentrierte NH_3 -Lösung tropfenweise unter Schütteln zugegeben, bis der pH-Wert etwa 9 beträgt (Indikatorpapier!). Dabei fallen die Metallionen als schwerlösliche Hydroxide, die in Wasser keine Amin-Komplexe bilden, aus. Der **Niederschlag** wird abgetrennt und repräsentiert die [Gruppe B \(Al, Cr, Fe, Mn\)](#) (Seite 185). Er wird mit einem Ammoniak-Puffer von pH = 9, der aus einer Mischung der verwendeten Säure und konzentrierter NH_3 -Lösung besteht, zweimal gewaschen.

Das **Filtrat** (löslicher Teil) der NH_3 -Fällung wird nun mit einer etwa 1 M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung versetzt, bis nichts weiter ausfällt. Der Niederschlag bildet sich oft langsam, man muss bis zu 15 Minuten warten. Man erwärmt vorsichtig im Wasserbad und gibt nochmals $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung zu. Der abgetrennte **Niederschlag** wird mit 1 M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung gewaschen. Er enthält die Ionen der [Gruppe C \(Ba, Sr, Ca\)](#) (Seite 187).

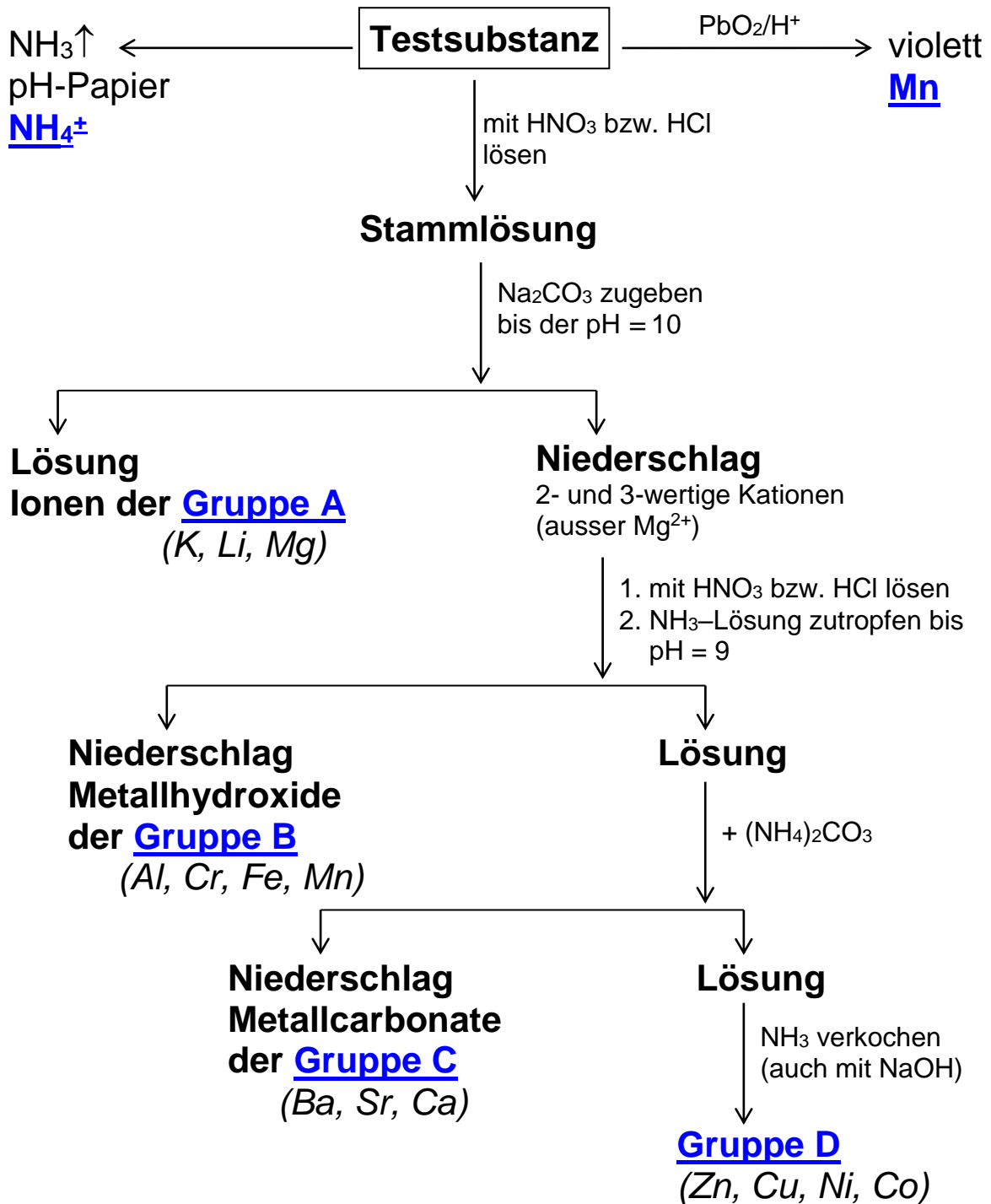
Das **Filtrat** der Carbonatfällung kocht man im Abzug in einem Becherglas, das mit einem Uhrglas wegen der Spritzgefahr abgedeckt wird, bis die Lösung nicht mehr nach NH_3 riecht. Rühren mit einem Magnetrührer vermindert zusätzlich die Spritzgefahr.

Vorsicht:

- **Die kochende Lösung niemals unbeaufsichtigt lassen!**
- Nicht an der kochenden Lösung riechen, sondern die Wärmequelle wegnehmen und warten, bis sich die Flüssigkeit beruhigt hat!

Man gibt danach eine etwa 2 M NaOH zu, bis der pH > 13 ist, und kocht nochmals auf die gleiche Weise, falls die Lösung jetzt wieder nach NH₃ riecht. Es fällt eventuell ein Niederschlag aus, was aber nicht stört. Die vorliegende Mischung enthält die Ionen der [Gruppe D \(Zn, Cu, Ni, Co\)](#) (Seite 189).

Schema der Gruppentrennung



Gruppenuntersuchungen:**Gruppe A:**Vorbereitung:

- Sie benötigen Ethanol, verdünnte Salzsäure und eine etwa 1 M BaCl₂-Lösung.

Vorgehen:

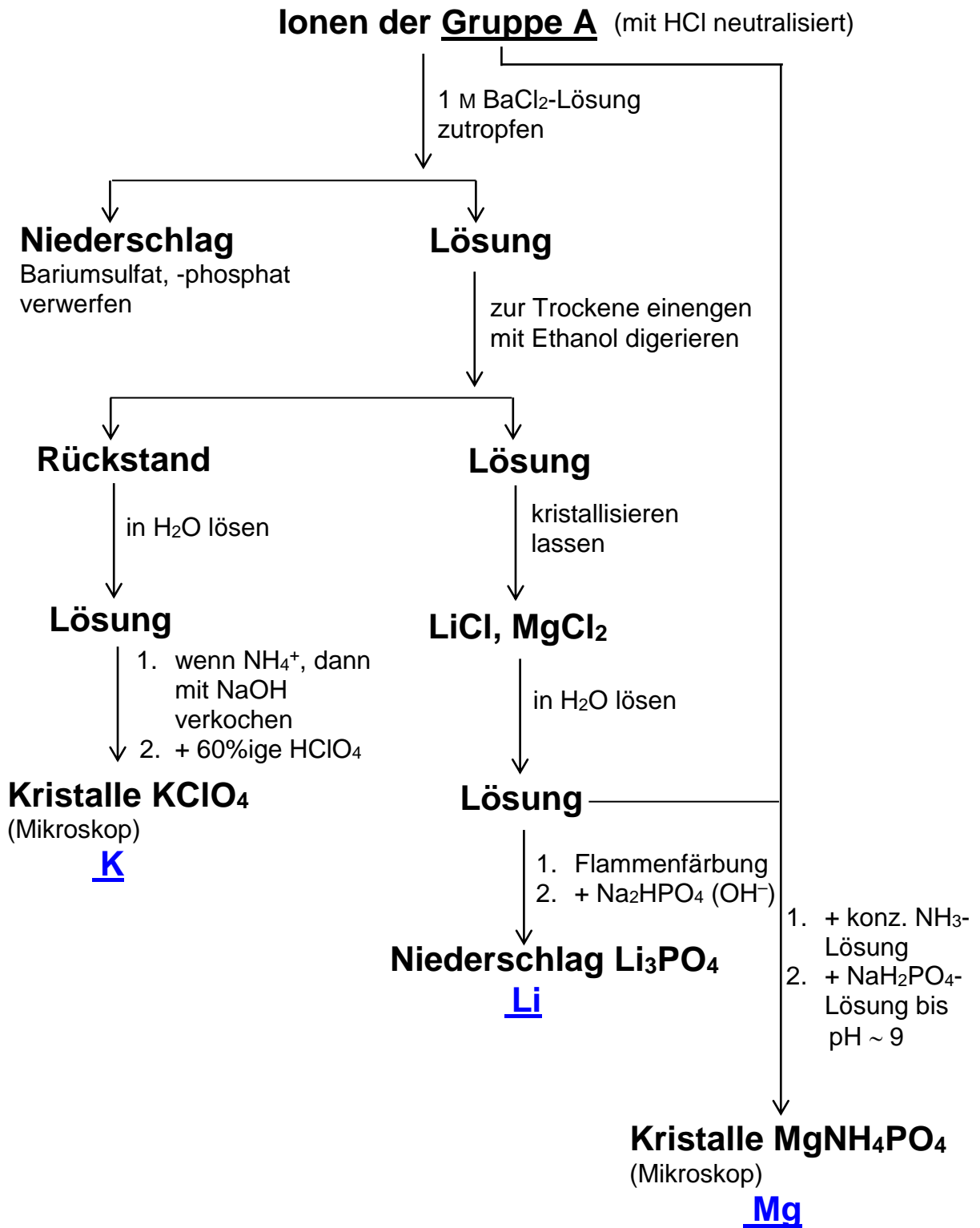
Die basische Lösung, die die Ionen der Gruppe A enthält, wird durch Zutropfen von verdünnter Salzsäure neutralisiert bzw. schwach sauer gestellt (Vorsicht: Schäumen durch CO₂-Entwicklung). Wird die Lösung versehentlich stark sauer, so kann man dies durch Zugabe von Na₂CO₃ wieder kompensieren. Von der Lösung werden für den ⇒ [Mg²⁺-Nachweis](#) 0.5 mL beiseite gestellt.

Zum Rest der Lösung gibt man einen Tropfen einer etwa 1 M BaCl₂-Lösung zu. Fällt dabei ein weißer Niederschlag aus, so fährt man mit der BaCl₂-Zugabe fort, bis die Fällung beendet ist. Der Niederschlag wird abzentrifugiert und verworfen. Dieser Schritt dient zum Austausch von Sulfat und Phosphat gegen Chlorid, weil sie die Abtrennung von Li⁺ beeinträchtigen können. Die Lösung wird in eine Porzellanschale (nicht Tiegel!) gegeben, mit einem Uhrglas abgedeckt und im Abzug bis zur Trockene eingedampft (nie unbeaufsichtigt lassen!). Der Rückstand wird nach dem Abkühlen möglichst vollständig ausgekratzt und im Mörser gepulvert.

*Das Pulver, das aus **KCl**, **LiCl**, **MgCl₂** und evtl. **NH₄Cl** bestehen kann, wird in einem kleinen Becherglas mit ca. 10 mL reinem Ethanol überschichtet, auf der Heizplatte (nicht Bunsenbrenner, Feuergefahr!) zum Sieden erwärmt und 5 Minuten weiter schwach gekocht, wobei man das Ethanol jeweils auf das Anfangsvolumen ergänzt, sobald die Hälfte verdampft ist. Nach dem Abkühlen wird das Ethanol in ein anderes kleines Becherglas dekantiert, mit dem Uhrglas abgedeckt und auf der Heizplatte zur Trockene eingedampft. Dabei sollten sich **LiCl** und **MgCl₂** ausscheiden, da diese Salze in Ethanol löslich sind. Der Rückstand wird in so wenig Wasser, wie möglich, gelöst. Diese Lösung dient zum ⇒ [Lithium-](#) und auch ⇒ [Magnesium-Nachweis](#) (Seite 192).*

Der Rückstand aus der Ethanolextraktion wird ebenfalls in ganz wenig Wasser gelöst, diese Lösung dient zum ⇒ [Kalium-Nachweis](#) (Seite 192).

Schema Gruppentrennung – Gruppe A



Gruppe B:Vorbereitung:

- Sie benötigen NaOCl-Lösung, konz. NH_3 , verdünnte Essigsäure, etwa 2 M HNO_3 , 1 M H_2SO_4 , 2.5 M H_2O_2 .

Vorgehen:

Der Niederschlag, der Gruppe B enthält, wird mit 3 mL NaOCl-Lösung (Javelwasser) in ein kleines Becherglas gespült und im Abzug mit aufgelegtem Uhrglas 2 Minuten zum Sieden erhitzt. Dabei werden Cr^{3+} zu CrO_4^{2-} und Mn^{2+} zu MnO_2 oxidiert, das Hypochlorit zu Cl^- reduziert. Fe^{3+} bleibt als $\text{Fe}(\text{OH})_3$ gefällt, Al^{3+} geht als $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ in Lösung.

Nach dem Abkühlen tropft man vorsichtig konz. NH_3 zu, um das überschüssige Hypochlorit zu reduzieren. Dabei wird das NH_3 unter heftiger Gasentwicklung zu N_2 oxidiert! Man tropft solange NH_3 unter Schütteln zu, bis das Schäumen aufhört.

Der Niederschlag wird abzentrifugiert und mit einer etwa 2 M NH_3 gewaschen. Die Lösung wird mit verdünnter Essigsäure neutralisiert. Wenn dabei ein gelatinöser Niederschlag ausfällt, wird er durch Zentrifugieren abgetrennt und mit Wasser gewaschen. Die verbleibende Lösung dient zum [Chrom-Nachweis](#) (Seite 193).

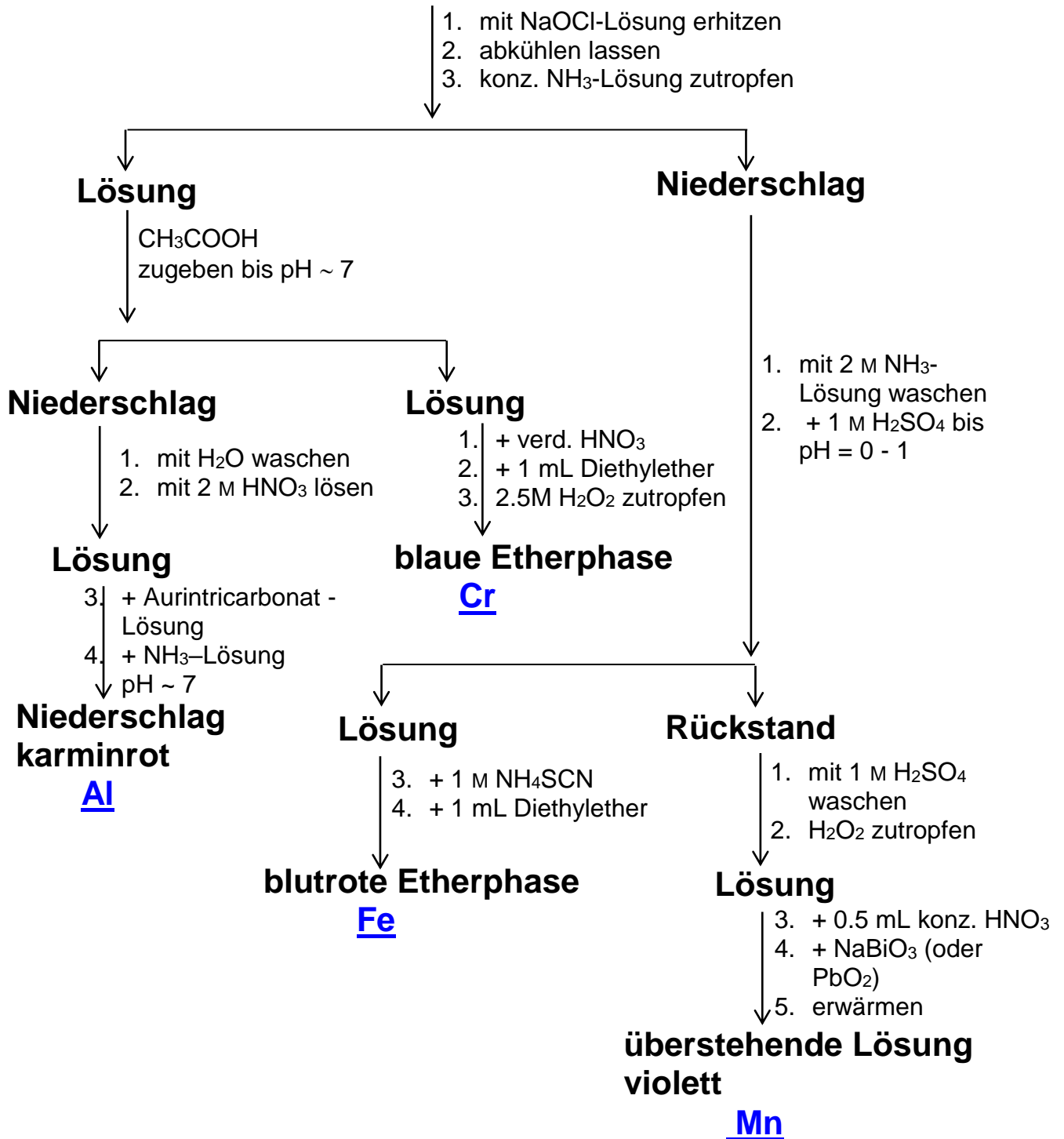
Der gelatinöse Niederschlag wird durch sukzessive Zugabe von einer etwa 2 M HNO_3 gelöst. Diese Lösung dient zum [Aluminium-Nachweis](#) (Seite 192).

Der nach der NaOCl-Oxidation verbliebene Rückstand wird mit 1 mL Wasser überschichtet und dieses durch Zugabe von einer etwa 1 M H_2SO_4 auf pH 0-1 gebracht, wobei sich $\text{Fe}(\text{OH})_3$ löst, MnO_2 aber nicht. Man trennt durch Zentrifugieren und wäscht mit einer etwa 1 M H_2SO_4 . Die Lösung dient zum [Eisen-Nachweis](#) (Seite 193).

Zum MnO_2 -Rückstand gibt man zuerst 1 mL einer etwa 1 M H_2SO_4 und dann tropfenweise 2.5 M H_2O_2 (Vorsicht: stark schäumend), bis das MnO_2 gelöst ist. Die entstandene Lösung dient zum [Mangan-Nachweis](#) (Seite 193).

Schema Gruppentrennung – Gruppe B

Ionen der Gruppe B



Gruppe C:Vorbereitung:

- Sie benötigen verdünnte Essigsäure, ~1 M K_2CrO_4 , 2 M HNO_3 , $Na_2CO_{3(s)}$ und Ethanol.

Vorgehen:

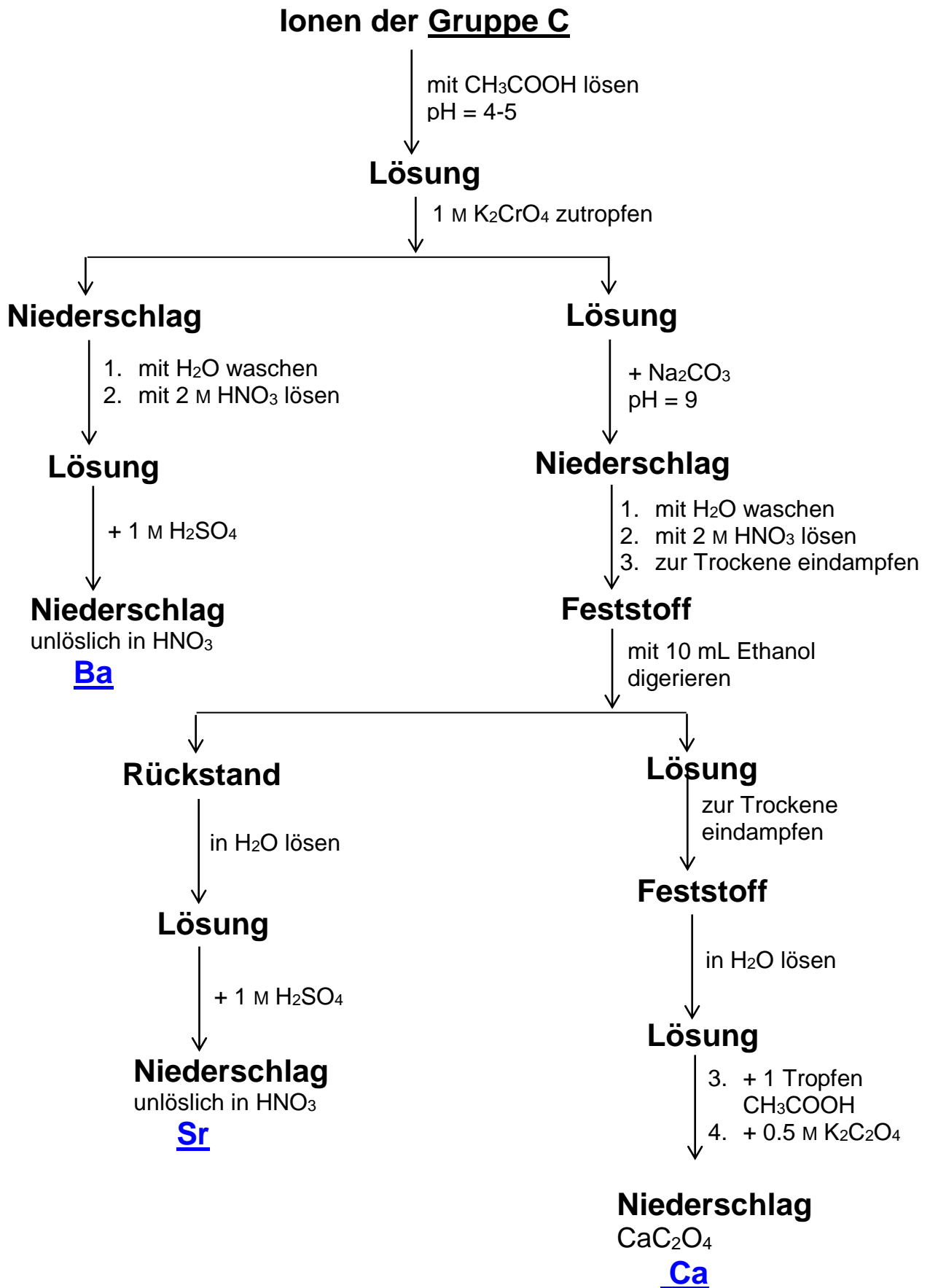
Der Gruppenniederschlag wird mit 1 mL Wasser überschichtet und durch Zugabe von verdünnter Essigsäure gelöst. Der pH sollte dann 4-5 betragen. Nun wird eine etwa 1 M K_2CrO_4 zugetropft. Fällt nichts aus, so stoppt man sofort. Ansonsten fährt man fort, bis die Fällung es Bariumchromats beendet ist. Der Niederschlag wird abzentrifugiert und mit Wasser gewaschen, dann mit 2 M HNO_3 wieder gelöst. Diese Lösung dient dem ⇒ [Barium-Nachweis](#) (Seite 193).

Die nach der Chromat-Fällung verbliebene Lösung wird mit Na_2CO_3 versetzt, bis die Lösung mindestens pH 9 hat. Falls ein Niederschlag auftritt, wird er abzentrifugiert und mit Wasser gewaschen. Das Waschwasser wird verworfen, der Niederschlag wieder mit Wasser überschichtet und durch Zutropfen einer etwa 2 M HNO_3 gelöst. Diese Lösung wird in einer mit einem Uhrglas abgedeckten Porzellanschale im Abzug bis gerade zur Trockene eingedampft (nie unbeaufsichtigt lassen!). Wenn starke braune Dämpfe auftreten, beginnen die Nitrate sich zu zersetzen). Der Rückstand wird nach dem Abkühlen möglichst vollständig ausgekratzt und im Mörser gepulvert.

Das Pulver wird in einem kleinen Becherglas mit 10 mL reinem Ethanol überschichtet und auf der Heizplatte (nicht Bunsenbrenner, Feuergefahr!) zum Sieden erwärmt und 5 Minuten weiter schwach gekocht, wobei man das Ethanol jeweils auf das Anfangsvolumen ergänzt, sobald die Hälfte verdampft ist. Nach dem Abkühlen wird das Ethanol in ein anderes kleines Becherglas dekantiert und der Rückstand nochmals mit etwas Ethanol gewaschen. Das Becherglas wird mit einem Uhrglas abgedeckt und das Ethanol auf der Heizplatte zur Trockene eingedampft. Dabei sollte sich $Ca(NO_3)_2$ abscheiden, weil es im Gegensatz zu $Sr(NO_3)_2$ in Ethanol gut löslich ist. Man nimmt den Eindampfrückstand in wenig Wasser auf. Diese Lösung dient zum ⇒ [Calcium-Nachweis](#) (Seite 194).

Den Rückstand der Ethanolextraktion löst man auch in wenig Wasser. Diese Lösung dient dem ⇒ [Strontium-Nachweis](#) (Seite 194).

Schema Gruppentrennung – Gruppe C



Gruppe D:Vorbereitung:

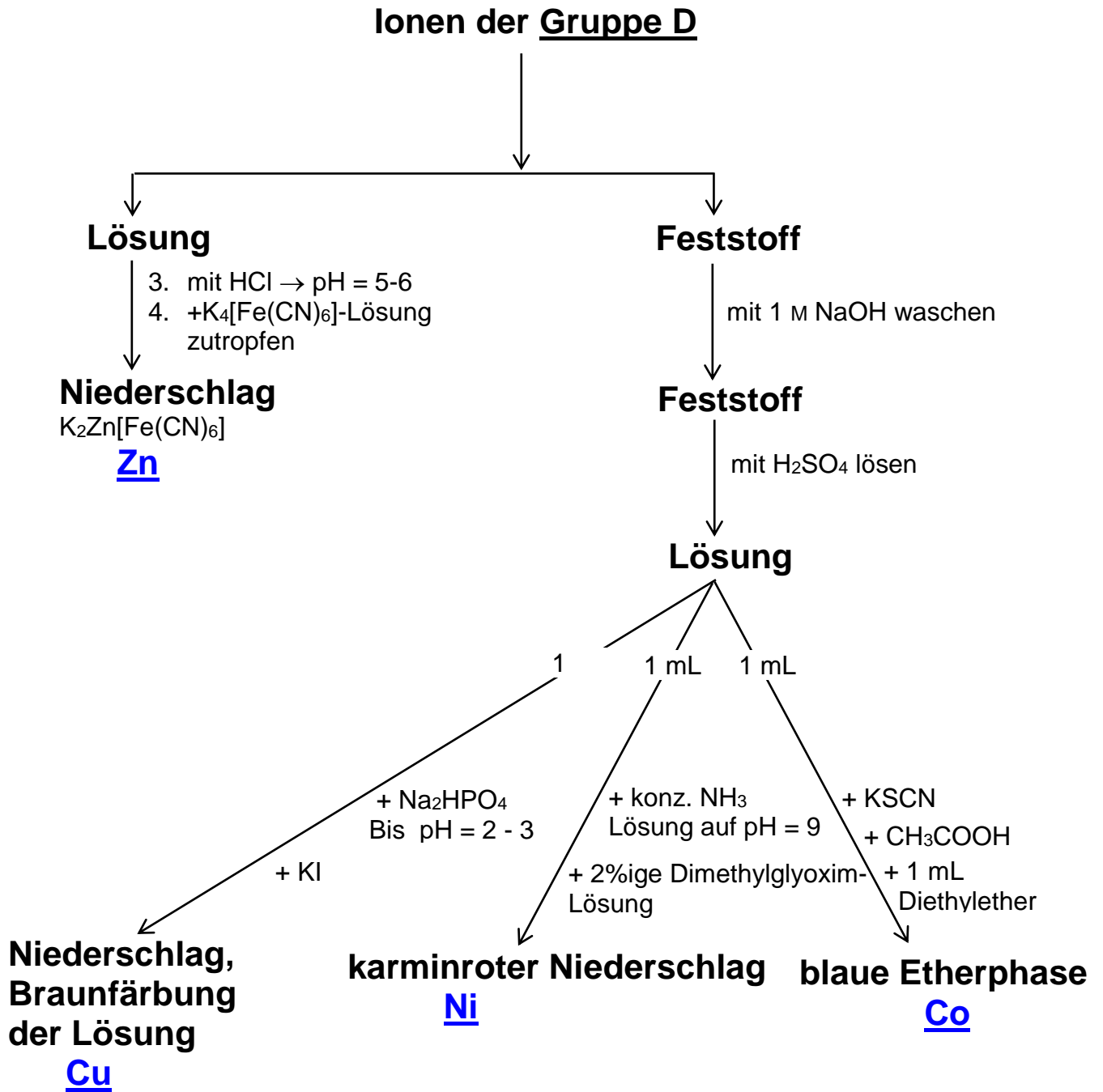
- Sie benötigen 1 M NaOH, 1 M H₂SO₄.

Vorgehen:

Die Ionen der Gruppe D liegen in der zum Schluss der Gruppentrennung erhaltenen Mischung in folgenden Formen vor: **Zn²⁺** als **Zn(OH)₄²⁻** in Lösung, **die Übrigen als Hydroxide** und **Oxide** gefällt. Dieser Umstand wird benutzt, um das Zink abzutrennen. *Man zentrifugiert und wäscht mit 1 M NaOH.* Die Lösung wird für den ⇒ [Zinknachweis](#) (Seite 194) verwendet.

Der Niederschlag wird mit 2-3 mL 1 M H₂SO₄ unter Erwärmen gelöst. Diese Lösung wird für den Nachweis von ⇒ [Kobalt](#), ⇒ [Kupfer](#) und ⇒ [Nickel](#) benutzt (Seiten 194 und 194).

Schema Gruppentrennung – Gruppe D



Nachweisreaktionen

Die im Folgenden aufgeführten Nachweisreaktionen haben beispielhaften Charakter, für alternative Techniken konsultiere man Bücher, wie die von Jander und Blasius [12] oder Latscha und Klein [16].

Die Nachweisreaktionen sind mit Ausnahme des Zink- und Aluminium-Nachweises in die Gruppen aufgeteilt.

Vorgehen:Nachweis von **Zn** und **Al** (Niederschlag aus der Soda-Fällung):

*Der zurückbehaltene Niederschlag wird mit ein wenig verdünnter Salzsäure gelöst. Durch Zutropfen einer Na_2CO_3 -Lösung wird die Lösung leicht alkalisch ($\text{pH} = 7 - 8$) gemacht und ein entstandener gallertartiger Niederschlag abzentrifugiert. Diesen nimmt man mit einem Magnesiastäbchen auf und trocknet ihn über der Flamme. Dann wird das Stäbchen in eine 0.1%ige Kobaltsalzlösung eingetaucht, über der Flamme getrocknet und in der Flamme zur Rotglut erhitzt. **Grünliche Färbung** nach der Abkühlung ist ein **Nachweis für Zn** (Rinmanns Grün: ZnCo_2O_4), **Blaufärbung** ein **Nachweis für Al** (Thénards Blau: CoAl_2O_4). Ist in der Probe sowohl Zn als auch Al enthalten, so erhält man eine Mischfarbe. Andere Störungen dieses Nachweises sind z.B. Mitfällungen anderer Metallionen, die farbige Niederschläge bilden. Deswegen ist ein zusätzlicher Nachweis von Zn und Al aus dem beschriebenen einfachen Trennungsgang zu empfehlen.*

Internetversion: Das [Experiment](#) zeigt den Aluminiumionennachweis als Thénards Blau.

Gruppe A:

NH₄⁺: Ammonium wird am besten nicht aus der Lösung, sondern aus der festen Probe nachgewiesen. *Dazu nimmt man etwa 20-30 mg des Probenmaterials in ein Reagenzglas, gibt 0.5 mL Wasser zu und fügt ein NaOH-Plätzchen bei. Wenn sich dieses gelöst hat, sollte der pH stark alkalisch sein, ansonsten gibt man weiter Plätzchen zu und testet, bis der pH hoch genug ist. Falls NH_4^+ anwesend ist, sollte man an der Reagenzglasöffnung schon NH_3 riechen können. Man erwärmt noch gelinde (z.B. im Wasserbad) und hält einen angefeuchteten Indikatorpapierstreifen an die Öffnung. Bei Anwesenheit von NH_4^+ verfärbt sich der Streifen wegen des NH_3 , welches mit dem Wasser des Indikatorpapierstreifens eine Basenreaktion eingeht, blau. Hält man eine Pipette mit einem Tropfen konzentrierter HCl in das Reagenzglas,*

so entsteht bei Anwesenheit von NH_4^+ -Ionen an der Grenze Salzsäure/Gasraum ein weisser Rauch (NH_4Cl).

Internetversion: Das [Experiment](#) zeigt einen leicht modifizierten NH_3 -Nachweis.

K⁺: Falls NH_4^+ gefunden wurde, *gibt man zur Kaliumtestlösung 1 Plätzchen NaOH und erwärmt im Abzug, bis die Lösung nicht mehr nach NH_3 riecht.* NH_4^+ bildet oft zu entsprechenden Kaliumsalzen strukturell identische Verbindungen, deshalb muss es entfernt werden. *Zur abgekühlten Lösung gibt man nun einige Tropfen 60%ige HClO_4 , mischt gut durch und wartet bis zu 15 Minuten.* Wenn sich Kriställchen bilden, ist es KClO_4 . Man verifiziert unter dem Mikroskop: Die Kristalle sind rechteckig oder parallelogrammartig.

Li⁺: *Mit der Li-Testlösung wird eine Flammenfärbung durchgeführt.* Sollte die Flamme durch Natriumrückstände stark gelb gefärbt sein, so beobachte man durch ein Kobaltglas oder benutze das Handspektroskop. Eine karminrote Farbe zeigt Lithium an. *Zusätzlich kann man die Lösung mit Na_2HPO_4 und ein wenig NaOH versetzen und einige Minuten kochen.* Ein weisser Niederschlag von Li_3PO_4 , der in Säuren leicht löslich ist, zeigt Lithium an.

Mg²⁺: Diese Untersuchung wird sowohl mit der anfangs abgezweigten Testlösung aus der Gruppe A als auch mit dem Ethanolextrakt, mit dem auch Li^+ nachgewiesen wird, durchgeführt. *Man gibt einige Tropfen konz. NH_3 zur Testlösung und stellt nachher durch Zugabe von einer etwa 0.5 M NaH_2PO_4 -Lösung einen pH um 9 ein.* In Anwesenheit von Mg^{2+} bilden sich gräten- und schneeflockenartige Kristalle (Mikroskop!) von MgNH_4PO_4 . Dieser Test sollte mit der abgezweigten Lösung sicher funktionieren, beim Ethanolextrakt ist es möglich, dass nicht genug Mg^{2+} mitgenommen wurde, um eine positive Anzeige zu erhalten.

Internetversion: In den [Experimenten](#) wird das Kristallwachstum ausgewählter anorganischer Salze demonstriert.

Gruppe B:

Al³⁺: *Die saure Al-Testlösung aus der Gruppenaufbereitung wird mit einigen Tropfen Aurintricarbonsäurelösung versetzt und rasch durch Zugabe von NH_3 -Lösung neutralisiert.* Ein gelatinöser, **karminroter Al³⁺-Komplex** (Farblack) fällt aus und zeigt die Anwesenheit von Aluminium an. $\text{Al}(\text{OH})_3$ fällt auch im Basischen aus, ist aber

farblos. $\text{Zn}(\text{OH})_2$ bildet mit Aurintricarbonsäure ebenfalls einen roten Komplex, aber heller.

Störungen: Fe^{3+} bildet auch einen roten Farblack und ist im stark Basischen als Hydroxidniederschlag abzutrennen.

Internetversion: Das [Experiment](#) zeigt einen anderen Nachweis von Aluminium. Die Bildung eines Farblacks mit Alizarin S.

Cr³⁺/CrO₄²⁻: Wenn die Cr-Testlösung gelb ist, so ist Chrom in Form von **Chromat** höchstwahrscheinlich anwesend; ist die Lösung farblos, so ist Cr wahrscheinlich nicht enthalten. *Zum Nachweis von Chrom säuert man die Lösung mit etwas verd. HNO₃-Lösung an, überschichtet sie mit 1 mL Diethylether und versetzt mit wenigen Tropfen 2.5 M H₂O₂. (Diethylether ist eine leicht brennbare und leicht entzündliche Flüssigkeit. – Es ist grundsätzlich darauf zu achten, dass keine Zündquellen in der Nähe sind (Arbeiten im Abzug!!).) Nach dem Schütteln zeigt eine Blaufärbung der Etherphase CrO₅ an. Die wässrige Phase ist dabei rötlichbraun.*

Internetversion: Das [Experiment](#) zeigt die Extraktion von CrO₅ mittels Diethylether.

Fe³⁺: *Zum Nachweis der Fe³⁺-Ionen wird die Lösung schwach angesäuert. In einem Reagenzglas werden zu dieser Lösung ein paar Tropfen einer etwa 1 M NH₄SCN-Lösung gegeben und mit etwas Diethylether (oder Amylalkohol) überschichtet. Nach dem Schütteln verfärbt sich die organische Phase durch [Fe(SCN)₃] blutrot.*

Internetversion: Die [Experimente](#) zeigen die Reaktionen des Thiocyanats mit Silber-, Kobalt- und Eisenionen.

Mn²⁺: *Die Testlösung für Mangan wird mit 0.5 mL konz. HNO₃ angesäuert und eine Spatelspitze PbO₂ (oder NaBiO₃) zugegeben. Die Mischung wird gut durchgeschüttelt und eine Minute im Wasserbad erwärmt. Nach dem Zentrifugieren des NaBiO₃ (oder PbO₂) erscheint die überstehende Lösung violett durch MnO₄⁻, falls Mangan anwesend ist. Dieser Nachweis kann bei nicht so stark gefärbten Proben auch aus der Ursubstanz durchgeführt werden.*

Gruppe C:

Ba²⁺: *Die Barium-Testlösung wird mit einer etwa 1 M H₂SO₄ versetzt, worauf bei Anwesenheit von Barium sofort weisses BaSO₄ ausfällt. Zur Kontrolle kann man den*

*Niederschlag durch Zentrifugieren isolieren und durch Kochen mit einer etwa 2 M HNO₃ prüfen. Widersteht er dieser Behandlung, so handelt es sich sicher um **BaSO₄**.*

Sr²⁺: *Die Strontium-Testlösung wird mit einer etwa 1 M H₂SO₄ versetzt. Fällt ein deutlicher weisser Niederschlag aus, so handelt es sich um **SrSO₄**. Er kann der gleichen Prüfung unterzogen werden wie der BaSO₄-Niederschlag. Schwache Niederschläge können von verschlepptem Ba²⁺ stammen.*

Ca²⁺: *Die Calcium-Testlösung wird erst mit einem Tropfen Essigsäure versetzt und dann mit einer etwa 0.5 M K₂C₂O₄-Lösung. Ein weisser Niederschlag von **CaC₂O₄** zeigt Calcium an.*

Internetversion: Die [Experimente](#) zeigen die Fällung von Erdalkalimetallsalzen.

Gruppe D:

Zn²⁺: *Die alkalische Zink-Testlösung wird mit Salzsäure auf pH 5-6 gebracht. Während dieses Vorgangs kann ein gelatinöser Niederschlag auftreten, der aus Zn(OH)₂ besteht. Schliesslich tropft man eine gesättigte Lösung von K₄[Fe(CN)₆] zu. Tritt ein heller Niederschlag von **K₂Zn[Fe(CN)₆]** auf, so ist Zink nachgewiesen.*

Cu²⁺: *1 mL der Testlösung (pH 2-3) für Cu²⁺, Co²⁺ und Ni²⁺ wird mit einer Spatelspitze Kaliumiodid versetzt. Ein heller Niederschlag (**CuI**) gleichzeitig mit einer Braunfärbung der Lösung (I₂) gilt als Kupfer-Nachweis.*

Ni²⁺: *1 mL der Testlösung für Cu²⁺, Co²⁺ und Ni²⁺ wird mit konz. NH₃ auf etwa pH 9 gebracht. Man setzt 2%iges Dimethylglyoxim in Ethanol zu. Ein karminroter Niederschlag (**[Ni(Hdmg)₂]**) zeigt die Anwesenheit von Nickel an.*

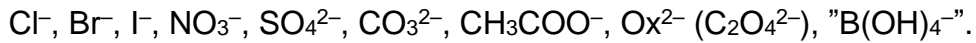
Internetversion: In den [Experimenten](#) wird unter anderen die Umsetzung von Ni(II)-Salzlösungen mit Dimethylglyoxim gezeigt.

Co²⁺: *1 mL der Testlösung für Cu²⁺, Co²⁺ und Ni²⁺ wird mit Essigsäure angesäuert und mit einer Spatelspitze KSCN oder NH₄SCN versetzt. Man überschichtet mit Diethylether oder einem Diethylether-Amylalkoholgemisch. In Anwesenheit von Kobalt färbt sich die Etherphase beim Schütteln wegen des neutralen Komplexes **[Co(SCN)₂]** blau. Störungen: Fe³⁺ bildet mit SCN⁻ tiefrotes [Fe(SCN)₃], welches ebenfalls in Diethylether löslich ist. Man verhindert die Bildung dieser Verbindung durch Zufügen eines Überschusses an NaF, wodurch sich das sehr stabile [FeF₆]³⁻ bildet (Maskierung des Eisens).*

Internetversion: Im [Experiment](#) wird die Trennung von Kobalt und Nickel demonstriert.

Anionenanalyse

Folgende Anionen können in ihrer Probe enthalten sein:



Aus der festen Analysensubstanz können Carbonat, Acetat, Borat und Ammoniumionen (ist ein Kation, soll hier aber zur Vereinfachung mit analysiert werden) direkt nachgewiesen werden. Man beachte jeweils die Störungen, die in *realen* Proben auftreten können, am Ende der jeweiligen Vorschrift!

Vorgehen:Nachweise direkt aus der Ursubstanz:

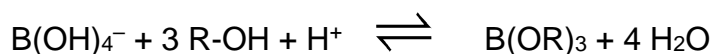
Carbonat: *Carbonate werden nachgewiesen, indem man in einem kleinen Reagenzglas ca. 30-50 mg der trockenen, unveränderten Substanz mit etwa 5 Tropfen 50%iger Essigsäure versetzt. Das bei Anwesenheit von Carbonat entstehende Kohlendioxid kann kurz nach Abschluss der stürmischen Gasentwicklung mit einer trockenen Pipette angesaugt werden. Man drückt das Gas nun sofort in frisch zubereitetes Barytwasser (Lösung von Ba(OH)₂), das sich bei Anwesenheit von CO₂ trübt (BaCO₃↓).*

Störungen: SO₃²⁻ → vor Säurezusatz mit 3 Tropfen H₂O₂ versetzen (→ SO₄²⁻)

Acetat: *Die feste Probensubstanz wird mit der vierfachen Menge KHSO₄ in einem Mörser verrieben. Bei Anwesenheit von Acetat tritt Geruch nach Essigsäure auf (Muss intensiv sein!)*

Störungen: Bildung anderer stark riechender, flüchtiger Verbindungen aus Halogeniden, SO₃²⁻, NO₂⁻ → evtl. wenig Ag⁺ oder MnO₄⁻ zugeben.

B(OH)₄⁻: Borat bildet mit Alkoholen unter Einwirkung wasserentziehender Säuren Borsäureester. Diese sind flüchtig und brennen mit charakteristischer grüner Flamme. *Man gibt ca. 50-100 mg Analysensubstanz in ein grosses Reagenzglas und fügt 2 Tropfen konz. H₂SO₄ sowie 1 mL Ethanol oder Methanol zu. Die Mischung wird im Abzug mit dem Bunsenbrenner zum Sieden erhitzt. Die austretenden Dämpfe werden entzündet. Eine grüne Flamme zeigt Borat an.*



Internetversion: Im [Experiment](#) wird die Flammenfärbung des Borsäuremethylesters gezeigt.

Nachweise aus dem Sodauszug:

Liegen ausser Alkali-, Ammonium-, und Magnesiumionen noch andere Kationen vor, so können bei allen anderen Nachweisreaktionen Störungen auftreten. Um diese zu vermeiden, entfernt man die Metallionen durch Kochen der Untersuchungssubstanz mit Natriumcarbonatlösung (Sodalösung). Die verbleibende Lösung heisst **Sodauszug**. Im Sodauszug sind die Anionen ohne besondere Störung nachweisbar.

Zur Herstellung eines Sodauszuges wird die feste, wasserlösliche Probe (etwa 250 mg Substanz) mit der dreifachen Menge Na_2CO_3 versetzt und in wenig Wasser ca. 10 min auf der Heizplatte gekocht. Man lässt den Niederschlag sedimentieren (dabei handelt es sich um die Oxide und Hydroxide der in der Probe vorhandenen Metalle) und pipettiert die klare überstehende Lösung ab. Eventuell muss der Niederschlag in der Zentrifuge abgetrennt werden, die Lösung kann man dann dekantieren. In dieser Lösung können nun ohne Störung weitere Anionen nachgewiesen werden.

Sulfat: *2 mL Analysenlösung werden mit 5 mL 1 M HCl angesäuert, dann werden ca. 5 Tropfen einer etwa 0.5 M BaCl_2 -Lösung zugefügt. Bei Anwesenheit von Sulfat entsteht ein feinkristalliner weisser Niederschlag, der auch von konzentrierter HCl nicht gelöst wird.*

Oxalat: *5 bis 10 Tropfen des Sodauszuges werden mit Essigsäure schwach angesäuert. Dann wird tropfenweise eine etwa 0.1 M CaCl_2 -Lösung zugegeben, bis die Fällung abgeschlossen ist. Der Niederschlag wird durch Zentrifugieren abgetrennt und in wenig Wasser und konz. H_2SO_4 zu gleichen Teilen gelöst. Diese Lösung wird nun im Reagenzglas tropfenweise mit einer etwa 0.02 M KMnO_4 -Lösung versetzt. Bei Anwesenheit von Oxalat entfärbt sich die Lösung unter CO_2 -Entwicklung. Das CO_2 kann wie beim Carbonatnachweis identifiziert werden.*

Störungen: SO_3^{2-} → Falls Sulfit in der Probe enthalten ist wird nach dem Ansäuern mit 0.1 M KI_3 -Lösung versetzt, bis die Lösung durch einen geringen I_2 -Überschuss gelb gefärbt ist.

Nitrat: *1 mL frisch zubereitete gesättigte Eisen(II)sulfatlösung wird mit einer etwa 1 M H_2SO_4 angesäuert und 1 mL Probelösung dazugegeben. Dabei wird 1 molare*

Schwefelsäure tropfenweise so zum Gemisch dosiert, dass immer eine klare Lösung vorliegt. Diese Lösung wird nun mit konzentrierter Schwefelsäure vorsichtig unterschichtet. Bei Anwesenheit von Nitrat entsteht an der Grenzfläche ein dunkler Ring (Ringprobe, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NO})]^{2+}$).

Störungen: Br^- und I^- ergeben ebenfalls Färbungen, sie sind vorher durch Fällung mit Silbersulfat zu entfernen.

Internetversion: Das [Experiment](#) zeigt den Nitrat-Nachweis (Ringprobe).

Halogenide – Auftrennung und Nachweis:

Die Halogenide-Auftrennung ist auf Seite 199 visualisiert.

Fällung der Halogenide: Zum Nachweis der Halogenide (Cl, Br, I) müssen diese zuerst gefällt werden. *Dazu wird die aus dem Sodauszug gewonnene Analysenlösung zuerst mit verd. Ammoniaklösung schwach ammoniakalisch gemacht, dann mit 5%iger AgNO_3 -Lösung versetzt, erhitzt und mit verdünnter HNO_3 angesäuert (pH 1-2). Der entstandene Niederschlag wird zentrifugiert. Er enthält je nach Zusammensetzung der Probe **AgCl**, **AgBr** und **AgI**. Die überstehende Lösung wird nun zuerst mit Silbernitrat auf die Vollständigkeit der Fällung geprüft. Falls noch Halogenide enthalten sind, wird die Fällung nochmals wiederholt.*

Internetversion: Die [Experimente](#) zeigen die Fällung und Auflösung von Silberniederschlägen.

Iodid: *Nun wird der AgCl-, AgBr-, AgI-Niederschlag zweimal mit Wasser gewaschen (Niederschlag mit Wasser versetzen, aufschlämmen und erneut zentrifugieren) und anschliessend zweimal mit konzentriertem Ammoniak extrahiert (Zugabe von Ammoniak, schütteln, zentrifugieren). Dabei gehen **AgCl** und **AgBr** in Lösung und nur **AgI** bleibt, sofern in der Probe vorhanden, als gelber Niederschlag zurück. Die überstehende Lösung wird dekantiert und in einem Reagenzglas für weitere Nachweise aufbewahrt, der Niederschlag wird mit Zn versetzt und mit einer etwa 2.5 M Schwefelsäure gelöst. Die Lösung wird vom Zn getrennt (zentrifugieren), mit CHCl_3 unterschichtet und mit NaOCl-Lösung bzw. Cl_2 -Wasser versetzt. Bei Anwesenheit von Iod tritt eine Violett-färbung der CHCl_3 -Phase ein (Bildung von I_2).*

Bromid und Chlorid: Die bei der Filtration des AgI-Niederschlags erhaltene klare Lösung soll nun auf Chlorid und Bromid untersucht werden. *Dazu wird die Lösung*

mit einer etwa 2.5 M HNO_3 angesäuert, wobei AgCl und AgBr , soweit vorhanden, ausfällt.

Der Niederschlag wird abzentrifugiert und unter Rühren mit frischer, gesättigter $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung versetzt. Dabei geht Silberchlorid in Lösung. Nach Abtrennung kann Cl^- durch Ansäuern der klaren Lösung mit verdünnter Salpetersäure in Form eines reinweißen Niederschlages an **AgCl** nachgewiesen werden.

Der in $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung unlösliche Teil enthält nur noch **AgBr**. Mit Zn/verd. H_2SO_4 werden die Silberionen reduziert. Der Nachweis der dabei in Lösung gegangenen Br^- -Ionen gelingt, indem *einige mL der Analysenlösung mit CHCl_3 unterschichtet und tropfenweise mit NaOCl -Lösung bzw. Cl_2 -Wasser versetzt werden*. Bei Anwesenheit von Br^- erfolgt eine Braunfärbung der organischen Phase (Bildung von **Br₂**).

Internetversion: Die [Experimente](#) zeigen die Oxidation der Halogenide mit Halogenen.

Entsorgung:

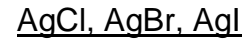
Alle silberhaltigen Lösungen werden in die ausstehenden Sammelgefäße für Silberabfälle gegeben. Alle an Schwermetallionen freien Lösungen können verdünnt in die Kanalisation geführt werden. Kationenhaltige Lösungen (Schwermetall-Lösungen) werden, wenn nötig, eingeeengt und dann in den Kanister für Metallsalze gegeben (pH prüfen!).

Auswertung:

- Fertigen Sie ein stichpunktartiges Analysenprotokoll mit allen ihren Beobachtungen an.
- Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen für alle Trennungsgänge und Nachweisreaktionen.
- Begründen Sie anhand Ihrer Probe die Notwendigkeit des Sodauszuges.
- Sind bei der Analyse Störungen aufgetreten? Wenn ja, wie hätte man sie vermeiden können?

Halogenid-Nachweis aus dem Sodauszug

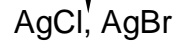
Sodauszug mit Ammoniak und Silbernitrat versetzen, erhitzen,
mit Salpetersäure ansäuern, aufkochen, abkühlen



Niederschlag mit H₂O waschen
und mit NH₃ extrahieren

Lösung mit HNO₃

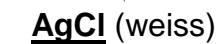
ansäuern



Niederschlag mit Ammo-
niumcarbonat versetzen

Cl⁻-Lösung

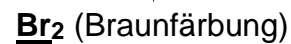
mit Silbernitrat
versetzen



Chloridnachweis

AgBr-Niederschlag

mit Zn, H₂SO₄ reduzieren,
mit CHCl₃ und NaOCl (oder Cl₂-Wasser) versetzen



Bromidnachweis

Niederschlag mit Zn und
H₂SO₄ lösen, zentrifugieren

Lösung mit CHCl₃ und
NaOCl (oder Cl₂-Wasser) versetzen



Iodidnachweis

7 ANHANG

7.1 Literaturverzeichnis

- [1] C. E. Mortimer, *Chemie*, 5. Aufl., Thieme, Stuttgart (1987)
- [2] A. F. Holleman, E. + N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 22. Aufl., de Gruyter, Berlin (1985)
- [3] H. R. Christen, *Grundlagen der allgemeinen und anorganischen Chemie*, 9. Auflage, Sauerländer, Frankfurt (1988)
- [4] J. A. Campbell, *Allgemeine Chemie*, 2. Aufl., VCH, Weinheim (1985)
- [5] International Union of Pure and Applied Chemistry: Chemical Data Series Vol. 21: E. Högefeldt, „*Stability Constants of Metal-Ion Complexes*“, Part A: „*Inorganic Ligands*“, Oxford (1982), Part B: „*Organic Ligands*“, Oxford (1979)
- [6] International Series of Monographs in Analytical Chemistry Bol. 51: E. Bishop, „*Indicators*“, Pergamon Press, Oxford (1972)
- [7] R. K. Müller, R. Keese, *Grundlagen der präparativen organischen Chemie*, 4. Aufl., Juris Druck, Zürich (1988)
- [8] Die chemische Analyse Bd 45: G. Schwarzenbach, H. Flaschka, *Die Komplexometrische Titration*, 5. Aufl., Enke Verlag, Stuttgart (1965)
- [9] Siegfried AG, *Komplexon*, Deutsche Ausgabe, Zofingen (1977)
- [10] E. Fluck, M. Becke-Goehring, *Einführung in die Theorie der quantitativen Analyse*, 7. Aufl., Steinkopff Verlag, Darmstadt (1990)
- [11] Handbook of Chemistry and Physics, 96th Ed., CRC Press, London (2015-2016), <http://www.hbcpnetbase.com/>.
- [12] G. Jander, E. Blasius, *Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie*, 10. Aufl., S. Hirzel Verlag, Stuttgart (1976)
- [13] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Anorganische Chemie*, 4. Aufl., (1985)
- [14] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl.; de Gruyter, Berlin-New York (1995)
- [15] C. E. Housecroft, E. C. Constable, *Chemistry*, 4th Ed., Prentice Hall, Harlow (2010).
- [16] H. P. Latscha, H. Klein, *Analytische Chemie*, 3. Auflage, Springer Verlag (2013)

7.2 Musterprotokoll

Hansi Schluntz, Chemie B. Sc.

12. Dezember 2001

Versuch Nr. 5.5

Synthese von Cobalt(III)acetylacetonat

Einführung:

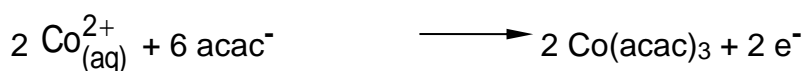
Wegen ihrer Inertheit sind Co(+3)-Verbindungen im Allgemeinen denkbar schlechte Edukte für die Synthese von neuen Co(+3)-Komplexen. Aus diesem Grund ist die Oxidation von gelösten Co(+2)-Verbindungen in Anwesenheit der gewünschten Liganden der häufigste und einfachste Weg zur Darstellung von Co(+3)-Verbindungen. Im vorliegenden Fall wird Cobalt(II)carbonat in Anwesenheit eines Überschusses von Acetylacetonat mit Wasserstoffperoxid oxidiert. Das Carbonation sorgt dafür, dass Acetylaceton deprotoniert wird. Im Produkt ist Acetylaceton ein zweizähniger Chelatligand.

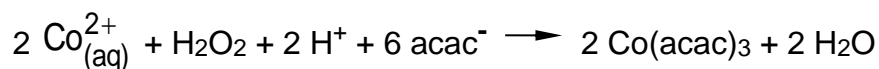
Reaktionsschema:

Brutto-Reaktionsgleichung:



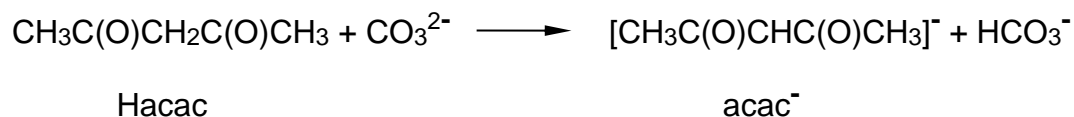
Halbzellenreaktionen:





Für die Halbzellenpotenziale konnten keine Werte gefunden werden.

Deprotonierung von Acetylaceton:



Skizze der Apparatur:

Verlauf des Versuches, Ausführung:

Ein Gemisch von 7.0 g (0.059 mol) CoCO_3 und 56 mL (0.56 mol) Acetylaceton wurde während etwa 45 Minuten bei 90 bis 100°C unter kräftigem Rühren tropfenweise mit 84 mL einer 10-prozentigen Lösung (ca. 0.25 mol) von Wasserstoffperoxid versetzt. Dabei verfärbte sich die Mischung grün und ein grüner Niederschlag entstand. Durch Abkühlen der Lösung in einem Eis-Kochsalz-Bad konnte die Fällung des Produktes vervollständigt werden. Dieses wurde abfiltriert, bei 110°C im Vakuum getrocknet und aus einem Gemisch von Toluol und Heptan umkristallisiert.

Ausbeute: 16.5 g (78.8 %)

Charakterisierung:

$\text{Co}(\text{acac})_3$ bildet dunkelgrüne Kristalle, die in den meisten organischen Lösungsmitteln löslich sind, nicht aber in Wasser. Smp.: 197°C.

Sicherheit, Ökologie:

Bei konzentriertem Wasserstoffperoxid besteht Feuergefahr, falls die Substanz mit brennbaren Materialien in Kontakt kommt. H_2O_2 verursacht Verätzungen. Cobalt-Verbindungen sind für Versuchstiere mässig bis sehr toxisch, über Acetylaceton bestehen keine besonderen Gefahrenangaben.

Bemerkungen:

Der Komplex weist eine oktaedrische Anordnung der sechs Sauerstoffligandatome um das $\text{Co}(+3)$ -Zentralion auf.

7.3 pK_s-Werte bei 25 °C

([11] Abschnitt 5, S. 92–103)

Für mehrprotonige Säuren sind mehrere pK_s-Werte angegeben, die entsprechend für die einzelnen Deprontonierungen gelten (pK_{s1}, pK_{s2} usw.).

Ammonium	NH ₄ ⁺	9.25
Borsäure	B(OH) ₃	9.27, > 14
Essigsäure	HOAc	4.76
Ethylendiamintetraessigsäure	H ₄ (EDTA)	2.0, 2.69, 6.18, 10.15
Glycin	H(gly)	2.35, 9.78
Kohlensäure	H ₂ CO ₃	6.35, 10.33
Oxalsäure	H ₂ Ox	1.25, 3.81
Phosphorsäure	H ₃ PO ₄	2.16, 7.21, 12.67
Salpetersäure	HNO ₃	−1.43
Salzsäure	HCl	−6.1
Schwefelsäure	H ₂ SO ₄	−8.0, 1.99
Schwefelwasserstoff	H ₂ S	7.05, 19
„Htris“ ⁺	H(tris) ⁺	8.3

7.4 pH-Indikatoren

([6], [11] Abschnitt 8, S. 76)

Indikator	saure Farbe	pH-Bereich des Umschlagspunktes	pK _s	alkalische Farbe
Alizarin gelb	gelb	10.4 – 12.0	11	rosa
Bromkresolgrün	gelb	3.8 – 5.4	4	blau
Bromkresolpurpur	gelb	5.2 – 6.8	5	violett
Bromthymolblau	gelb	6.0 – 7.6	7	blau
Kresolrot	rot	0.4 – 1.8		gelb
	gelb	7.0 – 8.8	8	violett
Lackmus	rot	4.4 – 6.2	6	blau
Methylrot	rot	4.8 – 6.0	5	gelb
Neutralrot	rot	6.8 – 8.0	7	gelb
Phenolphthalein	farblos	8.2 – 10.0	9.7	rosa-violett
Phenolrot	gelb	6.6 – 8.0	7	rot-violett
Thymolblau	Violett-rot	1.2 – 2.8	2	gelb
	gelb	8.0 – 9.6	9	blau

Der **Universalindikator** ist ein Mischindikator aus Phenolphthalein, Methylrot, Dimethylaminoazobenzol, Bromthymolblau und Thymolblau in Alkohol und zeigt über einen weiten pH-Bereich verschiedene Farbumschläge.

pH-Bereich	< 3	3 – 6	7	8 – 11	> 11
Farbe	rot	orange/gelb	grün	blau	violett

Da alle Indikatoren nur in ganz geringen Mengen zum Einsatz kommen, können alle Lösungen, die Indikatoren beinhalten, ansonsten aber als harmlos eingestuft werden, bedenkenlos verworfen werden.

7.5 Standard Reduktionspotenziale in V

([11] Abschnitt 5, S. 80–89)

Ag ⁺ /Ag	0.7996
AgCl/Ag	0.2223
Br ₂ /2 Br ⁻	1.065
Ce ⁴⁺ /Ce ³⁺ (1 M H ₂ SO ₄)	1.4587
Cl ₂ /2 Cl ⁻	1.3583
Co ³⁺ /Co ²⁺ (3 M HNO ₃)	1.842
[Co(NH ₃) ₆] ³⁺ /[Co(NH ₃) ₆] ²⁺	0.1
Cr ³⁺ /Cr ²⁺	-0.41
Cr ₂ O ₇ ²⁻ /2 Cr ³⁺	1.33
Cs ⁺ /Cs	-2.923
Cu ⁺ /Cu	0.522
Cu ²⁺ /Cu ⁺	0.158
Cu ²⁺ /Cu	0.3402
F ₂ /2 F ⁻	2.87
Fe ³⁺ /Fe ²⁺	0.770
[Fe(CN) ₆] ³⁻ /Fe(CN) ₆ ⁴⁻ (1 M H ₂ SO ₄)	0.69
2 H ⁺ /H ₂	0
H ₂ O ₂ /2 H ₂ O	1.776
Hg ₂ Cl ₂ /2 Hg (Kalomel) (ges. KCl)	0.2415
I ₂ /2 I ⁻	0.535
K ⁺ /K	-2.924
Li ⁺ /Li	-3.045
MnO ₂ /Mn ²⁺	1.208
MnO ₄ ⁻ /MnO ₄ ²⁻	0.564
MnO ₄ ⁻ /MnO ₂	1.679
MnO ₄ ⁻ /Mn ²⁺	1.510
Na ⁺ /Na	-2.7109
Ni ²⁺ /Ni	-0.23
O ₂ /2 H ₂ O	1.229
Rb ⁺ /Rb	-2.925
S/S ²⁻	-0.508
S ₄ O ₆ ²⁻ /2 S ₂ O ₃ ²⁻	0.09
Zn ²⁺ /Zn	-0.7628

7.6 Löslichkeitsprodukte

([11a] 8-49)



$$K_L = [M]^a \cdot [L]^b$$

Festkörper	pK _L (bei 25°C)
AgCl	9.80
AgBr	12.27
AgI	16.07
Ag ₂ S	50.22
CdS	25.10
CuS	36.22
FeS	18.22
HgS	52.70
MnS	13.52
NiS	20.97
PbS	27.52
ZnS	24.70

7.7 Komplexbildungskonstanten

([5])

a) EDTA-Komplexe

pK_s von H₄EDTA: 2.0, 2.69, 6.18, 10.15 (bei 20 °C, 0.1 M KNO₃)

M	T (°C)	Medium	log K ₁
Mg ²⁺	20	0.1 M KNO ₃	5.6
Ca ²⁺	25	"	4.72
Sr ²⁺	20	"	4.2
Ba ²⁺	25	"	3.8
Al ³⁺	20	"	14.8
Sc ³⁺	22	0.5 M NaCl	21.84
La ³⁺	20	0.1 M KNO ₃	13.0
Mn ²⁺	20	"	11.7
Fe ²⁺	20	"	10.7
Co ²⁺	20	"	13.8
Ni ²⁺	20	"	17.4
Cu ²⁺	20	"	19.6
Zn ²⁺	20	"	13.1
Cd ²⁺	20	"	10.4
Hg ²⁺	25	"	17.50
Pb ²⁺	20	"	13.5

b) NH₃-Komplexe

pK_s von NH₄⁺: 9.24 (bei 25 °C)

M	T (°C)	Medium	log K ₁	log K ₂	log K ₃	log K ₄	log K ₅	log K ₆
Co ²⁺	30	2 M NH ₄ NO ₃	2.11	1.63	1.05	0.76	0.18	-0.62
Ni ²⁺	"	"	2.78	2.27	1.65	1.31	0.65	0.08
Cu ²⁺	"	"	4.14	3.52	2.87	2.15		
Zn ²⁺	"	"	2.45	2.28	2.64	2.11		
Ag ⁺	25	"	3.35	3.90				

c) Glycin-Komplexe

pK_s von Hgly: 2.35, 9.78 (bei 25 °C, 0.1 M KNO₃)

M	T (°C)	Medium	log K ₁	log K ₂	log K ₃
Cu ²⁺	25	0.1 M KNO ₃	8.23	6.96	
Ni ²⁺	"	"	5.73	4.83	3.44

7.8 Leitfähigkeitsdaten

([11] Abschnitt 5, S. 77–79)

Molare Grenzleitfähigkeit Λ_0 von Ionen in Wasser bei 25°C (in $\text{S cm}^2 \text{mol}^{-1}$)

H ⁺	349.65	Ag ⁺	61.9	La ³⁺	209.1
Na ⁺	50.08	Ba ²⁺	127.2	N(C ₂ H ₅) ₄ ⁺	32.6
K ⁺	73.47	Co ²⁺	110	Co(NH ₃) ₆ ³⁺ ..	305.7
OH ⁻	198	NO ₃ ⁻	71.42	SO ₄ ²⁻	160
Cl ⁻	76.31	C ₂ O ₄ ²⁻ ...	148.22	ClO ₄ ⁻	67.3
Br ⁻	78.1	CO ₃ ²⁻	138.6	Fe(CN) ₆ ³⁻	302.7

Temperaturabhängigkeit von Λ_0 am Beispiel HCl

T (°C)	5	15	25	35	45	55
Λ_0 ($\text{S cm}^2 \text{mol}^{-1}$)	296.4	360.8	424.5	487.0	547.9	606.6

Konzentrationsabhängigkeit von Λ am Beispiel NaCl

c (mol L^{-1})	0	$5 \cdot 10^{-4}$	10^{-3}	$5 \cdot 10^{-3}$	10^{-2}	10^{-1}
Λ ($\text{S cm}^2 \text{mol}^{-1}$)	126.39	124.44	123.68	120.59	118.45	106.69

Molare Grenzleitfähigkeit Λ_0 in nichtwässrigen Medien bei 25°C ($\text{S cm}^2 \text{mol}^{-1}$)

Solvens	NaCl	KCl	KBr	Dielektrizitätskonstante
CH ₃ OH	98	105	109	32.6
C ₂ H ₅ OH	42	45		24.3
HCN (18°C)	363	363	118	

7.9 Spektrallinien der Alkali- und Erdalkalimetalle

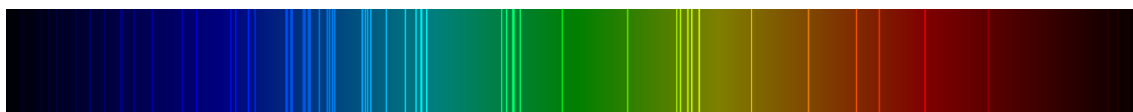
Lithium



Natrium



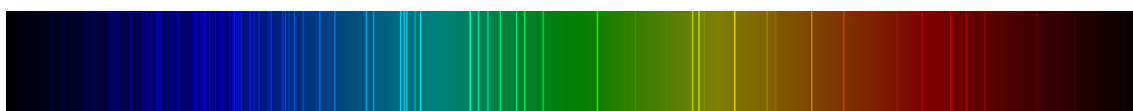
Kalium



Rubidium



Cäsium



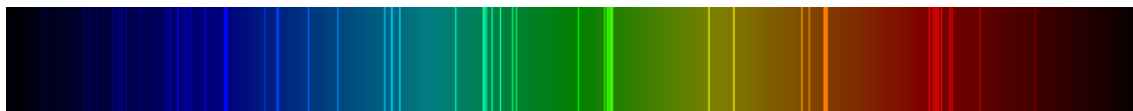
Beryllium



Magnesium



Calcium



Strontium



Barium



7.10 Naturkonstanten, Formeln und Umrechnungsfaktoren

([11])

Naturkonstanten

Avogadro-Zahl	$N_A = 6.02214 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Molares Volumen	$V_m = 22.414 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$
Gaskonstante	$R = 8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Boltzmann-Konstante	$k = R/N_0 = 1.38066 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
Lichtgeschwindigkeit	$c = 2.9980 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Planck-Konstante	$h = 6.6261 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
Faraday-Konstante	$F = 9.6485 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1}$

Formeln zur Konzentrationsberechnung von x

Molare Masse	$M(x) = \frac{m(x)}{n(x)}$	$[g \cdot \text{mol}^{-1}]$
Konzentration	$c(x) = \frac{n(x)}{V(\text{Lösung})}$	$[\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}]$
Massenbruch	$w(x) = \frac{m(x)}{m(\text{Lösung})} \cdot 100$	$[\%]$
Dichte	$\rho(x) = \frac{m(x)}{V(x)}$	$[g \cdot \text{L}^{-1}]$
Umrechnung	$c(x) = \frac{\rho(x) \cdot w(x)}{M(x)}$	$w(x) = \frac{c(x) \cdot M(x)}{\rho(x)}$

Umrechnungsfaktoren

Energie	$1 \text{ J} = 1 \text{ N m} = 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2}$ $1 \text{ J} = 0.2390 \text{ cal}, \quad 1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$
Druck	$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ N m}^{-2} = 10^5 \text{ Pa} = 10^5 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-2}$ $1 \text{ bar} = 0.9869 \text{ atm} = 750.06 \text{ Torr}, \quad 1 \text{ atm} = 760 \text{ Torr} = 1.01325 \text{ bar}$
Logarithmus	$\ln x = 2.3026 \log_{10} x.$

7.11 Nomenklatur in der anorganischen Chemie

1 Systematische Namen (IUPAC)

1.1 Binäre Verbindungen (aus zwei Elementen bestehend):

Das Kation wird unverändert vorangestellt, gefolgt vom Anion, das die Endung **-id** erhält. Falls dieser Name nicht eindeutig ist, werden entweder die multiplikativen Vorsilben (**mono, di, tri, tetra, penta, hexa** usw.) verwendet **oder** die **Oxidationszahl** (römisch in runden Klammern) angegeben.

Beispiele: 1 - 7

1.2 Komplexverbindungen

Man zerlegt die Verbindung in die Komplexeinheit und ggf. vorkommende Gegenionen und unterscheidet nach Ladung der Komplexeinheit folgende Fälle:

1.2.1 **Kationische Komplexe**

Zuerst werden die **Liganden** (Namen in Tab. I) des Komplexions in alphabetischer Reihenfolge mit den gleichen multiplikativen Vorsilben wie in 1.1 angegeben. Anionische Liganden erhalten die Endung **-o**. Es folgt unverändert das **Zentralatom**. Am Schluss die Gegen-Anionen (Endung **-id**).

Beispiele: 11, 13, 14, 21

1.2.2 **Neutrale Komplexe**

Analog 1.2.1, ohne Gegenionen.

Beispiele: 15, 18, 19.

1.2.3 **Anionische Komplexe**

Zuerst stehen die Gegenkationen, dann das Komplexkation. Benennung analog 1.2.1, aber das Zentralatom erhält meistens die Endung **-at**. Ausnahmen in Tab. II.

Beispiele: 9, 10, 12, 16, 17, 20

1.3 Höhere Verbindungen, nicht in Komplexionen zerlegbar

Benennung nach 1.1, wobei jeder negative Bestandteil die Endung **-id** erhält.

Beispiele: 8

Ist ein Teil, der schon Zahlwörter nach 1.1 enthält, mehrfach vorhanden, werden die multiplikativen Vorsilben **bis**, **tris**, **tetrakis** usw. verwendet.

2 Trivialnamen

In einigen Fällen, insbesondere bei den Oxosäuren und deren Anionen, werden ausschliesslich Trivialnamen oder Abkürzungen der systematischen Namen verwendet. Liste in Tab. III.

3 Formeln

Man unterscheidet **empirische Formeln** (ganzzahlige Formeln, falls nur die stöchiometrische Zusammensetzung bekannt ist) und **Molekularformeln** (diskrete Moleküle bekannt). Es werden wiederum zuerst die elektropositiven, dann die elektronegativen Einheiten in alphabetischer Reihenfolge der Symbole angegeben.

Ausnahme:

- In Komplexionen wird das Zentralatom vorangestellt und die Liganden werden in der Reihenfolge 1. anionische, 2. neutrale und 3. kationische, je alphabetisch geordnet, angegeben. Das ganze Komplexion wird in []-Klammern gesetzt.
- Bei linearen Molekülen gibt man, sofern bekannt, die richtige Reihenfolge an.

Tabelle I Ligandnamen

Ligand	Gegenion	Ligand	Gegenion
H ⁻ Hydrido.....	Hydrid	O ₂ ²⁻ ...Peroxo	Peroxid
F ⁻ Fluorido	Fluorid	S ²⁻ Thio	Sulfid
Cl ⁻ Chlorido.....	Chlorid	HS ⁻Hydrosulfido..	Hydrosulfid
Br ⁻ Bromido.....	Bromid	CN ⁻ ...Cyanido	Cyanid
I ⁻ Iodido	Iodid	SCN ⁻ .Thiocyanato-N ...	Thiocyanat
O ²⁻ Oxo	Oxid	Thiocyanato-S ...	Thiocyanat
OH ⁻ ... Hydroxido ..	Hydroxid	NO ₂ ⁻ .Nitro (N)	Nitrit
H ₂ O ... Aqua	-	ONO ⁻ Nitrito (O)	Nitrit
NH ₃ ... Ammin	-	NO ⁺ ...Nitrosyl	
CO Carbonyl	-		

Tabelle II Komplexanionen ohne Endung -at

N ₃ ⁻ Azid	C ₂ ²⁻ Acetylid	O ₃ ⁻ Ozonid
NH ₂ ⁻ Imid	OH ⁻ Hydroxid	S ₂ ²⁻ Disulfid(2-)

NH_2^-	Amid	O_2^{2-}	Peroxid	I_3^-	Triiodid(1-)
CN^-	Cyanid	O_2^-	Hyperoxid	HF_2^-	Hydrogendifluorid

Tabelle III Trivialnamen der Oxosäuren und deren Anionen

Formel	Trivialname	Anionen
<u>Halogene</u>		
HClO	Hypochlorsäure	ClO^- Hypochlorit
HClO_2	Chlorige Säure	ClO_2^- Chlorit
HClO_3	Chlorsäure	ClO_3^- Chlorat
HClO_4	Perchlorsäure	ClO_4^- Perchlorat
	<i>analog für Cl, Br, I</i>	
<u>Schwefel</u>		
H_2SO_4	Schwefelsäure	HSO_4^- Hydrogensulfat SO_4^{2-} Sulfat
H_2SO_3	Schweflige Säure	HSO_3^- Hydrogensulfit SO_3^{2-} Sulfit
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Thioschwefelsäure	HS_2O_3^- Hydrogenthiosulfat $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ Thiosulfat
<u>Stickstoff</u>		
HNO_3	Salpetersäure	NO_3^- Nitrat
HNO_2	Salpetrige Säure	NO_2^- Nitrit
<u>Phosphor</u>		
H_3PO_4	Phosphorsäure	H_2PO_4^- Dihydrogenphosphat HPO_4^{2-} Hydrogenphosphat PO_4^{3-} Phosphat
H_2PHO_3 ..	Phosphonsäure	HPHO_3^- Hydrogenphosphonat PHO_3^{2-} Phosphonat
HPH_2O_2 ..	Phosphinsäure	PH_2O_2^- Phosphinat
$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	Diphosphorsäure	$\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ Dihydrogendiphosphat $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$ Hydrogendiphosphat $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ Diphosphat

Beispiele

- 1 KI..... Kaliumiodid
- 2 LaCl₃ Lanthantrichlorid
- 3 HCl Hydrogenchlorid
- 4 FeCl₃ · 6 H₂O..... Eisen(III)-chlorid-Hexahydrat, Eisentrichlorid-Hexahydrat
- 5 P₂O₅ Phosphor(V)-oxid, Diphosphorpentoxid
- 6 P₄O₁₀..... Phosphor(V)-oxid, Tetraphosphordecaoxid
- 7 Hg₂Cl₂ Quecksilber(I)-chlorid, Diquecksilberdichlorid
- 8 BiOCl..... Bismutchloridoxid
- 9 AlK(SO₄)₂ · 12 H₂O Aluminiumkaliumsulfat-Dodecahydrat
- 10 Ca₅F(PO₄)₃..... Pentacalcium-fluorid-tris(phosphat)
- 11 [Cr(OH₂)₆]Cl₃ Hexaquachrom(III)-chlorid, Hexaquachromtrichlorid
- 12 H[AuCl₄] Hydrogen-tetrachloridoaurat(III)
- 13 cis-[CoCl₂(NH₃)₄]Cl..... cis-Tetrammindichloridocobalt(III)-chlorid
- 14 [CoSO₄(NH₃)₅]Br Pentamminsulfatocobalt(III)-bromid
- 15 trans-[PtCl₂(NH₃)₂]..... trans-Diammindichloridoplatin(II)
- 16 K₃[Fe(CN)₆] Kalium-hexacyanoferrat(III)
- 17 Na[Fe(CN)₅(NO)]..... Natrium-pentacyanonitrosylferrat(III)
- 18 [CoH(CO)₄]..... Tetracarbonylhydridocobaltat(I)
- 19 [Ni(CO)₂(Ph₃P)₂]..... Dicarbonyl-bis(triphenylphosphin)-nickel(0)
- 20 Na₃[Co(NO₂)₆] Natrium-hexanitrocobaltat(III)
- 21 [Co(ONO)NH₃]₅]SO₄ .. Pentamminnitritocobalt(III)-sulfat

7.12 Periodensystem

18																	
2																	
13 14 15 16 17																	
10																	
9																	
8																	
7																	
6																	
5																	
4																	
3																	
2																	
1																	
1																	
2																	
3																	
4																	
5																	
6																	
7																	
8																	
9																	
10																	
11																	
12																	
13																	
14																	
15																	
16																	
17																	
18																	
19																	
20																	
21																	
22																	
23																	
24																	
25																	
26																	
27																	
28																	
29																	
30																	
31																	
32																	
33																	
34																	
35																	
36																	
37																	
38																	
39																	
40																	
41																	
42																	
43																	
44																	
45																	
46																	
47																	
48																	
49																	
50																	
51																	
52																	
53																	
54																	
55																	
56																	
57																	
58																	
59																	
60																	
61																	
62																	
63																	
64																	
65																	
66																	
67																	
68																	
69																	
70																	
71																	
72																	
73																	
74																	
75																	
76																	
77																	
78																	
79																	
80																	
81																	
82																	
83																	
84																	
85																	
86																	
87																	
88																	
89																	
90																	
91																	
92																	
93																	
94																	
95																	
96																	
97																	
98																	
99																	
100																	
101																	
102																	
103																	
104																	