

Masse- und Volumenverhältnisse bei chemischen Reaktionen

MOLBEGRIFF:

Eine Objektmenge, die N_A elementare Einheiten enthält, wird als MOL bezeichnet.
(Atome, Moleküle, Ionen, Elektronen oder Formeleinheiten).

Ein Mol ist die Stoffmenge einer (über die chemische Formel definierte) reinen Substanz, in der so viele Teilchen enthalten sind wie Atome in 12 g des Kohlenstoffisotops ^{12}C .

$$N_A = 6,02217 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \quad (\text{Teilchen/mol})$$

Avogadro-Konstante

Bsp.: 1 mol Wasserstoff (**beachten:** molekularer H_2)
enthält N_A Teilchen (vgl. auch N, O und Halogene);
1 mol Kohlenstoff enthält N_A Teilchen
(konkret Kohlenstoffatome, C);
1 mol Wasser enthält ebenfalls N_A Teilchen
(konkret Wassermoleküle, H_2O).

Stoffmenge eines Stoffes X: $n(\text{X})$

Molare Masse (M): $M(\text{X})$

Relative Atommasse: A_r

Stoffmengenkonzentration: $c(\text{X})$

veraltet: Molarität bzw. Schreibweisen wie 0,1 M bzw. 0,1 molare Lösung (im Chemikalienhandel noch üblich)

Massenanteil: $w(\text{X})$

veraltet: Masseprozent (Gewichtsprozent)

Äquivalent: Bruchteil $1/z$ eines Teilchens X

(z = wirksame Wertigkeit, z.B. Bindung eines Protons)

Äquivalentkonzentration = Stoffmengenkonzentration von Äquivalenten

veraltet: Normalität bzw. Schreibweisen wie 0,1 N bzw. 0,1 normale Lösung (im Chemikalienhandel noch üblich)

Stöchiometrische Berechnungen:

$$n = \frac{N}{N_A} \quad \frac{\text{Teilchenzahl eines Stoffes}}{\text{Avogadrozahl}} \quad [\text{mol}]$$

Molare Masse (M): [g/mol]

$$M = \frac{m}{n} \quad n = \frac{m}{M}$$

Molekültheorie

a.) diskrete Moleküle, z.B. H₂, O₂, H₂S, HCl

b.) höher aggregierte Systeme

(Metalle, ionische Verbindungen, Polymere):

bestehen nicht aus diskreten molekularen Teilchen, sondern Atome bilden makroskopische Netzwerke

für Berechnungen wird die stöchiometrische Baugruppe angegeben, z.B. SiO₂, Al₂O₃ (Formeleinheit)

Relative Atommasse

Standardatom (1961, IUPAC)

Kohlenstoffisotop der Masse 12 als Bezugsbasis

(¹²C = 12.00052, natürliche Häufigkeit: 98.893%)

der 12. Teil der absoluten Masse eines ¹²C-Atoms ist die

atomare Masseneinheit: $u = 1.66053 \cdot 10^{-24} \text{ g.}$

Mischungskreuz: Verdünnen/Mischen von Lösungen

Bsp. Stoffmengenkonzentration

Aufgabe: Aus einer 1 m Essigsäure ist durch Verdünnen mit Wasser eine 0.1 m Essigsäure herzustellen. In welchem Verhältnis ist die Säure mit Wasser zu mischen?

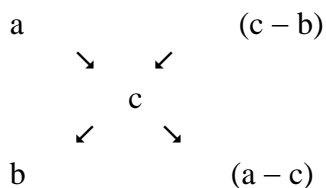
Lösung z.B. mit dem „Mischungskreuz“:

a = Konzentration der höher konzentrierten Lösung

b = Konzentration der schwächer konzentrierten Lösung, oder hier: Konzentration von Wasser in Bezug auf den Stoff Essigsäure, also hier = 0

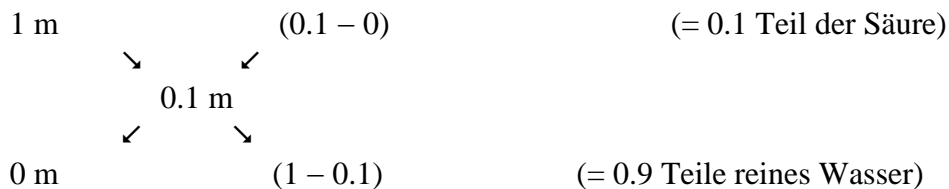
c = Konzentration, die durch Mischen erreicht werden soll

Mischungskreuz aufstellen:



Das Verhältnis $(c - b) / (a - c)$ gibt schließlich das Mischungsverhältnis von stark konzentrierter zu schwach konzentrierter Lösung (bzw. Wasser) an.

Hier im Beispiel:



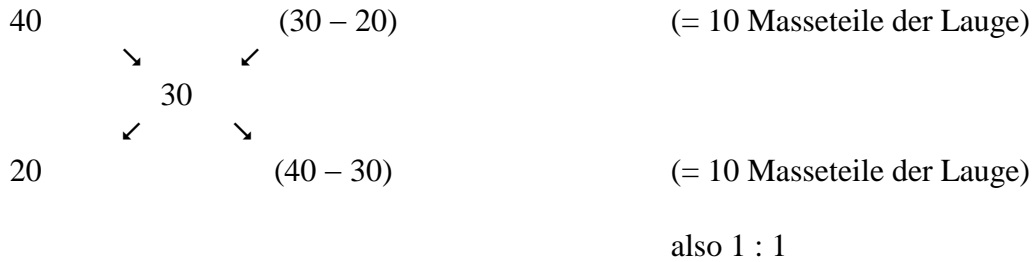
Also: 1 Teil 1 m Essigsäure sind mit 9 Teilen Wasser zu mischen, um eine 0.1 m Essigsäure zu erhalten.

Für eine Endkonzentration von 0.01 m: Mischungsverhältnis 1 : 99; 0.001 m: 1 : 999 usw. Beachten Sie, dass Sie hier mit Volumenteilen operieren, im Gegensatz zu anderen Sachverhalten im Folgenden.

Das Mischungskreuz ist „universell“ einsetzbar, d.h. es kann nicht nur bei „Molaritäten“, sondern auch bei „Normalitäten“ bzw. bei anderen Konzentrationsangaben angewendet werden.

- Beispiel Masseprozent, $c_{M\%}$ (identisch mit Massenanteil, nur mit 100 multipliziert, %)

Aufgabe: Durch Mischen einer 40%-igen NaOH mit einer 20%-igen NaOH soll eine 30%-ige NaOH ($w = 0.30$) erhalten werden. Welche Masseteile (**Beachten:** Abwiegen, hier keine Volumina, s.o.) müssen gemischt werden?

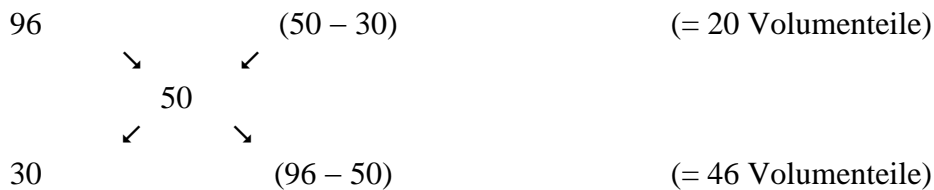


Also: 1 Masseteil der 40%-igen Lösung wird mit 1 Masseteil der 20%-igen Lösung gemischt, um die 30%ige Lösung zu erhalten.

(Warum wurden die Beispiele so einfach gewählt? Sie können das Ergebnis so leicht überprüfen! Wählen Sie x-beliebige andere Beispiele, es funktioniert immer!)

- Beispiel: Volumenprozent, Vol% (i.d.R. eine Flüssigkeit mit Wasser im Gemisch)

Aufgabe: Eine 50 Vol%-ige Ethanollösung (in Wasser) soll aus einer 96 Vol%igen Lösung durch Mischen mit einer 30 Vol%-igen Ethanollösung hergestellt werden. Welche Volumenteile (!) sind zu mischen?



Durch Mischen von z.B. 20 mL einer 96 Vol%-igen Ethanollösung mit 46 mL einer 30 Vol%-igen Ethanollösung werden 66 mL einer 50 Vol%-igen Ethanollösung erhalten.

Weitere Beispiele:

- Wieviel Gramm reines NaCl sind in 200 g einer Lösung dieses Stoffes enthalten, wenn sie einen Massenanteil von $w = 0.055$ (also eine 5.5%-ige Lösung) aufweist?

$$m(\text{NaCl}) = 0.055 \times 200 \text{ [g]} = 11 \text{ g.}$$

(Sie benötigen für die Rechnung also nicht die molare Masse des Stoffes!)

- Wieviel Milliliter 35 Vol%-iges Methanol können aus 175 mL reinem Methanol (100%) durch Mischen mit reinem Wasser entstehen?

$$c_{\text{Vol}\%} = V(\text{MeOH}) / V(\text{Gemisch}) \text{ (multipliziert mit 100)}$$

Gleichung nach $V(\text{Gemisch})$ umstellen und ausrechnen ergibt 500 mL an 35 Vol%-igem Methanol als Ergebnis.

Berechnung von Mischungsverhältnissen:

Für das Mischungsverhältnis zweier Lösungen bekannter Konzentration (z.B. in $c_{M\%}$) zur Herstellung einer Lösung gemischter Konzentration gilt:

$$m_1 c_1 + m_2 c_2 = (m_1 + m_2) c_E \quad (c_E = \text{gewünschte Endkonzentration})$$

• Beispiel:

10 g einer Natronlauge ($w = 0.40$) werden mit 100 g reinem Wasser gemischt. Wie groß ist die Konzentration (Massenanteil) der dabei resultierenden Lösung?

Umstellen der zuvor genannten Gleichung ergibt:

$$c_E = (m_1 c_1 + m_2 c_2) / (m_1 + m_2) = (10 \text{ g} \times 0.40 + 100 \text{ g} \times 0.00) / (10 \text{ g} + 100 \text{ g}) = 0.0364$$

Die resultierende Lösung weist einen Massenanteil von 0.0364 bezogen auf den Stoff NaOH auf, d.h. sie ist 3.64%ig. (Beachten Sie, dass auch hier die Konzentration des Wassers – bezogen auf den Stoff NaOH – gleich Null gesetzt wird.)

Wichtige Anmerkung: Sie können aus diesen Angaben nicht berechnen, welche Molarität die Lösung aufweist, dazu muss Ihnen die Dichte der Lösung gegeben sein! Tabellen finden Sie dazu beispielsweise im Anhang des Praktikumsbuches „Jander-Blasius“ (vgl. Ausgabe 2005, S. 549 bis 554; *Beachten Druckfehler in Tab. 4.3:* Salzsäure, erste Zeile links: eine 0.36%ige Salzsäure weist eine Stoffmengenkonzentration von $c = 0.09874 \text{ mol/L}$ auf!)

Molares Normvolumen (V_m):

bei (idealen) Gasen annähernd eine Konstante,
 Normbedingungen: 0°C , 1 atm (273.15 K, 101.33 kPa)
 1 atm = 1,013 bar

$V_m = 22.414 \text{ L/mol}$

$$V_m = \frac{V}{n} \quad [\text{L} / \text{mol}]$$

Molekültheorie

a.) diskrete Moleküle, z.B. H_2 , O_2 , H_2S , HCl

b.) höher aggregierte Systeme

(Metalle, ionische Verbindungen, Polymere):

bestehen nicht aus diskreten molekularen Teilchen,
sondern Atome bilden makroskopische Netzwerke

für Berechnungen wird die stöchiometrische Baugruppe
angegeben, z.B. SiO_2 , Al_2O_3 (Formeleinheit)

Relative Atommasse

Standardatom (1961, IUPAC)

Kohlenstoffisotop der Masse 12 als Bezugsbasis
($^{12}\text{C} = 12.00052$, natürliche Häufigkeit: 98.893%)

der 12. Teil der absoluten Masse eines ^{12}C -Atoms ist die
atomare Masseneinheit: $u = 1.66053 \cdot 10^{-24} \text{ g}$

Kurzer Exkurs in den Atombau und das PSE als Grundlage zur Bestimmung von Valenzelektronen und Oxidationsstufen

Bau und Größe der Atome

Aufbau: a.) ATOMKERN

Protonen, Neutronen

99.95 -99.98% der Masse des Atoms,

jedoch verschwindend kleines Volumen, "Punktmasse"

b.) ATOMHÜLLE

Elektronen

verschwindend kleines Gewicht; die Elektronenhülle

bestimmt jedoch das Gesamtvolumen des Atoms!

Durchmesser des Wasserstoffatoms:

$\sim 10^{-10} \text{ m} = 10^{-8} \text{ cm} = 0.1 \text{ nm} = 100 \text{ pm} = 1 \text{ \AA}$

(Atomradius, exakt 37 pm, 0.37 \AA)

- Atomkerne sind **immer** aus den gleichen Bestandteilen aufgebaut (Nukleonen: Protonen, Neutronen);

Beweis: durch Kernumwandlung

Entdeckung der Radioaktivität (Becquerel, 1896)

(P. und M. Curie: Entdeckung des Poloniums, Po)

Jedes chemische Element ist durch die Anzahl der Protonen im Kern seiner Atome charakterisiert!

Protonenzahl = Kernladungszahl = Ordnungszahl

Atom: Protonenzahl = Elektronenzahl

(Elektroneutralitätsprinzip)

Normalfall: Protonenzahl = Neutronenzahl (Kern)

jedoch häufig *Isotope*

Isotope: Atome (eines Elements) mit gleicher Protonenzahl

aber unterschiedlicher Neutronenzahl

⇒ *unterschiedliche Massenzahlen*

Massenzahl = Protonenzahl + Neutronenzahl

Reinelemente: nur ein natürlich vorkommendes Isotop ist bekannt (20 Reinelemente)

z.B.: ^{19}F ^{23}Na ^{31}P

(auch Be, Al, As, Au, I, Co, Mn, Sc, Rh, V, Nb, Ta)

⇒ alle anderen Elemente sind **Mischelemente**, d.h. mehrere Isotope sind bekannt, deren chemische Eigenschaften sich jedoch *nicht* unterscheiden!

Bsp.: ^{12}C (98.9%) ^{13}C (1.1%)

Bsp.: ^{16}O (99.76%) ^{17}O (0.04%) ^{18}O (0.20%)

Die relative Atommasse eines Elements errechnet sich aus den Atommassen seiner Isotope unter Berücksichtigung der natürlichen Isotopenhäufigkeit („mittlere relative Atommasse“).

- stabile / instabile Isotope

- stabile Isotope zerfallen nicht; schwerster stabiler Kern: ^{209}Bi (Bismut, früher: Wismut)

⇒ Instabile Isotope (Radionuklide):

sind radioaktiv, d.h. sie zerfallen unter Abgabe von Strahlung in andere Kerne (α -, β -, γ -Strahlung, Photonen, Heliumkerne).

Isotope des Wasserstoffs

^1H (leichter Wasserstoff, Protium, 99.9855%)

^2H (schwerer Wasserstoff, Deuterium, 0.0145%)

^3H (überschwerer Wasserstoff, Tritium)

Tritium: radioaktiv, künstliches Isotop, β -Strahler, $t_{1/2} = 12.346$ a; natürlich in der Hochatmosphäre vorkommend (≈ 2 kg), wird durch Einwirkung von Strahlung kosmischer Kernprozesse auf Luftstickstoff ständig nachgebildet

⇒ künstliche Gewinnung: durch Beschuß von ^6Li mit langsamen Neutronen

Die Elektronenhülle

Flammenfärbung: charakteristische Lichtausstrahlung;

Zerlegung durch Prisma (Gitter): *jedes Element liefert ein charakteristisches*

Linienpektrum (Bunsen, Kirchhoff; 1860)

⇒ charakteristische Spektrallinien entstehen, weil Atome Licht *nur in diskreten Quanten* (Photonen) ausstrahlen, somit waren Schlußfolgerungen auf die Struktur der Elektronenhülle möglich.

(Atommodelle s. Vorlesung AC1)

Das Periodensystem (PSE)

J. W. Döbereiner (1829): "Triadenregel"

relative Atommassenunterschiede annähernd gleich,

z.B. Cl, Br, I; S, Se, Te; Ca, Sr, Ba; Li, Na, K

1869: D. I. Mendelejew / Lothar Meyer (unabhängig voneinander): ordnendes Prinzip war steigende relative Atommasse (zum damaligen Zeitpunkt noch einige Lücken)

Mendelejew traf Vorhersagen, z.B. für Ge (1871) als "Eka-Silicium" / 1886 durch Cl. Winkler / Freiberg entdeckt.

heute ordnendes Prinzip: Kernladungszahl = Ordnungszahl

Kurzperiodensystem / Langperiodensystem

Gruppennummerierung, IUPAC (neuerdings):

Gruppe 1 - 18 (0. Gruppe = 18. Gruppe)

Elementsymbole: im allg. lateinisch bzw. griechisch

J. J. Berzelius eingeführt (1814),

ca. 109 Elemente bekannt

bei R.T.: 11 Elemente gasförmig (H, N, O, F, Cl, Edelgase)

2 Elemente flüssig (Br, Hg)

alle übrigen fest (ca. $\frac{3}{4}$ aller Elemente sind Metalle)

Valenzelektronen / Oxidationsstufen

Valenzelektronen = "Außenelektronen", benötigt für die Bindungsbildung (Bindungen \equiv Valenzen)

Periodizität der Eigenschaften

A.) *Atom- und Ionenradien:*

innerhalb der *Gruppe* (von oben nach unten) zunehmend

innerhalb der *Periode* (von links nach rechts) abnehmend

(Bei Ionen: bei konstanter Ionenladung betrachten!)

B.) *Elektronenaffinität:*

Energie, die mit der Aufnahme eines Elektrons durch ein gasförmiges Atom (bzw. Ion) verbunden ist

Gang der Absolutwerte, allgemein:

innerhalb der *Gruppe* (von oben nach unten) abnehmend

innerhalb der *Periode* (von links nach rechts) zunehmend

C.) *Ionisierungspotenzial*: (\equiv Ionisierungsenergie)

Energie, die mit der Abgabe eines Elektrons durch ein gasförmiges Atom bzw. Ion verbunden ist

Gang der Absolutwerte, allgemein:

innerhalb der *Gruppe* (von oben nach unten) abnehmend

innerhalb der *Periode* (von links nach rechts) zunehmend

(Beachten: „Knickpunkte“ und 1. Ionisierungspotenzial, 2. etc.)

D.) *Elektronegativität*:

Maß für das Bestreben eines Atoms in einer kovalenten Einfachbindung Elektronen anzuziehen (*L. Pauling*, relative Zahlenwerte; Fluor zugeordnet: 4.0)

E.) *Metallcharakter*:

innerhalb der *Gruppe* (von oben nach unten) zunehmend

innerhalb der *Periode* (von links nach rechts) abnehmend

„Halbmetalle“ (B, Si, Ge, As, Te)

Metalle: kleine Elektronegativität, niedriges Ionisierungspotenzial, niedrige Elektronenaffinität;

\Rightarrow Oxide bilden Basen (Baseanhydride)

Nichtmetalle: hohe Elektronegativität, relativ hohes Ionisierungspotenzial u. Elektronenaffinität;

\Rightarrow Oxide bilden Säuren (Säureanhydride)

Amphoterie: „Zwischenstellung“

z.B. amphoterer Charakter von Al bzw. Al(OH)_3

Redoxreaktionen

Oxidationszahl

Basis: entscheidendes Kriterium ist die Elektronegativität (EN) der beteiligten Bindungspartner einer Verbindung!

Oxidationszahlen werden generell (ganzzahlig) mit römischen Zahlen angegeben!

Regeln zum Aufstellen (formaler) Oxidationszahlen (Oz.)

1. Atome im elementaren Zustand erhalten $+/-0$.
2. Ionen: Oz. eines einatomigen Ions entspricht der Ladung. Sind mehrere Atome im Ion gebunden, entspricht die Summe der Oz. der Ionenladung.
3. Moleküle: positive Oz. für Element mit der kleineren EN; negative Oz. für Element mit größerer EN; für das neutrale Molekül ist die Summe der Oz. aller beteiligten Atome = 0.
4. Wasserstoff erhält in Verbindungen meist +I. Ist die EN des Bindungspartners kleiner (z.B. viele Metalle), erhält der Wasserstoff die formale Oz. $-I$ („Metallhydrid“).
5. Sauerstoff erhält im Prinzip $-II$, aber (!) Ausnahmen:
Peroxide (stets $-I$), Fluoride des Sauerstoffs (positive Oz., weil F in Verbindungen *stets* $-I$ zugeordnet wird); auch „gebrochene“ Oz., z.B. im Dioxygenylkation, O_2^+ , sind möglich.

Für *organische* Verbindungen gelten spezielle Regeln (s. z.B. „Organikum“).

Wir behandeln hier einige ausgewählte Beispiele für die jeweiligen formalen Oxidationszahlen des Kohlenstoffs von $-IV$ bis $+IV$ (C-Atome sollten H tragen und C-Atome werden in einer Kette jeweils einzeln betrachtet):

Methan / Ethan / Carben, Ethen / Ethin, Ethanol / Methanal, Dichlormethan / Ethanal / Methansäure, Trichlormethan / Ethansäure. Für die formale Oz. $+IV$ wären Kohlendioxid, Phosgen und Tetrachlorkohlenstoff zu nennen, aber hier befinden sich keine H-Atome am Kohlenstoff und es gelten die „normalen“ Regeln zur Bestimmung der formalen Oxidationszahl.

In Bezug auf die Stellung der Elemente im PSE ergeben sich noch wichtige Überlegungen:

- Die positive Oz. eines Elements kann nicht größer sein als die Gruppennummer – im Haupt- und Nebengruppensystem betrachten (!) – dieses Elementes. (*Ausnahmen*: 1. Nebengruppe, z.B. bei Gold ist Au^{III} die stabilere Oxidationsstufe.)

- Die maximale negative Oz. in den Hauptgruppen beträgt „Hauptgruppennummer – 8“.
- Ursache der Stabilität bestimmter Oxidationsstufen ist häufig in der jeweiligen Elektronenkonfiguration zu suchen: halb- oder vollbesetzte Schalen (oder Unterschalen) sind oft die treibende Kraft. Deshalb muss man eigentlich nicht unbedingt auswendig lernen, warum z.B. Mn^{II} oder Cr^{III} besonders stabil sind.

Oxidation: Elektronenabgabe (Oz. steigt), Reduktion: Elektronenaufnahme (Oz. fällt).

Beide Prozesse sind *stets* miteinander verbunden (Redoxprozess)!

Die Redoxchemie wird prinzipiell durch die Stellung in der elektrochemischen Spannungsreihe bestimmt.

Aufstellen von Redoxgleichungen:

Ganz allgemein sollten Sie Vorkenntnisse über die Stabilität bestimmter Oxidationsstufen haben (s.o., z.B. Schalenbesetzungen, maximale Wertigkeiten aus Gruppennummern usw.): „Sonst wird es nichts.“

1. Notieren aller Ausgangs- und Endstoffe der Reaktionsgleichung
2. Ermitteln der Oz. und Zuordnung zu Oxidation bzw. Reduktion
3. Änderung der Oz. durch Elektronenwechsel ausgleichen
4. Ladungsvergleich vornehmen
5. Ladungsausgleich, wenn nötig unter Zuhilfenahme von H^+ (H_3O^+) oder OH^- bzw. H_2O .
6. Stöchiometrische Korrektur der Gleichungen und schließlich Addition von Ox.- und Red.-Gleichung zur vollständigen Redoxgleichung (unter Weglassen der Elektronen). Schließlich auf die kleinsten Stöchiometriefaktoren bringen, dabei jedoch nach Möglichkeit nur ganzzahlige Faktoren verwenden.

Wir behandeln ausgewählte Beispiele, die für Sie in den ersten Tagen des Grundpraktikums beim Experimentieren behilflich sein werden. Der Verlauf einer Redoxreaktion wird oftmals durch den pH-Wert beeinflusst, auch diese Hintergründe behandeln wir später ausführlich.

Stickstoffhaltige Säuren

Die **Salpetersäure** zählt zu den oxidierenden Säuren (im Gegensatz zur Salzsäure, warum?).

Bsp.: Kupfer wird in Salpetersäure (hohe Säurekonzentration!) gelöst.

Beachten: es wird Stickstoffdioxid gebildet.

Bsp.: Kupfer wird in Salpetersäure (halbkonzentriert!) gelöst.

Beachten: es wird Stickstoffmonoxid gebildet. Das gebildet NO (farblos) reagiert aber in der Folge rasch mit dem Luftsauerstoff zu NO₂ (braun).

Ganz analog können wir Redoxgleichungen nach diesem Muster auch mit anderen Elementen formulieren wie beispielsweise mit Zn, Ag, P, S oder C.

Bsp.: Zinkpulver reagiert mit einem Alkalimetallnitrat in stark alkalischer Lösung.

Beachten: es bildet sich Ammoniak.

Im Praktikum führen Sie einen ähnlichen Versuch mit FeSO₄ durch, üben Sie sich im Aufstellen der entsprechenden Redoxgleichungen!

Im Überschuss an OH⁻ bildet sich der Komplex [Zn(OH)₄]²⁻, -tetrahydroxidozinkat(II) (-zincat wäre exakter, Nomenklatur s. weiter unten).

Zink reagiert **stets** als starkes Reduktionsmittel (s. Potential in der Spannungsreihe) sowohl in saurer als auch in basischer Lösung!

Schwefelhaltige Säuren

Auch die **Schwefelsäure** ist eine sogenannte oxidierende Säure. Diese Wirkung entfaltet sich allerdings nur bei einer hohen Säurekonzentration (was ist dabei das Produkt der Reduktion?). Aus verdünnten wässrigen Lösungen dieser Säure entwickelt sich in Gegenwart eines Reduktionsmittels Wasserstoff.

Bsp.: Eisenpulver reagiert mit konzentrierter Schwefelsäure beim Erwärmen:

SO₂-Bildung!

Bsp.: Zinkpulver wirkt hier stärker reduzierend:

Bildung von elementarem Schwefel oder gar Schwefelwasserstoff!

Bsp.: Zink und verdünnte Schwefelsäure ergibt Wasserstoff.

Schweflige Säure (oder besser SO_2 in Wasser gelöst) reagiert überwiegend als Reduktionsmittel (Darstellung SO_2 , s. Praktikumsskript).

Bsp.: Reduzierende Wirkung gegenüber elementarem Iod oder Brom

Bsp.: Reduktion von Iodsäure mit Hydrogensulfit (Experiment: „Landolt-Cola“).

Gelegentlich kann SO_2 auch teilweise als Oxidationsmittel wirken („redoxamphoter“). Wir besprechen diesen Fall an der Reaktion von SO_2 mit H_2S (u.a. im CLAUS-Prozess von Bedeutung) und treffen hier auf einen speziellen Fall von Redoxreaktionen (Komproportionierung). In diesem Zusammenhang wird auch der andere Spezialfall besprochen, die Disproportionierung.

Bsp.: Reaktion von NO_2 in Wasser bzw. Alkalilaugen.

Bsp.: Reaktion von Cl_2 in Wasser bzw. Alkalilaugen.

Abschließend wird auf weitere wichtige Redoxreaktionen verwiesen.

Bsp.: Unterschiedliches Verhalten von Nitraten beim Erhitzen
(Alkalimetallnitate, Schwermetallnitate, Ammoniumnitrat und –nitrit)

Bsp.: Thermische Zersetzung von Chloraten.

Ein wichtiger Redoxprozess spielt bei der sogenannten Oxidationsschmelze eine Rolle. Wir besprechen den Aufschluss von in Wasser (und Säuren) schwerlöslichen Oxiden wie Cr_2O_3 und Fe_2O_3 , wobei für letzteres Oxid nur der so genannte *saure Aufschluss* mit Kaliumhydrogensulfat (keine Redoxreaktion!) angewendet wird. Außerdem wird die Chemie zum *Soda-Pottasche-Aufschluss* besprochen.

Chemisches Gleichgewicht und Massenwirkungsgesetz (MWG)

Chemische Reaktionen sind in *geschlossenen* Systemen meist umkehrbar (reversibel).

Systeme unter thermodynamischer Sicht:

abgeschlossen (isoliert): weder Energie- (Wärme, Arbeit) noch Masseaustausch mit der Umgebung;

geschlossen: Energieaustausch mit der Umgebung ist möglich aber kein (!) Masseaustausch;

offen: Energie- und Masseaustausch mit der Umgebung sind möglich.

Wir betrachten die allgemeine Reaktion zwischen dem Stoffe A und B unter Bildung der Produkte C und D. Als Vereinfachung soll angenommen werden, dass Hin- und

Rückreaktion *in einem Schritt* verlaufen sollen. Somit werden vereinfachte Geschwindigkeitsgesetze formulierbar. Die Geschwindigkeit der Hinreaktion kann wie folgt formuliert werden: $v_H = k_H \cdot c(A) \cdot c(B)$.

Für die Rückreaktion gilt: $v_R = k_R \cdot c(C) \cdot c(D)$.

(k = Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion)

Hat das chemische Gleichgewicht (GG) sich eingestellt, so gilt $v_H = v_R$. Hierbei handelt es sich um ein *dynamisches* GG, d.h., es stellt sich ständig neu ein, kein Stillstand! (Den Eindruck des Stillstandes hat man nur nach außen hin.) Pro Zeiteinheit wird nun stets soviel Produkt gebildet wie auch wieder zerfällt. Betrachtet man die Gesamtreaktion, gilt: $v(\text{gesamt}) = 0$.

Aus diesen Überlegungen leitet sich das MWG ab:

$$v(\text{gesamt}) = v_H - v_R = k_H \cdot c(A) \cdot c(B) - k_R \cdot c(C) \cdot c(D)$$

$$k_H \cdot c(A) \cdot c(B) = k_R \cdot c(C) \cdot c(D)$$

$$k_H / k_R = c(C) \cdot c(D) / c(A) \cdot c(B) \quad k_H / k_R = K_c$$

(K_c = GG-Konstante bezogen auf die Konzentrationen).

Weiterhin kann bei Gasreaktionen die GG-Konstante bezogen auf den Partialdruck verwendet werden (K_p). Wir besprechen am Beispiel der Ammoniaksynthese die Formulierung K_p und beachten, dass die Stöchiometriefaktoren der Reaktionspartner als Exponenten in die Formulierung des mathematischen Ausdrucks für das MWG eingehen.

Ein Konzentrations-Zeit-Diagramm ist z.B. im Kapitel zum GG im „Mortimer“ einzusehen. Wir besprechen kurz das Phänomen der Katalyse (positiv, negativ/Inhibitoren): ein Katalysator hat keinen Einfluss auf die Lage des GG, er kann lediglich die Einstellzeit für das GG beeinflussen, indem er die Aktivierungsenergie herabsetzt (positive K.) oder erhöht (negative K.).

Die GG-Lage kann durch drei Faktoren verschoben werden:

- a) Veränderung der Konzentrationen: z.B. Produkte aus dem GG entfernen \Rightarrow Neueinstellung GG, Neubildung von Produkt, bzw. Zufuhr von Ausgangsstoffen.
- b) Druckänderung bei Gasreaktionen: bei Volumenverminderung hoher Druck günstig.
- c) Änderung der Temperatur: Erhöhung von T begünstigt die endotherme Reaktion, Erniedrigung von T begünstigt die exotherme Reaktion.

Komplexbildungsreaktionen

Komplexverbindung: ein Zentralatom (M) bindet einen bestimmten Satz von Liganden (L). Die Anzahl der Liganden entspricht der Koordinationszahl (KZ).

Beschreibung der Komplexe als Säure/Base-Addukte im Sinne der Theorie von Lewis, Lewis-Säure: Elektronenpaarakzeptor, Lewis-Base: Elektronenpaardonator.

Übergangsmetallionen verhalten sich oft wie Lewis-Säuren:

Bsp.: Cr^{III} , $\text{Cr}^{3+}(\text{aq})$, bedeutet hydratisierte Ionen, besser als $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$ zu formulieren ($n = 6$ i.d.R.).

Cr^{III} verfügt über unbesetzte d-Orbitale, bedeutet also „Elektronenpaar-Lücken“ und kombiniert so z.B. mit der Lewis-Base NH_3 unter Komplexbildung zu $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$.

Vergleichendes Beispiel aus der Hauptgruppenchemie: $\text{H}_3\text{N} \rightarrow \text{BF}_3$ (koordinative Bindung).

Koordinationspolyeder und häufige Koordinationszahlen (KZ):

KZ 4 (Tetraeder) KZ 6 (Oktaeder).

Komplexstabilität

Labile Komplexe: unterliegen einem *schnellen* Ligandenaustausch. Anderer Extremfall: Komplexe, die nicht oder nur sehr langsam an Ligandenaustauschreaktionen teilnehmen; Fallunterscheidung in thermodynamische und kinetische Stabilität.

Thermodynamische Stabilität:

Ein Maß dafür ist die Komplexzerfallskonstante (GG-konstante).

Bsp.: Ligandensubstitutionsreaktion in $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ mit 6 H_2O

$K \approx 10^{-34}$, d.h., GG liegt stark auf der linken Seite, also Hexamminkomplex ist „sehr stabil“. (Formulieren Sie den Ausdruck für K .)

Beachten: pH-Wertabhängigkeit, in saurer Lösung ist der Komplex thermodynamisch instabil. Reagiert $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ mit 6 H_3O^+ , so bildet sich sehr langsam (!) der Hexaquaquakomplex unter Freisetzung von Ammoniumionen. Für diese Reaktion beträgt $K \approx 10^{22}$, das GG liegt also im thermodynamischen Sinn stark auf der rechten Seite. Trotzdem ist der Hexamminkomplex in saurer Lösung existent, er wandelt sich nicht *spontan* um, sondern der Ligandenaustausch verläuft *sehr langsam* (kinetisch stabil, inert).

Merke: viele oktaedrische Komplexe der Elemente der 3d-Reihe sind labil (also kinetisch und thermodynamisch instabil, Ligandenaustausch-GG stellen sich sehr rasch ein) *mit Ausnahme von Cr(III)- und Co(III)-Komplexen!*

Individuelle Komplexbildungskonstante

Wir betrachten den Fall einer Ligandensubstitution eines einzelnen Aqualiganden im Komplex $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ gegen NH_3 . Anwendung des MWG liefert uns K_1 oder β_1 , die individuelle Komplexbildungskonstante für diese Einzelreaktion. Im Überschuss des Ammoniakliganden wird sich in Stufen schließlich der Hexammin- Komplex bilden. Fassen wir diese Teilreaktionen in einer Reaktionsgleichung zusammen, so erhalten wir die Bruttostabilitätskonstante (β_6), allgemein β_n . Letztere Konstante errechnet sich als Produkt der Einzelbildungskonstanten: $\beta_n = K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_n$.

Die Stabilitätskonstanten überstreichen einen Bereich von vielen Zehnerpotenzen, deshalb wird zweckmäßigerweise der Wert als $\lg\beta$ angegeben. Ein Blick auf diesen Wert für einen speziellen Komplex sagt uns schnell etwas über dessen Stabilität aus.

Beispiele:

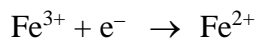
Komplex	$\lg\beta$
$[\text{CoCl}_4]^{2-}$	- 6.6
$[\text{CuCl}_4]^{2-}$	- 3.6
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	5.2
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	7.1
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	8.7
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	35.1.

Besonderheiten bei Aquakomplexen:

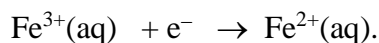
Metallionen liegen in wässriger Lösung grundsätzlich nicht „nackt“ vor, d.h., sie sind von einer Hydrathülle umgeben. Bei Übergangsmetallen formulieren wir Hexaaquakomplexe (Hexaqua ist auch zulässig) der allgemeinen Form $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n]^{y+}$, wobei i.d.R. $n = 6$ gilt. Auch für Ionen der Hauptgruppenelemente in wässriger Lösung gilt diese Regel, d.h. Na^+ kann als $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ aufgefasst werden. Hierbei fassen wir *dieses* Aggregat jedoch nicht als Komplexverbindung auf (hydratisierte Ionen, vgl. auch Vorlesung AC1, Kapitel „Die Ionenbindung“, Dissoziation in Wasser). Eine Ausnahme von der Regel ($n = 6$) stellt auf jeden Fall das Be(II)- Ion dar. Aufgrund des

kleinen Ionenradius (30 pm) liegen wahrscheinlich nur Gebilde der Zusammensetzung $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ vor, vgl. dazu Na^+ : $r = 98$ pm. (Beim Heranziehen von Ionenradien aus Tabellenbüchern sollten Sie jedoch beachten, dass die jeweilige KZ für die angegebenen Werte, z.B. in Festkörperstrukturen, zu berücksichtigen ist!)

Hinweis: beim Formulieren von Redoxgleichungen, an denen Übergangsmetallionen beteiligt sind, benutzen wir aus Gründen der Einfachheit nicht die Formeln der kompletten Aquakomplexe, obwohl das wesentlich exakter wäre. Zwei Varianten sollen gelten, z.B.



oder der Wirklichkeit näher kommt:



Die Problematik $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ behandeln wir zu einem späteren Zeitpunkt.

Anwendungen des Massenwirkungsgesetzes auf Gleichgewichte in wässriger Lösung

Homogene Gleichgewichte: Säure-Base-Gleichgewichte

Säure-Base-Theorie nach Brønsted

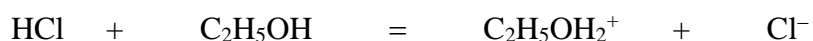
- Säuren sind Protonen-Donatoren (HA):

Stoffe oder Teilchen, die H-Atome aufweisen, und somit in Wasser Protonen abgeben können, wobei ein korrespondierendes Anion (A^-) gebildet wird.

Beispiel: Chlorwasserstoff (Hydrogenchlorid) wird in Wasser gelöst, dabei bilden sich H_3O^+ -Ionen (Oxoniumionen oder auch Hydroniumionen genannt).

Beachten Sie dabei folgendes: das H_3O^+ -ion ist als einzelnes Ion nur kurzzeitig existent (Lebensdauer ca. 10^{-13} s). Es erfolgt ein rascher Übergang dieses Protons auf andere Wassermoleküle und höhere Aggregate, wie z.B. H_9O_4^+ (vier Wassermoleküle bilden einen „Cluster“, von dem das Proton gebunden wird), sind nun langlebigere Spezies in der Lösung.

Die Abgabe von Protonen ist nicht streng auf das Lösungsmittel Wasser begrenzt zu sehen, auch in Ethanol kann HCl Protonen abgeben:



In unseren nachfolgenden Betrachtungen soll aber nur Wasser als Lösungsmittel eine Rolle spielen.

- Basen sind Protonen-Akzeptoren (B):

Stoffe oder Teilchen, die H^+ -Ionen aufnehmen können, wobei das korrespondierende Aggregat HB^+ entsteht.

Reagiert HA mit B zu HB^+ und A^- , so sprechen wir von einem korrespondierenden (konjugierten) Säure-Base-Paar (reversible Protonenübertragung).

Grundregel:

Je leichter eine Säure (Base) ein Proton abgibt (aufnimmt), um so stärker ist sie, und um so schwächer ist ihre korrespondierende Base (Säure).

Ampholyte:

Stoffe, die sich gegenüber einer starken Base wie eine Säure verhalten, *oder* sie übernehmen von einer starken Säure ein Proton.

Protolyse-GG des Wassers: pH-Wert:

Wasser reagiert mit sich selbst unter Bildung von Oxonium- und Hydroxid-ionen

Das MWG angewendet auf dieses Protolyse-GG ergibt das Ionenprodukt des Wassers: eine Konstante, nämlich $1 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$ (bei 25 °C).

Das GG ist stark temperaturabhängig, z.B. gilt bei 100 °C:

$$K_w = 59.29 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}.$$

Definition des pH-Wertes: $\text{pH} = -\lg [\text{H}_3\text{O}^+]$

wichtige Beziehung: $\text{pH} + \text{pOH} = 14 = \text{p}K_w$

- *Berechnung des pH-Wertes für starke und schwache Säuren bzw. Basen*

starke Säure (vollständig dissoziiert/protolysiert):

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}_3\text{O}^+] / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

starke Base (vollständig dissoziiert/protolysiert):

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} \quad \text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-] / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

schwache Säure (unvollständige Protolyse):

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_s - \lg [\text{HA}]) \quad [\text{HA}] = c_0 \text{ (Ausgangskonzentration)}$$

schwache Base (unvollständige Protolyse):

$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} (\text{p}K_B - \lg [\text{B}]) \quad [\text{B}] = c_0 \text{ (Ausgangskonzentration)}$$

- *Ableitung der Säure- bzw. Basekonstante*

Säurekonstante (K_s):

Anwendung des MWG auf die Reaktion $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$

ergibt für verdünnte Lösungen ($[\text{H}_2\text{O}] = \text{konstant}$)

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

Basekonstante (K_B):

Anwendung des MWG auf die Reaktion $\text{B} + \text{H}_2\text{O} = \text{HB}^+ + \text{OH}^-$

ergibt für verdünnte Lösungen ($[\text{H}_2\text{O}] = \text{konstant}$)

$$K_B = [\text{HB}^+] \cdot [\text{OH}^-] / [\text{B}].$$

Es gelten die Beziehungen:

$$pK_S = -\lg K_S \quad \text{und} \quad pK_B = -\lg K_B.$$

Für ein konkretes Säure- und Base-Paar gilt: $pK_S + pK_B = 14$ (s. Tabelle).

Auswahl wichtiger Säure- und Base-Konstanten:

Säure	Base	K_S	pK_S	pK_B
<i>starke Säure / äußerst schwache Base:</i>				
HClO_4	ClO_4^-	10^9	- 9	~ 23
HCl	Cl^-	10^6	- 6	~ 20
H_2SO_4	HSO_4^-	10^3	- 3	~ 17
H_3O^+	H_2O	$10^{1,75}$	- 1,75	15,75
HNO_3	NO_3^-	$10^{1,3}$	- 1,3	15,3
HClO_3	ClO_3^-	10^0	0	14
<i>schwache Säure / mittelstarke bis schwache Base:</i>				
HSO_4^-	SO_4^{2-}	$10^{-1,92}$	1,92	12,08
H_3PO_4	H_2PO_4^-	$10^{-1,96}$	1,96	12,04
HF	F^-	$10^{-3,14}$	3,14	10,86
HCOOH	HCOO^-	$10^{-3,70}$	3,70	10,30
CH_3COOH	CH_3COO^-	$10^{-4,75}$	4,75	9,25
„ H_2CO_3 “	HCO_3^-	$10^{-6,50}$	6,50	7,50
H_2S	HS^-	$10^{-7,00}$	7,00	7,00
H_2PO_4^-	HPO_4^{2-}	$10^{-7,10}$	7,10	6,90
NH_4^+	NH_3	$10^{-9,20}$	9,20	4,80
HCN	CN^-	$10^{-9,40}$	9,40	4,60
HCO_3^-	CO_3^{2-}	$10^{-10,40}$	10,40	3,60

äußerst schwache Säure / starke bis sehr starke Base:

HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}	$10^{-12,30}$	12,30	1,70
H_2O	OH^-	$10^{-15,75}$	15,75	-1,75
OH^-	O^{2-}	$10^{-24,00}$	24,00	-10,00

• *Mehrwertige (mehrbasige) Säuren am Beispiel der H_3PO_4*

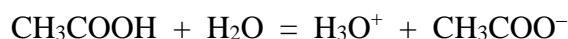
Hier liegt eine sogenannte dreibasige Säure vor (drei Hydroxogruppen in der ausführlichen Molekülstrukturformel). Für die stufenweise Abspaltung von Protonen lassen sich drei Protolysereaktionen formulieren. In der ersten Stufe wird Dihydrogenphosphat (H_2PO_4^- , ein sog. primäres Phosphat, 1°) gebildet. Dieses kann in einer weiteren Stufe erneut ein Proton abgeben und ergibt das Hydrogenphosphat (HPO_4^{2-} , ein sog. sekundäres Phosphat, 2°). Schließlich wird in einer dritten Stufe das letzte Proton unter Bildung des (Ortho)phosphats, PO_4^{3-} , abgegeben.

Generelle Regel für mehrbasige Säuren: Die Abspaltung des ersten Protons erfolgt meist leicht und vollständig. Die weiteren Protonen werden viel schwerer und nur unvollständig abgespalten. Für die H_3PO_4 werden drei pK_S -Werte gefunden (s. Tabelle) und es gilt $\text{pK}_{S1} < \text{pK}_{S2} < \text{pK}_{S3}$ (im Prinzip für alle mehrbasigen Säuren, vgl. auch noch Tabelle für H_2SO_4).

• *Schwache Elektrolyte: Protolysegrad und Ostwaldsches Verdünnungsgesetz*

Ostwaldsches Verdünnungsgesetz am Beispiel Essigsäure (vgl. auch V 37)

Es liegt in diesem Fall ein schwacher Elektrolyt vor, d.h. die Säure unterliegt nur schwach der Protolyse. Das Gleichgewicht der Reaktion



liegt sehr stark auf der linken Seite.

Protolysegrad (α):

Quotient aus der Konzentration der protolysierten HA-Moleküle und der Konzentration der HA-Moleküle vor der Protolyse (= c_0)

Im Fall einer starken Säure ist der Protolysegrad $\alpha \approx 1$, d.h. nahezu 100% der Säure sind protolysiert. Es gilt:

$$\alpha = c - [\text{HA}]/c_0 = [\text{H}_3\text{O}^+]/c_0 = [\text{A}^-]/c_0.$$

und $0 \leq \alpha \leq 1$.

Fallbeispiel: extrem schwache Protolyse:

aus $c \approx [\text{HA}]$ folgt $\alpha \approx 0$ („Gleichgewicht stark links“)

Fallbeispiel: vollständige Protolyse:

aus $[HA] \approx 0$ folgt $\alpha \approx 1$ („Gleichgewicht stark rechts“)

Aus den Beziehungen $K_S = [H_3O^+] \cdot [A^-] / [HA]$ und

$[HA] = c_0 - \alpha \cdot c_0 = c_0 (1-\alpha)$ sowie $[H_3O^+] = c_0 \cdot \alpha = [A^-]$ ergibt sich durch Umformen das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz:

$$K_S = \alpha^2 \cdot c_0^2 / c_0(1-\alpha) = c_0 [\alpha^2 / (1-\alpha)].$$

Wenn der Protolysegrad sehr viel kleiner 1 ist, wird $(1-\alpha) \approx 1$, daraus folgt:

$$\alpha = (K_S / c_0)^{1/2} \text{ und bedeutet somit } \alpha \sim 1/c_0.$$

Der Protolysegrad einer schwachen Säure steigt mit abnehmender Konzentration, also mit zunehmender Verdünnung.

- pH-Wert-Abhängigkeit von Säure-Base-GG

Pufferwirkung, Puffergleichung nach *Hasselbalch/Henderson*

Prinzip: Bei annähernd gleichen Konzentrationen eines Gemisches einer schwachen Säure und seines korrespondierenden Salzes bleibt im verwendeten Puffersystem der pH-Wert bei Zugabe von Säure (bzw. Base) nahezu konstant (Pufferbereich).

$$\text{pH} = \text{p}K_S + \lg [\text{Salz}]/[\text{Säure}] = \text{p}K_S - \lg [\text{Säure}]/[\text{Salz}]$$

- Neutralisationsreaktionen/Titrationskurven (s. Mortimer bzw. ausgegebene Vorlagen in Vorlesung).

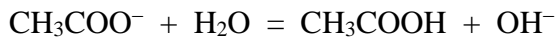
- Protolyse von Salzen in wässriger Lösung

Werden Salze in Wasser gelöst, so können Protolysereaktionen stattfinden. Abhängig sind diese vom Umstand, aus welchen Bestandteilen sich das Salz zusammensetzt.

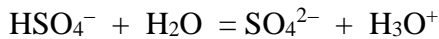
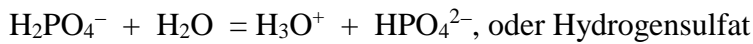
A) Beispiel: NaCl (Salz einer starken Säure und einer starken Base), in diesem Fall wird eine neutrale Reaktion beobachtet (vgl. auch Titrationskurve, Äquivalenzpunkt am Neutralpunkt).

B) Salze, deren Anionen infolge von Protolyse mit Wasser OH⁻-Ionen bilden (ANION-BASEN), Bsp.: Na₂CO₃ reagiert in Wasser stark basisch (Salz einer schwachen Säure und einer starken Base, vgl. auch Titrationskurve, Äquivalenzpunkt im basischen Bereich).

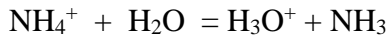




C) Salze, deren Anionen infolge von Protolyse mit Wasser H_3O^+ -Ionen bilden (ANION-SÄUREN), Bsp.: Dihydrogenphosphat



D) Salze, deren Kationen infolge von Protolyse mit Wasser H_3O^+ -Ionen bilden (KATION-SÄUREN), Bsp.: Ammoniumchlorid



Zu den Kation-Säuren gehören auch zahlreiche Hexaaquakomplexe der Übergangsmetallionen (oder auch Hauptgruppenelementkationen wie z.B. Al^{3+})



Ursache: Das hochgeladene Zentralatom "stößt die Protonen ab".)

Weitere Methoden der Endpunktbestimmung bei Säure-Base-Titrationsen

- Endpunktbestimmung durch Leitfähigkeitsmessung: Konduktometrie

Wird die elektrische Leitfähigkeit von Ionen als Indikator für den Endpunkt einer chemischen Reaktion benutzt, spricht man von konduktometrischer Maßanalyse.

Bei Reaktionen von Ionen können Änderungen der Leitfähigkeit hauptsächlich durch folgende Faktoren verursacht werden:

- a) Konzentrationsänderungen der Ionen
- b) Änderung der Ionenart.

Bis auf die Ionen des Wassers (H_3O^+ und OH^-) weisen praktisch alle anderen Ionen ähnliche Ionenäquivalentleitfähigkeiten auf (stark verdünnte Lösungen!)

Werden bei Ionenreaktionen die Konzentrationen der Ionen *nicht signifikant verändert*, so werden nur spürbare Leitfähigkeitsänderungen beobachtet, wenn Oxonium- bzw. Hydroxidionen entstehen oder verbraucht werden!

Graphische Auswertung der Titration:

Auftragen der Leitfähigkeit (bzw. $1/R$, elektrischer Leitwert) gegen das Volumen des Titrationsmittels (Maßlösung) ergibt die konduktometrische Titrationskurve.

Eine Bestimmung von zwei unterschiedlichen Säuren kann nebeneinander durchgeführt werden. Voraussetzung ist, dass die pK_S -Werte der Säuren weit genug auseinander liegen!

Praktikum: HCl/CH₃COOH (HCl: $pK_S \approx -6$, CH₃COOH: $pK_S = 4,75$).

- Endpunktbestimmung mit pH-Meter: Potentiometrie
- Beziehungen zwischen Säure(Base)-stärke und Molekülstruktur

Basestärke:

Trend Basestärke 1. Hauptgruppe: Basenstärke nimmt von oben nach unten hin zu (Ursache: Ionenradien der Kationen werden größer, Radius des Hydroxidions bleibt konstant, Folge Coulombanziehung zwischen den Ionen läßt nach, besseres „Abdissoziieren des Hydroxidions möglich). *In der Periode* nehmen die Ionenradien ab, somit nimmt die Basestärke ab.

Säurestärke von Nichtmetallwasserstoffverbindungen:

Vergleich der pK_S -Werte (in Klammern):

CH ₄ (34)	NH ₃ (23)	H ₂ O (15.75)	HF (3.14)
	PH ₃ (20)	H ₂ S (7.06)	HCl (-6)
		H ₂ Se (3.77)	HBr (-7)
		H ₂ Te (2.64)	HI (-8)

Man würde eigentlich aufgrund der Elektronegativitäten erwarten, dass HF die stärkste Säure in der 7. Hauptgruppe sein sollte. Das Problem dabei ist jedoch, dass durch die größte Elektronegativitätsdifferenz im HF eine stark polare Bindung vorliegt, die somit den Wasserstoff fester bindet. Für die Säurestärke ist auch die Atom- bzw. Ionengröße entscheidend (s.o. Abstoßungskräfte), d.h., das Proton wird z.B. vom großen Iodid wesentlich besser „abdissoziieren können, somit liegt in dieser Reihe die stärkste Säure vor (vgl. auch andere HG).

Säurestärke von Nichtmetallsauerstoffverbindungen

In der Periode zunehmend, vgl.

„H₄SiO₄“ (9) H₃PO₄ (1.96) H₂SO₄ (-3) HClO₄ (-9)

Regel: Je „basiger“ eine Säure ist, desto schwächer ist sie.

HClO₄ (-9) HClO₃ (0) HClO₂ (2) HClO (7.25)

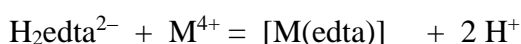
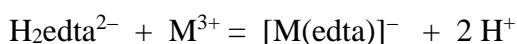
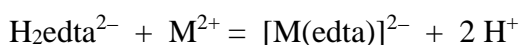
Erklärung: Die Abgabe eines Protons der Perchlorsäure in Wasser ergibt ein sehr stabiles tetraedrisch gebautes Anion (Resonanzstabilisierung, symmetrische Ladungsverteilung), somit ist hier die Tendenz zur Protonenabgabe sehr hoch. In den nachfolgenden Verbindungen dieser Reihe resultieren in gewisser Weise Teilchen mit einer geringeren Symmetrie bei Protonenabspaltung.

Komplexometrische Titrationsen (wird für die Kapitel 1 „Der Kalkkreislauf“ und Kapitel 2 „Aminosäuren“ benötigt)

(vgl. auch Jander-Blasius S. 427-437, Ausgabe 2005)

Zahlreiche Metallionen lassen sich quantitativ mittels komplexometrischer Titrationsen bestimmen. Wir verwenden dazu als Maßlösung das Dinatriumsalz der Ethylendiamintetraessigsäure (H_4edta): $\text{Na}_2\text{H}_2\text{edta}$; Titriplex III, Komplexon III. Die Verbindung kann als sechszähliger Chelatligand fungieren und hat den Vorteil, dass mit den zu bestimmenden Metallkationen stets nur 1:1-Komplexe gebildet werden. D.h., das molare Reaktionsverhältnis der Komplexbildung ist stets 1:1 unabhängig von der Kationenladung.

Reaktionsprinzipen: $\text{Na}_2\text{H}_2\text{edta} = 2 \text{Na}^+ + \text{H}_2\text{edta}^{2-}$



Die gebildeten Komplexe sind sehr stabil, weisen hohe Beständigkeitskonstanten (β) auf, und sind u.a. auch im sauren pH-Bereich beständig.

$[\text{Mg}(\text{edta})]^{2-}$	$\lg \beta$	8.69
$[\text{Ca}(\text{edta})]^{2-}$		10.70
$[\text{Zn}(\text{edta})]^{2-}$		16.50
$[\text{Al}(\text{edta})]^-$		16.70
$[\text{Pb}(\text{edta})]^{2-}$		18.04
$[\text{Cu}(\text{edta})]^{2-}$		18.80
$[\text{Hg}(\text{edta})]^{2-}$		21.80
$[\text{Fe}(\text{edta})]^-$		25.10
$[\text{Co}(\text{edta})]^-$		41.50 (!)

Für die Bestimmung von Mg und Ca ist anzumerken, dass diese Komplexe *nicht* im sauren Bereich stabil sind (s. einzuhaltende Bedingungen in den Vorschriften: pH-Wert konstant halten durch Pufferung).

Endpunktbestimmung mit *Schwarzenbachschen Metallindikatoren*:

Als Indikatoren werden hierbei chelatbildende, organische Farbstoffe genutzt, die mit den Metallionen Komplexe bilden, deren Farbe von der des freien Farbstoffes

verschieden ist. Zudem muss die Stabilität der Indikator Komplexe geringer sein als die Stabilität der Komplexe zwischen den zu bestimmenden Metallionen und edta. Die Metallindikatoren sind selbst schwache Säuren, die am Anfang der Titration zugesetzt werden. Sie bilden mit dem Metallion einen Komplex, die Eigenfarbe des Indikators schlägt dabei um. Am Endpunkt der Titration setzt sich die höhere Stabilität der Komplexe mit edta durch, und in einer Konkurrenzreaktion wird das Metallion aus dem Metallindikator Komplex verdrängt und somit wird die Eigenfarbe des freien Indikators sichtbar. Ein wichtiger Metallindikator ist Eriochromschwarz T (Erio T, vgl. Jander/Blasius S. 432).

Auf einige Probleme bei den durchzuführenden Titrationen sei hingewiesen. Die verwendeten Metallindikatoren schlagen oft nur sehr langsam um. Es empfiehlt sich, eine bekannte Probe zu titrieren und die farbige Lösung daneben zu stellen, da der Farbumschlag oft nicht eindeutig erkannt wird. Von größter Bedeutung ist die Einhaltung des angegebenen pH-Wertes, der durch eine entsprechende Pufferung (Verwendung von Indikatorpuffertabletten) streng eingehalten werden muss. Also ständig während der Titration kontrollieren!

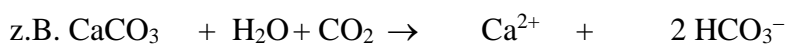
Neben der direkten Titration können weitere Methoden angewendet werden:

Substitutionstitration (Verdrängungstitration), Rücktitration und die sogenannte Simultanbestimmung (Trennungen).

Praktische Bedeutung der Ca/Mg-Bestimmung: Wasserhärte

- wird erzeugt durch den Gehalt an Ca^{2+} - und Mg^{2+} -Ionen im Grundwasser, sog. Härtebildner

- Auflösen von Gesteinen (Carbonate, Oxide, Silicate):



Kalkstein („Kohlensäure“, oder auch Schweflige Säure: „saurer Regen“)

- Carbonathärte (CH, temporäre Härte)

wird beim Erhitzen stark reduziert (Kesselsteinbildung):



- Nichtcarbonathärte (NCH, permanente Härte)

verschwindet *nicht* beim Erhitzen, d.h., Salze in Form von Sulfaten, Chloriden usw. fallen beim Erhitzen nicht aus: „Sulfathärte“

- Gesamthärte = CH + NCH

Angabe in dH° , deutsche Härtegrade; Grad deutscher Härte, dH°

(vgl. $1 \text{ dH}^\circ = 0.798 \text{ engl. H.} = 0.560 \text{ franz. H.}$)

$1 \text{ dH}^\circ = 10 \text{ mg CaO/L} = 7.14 \text{ mg Ca}^{2+}/\text{L}$.

Titration mit Titriplex III:

$1 \text{ mL } 0.01 \text{ mol/L Titriplex III} = 0.4008 \text{ mg Ca}^{2+}$

bedeutet jetzt aber Gesamtgehalt an Mg^{2+} und Ca^{2+} , d.h. Trennung vornehmen bei exakter Einzelbestimmung der Ionen!

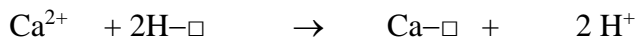
Einteilung des Wassers nach Härtegraden:

ca. 0 – 7	weich
ca. 7 – 14	mittelhart
ca. 14 – 21	hart
> 21	sehr hart (hoher Seifenverbrauch!)

Moderne Verfahren der Wasserenthärtung

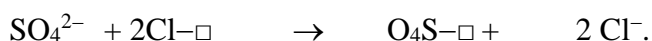
- Ionenaustauschverfahren

Kationenaustauscher (Kunstharze mit z.B. SO_3^- -Gruppen), Prinzip:



(\square^- bedeutet Kunstharzmatrix, z.B. Polystyrol mit aktiven Gruppen; durch chemische Reaktion eingebracht).

Anionenaustauscher (Kunstharz mit z.B. NR_3^+ -Gruppen), Prinzip:



Löslichkeit von CaCO_3 (bzw. MgCO_3) in Wasser (bei 25°C):

$$L(\text{CaCO}_3) = 4.7 \cdot 10^{-9}$$

$$L(\text{MgCO}_3) = 2.6 \cdot 10^{-5}$$

Wieviel CaCO_3 (in mg) sind in 1 L Wasser löslich?

$$L(\text{CaCO}_3) = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}]$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = \sqrt{L} = \sqrt{4.7 \cdot 10^{-9}}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = 6.856 \cdot 10^{-5} \text{ (entspricht der molaren Löslichkeit in mol/L).}$$

$$M(\text{CaCO}_3) = 100.00 \text{ g/mol} \quad m = n M$$

$$m = 6.856 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} \cdot 100.00 \text{ g/mol} = 6.856 \cdot 10^{-3} \text{ g/L}$$

also: 6.86 mg/L.

Welcher Wasserhärte (in °dH) entspricht das?

$$m = n M \quad M(\text{Ca}) = 40.08 \text{ g/mol}$$

$$m(\text{Ca}^{2+}) = 6.856 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} \cdot 40.08 \text{ g/mol} = 2.748 \cdot 10^{-3} \text{ g/L}$$

also: 2.75 mg/L.

1 °dH entspricht 7.14 mg (Ca²⁺)/L

Dreisatzrechnung (z.B.) ergibt: 0.39 °dH.

Säure-Base-Chemie von Aminosäuren

Aminosäuren – polyfunktionelle Moleküle

Nomenklatur: Aminosäuren (AS) = Aminocarbonsäuren

–NH₂ = Aminogruppe; –COOH = Carboxylgruppe.

In der Natur kommen ca. 500 AS vor, wobei 20 α-AS am Aufbau der Proteine beteiligt sind (Folie, Übersicht; kurzer Verweis auf β-AS).

AS sind prinzipiell Ampholyte, d.h. sie beinhalten mit der Amino- bzw. der Carboxyl-Gruppe in wässriger Lösung Paare aus schwacher Säure und schwacher Base und stehen damit in enger Beziehung zum Salz Ammoniumacetat.

Wiederholung: Wir betrachten noch einmal kurz die Kurven für die Titrations von Essigsäure mit NaOH bzw. Ammoniak mit Salzsäure und wiederholen, dass die Salze NH₄Cl (Kation-Säure) bzw. NaOAc (Anion-Base) in wässriger Lösung der Protolyse unterliegen und eine saure bzw. basische Reaktion ergeben (s.o.).

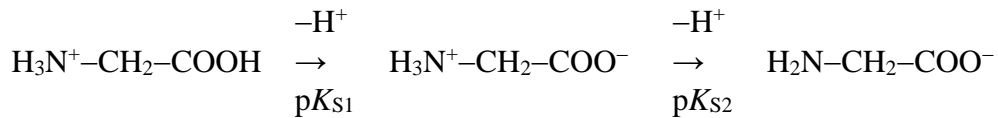
Definition Ampholyt:

Eine Verbindung, die sich aus den Bestandteilen HB⁺ und A⁻ zusammensetzt (egal ob als Einzelbestandteile in Ionen, oder in einem Molekül gleichzeitig gebunden wie z.B. in Aminosäuren), wird als Ampholyt definiert, wenn die pK_S-Werte von HB⁺ und HA im Bereich von –1,7 bis 15,7 liegen. Der Grenzfall wird beim Wasser gefunden (pK_S = 15,75). **Literatur: Vorlesungsskript AC1, Prof. Klüfers (pdf-Version, S. 98–106.)**

Wir betrachten in Umkehrung zur Titrationskurve (s. Praktikumsskript S. 32–35) die Titration von Glycin aus einer stark sauren Lösung heraus.

Ausgangspunkt: die AS stellt in vollständig protonierter Form eine zweiprotonige Säure dar. Liegt Glycin in stark saurer Lösung vor, so ist auch die Aminogruppe (!)

vollständig protoniert. Wird mit Lauge titriert, so stellen sich folgende Gleichgewichte ein:



am IP: *vollständig* als Zwitterion

H_2A^+ (Säure)

HA

A^- (Base)

(HA = korrespondierende Base)

(HA = korrespondierende Säure)

Der $\text{p}K_{\text{S}1}$ (2.35) im Vergleich zum $\text{p}K_{\text{S}2}$ (9.78) zeigt uns, dass die Carboxylfunktion die stärkere Säure ist, also wird zuerst an diesem Ort eine Deprotonierung durch die zugesetzte Base erfolgen.

Die Deprotonierung (bzw. Protonierung) der funktionellen Gruppen in Abhängigkeit vom pH-Wert lassen sich mit der Puffer-Gleichung beschreiben. Dabei gilt für die Carboxylfunktion:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{S}1} + \lg [\text{HA}]/[\text{H}_2\text{A}^+].$$

Für die Aminofunktion gilt:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{S}2} + \lg [\text{A}^-]/[\text{HA}].$$

Isoelektrischer Punkt (IP): Anzahl der positiven Ladungen = Anzahl der negativen Ladungen, d.h. nach außen neutral, keine Ionen-Beweglichkeit im elektrischen Feld.

Herleitung des pH-Wertes (für neutrale AS), für den der IP erreicht ist (pH_{IP}) aus der Puffergleichung: Umformen der beiden genannten Puffergleichungen ergibt

$$\lg [\text{H}_2\text{A}^+] = -\text{pH} + \text{p}K_{\text{S}1} + \lg [\text{HA}] \quad \text{bzw.}$$

$$\lg [\text{A}^-] = \text{pH} - \text{p}K_{\text{S}2} + \lg [\text{HA}].$$

Für den IP gilt: $[\text{H}_2\text{A}^+] = [\text{A}^-]$.

Gleichsetzen beider Gleichungen ergibt für den pH_{IP} :

$$-\text{pH}_{\text{IP}} + \text{p}K_{\text{S}1} + \lg [\text{HA}] = \text{pH}_{\text{IP}} - \text{p}K_{\text{S}2} + \lg [\text{HA}]$$

somit schließlich:

$$\text{pH}_{\text{IP}} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{\text{S}1} + \text{p}K_{\text{S}2}) \quad (\text{vgl. Gleichung im Praktikumsskript}).$$

In analoger Weise lassen sich die Gleichungen für die AS mit basischer bzw. saurer Seitenkette herleiten. (Üben Sie das doch einmal!)

Zum Verständnis der einzelnen pK_s -Werte von AS sind die elektronischen Verhältnisse im jeweiligen Molekül zu analysieren (s. Lehrbücher der organischen Chemie, z.B. *Organikum*). Einige Grundregeln wollen wir besprechen.

a) Säurestärke von Carbonsäuren

Mit zunehmender Kettenlänge nimmt die Säurestärke ab, da der +I-Effekt (zunehmender Elektronenschub der Alkylkette auf die Carboxylatfunktion) ansteigt:

HCOOH	$pK_s = 3.75$
CH ₃ COOH	$pK_s = 4.75$
C ₂ H ₅ COOH	$pK_s = 4.87$.

Einfluss elektronenziehender Substituenten (induktive Effekte!):

CH ₃ COOH	$pK_s = 4.75$	
ClCH ₂ COOH	$pK_s = 2.70$	Chloressigsäure
Cl ₃ CCOOH	$pK_s = 0.66$	Trichloressigsäure
F ₃ CCOOH	$pK_s = 0.23$	Trifluoressigsäure.

b) Säurestärke von Hydroxyfunktionen

Weiterhin spielen mesomere Effekte eine Rolle, hauptsächlich, wenn aromatische Ringsysteme auftreten, Bsp. Phenol im Vergleich zu Methanol bzw. Ethanol.

C ₆ H ₅ OH	$pK_s = 10.00$
H ₂ O	$pK_s = 15.75$
CH ₃ OH	$pK_s = 16.00$
C ₂ H ₅ OH	$pK_s = 18.00$.

Dünnschichtchromatographie von AS

Chromatographie (physikalisch-chemisches Trennverfahren): analytische (bzw. präparative) Trennung eines Stoffgemisches zwischen zwei miteinander nicht mischbaren Phasen. Hier speziell: Verteilungschromatographie (auch andere Arten wie z.B. Adsorptions- oder Ionenaustauschchromatographie sind bekannt).

Prinzip: eine strömende (mobile) Phase läuft an einer stationären Phase vorbei, es kommt zur Einstellung von Verteilungsgleichgewichten.

Anforderungen an die Trägermaterialien (stationäre Phase): einheitliche Korngröße (!) und möglichst wenig aktive Oberfläche (Aluminiumoxid, SiO₂ als Kieselgel; Cellulose, Stärke).

Säule oder DC-Platte wie im Praktikumsversuch 2.1 (Zur Auswertung über den Retentionsfaktor, R_f -Wert, s. dort).

DC-Platten (auf Glasplatte aufgetragen oder auf verstärkter Alufolie):

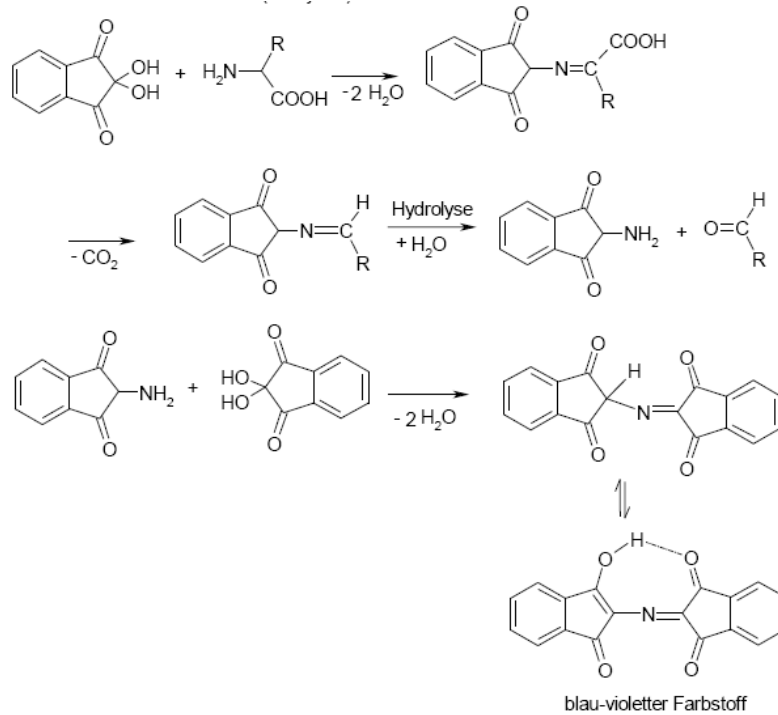
- Schichtdicke 250 bis 300 μm
- Trennzeiten zwischen 30 bis 60 min.

Die Retentionsfaktoren sind für bestimmte Systeme unter klar definierten Bedingungen tabelliert nachzulesen.

Wichtiger Hinweis: Stellen Sie Ihre Chromatographiekammer an einem erschütterungsfreien Ort ab und ziehen Sie die Platten rechtzeitig aus dem Laufmittelgemisch heraus, **bevor** die Lösungsmittelfront am oberen Rand angekommen ist!

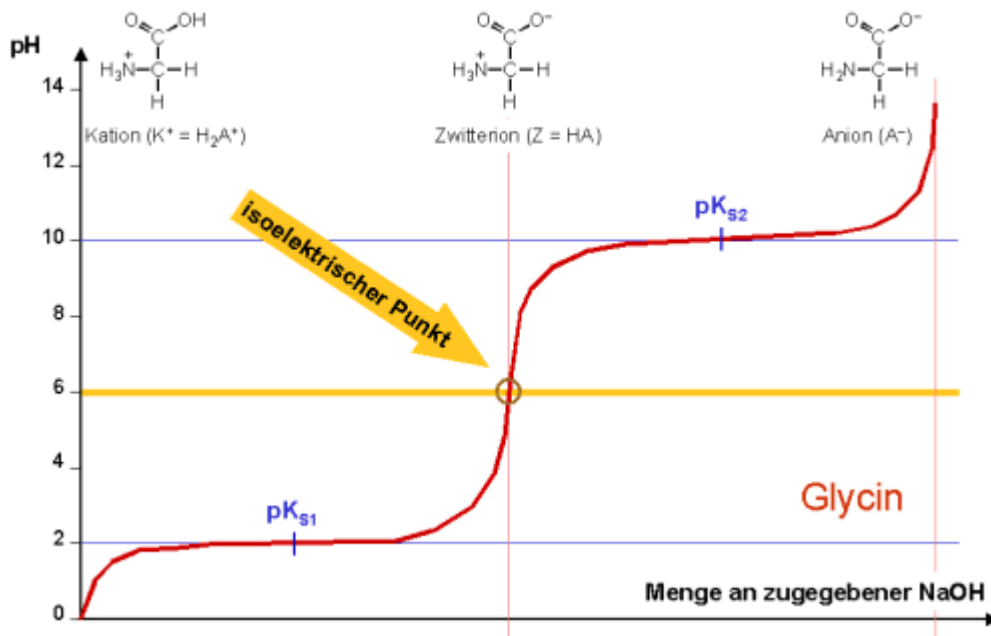
Die Entwicklung des Chromatogramms erfolgt mit einer Ninhydrin-Lösung, die organische Chemie dazu ist im folgenden Schema gezeigt. Ein blau-violetter Farbfleck zeigt Ihnen an, wie weit die entsprechende AS auf der Platte gelaufen ist.

Ninhydrin-Reaktion:



Titration von Glycin aus saurer Lösung mit einer NaOH-Maßlösung:

(hier $\text{pH}_{\text{IP}} = 6.0$; unterschiedliche Angaben in Literatur beachten!)

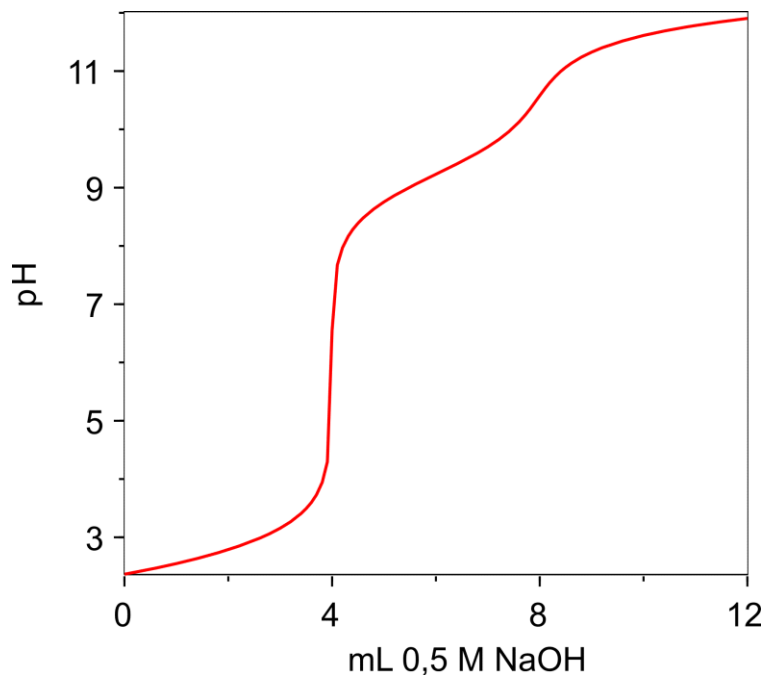


Titration von Aminosäure-Zwitterionen

Es soll hier die Titration einer (unbekannten) Aminosäure (HA) besprochen werden. Gegeben: $\text{pK}_{\text{S1}} = 2.19$; $\text{pK}_{\text{S2}} = 9.21$; Berechnen Sie aus der gegebenen Titrationskurve, welche AS vorliegt. Dazu werden 210.2 mg der Säure in 200 mL salzsaurer Lösung

vorgelegt. Die Säure liegt so als Hydrochlorid mit vollständig protonierter Aminofunktion vor.

- Wie groß ist der Verbrauch an Maßlösung bis zum Punkt $\tau = 0.5$ (entspricht dem 1. Pufferpunkt)?



Aus der Kurve kann im unteren Teil abgelesen werden, dass der Punkt $\tau = 0.5$ einem Verbrauch von 2 mL Maßlösung entspricht, es gilt:

$$\text{pH} = \text{p}K_{S1} + \lg \frac{[\text{HA}]}{[\text{H}_2\text{A}^+]} = 2.19.$$

- Wie groß ist der Verbrauch an Maßlösung bis zum Punkt $\tau = 1$?

Aus der Kurve kann abgelesen werden, dass der Punkt $\tau = 1$ einem Verbrauch von 4 mL Maßlösung entspricht, es ist der IP erreicht, an dem nur das Zwitterion vorliegt.

- Wie groß ist der Verbrauch an Maßlösung bis zum Punkt $\tau = 1.5$ (entspricht dem 2. Pufferpunkt)?

Aus der Kurve kann im oberen Teil abgelesen werden, dass der Punkt $\tau = 1.5$ einem Verbrauch von 6 mL Maßlösung entspricht, es gilt:

$$\text{pH} = \text{p}K_{S2} + \lg \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = 9.21.$$

Entnehmen Sie niemals den pH-Wert für den IP aus der Kurve, sondern berechnen Sie ihn nach:

$$\text{pH}_{\text{IP}} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{S1} + \text{p}K_{S2}) = \frac{1}{2}(2.19 + 9.21) = 5.70.$$

(Im steilsten Kurvenabschnitt entsteht der größte Fehler beim Ablesen auf der Achse für den pH-Wert!)

Am Punkt $\tau = 1$ kann aus dem Verbrauch der Maßlösung die molare Masse der unbekanntenen Säure berechnet werden, da folgende Beziehungen gelten:

$$c_1V_1 = c_2V_2 \quad \text{mit } c = n/V \text{ gilt auch: } n_1 = n_2 \text{ bzw. } m_1/M_1 = m_2/M_2$$

oder anders:

$$M (\text{ges. AS}) = \text{Einwaage (mg)} / \text{mmol an zugesetztem OH}^-$$

Hier im Beispiel: $M (\text{AS}) = 210.2 \text{ mg} / 2 \text{ mmol} = 105.10$. Diese molare Masse entspricht der des Serins.

Exkurs Säurestärke:

Die Aminosäure Serin entspricht in seiner Zusammensetzung fast dem Cystein (s. Praktikumsskript Tabelle S. 37) mit dem Unterschied, dass die SH-Gruppe der Seitenkette des Cysteins durch eine OH-Gruppe im Serin ersetzt ist. Beachten Sie, dass Cystein einen Wert $pK_{S3} = 8.37$ in der Seitenkette besitzt (SH-Funktion), beim Serin gibt es keinen Wert pK_{S3} (OH-Funktion). Vergleichen Sie dazu auch folgende Werte: $pK_S (\text{H}_2\text{O}) = 15.75$, aber $pK_S (\text{H}_2\text{S}) = 7.00$. Auch hier gilt die Regel, dass innerhalb einer Hauptgruppe die Säurestärke homologer Verbindungen nach unten hin zunimmt (Elektronegativitätsdifferenz, Atomradien).

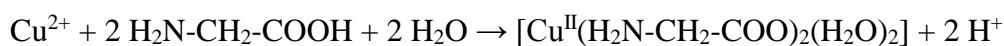
Beeinflussung der Protolysegleichgewichte von AS durch Komplexbildung:

Die beiden funktionellen Gruppen ($-\text{NH}_2$ und $-\text{COO}^-$) befähigen die AS grundsätzlich als Komplexbildner (Liganden) zu fungieren. Somit wird es in Gegenwart von Metallionen in wässrigen Lösungen von AS zu Konkurrenzreaktionen zwischen H^+ und M^{n+} um den Säurerest kommen.

Zu Versuch 2.3 (Praktikumsskript):

Die Titrationskurve des Glycins aus saurer Lösung heraus mit NaOH-Maßlösung ohne Zusatz von Cu^{2+} -Ionen sollte so ähnlich aussehen wie oben abgebildet.

In Gegenwart von Cu^{2+} -Ionen erfolgt eine Komplexbildung. Aus der Stöchiometrie der Versuchsvorschrift ist zu vermuten, dass ein 1:2- Komplex entstehen sollte:



(verzerrt oktaedrische Koordination, vgl. $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$).

Hier liegt aber ein Neutralkomplex vor, da die AS als monoanionischer Ligand fungiert (inneres Komplexsalz, Innerkomplex), s. Reaktionsgleichung.

Titration einer Ammoniumacetat-Lösung:

Ammoniumacetat ist ein Ampholyt (s.o.) und steht somit in enger Beziehung zu den AS. Die neutrale Reaktion von NH_4OAc in Wasser ist Zufall, d.h., nicht alle Ammoniumsalze von schwachen organischen Säuren reagieren neutral!

Beispiele (für H_2O , 25 °C):

HCOOH	$\text{p}K_{\text{S}} = 3.75$	Ameisensäure
CH_3COOH	$\text{p}K_{\text{S}} = 4.75$	
$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COOH}$	$\text{p}K_{\text{S}} = 4.90$	(Octansäure).
NH_4^+	$\text{p}K_{\text{S}} = 9.25$	

Für NH_4OAc : $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{\text{S}1} + \text{p}K_{\text{S}2}) = \frac{1}{2} (4.75 + 9.25) = 7.00$

Für NH_4OOCH : $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{\text{S}1} + \text{p}K_{\text{S}2}) = \frac{1}{2} (3.75 + 9.25) = 6.50$ (sauer)

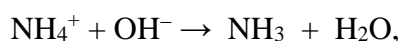
(Ammoniumformiat)

Für $\text{NH}_4\text{OOC-C}_7\text{H}_{15}$: $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{\text{S}1} + \text{p}K_{\text{S}2}) = \frac{1}{2} (4.90 + 9.25) = 7.08$ (schwach basisch).

Zum Verständnis der Titrationskurve (vgl. Praktikumsskript S. 39):

Ammoniumacetat, das Salz einer schwachen Säure, HOAc , und einer schwachen Base, NH_3 , reagiert im Prinzip beim Auflösen in Wasser neutral. Das ist jedoch Zufall, da sich die $\text{p}K_{\text{s}}$ -Werte von NH_4^+ (9.25) und von HOAc (4.75) genau zu 14 ergänzen.

- Beginn der Titration: Einstellen auf einen pH-Wert von ca. 11.5:



d.h. alles NH_4^+ wird unter diesen Bedingungen vollständig in NH_3 umgewandelt.

- Zugabe von Maßlösung (0.1 m Salzsäure): $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$

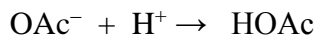
(An OAc^- passiert nichts, da bei diesen pH-Werten vollständig deprotoniert!)

Der $\text{p}K_{\text{B}}$ von NH_3 (4.75) im Vergleich zum $\text{p}K_{\text{B}}$ vom OAc^- (9.25) zeigt uns, dass NH_3 die stärkere Base ist, also wird zuerst an diesem Ort eine Protonierung erfolgen (vgl. Titrationskurve der AS und Text im Skript auf S. 31).

- pH-Wert fällt nun sukzessive ab, bei $\text{pH} = 9.25$ wird der Pufferpunkt des Systems $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ erreicht, es gilt $[\text{NH}_4^+] = [\text{NH}_3]$, d.h. genau die Hälfte des aus dem Ammoniumsalz erzeugten Ammoniaks ist „wegtitriert“ (in der Kurve HP2).

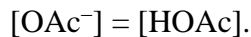
- Beim pH-Wert von 7.00 (EP2) gilt: $[\text{NH}_4^+] = [\text{OAc}^-]$, d.h. alles NH_3 ist quantitativ in NH_4^+ überführt, weitere Säurezugabe bewirkt jetzt nur noch Reaktion am Acetation.

- weitere Zugabe von H^+ führt nun zur Bildung von Essigsäure:



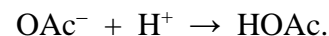
(Am NH_4^+ passiert nichts mehr, da bei diesen pH-Werten vollständig protoniert!)

- Bei $\text{pH} = 4.75$ (HP3) ist der Pufferpunkt der Essigsäure erreicht, es gilt:



- Am Ende der Titration liegt alles Acetat als Essigsäure vor (EP3). Die weitere Säurezugabe im großen Überschuss läuft schließlich zur Annäherung an $\text{pH} = 1$.

Zur Berechnung: Graphische Ermittlung der einzelnen Punkte aus der Titrationskurve vornehmen. (Besser noch: exakten Verbrauch für EP am Titrando ablesen). Zur eigentlichen Berechnung wird der Verbrauch (mL an 0,1 m HCl) am EP2 und am EP3 ermittelt und die Differenz gebildet. Am EP2 liegt quantitativ NH_4OAc vor, am EP3 sind alle Acetationen protoniert. Somit gilt für die Berechnung:



Berechnung: 1 mL einer 0,1 m HCl entspricht 0,1 mmol NH_4OAc ($\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}_2 = 77.08$ g), also 7,708 mg NH_4OAc .

Komplexometrische Fe-Bestimmung (s.o.). Vergleich des Fe-Wertes mit dem ermittelten durch Gravimetrie (s.u.).

Gravimetrie (Literatur: Jander/Blasius, 2005, S. 355–380)

- Einführungen zum Löslichkeitsprodukt (L), Gravimetrische Maßanalyse

Gravimetrie (Masseanalyse):

Bestimmungsverfahren, bei dem der zu erfassende Stoff in Form eines schwerlöslichen Niederschlags definierter Zusammensetzung(!) aus der Lösung ausgefällt und abgetrennt wird (Filtration). Nach entsprechender Weiterbehandlung (Überführung in die Wägeform) wird aus der gefundenen Masse der Wägeform auf den Gehalt des zu bestimmenden Bestandteils in der Probe geschlossen. Die Berechnung erfolgt durch Multiplikation der Auswaage der Wägeform mit dem gravimetrischen Faktor $[\lambda]$.

- Niederschlag muss möglichst quantitativ gefällt werden (hierbei günstig: sehr kleines Löslichkeitsprodukt)
- Fällungsform, Wägeform
- Bestimmungen mit sehr kleinem Faktor sind genauer!

Fällungs- und Wägeform können nach dem Trocknungsprozess identisch sein, z.B.:

Bestimmung von	Fällungsform	Wägeform
Ba ^{II}	BaSO ₄	BaSO ₄
Pb ^{II}	PbSO ₄	PbSO ₄
Cu ^I	CuSCN	CuSCN

Für die Fällung der Hydroxide (z.B. $M = \text{Fe, Al, Cr}$) mit anschließender Veraschung gilt dies nicht (vgl. V 2.7, Analyse 5b, Gravimetrische Fe-Bestimmung). Die zunächst gefällten Hydroxide $M(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ werden beim Glühvorgang (Fe, 750 °C) in die definierten Oxide $M_2\text{O}_3$ überführt und so zur Auswaage gebracht.

Für Fe: $2 \text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_2\text{O} \uparrow$

- *Berechnung des gravimetrischen Faktors, z.B. Fe^{3+} :*

$[\lambda] = \text{Stöchiometriefaktor} \cdot M \text{ des gesuchten Elements} / M \text{ der Wägeform}$

Für Fe_2O_3 : $[\lambda] = 2 \cdot M(\text{Fe}) / M(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 111.68 / 159.68 = 0.6994$.

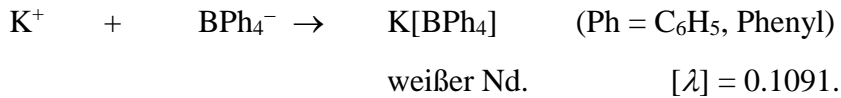
Mit anderen Worten besteht Eisen(III)-oxid zu 69.94% aus Eisen.

Die Menge an zu bestimmenden Element berechnet sich wie folgt:

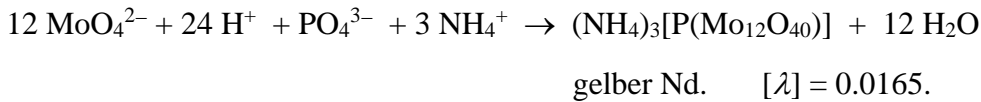
$$m[\text{mg}] = A \cdot [\lambda] \quad (A = \text{Auswaage}).$$

Beispiele für Bestimmungen mit günstigem Faktor:

- Kalium als „Kalignost“, Fällung mit Natriumtetraphenylborat:



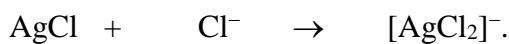
- Phosphor (Phosphat) nach „Woy“:



Das gesuchte Element befindet sich hier nur zu 1.65% in der Wägeform!

Bei gravimetrischen Bestimmungen muss unter Umständen auf die Erhöhung der Löslichkeit z.B. durch Komplexbildung geachtet werden (z.B. bei Chloridbestimmung).

AgCl kann sich beispielsweise in salzsaurer Lösung mit einem Überschuss an Chlorid unter Komplexbildung wieder lösen:



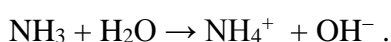
Bei gravimetrischen Methoden ist ein Fällungsgrad von 99.9% anzustreben. Dabei sind die Volumina bei den analytischen Arbeiten möglichst gering zu halten, da sich mit zunehmender Verdünnung die Löslichkeit erhöht; somit wird die Methode ungenauer.

- *Vergleich zwischen direkter und homogener Fällung:*

Bisher haben wir nur die so genannte direkte Fällung betrachtet, d.h., das Fällungsreagenz wurde dabei als „vorgebildete“ Substanz zugegeben.

Nachteile dabei: an der Eintropfstelle kann es zu starken Übersättigung in der Lösung kommen, in der Folge resultiert eine Bildung vieler Kristallkeime, die wiederum schwer filtrierbare Niederschläge mit eventuellen Fremdionen-Einschlüssen ergeben. Würde man jetzt unmittelbar nach der Fällung filtrieren, wäre die Analyse sehr fehlerhaft. Diese Probleme können durch die *homogene* Fällung umgangen werden. Dabei erfolgt eine langsame und kontinuierliche Freisetzung des Fällungsreagenzes in der Analysenlösung durch eine chemische Reaktion. Somit wird die lokale Übersättigung und die damit verbundene hohe Kristallkeimbildung mit eventuellen Fremdionen-Einschlüssen vermieden (vgl. Urotropinfällung in V 2.7, Analyse 5b, Gravimetrische Fe-Bestimmung). Urotropin (Hexamethylentetramin): es setzt bei der Hydrolyse allmählich Ammoniak frei: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 + 6 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{NH}_3 + 6 \text{HCHO}$.

In Wasser bilden sich dann die für die Fällung erforderlichen Hydroxid-Ionen:



Redoxchemie: starke Oxidationsmittel

Der nachfolgend abgehandelte Stoff dient zum Verständnis des Kapitels 3 („Bleiche, Desinfektion...“) im Liebiglaboratorium. Die dortige Einführung (unter 3.1) zur Biochemie wird später Gegenstand von Vorlesungen in höheren Semestern sein und wird nicht den Klausurstoff im ersten Semester berühren. Nutzen Sie zur Vorbereitung auf die Praktikumsversuche den Text des Praktikumsskriptes auf den Seiten 44 bis 49 und in diesem Skript die Ausführungen zu Redoxreaktionen, s.o.

Das wichtigste Handwerkszeug zum Verständnis der Redoxchemie in wässriger Lösung stellt die *elektrochemische Spannungsreihe* dar. Im engen Zusammenhang damit steht die Normalwasserstoffelektrode (NWE) und die Nernstsche Gleichung zur Berechnung von Potentialwerten und zum Verständnis der pH-Wert-Abhängigkeit von Redoxreaktionen.

Elektrochemische Spannungsreihe

Eine Redoxreaktion setzt sich aus zwei Halbzellenreaktionen zusammen, wobei ein Oxidationsmittel mit einem Reduktionsmittel reagiert. Das Oxidationsmittel wird dabei reduziert, das Reduktionsmittel wird oxidiert. Die Potentiale von Halbzellenreaktionen können unter Standardbedingungen (Normalbedingungen) bestimmt werden, indem eine konkrete Halbzellenreaktion gegen die NWE geschaltet wird. Die NWE besitzt selbst ein Potential, sie wird allerdings als Bezugselektrode definitionsgemäß gleich 0 V gesetzt. Beim Benutzen von Auflistungen von Standardpotentialen (Spannungsreihen) z.B. aus Lehrbüchern sollten Sie folgendes beachten:

Zweckmäßigerweise sollten die Potentiale (E^0) von negativen Werten zu positiven Werten aufgelistet sein; die oxidierte Form sollte links, die reduzierte Form der Halbzellenreaktion rechts aufgeführt sein (IUPAC-Empfehlung). Für das Verständnis der Praktikumsversuche finden Sie eine Auflistung einiger Potentialwerte auf S. 62 des Praktikumsskriptes. Beachten Sie, dass solch eine Auflistung stets immer nur einen Ausschnitt darstellt, sie kann niemals vollständig sein. Außerdem sollte unbedingt angegeben sein, bei welchem pH-Wert die Potentialwerte (E^0) bestimmt wurden. Die allgemein bekannte Redoxchemie spielt sich übrigens in einem Bereich von ca. -3.00 V (starke Reduktionsmittel) bis ca. $+3.00$ V (starke Oxidationsmittel) ab.

Elektrode (erster Art)

Wird beispielsweise ein Metall in eine seiner Metallsalzlösungen eingetaucht, z.B. ein Stab aus reinem Kupfer taucht in eine Kupfer(II)-sulfatlösung ein, so sprechen wir von einer Elektrode (erster Art): $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$

Das elektrochemische Potential dieser Elektrode kann durch Schaltung zur NWE unter Normalbedingungen bestimmt werden; es ergibt sich für $\text{pH} = 0$ ein Potentialwert von $E^0 = + 0.34 \text{ V}$.

Die NWE besteht aus einer Platinelektrode, die in eine schwefelsaure Lösung vom $\text{pH} = 0$ eintaucht. Am unteren Ende der Platinelektrode befindet sich ein platinisiertes Platinblech, das kontinuierlich von einem Wasserstoff-Gasstrom umspült wird ($25 \text{ }^\circ\text{C}$, 1 atm Gasdruck bzw. 1.013 bar).

Elektrodenvorgang: $2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$.

Halbzellenreaktionen, deren Normalpotential mit positiven Werten über der NWE steht, sind eher als Oxidationsmittel anzusehen. Halbzellenreaktionen, deren Normalpotential mit negativen Werten unterhalb der NWE steht, sind eher als Reduktionsmittel anzusehen. Beachten Sie aber dabei die folgende generelle Regel:

Die oxidierte Form einer Halbzellenreaktion mit höherem Potentialwert E^0 reagiert freiwillig mit der reduzierten Form einer Halbzelle mit kleinerem Potentialwert E^0 .

Beispiel:



Im Vorpraktikum (vgl. Praktikumsskript S.14) haben Sie einen Versuch durchgeführt, in dem Sie Kaliumpermanganat mit konzentrierter Salzsäure versetzt haben. Dabei entwickelte sich spontan ein gelbgrünes Gas, nämlich elementares Chlor. Nach der genannten Regel verstehen wir jetzt dieses Prinzip besser und brauchen eigentlich nicht auswendig zu lernen, warum die Reaktion so verläuft: der Blick in die Spannungsreihe sagt uns den zu erwartenden Reaktionsverlauf voraus. Beachten Sie aber, dass es sich hier um eine prinzipielle Regel handelt. Es gibt Ausnahmen von der Regel, über die wir noch an geeigneter Stelle sprechen werden.

Nernstsche Gleichung:

Mit Hilfe dieser Beziehung kann das Potential einer Elektrode (bzw. einer Halbzellenreaktion) konkret berechnet werden. Es gilt unter Normalbedingungen:

$$E = E^0 + RT / nF \cdot \ln ([\text{Ox.}] / [\text{Red.}]) \quad [\text{V}]$$

[Ox.] bedeutet Produkt aller Konzentrationen der Halbzelle, die auf der Seite der oxidierten Form auftreten (mit jedem Stöchiometriefaktor als Exponent);

[Red.] bedeutet Produkt aller Konzentrationen der Halbzelle, die auf der Seite der reduzierten Form auftreten (mit jedem Stöchiometriefaktor als Exponent).

Da häufig für Standardbedingungen (25 °C) berechnet wird, kann die Gleichung vereinfacht werden (Übergang zum dekadischen Logarithmus sowie die Konstanten R , T und F zusammengefasst):

$$E = E^0 + 0.059 / n \cdot \lg ([\text{Ox.}] / [\text{Red.}]) \quad [\text{V}]$$

Nutzen Sie nach Möglichkeit eine Spannungsreihe, in der die oxidierte Form der Halbreaktion links und die reduzierte Form rechts aufgeführt sind. So können Sie die Bestandteile direkt in die Beziehung einsetzen. (Prinzipiell können Sie im logarithmischen Teil Zähler und Nenner auch vertauschen, sollten dann aber beachten, dass sich das Vorzeichen ändert.)

Für die o.g. Kupferhalbzelle würde gelten:

$$E = 0.34 + 0.059 / 2 \cdot \lg ([\text{Cu}^{2+}] / [\text{Cu}]) \quad [\text{V}]$$

Da für eine feste Phase die Aktivität = 1 gesetzt werden kann, gilt für diese Elektrode vereinfacht: $E = 0.34 + 0.059 / 2 \cdot \lg [\text{Cu}^{2+}] \quad [\text{V}]$.

Peroxide, Peroxoverbindungen:

Wasserstoffperoxid, H_2O_2

Wenn in einem Molekül eine Gruppierung $-\text{O}-\text{O}-$ auftritt, handelt es sich um die Peroxido-Gruppe, jedem Sauerstoff wird dabei die Oxidationsstufe $-I$ zugeordnet.

Peroxomonoschwefelsäure (Carosche Säure): $(\text{HO})(\text{O})_2\text{S}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$,

(Formel H_2SO_5 weniger hilfreich)

Peroxodischwefelsäure (Marshallsche Säure): $(\text{HO})(\text{O})_2\text{S}-\text{O}-\text{O}-\text{S}(\text{O})_2(\text{OH})$,

(Formel $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ weniger hilfreich).

Perborat: $[\text{B}_2(\text{OH})_4(\mu-\text{O}_2)_2]^{2-}$

Nachweisreaktionen von Peroxiden

(a) als Chromperoxid ("CrO₅" tiefblaue Farbe):

Die Benutzung der Summenformel CrO₅ ist nicht zu empfehlen, da hier leicht das Problem besteht, dass der „Anfänger“ dem Chrom die Oxidationsstufe +X zuordnet. Die Schreibweise [Cr(O)(O₂)₂] ist zu bevorzugen, so dass schnell die beiden Peroxido-Liganden erkannt werden; somit ergibt sich für das Chrom die Oxidationsstufe +VI. Es gibt eine Kristallstrukturuntersuchung des Pyridinadduktes (1964), wobei sich zwei Betrachtungsweisen für die Struktur ergeben: (i) pentagonal pyramidal, wenn alle 4 Peroxido-Sauerstoffatome jeweils als einzelne Koordinationsstellen betrachtet werden, mit dem Pyridin-N-Atom in der pentagonalen Ebene und dem Oxidoliganden in axialer Position, oder (ii) eine zweite Betrachtungsweise ist die, dass die beiden Peroxido-Liganden jeweils nur eine Koordinationsstelle besetzen (Mittelpunkt der O-O-Bindung des Peroxids), weiterhin der Oxidoligand die dritte und das Pyridin-N-Atom die vierte Koordinationsstelle. Somit kann die Geometrie als Tetraeder angesehen werden.

Bei der Bildung des Chromperoxids handelt sich um keine Redoxreaktion, da weder am Peroxid noch am Chrom ein Wechsel der Oxidationsstufen erfolgt, die Reaktion ist als Ligandenaustauschreaktion anzusehen:



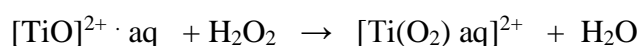
Bei diesem Nachweis ist die wässrige Phase mit Ether zu überschichten, um überhaupt den Komplex in der organischen Phase stabilisieren zu können. In wässriger Lösung allein erfolgt sehr rasch Zersetzung nach:



Hierbei handelt es sich jetzt um einen Redoxprozess.

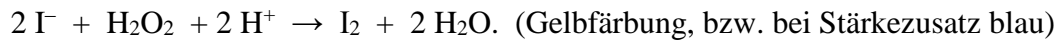
(b) Peroxid-Nachweis mit Titanylsulfat, [TiO]SO₄:

Das Kation [TiO]²⁺ liegt nicht als diskretes Kation in dieser Form vor! In festem Titanylsulfat liegen polymere Ketten (TiO)_n²ⁿ⁺ (Isopolykationen) vor, in wässriger Lösung formuliert man besser als [TiO]²⁺ · aq. Solche Lösungen (angesäuert) zeigen eine charakteristische Nachweisreaktion für Peroxide (intensiv gelborange Farbreaktion).



Formulierung der Komplexe, z.B. als [Ti(O₂)(H₂O)_n]²⁺ (n = 4, 5).

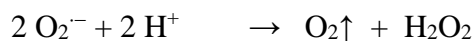
(c) *Peroxid-Nachweis mit essigsaurer KI-Lösung (bedingt, z.B. Prüfen auf Peroxid in organischen Lösungsmitteln):*



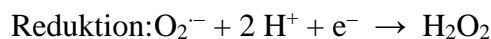
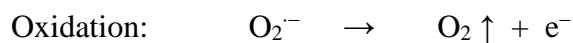
Warum sollte hier mit Essigsäure angesäuert werden? Was passiert, wenn mit H_2SO_4 oder mit HNO_3 angesäuert würde?

Reaktionen mit Hyperoxid (Superoxid)

Rasche Zersetzung in wässriger Lösung:



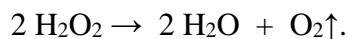
Im Hyperoxid liegt jedes Sauerstoffatom in der formalen Oxidationsstufe $-1/2$ vor, es neigt extrem zur Disproportionierung. In einem gekoppelten Redoxprozess geht dabei ein Element aus einer mittleren Oxidationsstufe in zwei Verbindungen mit jeweils größerer bzw. kleinerer Oz. über.



Die Addition beider Teilgleichungen (unter Weglassen der Elektronen) ergibt die oben genannte Reaktionsgleichung für die spontane Zersetzung von z.B. KO_2 bei Zugabe von Wasser.

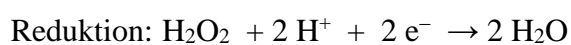
Redoxchemie des Wasserstoffperoxids

Katalytische Zersetzung:



Das Enzym Katalase kann hier beispielsweise als Katalysator wirken. Ein Katalysator (positive Katalyse) setzt prinzipiell die Aktivierungsenergie der Reaktion herab, verkürzt somit die Einstellzeit bis zum chemischen Gleichgewicht. Der Katalysator hat aber keinen Einfluss auf die thermodynamische Gleichgewichtslage der Reaktion.

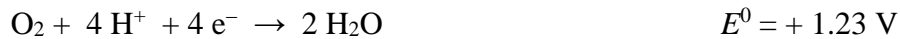
Im Fall der eben genannten Reaktion liegt ebenfalls eine Disproportionierung vor:



Die Addition beider Gleichungen unter Weglassen der Elektronen ergibt die o.g. Gesamtgleichung.

Allgemein können wir feststellen, dass im H_2O_2 eine mittlere Oxidationsstufe am Sauerstoff vorliegt (verglichen zu den beiden „stabileren“ Oz. von $-II$ im H_2O bzw. $+/-0$ im O_2). Somit sollte es leicht zur Disproportionierung neigen.

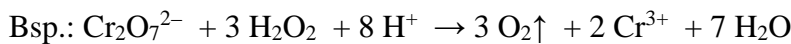
Erklärung anhand der Potentialwerte ($\text{pH} = 0$):



Das Standardpotential von $E^0 = +1.78 \text{ V}$ der ersten Halbzellenreaktion zeigt, dass H_2O_2 in saurer Lösung ein starkes Oxidationsmittel ist. Die untere Reaktion mit dem recht kleinen Potentialwert zeigt den eher (schwächer) reduzierenden Charakter von H_2O_2 in saurer Lösung. Die dazwischen aufgeführte Reaktion liegt so ziemlich genau in der Mitte der beiden Potentialwerte.

Allgemein kann zum Redoxverhalten des H_2O_2 folgendes gesagt werden:

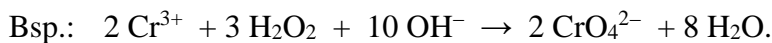
- Im sauren Bereich wirkt H_2O_2 als Reduktionsmittel, es wird dabei zu Sauerstoff oxidiert.



orange

grün

- Im basischen Bereich wirkt H_2O_2 als Oxidationsmittel, es wird dabei zu Wasser (Oxid) reduziert.

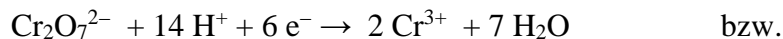


grün

gelb

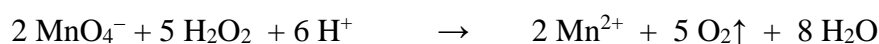
Zur pH-Wert-Abhängigkeit des Redoxpotentials im System $\text{Cr}^{\text{III}}/\text{Cr}^{\text{VI}}$:

Allgemein kann gesagt werden: Kann eine Redoxgleichung nur unter Zuhilfenahme von OH^- bzw. H^+ formuliert werden, liegt eine pH-Wertabhängigkeit vor.

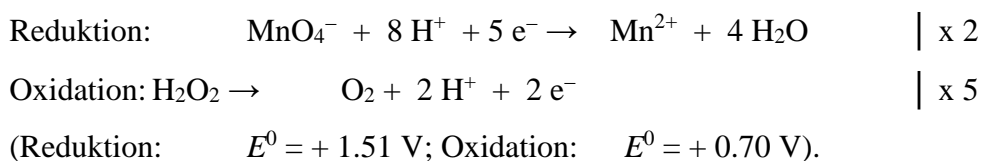


Die Folgereaktion im stark basischen Bereich ist hier noch mit einer Komplexbildung verbunden: $\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3 \text{OH}^- \rightarrow [\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$.

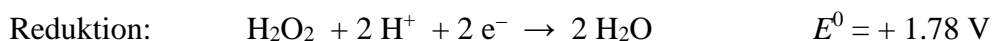
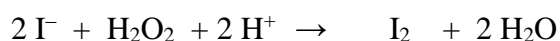
Reduzierende Wirkung: Zersetzung von H_2O_2 mit KMnO_4 in saurer Lösung



Die Gesamtgleichung kann wie folgt hergeleitet werden:



Oxidierende Wirkung: Zersetzung von H₂O₂ mit KI in saurer Lösung



Nachweisreaktion: Blaufärbung durch Bildung des Iod-Stärke-Komplexes. Die Einschlussreaktion des Stärkebestandteils Amylose und Iod ist eine exotherme Reaktion, d.h. es wird Wärme frei. Wird dem System Wärme zugeführt, läuft die Rückreaktion ab, es setzt also wieder Entfärbung ein (Prinzip von *Le Chatelier*).

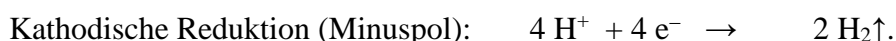
Elektrolytische Darstellung von Kaliumperoxodisulfat, K₂S₂O₈

Die Elektrolyse von konzentrierter Schwefelsäure bzw. von Hydrogensulfat dient zur Darstellung von Peroxodisulfat.



Da die Halbzellenreaktion $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{SO}_4^{2-}$ ein sehr hohes Standardpotential aufweist ($E^0 = +2.01 \text{ V}$), damit selbst eines der stärksten Oxidationsmittel darstellt, kommt im Prinzip nur die elektrochemische Präparation in Betracht.

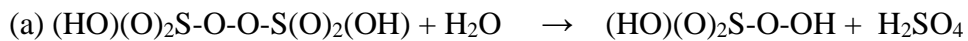
Die Elektrolyse von verdünnter Schwefelsäure (ohne KHSO₄) zersetzt nur die saure wässrige Lösung. Dabei entsteht an der Kathode Wasserstoff, an der Anode Sauerstoff.



Die Elektrolyse einer neutralen wässrigen Lösung bei pH = 7 würde sehr langsam ablaufen. Soll diese Reaktion zur Darstellung von Wasserstoff bzw. Sauerstoff genutzt werden, ist es notwendig, die Leitfähigkeit der Lösung zu erhöhen. Zu diesem Zweck wird der Lösung etwas Schwefelsäure zugesetzt. Oxoniumionen weisen von allen

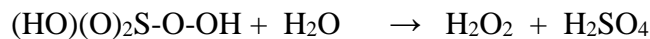
bekanntesten Ionensorten die weitaus höchste Äquivalentleitfähigkeit auf (vgl. dazu auch PC-Teil im Praktikum, Kapitel 6).

Ein älteres technisches Verfahren zur Gewinnung von H_2O_2 beruhte auf dem eben genannten elektrolytischen Verfahren. Während das Peroxodisulfation in Salzen in wässriger Lösung beständig ist, neigt die Säure $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ rasch zur Hydrolyse in zwei Schritten:



Peroxodischwefelsäure H_2SO_5 (Peroxomonoschwefelsäure, Caro'sche Säure)

(b) weitere Hydrolyse:



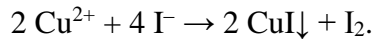
Hierbei ändern sich die Oxidationszahlen nicht, daher liegt kein Redoxprozess vor.

Iodometrie

Die Chemie sauerstoffhaltiger Schwefelsäuren ist sehr vielseitig, u.a. ist auch die Thioschwefelsäure, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ bekannt. Sie ist in wässriger Lösung nicht beständig, wobei jedoch den Salzen eine gewisse Bedeutung zukommt (Natriumthiosulfat: Fixiersalz in der Photographie, Analytik, s.u.). In der analytischen Chemie (Redox titrationen, Grundgleichung der Iodometrie) wird aus zwei Thiosulfat-Ionen das Tetrathionat-Ion gebildet. Das zuvor besprochene Peroxodisulfat-Ion weist eine starke Ähnlichkeit zum Tetrathionat-Ion auf ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ Lewisformel analog zum SO_4^{2-} zeichnen. Formal ergibt sich aus der Elektronegativität für die beiden Schwefelatome jeweils die Oxidationszahl +II. Diese Betrachtungsweise nützt uns nichts für die Iodometrie, s.u. Es ist hilfreich, das zentrale Schwefelatom mit der Oxidationszahl +VI zu interpretieren und das „terminal gebundenen Schwefelatom“ mit -II zu betrachten. (Lewisformel vom $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ analog zum Peroxodisulfat zeichnen. Formal ergibt sich - aus der Elektronegativität - für die beiden äußeren Schwefelatome jeweils die Oxidationszahl +VI. Als Konsequenz ergibt sich für die beiden aneinander geknüpften Brücken-S-Atome nun jeweils die Oxidationszahl -I, also analog zur Peroxogruppe im Peroxodisulfat.)

Die Grundgleichung der Iodometrie lautet: $\text{I}_2 + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow 2 \text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$.

Iodometrische Kupferbestimmung



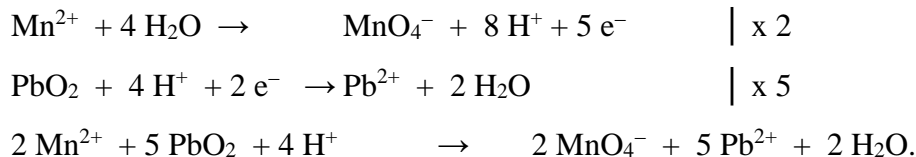
Ähnlich reagieren andere *Pseudohalogenid*-Ionen mit relativ kleinem positivem Redoxpotential, wie z.B. Cyanid oder Rhodanid. Dabei wird Dicyan bzw. Dirhodan gebildet.

Wissenswertes zur Redoxchemie des Mangans

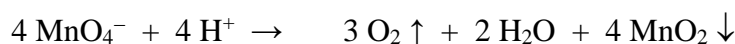
Die Redoxchemie des Mangans in wässriger Lösung kann alle Oxidationsstufen von +II bis +VII durchlaufen, wobei die Stufen +II, +IV und +VII recht beständig sind. Bei der Reduktion einer sauren Permanganatlösung mit geeigneten Reduktionsmitteln wie z.B. SO_2 (Reaktionsgleichungen üben!) oder geeigneten Peroxiden können folgende Farben beobachtet werden:

MnO_4^-	(VII, violett)
MnO_4^{2-}	(VI, dunkelgrün, nur im Basischen beständig)
MnO_4^{3-}	(V, blau, sehr unbeständig)
MnO_2	(IV, braun, Ausfällung)
$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	(III, granatrot, sehr unbeständig)
$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	(II, rosa bzw. fast farblos, beständig).

Permanganate sind starke Oxidationsmittel, daher nach unserer Regel innerhalb der Spannungsreihe im Prinzip weniger stabil. Daher werden Permanganate auch nicht in natürlichen Vorkommen gefunden, sie werden technisch mit Hilfe von sehr starken Oxidationsmitteln dargestellt, z.B. Oxidation des Mn^{2+} mit $\text{PbO}_2 / \text{HNO}_3$:



Permanganat sollte eigentlich gemäß seiner Potentiallage Wasser unter Freisetzung von Sauerstoff (besonders in saurer Lösung) zersetzen:



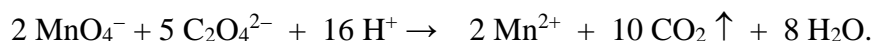
Für das Erkennen dieses Prinzips werden folgende Gleichungen mit den dazu gehörigen Potentialen benötigt:



Dieser Prozess ist allerdings kinetisch gehemmt, läuft also nur sehr langsam ab. Dass er wirklich abläuft, wird daran bemerkt, dass Maßlösungen von Kaliumpermanganat über längere Zeit nicht titerbeständig sind. Die Zersetzung solcher Lösungen kann zusätzlich noch durch Verunreinigungen (wie z.B. Staub) oder durch Lichteinwirkung beschleunigt werden. Kaliumpermanganat gehört somit zu den so genannten metastabilen Verbindungen. Metastabilität im thermodynamischen Sinne bedeutet, dass die Umwandlung eines instabilen Zustands in einen stabileren Zustand durch innere oder äußere Einflüsse gehemmt ist. Nach Gleichgewichtslage sollten metastabile Verbindungen eigentlich zerfallen, der Zerfall ist aber kinetisch gehemmt (Reaktionsgeschwindigkeit unmessbar klein). Ein weiteres Beispiel dafür ist u.a. auch das NO-Molekül, das unter Normalbedingungen eigentlich in die Elemente zerfallen sollte.

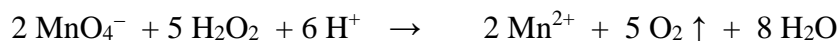
Permanganometrie

Aufgrund der erwähnten Titerunbeständigkeit von Permanganat-Maßlösungen ist es erforderlich, den Titer regelmäßig zu überprüfen. Die Titerstellung dazu wird mit Oxalsäure bzw. Natriumoxalat als Urtitersubstanz nach folgender Reaktion vorgenommen:



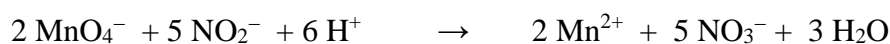
Bewahren Sie diese Maßlösungen in braunen Flaschen an einem dunklen Ort auf.

- Die *Gehaltsbestimmung peroxidhaltiger Lösungen* kann mittels einer Permanganat-Maßlösung entsprechend dem nachfolgenden Reaktionsprinzip vorgenommen werden.



$$(1 \text{ mL } 0.02 \text{ mol/L KMnO}_4 = 0.05 \text{ mmol H}_2\text{O}_2 = 1.707 \text{ mg H}_2\text{O}_2).$$

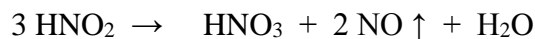
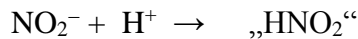
- **Ebenso kann der Gehalt einer wässrigen Nitrit-Lösung mit Permanganat bestimmt werden:**



$$(1 \text{ mL } 0.02 \text{ mol/L KMnO}_4 = 0.05 \text{ mmol NO}_2^- = 2.3005 \text{ mg Nitrit}).$$

$$M(\text{NO}_2^-) = 46.01 \text{ g/mol.}$$

Diese Bestimmungsmethode ist allerdings nur durchführbar, indem eine *umgekehrte Titration* ausgeführt wird. Warum? Die Nitritprobe kann nicht (wie sonst üblich) als Titrand in einer angesäuerten Lösung vorgelegt werden, da sofort eine Zersetzung des Nitrits durch die saure Lösung erfolgen würde. Es würde sich so spontan HNO_2 bilden, die sich allerdings sofort rasch weiter zersetzt:

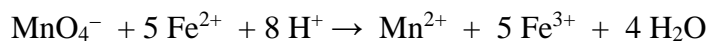


weitere Folge davon: $2 \text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{NO}_2$ usw.

Unkontrollierte Reaktionen sogenannter Nitroser Gase würden ablaufen.

• Bestimmung von Fe^{III} nach *Reinhardt-Zimmermann*

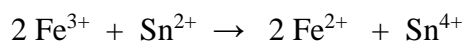
(s. auch: Jander/Blasius 2005, S. 411/412)



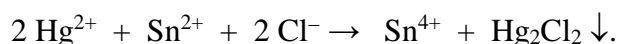
(1 mL 0.02 mol/L KMnO_4 = 0.1 mmol Fe^{2+} = 5.5847 mg Fe).

Bei der Fe-Bestimmung nach *Reinhardt-Zimmermann* muss vorbereitend gewährleistet werden, dass die zu bestimmende Menge an Fe quantitativ in Fe^{2+} übergeführt wurde:

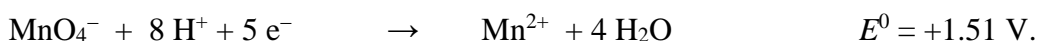
(a) vollständige Reduktion des Fe^{3+} zu Fe^{2+} mit Sn^{2+} als Reduktionsmittel im Überschuss:



(b) der Überschuss an Sn^{2+} wird anschließend durch Oxidation mit Hg^{2+} entfernt:



Beachten Sie in diesem Zusammenhang folgendes: Die stark sauren Probelösungen enthalten auch Chloridionen. Wie wir weiter oben gesehen hatten, bzw. wie ein Blick in die Spannungsreihe zeigt, sollte dies eigentlich hinderlich sein:

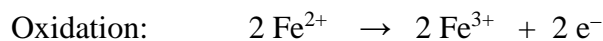
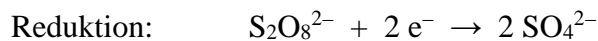


Gemäß dieser Potentiallage sollte die Fe-Bestimmung in chloridhaltiger Lösung komplett gestört werden, es sollte sich Chlor entwickeln, was u.a. zu einem Mehrverbrauch an Maßlösung führen würde. Dies wird verhindert, indem mit *Reinhardt-Zimmermann-Lösung* gearbeitet wird, sie enthält größere Mengen an

MnSO₄. Überlegen Sie, wie sich dadurch die Potentiallage verändert (Nernstsche Gleichung), und somit Fe problemlos bestimmt werden kann.

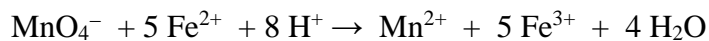
Peroxodisulfat-Bestimmung:

Aufgrund der Potentiallage (s. Spannungsreihe) ist es nicht möglich, H₂S₂O₈ direkt mit Kaliumpermanganat zu bestimmen, es ist aber durch *indirekte Titration* möglich. Dazu wird das Peroxodisulfat mit einem „milden“ Reduktionsmittel zu Sulfat reduziert, wobei Fe^{II} verwendet wird (stabile Form als *Mohrsches Salz*, (NH₄)₂Fe(SO₄)₂ · 6H₂O).



Eine störende Gelbfärbung des gebildeten Fe³⁺ wird durch einen Zusatz von Phosphorsäure beseitigt: Bildung farbloser Komplexe (s.o. „Maskierung“).

Titration 1:

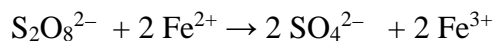


grünlich

orange gelb

Indem z.B. 25 mL der Fe(II)-Lösung titriert werden, wird sozusagen der Gehalt dieser Lösung bestimmt.

Titration 2:



Beim Vermischen von 25 mL der Fe(II)-haltigen Lösung mit 25 mL der S₂O₈²⁻-haltigen Lösung wird alles Peroxodisulfat in Sulfat übergeführt. Dazu muss die Fe(II)-Lösung selbstverständlich im Überschuss vorliegen. Anschließend erfolgt eine Rücktitration des nicht verbrauchten Teils der Fe(II)-Lösung (nach der Gleichung unter Titration 1).

Berechnung:

Verbrauch an Kaliumpermanganat-Maßlösung für S₂O₈²⁻ = [Verbrauch 1 – Verbrauch 2]

Der Vergleich der beiden Reaktionen ergibt:



Somit ergibt sich ein Umsatz von: $5 \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2 \text{MnO}_4^-$

Daraus folgt: 1 mL 0.02 mol/L KMnO₄ = 0.05 mmol S₂O₈²⁻ = 9.607 mg S₂O₈²⁻

$M(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) = 192.12 \text{ g/mol}$.

Für die Berechnung zur Aufgabe benutzen Sie nun die vollständige Formel K₂S₂O₈.