

Praktikumsanleitung  
zum  
Chemischen Grundpraktikum  
für Lehramtsstudierende  
**(Anorganisch-chemischer Teil)**

Ludwig-Maximilians-Universität München

Department Chemie

# Ein paar einleitende Worte...

Das Ihnen nun vorliegende Praktikumsskript ist eine schon mehrfach überarbeitete und neu gestaltete Form des Lehramt-Grundpraktikums. Grundidee hinter den Änderungen war die Erkenntnis, dass viele Studenten zum Zeitpunkt ihres Staatsexamens mit den grundlegenden anorganisch-chemischen Konzepten in Bezug auf das chemische Gleichgewicht nur sehr oberflächlich vertraut waren. Es erschien mir deshalb sinnvoll, diesem Missstand dadurch abzuheften, dass in Form von neuen Praktikumsversuchen zu den wesentlichen „anorganischen“ Gleichgewichten, nämlich Säure-Base-Chemie, Koordinationschemie, Redoxchemie und Festkörper- Lösungs- Gleichgewichte das Verständnis gefördert werden sollte. *Um zu unterstreichen, dass die Grenze zwischen „anorganischer“ und „physikalischer“ Chemie fließend ist, werden Sie einige Methoden, die Sie in den Kapiteln „Farbe“ und „Elektrochemie“ kennengelernt haben, intensiv in den folgenden Kapiteln anwenden.*

Dieses Skript hat dynamischen Charakter, indem ständig die Erfahrungen des einen Jahres zur Optimierung für das Skript des folgenden Jahres herangezogen werden. Es ist demnach essentiell, dass Sie die Protokolle sorgfältig führen und den tatsächlichen Versuchsablauf dokumentieren und nicht nur die Versuchsvorschrift abschreiben. Dabei schreibt jeder Student in sein Laborjournal nur die Experimente hinein, die er/ sie selbst durchgeführt hat. Sie werden grundsätzlich immer in Zweiergruppen arbeiten (außer in Kapitel 16), denen im Laufe dieses Praktikums 21 bis 22 Versuche zugeordnet werden. Dieses Skript ist ursprünglich für einen Saal mit 12 Studenten konzipiert worden, dann aber auf Säle mit 16 Studenten erweitert worden (deshalb immer wieder „evtl. Gruppe 7/8“).

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

**gemeinsam über diesen Abschnitt diskutieren.** Das verhindert, dass hinterher im Laborjournal Falsches steht!

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

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

München, im Januar 2018

Prof. Dr. Karlheinz Sünkel

# Inhaltsverzeichnis

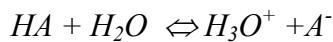
Kapitel 1 : Säure-Base-Chemie .....	5
1.    Säure- und Basenstärke. Der pH- Wert .....	5
2.    Hydrolyse.....	9
3.    Verhalten von Oxiden in wässriger Lösung.....	12
4.    Amphiprotische Salze und Puffer .....	13
5.    Titrationen.....	18
6.    Fotometrische Bestimmung eines $pK_a$ -Wertes. ....	23
Kapitel 2 Koordinationschemie .....	35
7.    Farbigkeit von Komplexen. Absorptionsspektren. Spektrochemische Reihe.....	35
8.    Hydratation.....	49
9.    Bestimmung von Komplexbildungskonstanten.....	51
10.    Komplexometrische Titration.....	66
Kapitel 3 Redoxreaktionen .....	70
11.    „Edle“ und „Unedle“ Metalle: Verhalten gegenüber verschiedenen Säuren und Laugen....	70
12.    Redoxtitrationen .....	72
Kapitel 4 Festkörper und Lösung.....	78
13.    Hydroxide .....	78
14.    Bestimmung von Löslichkeitsprodukten .....	80
15.    Fällungstitration .....	85
16.    Löslichkeiten von Salzgemischen .....	88
Kapitel 5 ANHANG I .....	91
Kapitel 6 ANHANG II .....	94

# Kapitel 1 : Säure-Base-Chemie

## 1. Säure- und Basenstärke. Der pH- Wert

### 1.1. Einführung :

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



lässt sich eine Gleichgewichtskonstante  $K^\circ$  formulieren, die die „Aktivitäten“ der einzelnen im Gleichgewicht vorkommenden Spezies enthält:

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

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

- Für „starke“ Säuren erwartet man  $[H_3O^+] = C_0$ , für Laugen entsprechend  $[OH^-] = C_0$ , wobei  $C_0$  die eingesetzte „analytische“ Ausgangskonzentration ist.
- Für „mittelstarke“ Säuren nicht allzu großer Verdünnung, d.h. das Produkt aus  $K$  und  $C_0$  ist deutlich größer als  $10^{-14}$ , muss man die quadratische Gleichung:  
$$[H_3O^+]^2 + K^*[H_3O^+] - K^*C_0 = 0$$
lösen. Für mittelstarke Basen gilt eine entsprechende Gleichung für  $[OH^-]$
- Für „mittelschwache“ und „schwache“ Säuren gilt :  
$$[H_3O^+] \approx \sqrt{K^*C_0}$$

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

Das Ausmaß der Dissoziation beeinflusst auch die elektrische Leitfähigkeit, da beim elektrischen Stromfluss durch Elektrolyte die Ladung durch Ionen getragen wird. Der Strom kann nur fließen, wenn sich die Ionen bewegen können (Lösung oder Schmelze). Die spezifische Leitfähigkeit (das ist der am Messgerät abgelesene Wert) steigt grob qua-

litativ betrachtet sowohl für starke, wie für schwache Elektrolyte mit zunehmender Konzentration, weil die Konzentration der Ionen ansteigt. Allerdings herrscht vor allem bei höheren Konzentrationen keine Proportionalität.

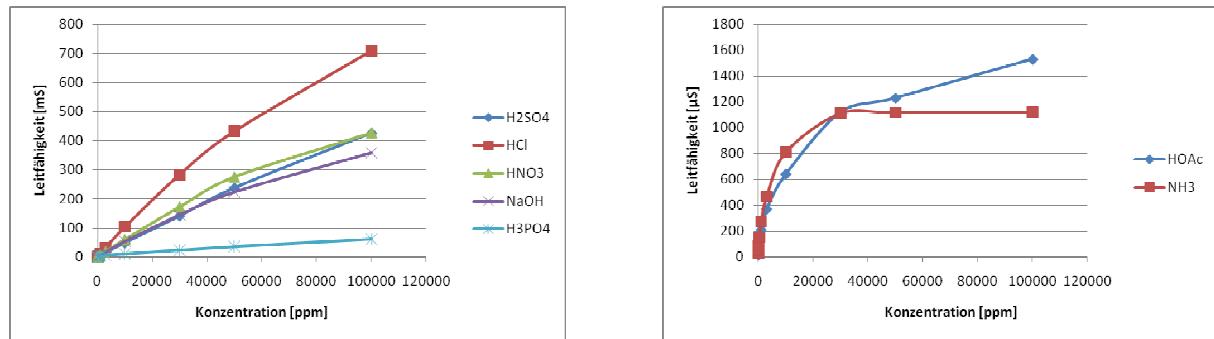


Abb. 1: Abhängigkeit der Leitfähigkeit starker und mittelstarker(links) bzw. schwacher (rechts) Säuren und Basen von der Konzentration

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

$$\Lambda = \kappa / c$$

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

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

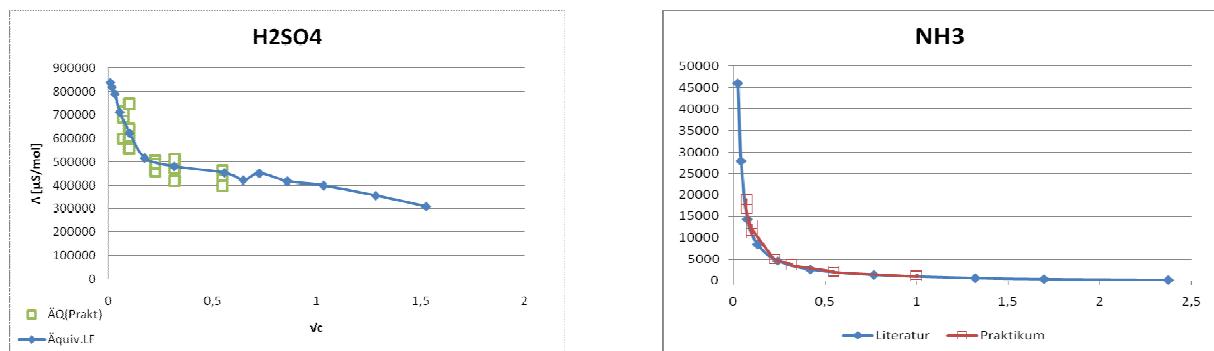


Abb. 2: Zusammenhang zwischen Äquivalentleitfähigkeit und der Wurzel aus der molekularen Konzentration bei einer starken Säure (links) und einer schwachen Base (rechts). Gezeigt sind außerdem Vergleiche zwischen Literaturwerten und Ergebnissen der LAAC1- Praktika früherer Jahre

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

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

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

## **1.2. Durchführung**

Sie benötigen folgende „eingestellten“ 0.1 M Stammlösungen:

Saal „1“:  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ; Essigsäure „HOAc“; NaOH;

Saal „2“: HCl,  $\text{HNO}_3$ , Ameisensäure  $\text{HCOOH}$ ;  $\text{NH}_3$

Dazu festes  $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (ca. 40-80 g), NaCl (ca. 16-32 g), LiCl (ca. 12-24 g)

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

**1.2.1. Gruppen 1-4:** Stellen Sie aus der ihnen jeweils zugewiesenen Stammlösung  $\text{L}_0$

(Konzentration  $\text{C}_0 = 0.1 \text{ M}$ ) durch entsprechendes Verdünnen mit VE-Wasser im 100 mL Messkolben vier Lösungen  $\text{L}_i$  mit den Konzentrationen  $\text{C}_1 = 0.05 \text{ M}$ ,  $\text{C}_2 = 0.01 \text{ M}$ ,  $\text{C}_3 = 0.005 \text{ M}$  und  $\text{C}_4 = 0.001 \text{ M}$  nach folgendem Schema her:

Ausgangslösung	$\text{L}_0$	$\text{L}_0$	$\text{L}_2$	$\text{L}_2$
Zielkonzentration	$\text{C}_1$	$\text{C}_2$	$\text{C}_3$	$\text{C}_4$
$\text{V}_L$ [mL]	50	10	50	10
$\text{V}_{\text{VE}}$ [mL]	50	90	50	90

Zuordnung Gruppe-Substanz:

Gruppe	1	2	3	4
Saal „1“	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{H}_3\text{PO}_4$	HOAc	NaOH
Saal „2“	HCl	$\text{HNO}_3$	$\text{HCOOH}$	$\text{NH}_3$

Füllen Sie jeweils 50 mL von diesen vier Verdünnungen sowie der Ausgangslösung  $\text{L}_0$  in fünf Erlenmeyerkolben passender Größe und bestimmen sowohl den pH-Wert mit Hilfe eines vorher kalibrierten pH-Meters als auch die Leitfähigkeit mit einem Leitfähigkeitsmessgerät (**Achtung!** Auf Messbereich des Gerätes achten! Falls Werte in „ $\mu\text{S}/\text{cm}$ “ angezeigt werden, in der Tabelle den Faktor  $10^{-3}$  nicht vergessen!). Tragen Sie die Ergebnisse in Tabelle 1a ein

1.2.2. **Gruppen 5 und 6** (evtl. zusätzlich Gruppen 7 und 8) untersuchen den Einfluss der Ionenstärke auf die pH- Werte. Hierzu verwenden Sie einerseits als Säuren/ Laugen  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HCOOH}$  bzw.  $\text{NaOH}$  in den Konzentrationen  $C_0$  bzw.  $C_2$  (vgl. 1.2.1.), andererseits als die Ionenstärke bestimmende Salze  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$  und  $\text{LiCl}$  (d.h. jede Gruppe untersucht 3 Lösungen)

Gruppe	5	6	(7)	(8)
Saal „1“.	$\text{H}_2\text{SO}_4 (C_0)$	$\text{NaOH (C}_0)$	$\text{H}_2\text{SO}_4 (C}_2)$	$\text{NaOH (C}_2)$
Saal „2“	$\text{HCl (C}_0)$	$\text{HCOOH (C}_0)$	$\text{HCl (C}_2)$	$\text{NaOH (C}_2)$

Für die Messung fügen Sie zu jeweils 50 mL Säure/Base- Lösung ca. 20 g festes  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  bzw. 8 g  $\text{NaCl}$  bzw. 6 g  $\text{LiCl}$  (genaue Einwaage notieren!) hinzu und rühren bis zur völligen Auflösung um. Bestimmen Sie den pH-Wert der Lösungen und tragen Sie Ihre Ergebnisse in Tabelle 1b ein. Achten Sie darauf, die Elektroden nach **jeder** Messung sehr sorgfältig (!!!) mit **viel** VE-Wasser abzuspülen!

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

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

*Tabelle 1b: Einfluss von Salzen auf die pH-Werte von Säuren und Laugen*

Säure bzw. Base				
Konzentration				
Salz	Kein	$\text{CaCl}_2$	$\text{NaCl}$	$\text{LiCl}$
Einwaage [g]	----			
Ionenstärke				
pH (gemessen)				

### 1.3. Auswertung

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

- Bestimmen Sie mithilfe der *im Anhang* gegebenen Säuredissoziationskonstanten, welche der pH- Formeln angewendet werden muss. Berechnen Sie hieraus den Wert von „pH“ =  $-\log [\text{H}_3\text{O}^+]$  und tragen Sie diesen Wert in Tabelle 1a ein!

- Vergleichen Sie diese Werte mit den gemessenen Werten und diskutieren Sie die Abweichungen (wir schließen den Fall eines falsch kalibrierten pH-Messgerätes aus!!! Siehe auch unten )
- (nur für die Gruppen „ohne Salzzusatz“) Berechnen Sie aus den gemessenen Leitfähigkeiten und den Konzentrationen die Äquivalentleitfähigkeiten, tragen Sie diese in die Tabelle ein und erstellen eine grafische Darstellung des Zusammenhangs  $\Lambda - \sqrt{C}$ . Versuchen Sie eine *grafische* Extrapolation zu dem zu  $C = 0$  gehörigen Wert der Äquivalentleitfähigkeit  $\Lambda_\infty$  bei „unendlicher Verdünnung“. Was fällt Ihnen auf? Berechnen Sie jeweils den Dissoziationsgrad  $\alpha$  nach der Formel von Arrhenius ( $\alpha = \Lambda / \Lambda_\infty$ ).
- (nur für die Gruppen „mit Salz“). Aufgrund des hohen Anteils an Salz ist die Leitfähigkeit dieser Lösungen außerhalb des Messbereichs, weshalb sich eine Leitfähigkeitsmessung erübrigt. Berechnen Sie die Ionenstärke dieser Lösungen nach  $I = 0.5 \sum (z_i^2 * C_i)$  und tragen diese in Tabelle 1b ein! Erkennen Sie eine Korrelation zwischen der Ionenstärke und dem Ausmaß der pH- Änderung? Welche anderen Faktoren könnten hier noch Einfluss nehmen?  
(*Sie können das Programm CURTIPOT verwenden, um den Einfluss solcher Ionenstärken auf den zu erwartenden pH-Wert vorherzusagen und vergleichen Sie nun mit Ihren Messwerten!*)

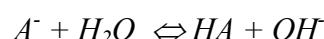
#### 1.4. Weiterführende Literatur:

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

## 2. Hydrolyse

### 2.1. Einführung:

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



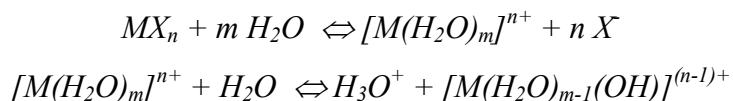
Aufgrund der Beziehung:

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

bzw.  $pK_a(BH^+) + pK_b(B) = 14$

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

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



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

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

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

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

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

## 2.2. Durchführung

Sie benötigen folgende (festen) Chemikalien:  
NaCl (C16); NaNO<sub>3</sub> (C51); Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>\*10H<sub>2</sub>O (C53); NaOAc\*3H<sub>2</sub>O (C44); Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (C88);  
Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>\*12H<sub>2</sub>O ; NH<sub>4</sub>Cl (C1); AlCl<sub>3</sub>\*6 H<sub>2</sub>O (C45); CrCl<sub>3</sub>\*6 H<sub>2</sub>O (C73); FeCl<sub>3</sub>\*6 H<sub>2</sub>O (C74);  
Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>\* 9H<sub>2</sub>O; FeSO<sub>4</sub>\*7 H<sub>2</sub>O (R8) ; LiCl (C85); CaCl<sub>2</sub>\*6H<sub>2</sub>O (C19); KAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>\*12 H<sub>2</sub>O (C27); KCr(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>\*12 H<sub>2</sub>O (C11)

Jede Gruppe stellt durch Auflösen jeweils 25 mL von 0.5 M Lösungen der beiden ihr lt. Tab.2 zugeordneten Salze her (falls nötig- filtrieren Sie durch ein Filterpapier). Durch Verdünnen

der jeweiligen Stammlösungen werden zwei weitere Lösungen der Konzentrationen 0.1 M und 0.05 M hergestellt. Bestimmen Sie mit dem pH-Meter den jeweiligen pH-Wert und tragen ihn in Tabelle 2 ein:

*Tabelle 2: Hydrolyse*

Gruppe	C [mol /L]	1	2	3	4	5	6	(7)	(8)
<b>Salz</b>		NaCl	NaNO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> * 10H <sub>2</sub> O	NaOAc* 3H <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> * 12H <sub>2</sub> O	LiCl	CaCl <sub>2</sub> * 6H <sub>2</sub> O
<b>Soll-Einwaage/ Ist-Einwaage [g]</b>		0,73	1,06	4,03	1,70	1,33	4,75	0,53	2,74
<b>pH</b>	0.5								
	0.1								
	0.05								
<b>Salz</b>		AlCl <sub>3</sub> * 6H <sub>2</sub> O	CrCl <sub>3</sub> * 6H <sub>2</sub> O	FeCl <sub>3</sub> * 6H <sub>2</sub> O	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> * 9H <sub>2</sub> O	FeSO <sub>4</sub> * 7H <sub>2</sub> O	NH <sub>4</sub> Cl	KAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> * 12 H <sub>2</sub> O	KCr(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> *12 H <sub>2</sub> O
<b>Soll-Einwaage/ Ist-Einwaage [g]</b>		3,02	3,33	3,38	5,05	3,48	0,67	5,93	6,24
<b>pH</b>	0.5								
	0.1								
	0.05								

### 2.3. Auswertung

- Überlegen Sie anhand der im Anhang gelisteten pK<sub>a</sub>- Werte, ob das Kation als Säure und/ oder das Anion als Base wirken können! Formulieren Sie die Hydrolyse-Gleichungen (Ionen-Gleichungen), wenn dies der Fall ist!
- Errechnen Sie die „theoretisch“ zu erwartenden pH- Werte! Falls Unterschiede zu den gemessenen Werten auftreten, versuchen Sie eine Erklärung zu finden!
- Angenommen, Sie finden im Labor ein Fläschchen mit der Beschriftung „Eisenchlorid“. Wie können Sie unter Zuhilfenahme einer pH- Elektrode feststellen, ob es sich um Eisen(II)-Chlorid oder Eisen(III)-Chlorid handelt? (Reaktionsgleichung)

### 2.4. Weiterführende Literatur

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

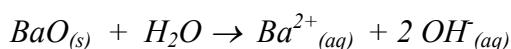
### 3. Verhalten von Oxiden in wässriger Lösung.

#### 3.1. Einführung:

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

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

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



- **Amphotere Oxide:** Die Oxide weniger elektropositiver Elemente wie beispielsweise  $Al_2O_3$  oder  $ZnO$  reagieren je nach Reaktionspartner sauer oder basisch.
- **Saure Oxide:** Hierzu gehören fast alle Nichtmetalloxide. Sie werden auch Säureanhdyride genannt und reagieren mit Wasser unter Bildung von Säuren. Bekannte Beispiele sind Kohlenstoffdioxid oder auch Schwefeldioxid.



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

#### 3.2. Durchführung

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

Benötige Chemikalien:

Kupfer,  $HNO_3$ (conc); Schwefelpulver; Magnesiumband; Calciumcarbonat; Kaliumcarbonat ; Natriumcarbonat; Indikator: Lackmus

Arbeiten im Abzug! Sie haben zu Beginn des Praktikums (Versuche 1.13 und 1.22) „Gasentwicklungsapparaturen“ kennengelernt. Verwenden Sie diese auch hier

- **NO<sub>2</sub>** Wiederholen Sie Versuch 1.22, füllen Sie aber in das Reagenzglas eine verdünnte **Lackmus**- Lösung!

- **SO<sub>2</sub>** Entzünden Sie im Rundkolben eine kleine Menge Schwefelpulver und setzen Sie das Gasentwicklungsrohr rasch auf. Füllen Sie in das Reagenzglas wie vorhin eine verdünnte Lackmuslösung!
- **CaO** Ein kleiner Erlenmeyerkolben wird etwa zur Hälfte mit VE-Wasser gefüllt. Das Wasser wird mit einigen Tropfen Lackmus versetzt. Auf eine Magnesiarinne wird etwas CaCO<sub>3</sub> (alternativ K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oder Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) gegeben (Spitze der Magnesiarinne), in der Bunsenbrenner-flamme etwa eine Minute erhitzt und anschließend in die Lackmus- Lösung gegeben.
- **MgO** Ein kleiner Erlenmeyerkolben wird etwa zur Hälfte mit VE-Wasser gefüllt. Das Wasser wird mit einigen Tropfen Lackmus versetzt. Mit der Tiegelzange wird ein etwa 4 cm langes Stück Magnesium-band in der Bunsenbrenner-flamme entzündet. **Vorsicht:** Nicht direkt in die Flamme sehen! Halten Sie das brennende Stück über eine Porzellanschale. Geben Sie das entstandene weiße Pulver in die Lackmus- Lösung.

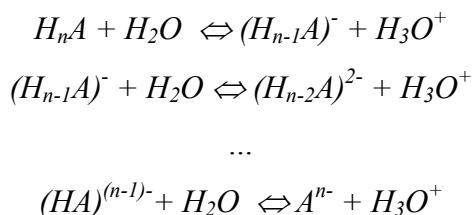
### 3.3. Auswertung:

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

## 4. Amphiprotische Salze und Puffer

### 4.1. Einführung

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



*Man nennt solche Säuren „mehrbasisig“. Zu ihnen gehören z.B. die Schwefelsäure, Kohlensäure, Phosphorsäure, die Oxalsäure oder die Zitronensäure. Während die beiden Endglieder der Dissoziation H<sub>n</sub>A und A<sup>n-</sup> reine Säuren bzw. Basen sind, können die*

dazwischen liegenden Dissoziationsstufen sowohl als Säure als auch als Base wirken, man sagt, sie sind „amphiprotisch“. Man kann zeigen, dass unter bestimmten Voraussetzungen gilt, dass der pH-Wert der Spezies „ $(HA^-)$ “ berechnet werden kann nach:

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

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

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

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

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

## 4.2. Durchführung

### 4.2.1. Amphiprotische Salze

Sie benötigen folgende (festen) Chemikalien:  
 $NaHCO_3$  (R5);  $KHSO_4$  (R9);  $NaH_2PO_4 \cdot 2 H_2O$  (C47);  $Na_2HPO_4$  (C46);  $Na_3PO_4 \cdot 12 H_2O$ ;  
 $Na_2CO_3$  (C88);  $Na_2SO_4 \cdot 10 H_2O$  (C53);  $HCl$  (0.1 M);  $NaOH$  (0.1 M); Bromthymolblau;  
Bromcresolgrün; Methylorange; Methylrot; Phenolphthalein

#### 4.2.1.1. Gruppen 1 und 2:

Stellen Sie zunächst durch entsprechende Einwaagen jeweils 25 mL 1.0 M Lösungen der 4 Salze her (Konzentration  $C_1$ ). Verdünnen Sie jeweils 5 mL hiervon mit VE-Wasser, um Lösungen der Konzentrationen  $C_2$  zu erhalten. Entnehmen Sie erneut 5 mL der Lösungen mit  $C_2$  und verdünnen auf die Konzentration  $C_3$ . Verfahren Sie schließlich genauso, um die Lösungen der Konzentration  $C_4$  herzustellen. Bestimmen Sie die pH-Werte! Tragen Sie Ihre Messwerte in Tabelle 3 ein:

Tabelle 3: Amphiprotische Salze

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

#### 4.2.1.2. Gruppe 7

Verwenden Sie die 0.1 M Lösungen der 4 Salze in Versuchsteil 4.2.1. Stellen Sie zusätzlich 0.1 M Lösungen von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> und Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> her, außerdem 0.1 M HCl und 0.1 M NaOH. Besorgen Sie sich mehrere Tüpfelplatten sowie Indikatorlösungen Bromthymolblau („BTB“), Bromkresolgrün („BCG“), Methylrot („MR“), Methylorange („MO“) Phenolphthalein („PH“). Geben Sie jeweils 2 Tropfen Salzlösung und Indikator-Lösung in die verschiedenen „Abteilungen“ der Tüpfelplatten nach folgendem Schema:

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

#### 4.2.2. Puffer

Wir benötigen folgende Chemikalien

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

Durch Einwiegen von NaOAc\*3 H<sub>2</sub>O (13,61 g), KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (13,61 g), K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>\*3 H<sub>2</sub>O (22,82 g) (beide letztere beim Assistenten) und Auffüllen auf 100 mL (gut umschütteln!) stellen Sie jeweils 1,0 M Lösungen dieser Salze her. Durch Verdünnen (jeweils 10 mL im Messkolben mit VE-Wasser auf 100 mL auffüllen) stellen Sie daraus die entsprechenden 0,1 M Lösungen her.

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

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

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

- Stellen Sie folgende Mischungen her und bestimmen Sie jeweils den pH-Wert und tragen ihn in Tabelle 4a ein!

*Tabelle 4a: Acetatpuffer*

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

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

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

- Stellen Sie folgende Mischungen her, bestimmen Sie jeweils den pH-Wert und tragen ihn in Tabelle 4b ein!

*Tabelle 4b: Phosphatpuffer*

Gruppe 5	Mischung	1	2	3
	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 1.0M	25 mL	10 mL	40 mL
	K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> 1.0M	25 mL	40 mL	10 mL
	pH			

Gruppe 6	Mischung	4	5	6
	$\text{KH}_2\text{PO}_4$ 0.1M	25 mL	10 mL	40 mL
	$\text{K}_2\text{HPO}_4$ 0.1M	25 mL	40 mL	10 mL
	pH			
Gruppe 8	Mischung	7	8	9
	$\text{KH}_2\text{PO}_4$ 0.01M	25 mL	10 mL	40 mL
	$\text{K}_2\text{HPO}_4$ 0.01M	25 mL	40 mL	10 mL
	pH			
pH (berechnet)				

- Zu jeweils 25 mL Mischung werden einige Tropfen **Phenolphthalein** (Farbumschlag bei pH= 8.2) sowie aus einer Bürette 10 mL (Mischungen **1-3**) bzw. 1.0 mL (Mischungen **4-6**) der 1 M bzw. 1.0 mL der 0.1 M (Mischungen **7-9**) Natronlauge gegeben. pH-Wert messen! Anschließend wird so lange NaOH zugetropft, bis ein anhaltender Farbumschlag erkennbar ist. Notieren Sie das benötigte Gesamtvolumen an NaOH-Lösung!
- Zu weiteren 25 mL der Mischungen werden einige Tropfen **Methylorange** sowie aus einer anderen Bürette 10 mL (Mischungen **1-3**) bzw. 1.0 mL (Mischungen **4-6**) der 1 M bzw. 1.0 mL der 0.1 M (Mischungen **7-9**) Salzsäure gegeben. pH-Wert messen! Anschließend wird so lange HCl zugetropft, bis ein anhaltender Farbumschlag erkennbar ist. Notieren Sie das benötigte Gesamtvolumen an HCl-Lösung!

### 4.3. Auswertung

#### 4.3.1. (Gruppen 1 und 2)

- Berechnen Sie mithilfe der im Anhang gegebenen pK-Werte die „erwarteten“ pH-Werte und tragen Sie diese in Tabelle 3 ein! Was ist der grundsätzliche Unterschied (außer des anderen Kations) von  $\text{KHSO}_4$  zu den anderen Salzen?
- Haben Sie viermal denselben pH- Wert erhalten? Wenn nein, lässt sich ein „Trend“ bei zunehmender Verdünnung erkennen? Wie lässt sich dieser erklären?

#### 4.3.2. (Gruppe 7)

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

#### 4.3.3. (Gruppen 3-6 sowie 8):

- Berechnen Sie die pH-Werte der Mischungen **1 – 6** (evtl **7-9**) **und tragen Sie das Ergebnis in die obigen Tabellen ein.** Diskutieren Sie!
- Berechnen Sie die pH-Wert nach Zugabe der 10 mL bzw 1.0 mL Natronlauge bzw. der Salzsäure . Stimmt Ihr Messergebnis damit überein?
- Berechnen Sie die zu erwartende Menge an Natronlauge bzw. Salzsäure bis zum Farbumschlag. Stimmt der Wert mit den von Ihnen gemessenem Ergebnis überein?

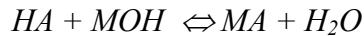
### 4.4. Weiterführende Literatur

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

## 5. Titrationen

### 5.1. Einführung

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



Man kann den Verlauf der Titration verfolgen, indem man entweder die Farbänderung eines zugesetzten Indikators, die Änderung des pH-Werts mittels eines pH-Meters oder die Änderung der Leitfähigkeit mittels eines Konduktometers verfolgt. Ein geeigneter Indikator (siehe Abschnitt 7) muss aus einem Farbstoff bestehen, der selbst als Säure-Base-Paar fungieren kann und im protonierten Zustand eine andere Farbe besitzt als im unprotonierten Zustand. Ein pH-Meter zeigt im Falle der Titration einer Säure (Base) mit einer Base (Säure) die Abnahme (Zunahme) der Hydroniumionen-Aktivität (!) entsprechend der Titrationsgleichung auf. Die graphische Auftragung des pH-Verlaufs ergibt immer eine „S-förmige“ Kurve, und der Äquivalenzpunkt liegt beim „Wendepunkt“ dieser Kurve.

Die Änderung der Leitfähigkeit während der Titration beruht darauf, dass Hydronium-  
ionen und Hydroxid-  
ionen eine deutlich höhere Leitfähigkeit besitzen als andere Ionen  
und natürlich erst recht als undissoziierte Verbindungen. Zu Beginn der Titration einer Säure  $HA$  liegen je nach Säurestärke Hydroniumionen, Ionen des Säureanions sowie die

undissoziierte Säure vor. Bei Zugabe der Base  $MOH$  werden entsprechend der Titrationsgleichung Hydronium-ionen zu Wasser umgesetzt und durch die Basenkationen  $M^+$  ersetzt. Da diese eine deutlich geringere Leitfähigkeit besitzen als Hydronium-ionen, nimmt die Gesamtleitfähigkeit ab.

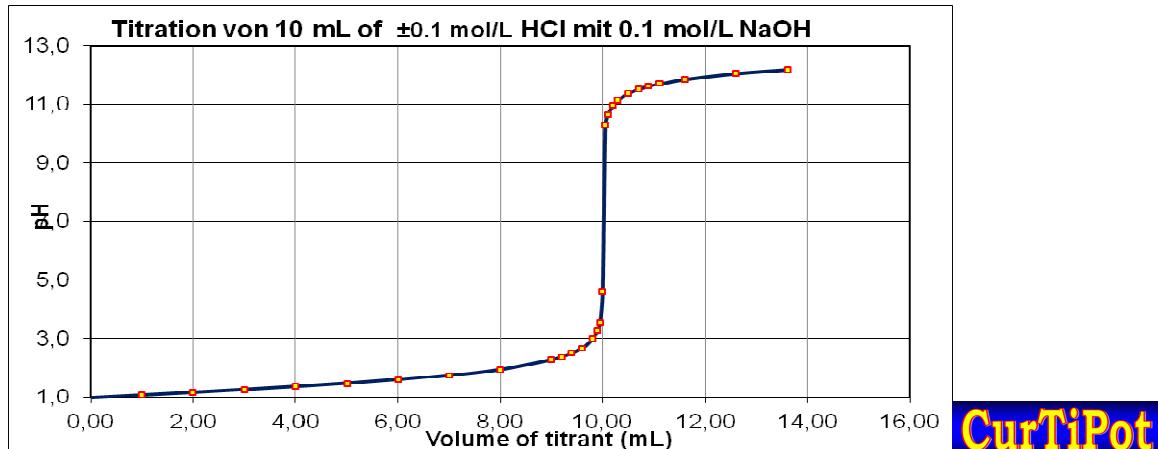
Beim Äquivalenzpunkt liegen nur noch die Basenkationen  $M^+$ , das Säureanion  $A^-$  sowie die hieraus durch Hydrolyse sowie durch Autodissoziation gebildeten Hydroniumionen und Hydroxidionen des Wassers vor. Bei weiterer Basenzugabe steigt die Zahl der Basenkationen und der Hydroxidionen wieder an,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

Der Äquivalenzpunkt ist durch ein **Leitfähigkeitsminimum** charakterisiert.

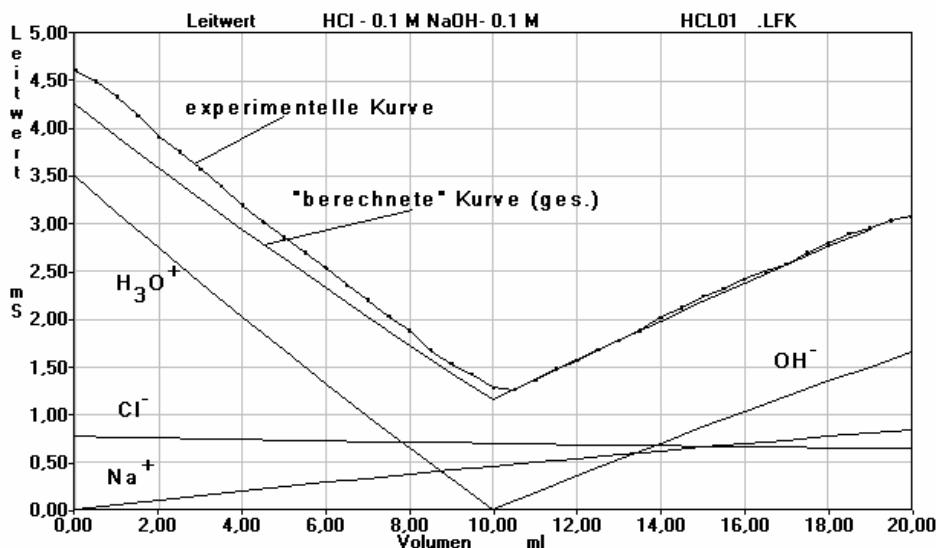
Die zu erwartende pH-Wertänderung lässt sich berechnen. Der Prozentsatz der zugesetzten  $OH^-$ -Ionen bei einer Alkalimetrie (Bestimmung des Säuregehalts bei Zugabe von Base) bzw. die zugesetzte Menge an  $H_3O^+$ -Ionen bei einer Acidimetrie wird als **Titrationsgrad** bezeichnet.

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

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



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



In diesem Experiment wollen wir 4 wichtige Titrationsarten (starke Säure mit starker Base, schwache Säure mit starker Base, starke Base mit starker Säure, und schwache Base mit starker Säure) untersuchen.

## 5.2. Durchführung

Jede Gruppe führt 2 Titrationen durch!

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

- a) NaOH ( $c = 0.5 \text{ M}$ ) und HCl ( $c = 0.1 \text{ M}$ ), als Indikator **Bromthymolblau (I8)**.
- b) NaOH ( $c = 0.5 \text{ M}$ ) und Essigsäure ( $c = 0.1 \text{ M}$ ), als Indikator **Phenolphthalein (I9)**.
- c) HCl ( $c=1.0 \text{ M}$ ) und  $\text{NH}_3$  ( $c=0.1 \text{ M}$ ), als Indikator **Methylorange (I2)**.
- d) HCl ( $c=0.5 \text{ M}$ ) und NaOH ( $c= 0.1 \text{ M}$ ), als Indikator **Bromthymolblau (I8)**.

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

In ein 150 ml Becherglas werden 50 ml 0.1M HCl gegeben und mit **Bromthymolblau** versetzt (Rührfisch!). Die Bürette wird mit der 0.5M NaOH-Lösung gefüllt. Lassen Sie vor der Titration etwas NaOH aus der Bürette fließen (extra Gefäß), um keine Luft in selbiger zu haben. Sowohl das pH-Meter als auch die Leitfähigkeitselektrode werden so in das Becherglas getaucht, dass der Messkopf ganz bedeckt ist und ohne dass dabei direkter Kontakt mit dem Rührfisch entsteht. Dies kann gerade zu Beginn etwas schwierig werden. Nehmen Sie ein möglichst „passendes“ Becherglas! Beginnen Sie mit der Messung des ersten Werts erst nachdem Sie den Indikator zugegeben haben. Tragen Sie die Werte in die Tabelle 5a ein. Warten Sie einige Sekunden bis sich der Wert der Messgeräte stabilisiert hat, bevor Sie ihn eintragen.

*Tabelle 5a: Titration von 0.1 M HCl mit 0.5 M NaOH*

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

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

In ein 150 mL Becherglas werden 100 mL 0.1M Essigsäure gegeben und mit **Phenolphthalein** versetzt (Rührfisch!). Die Bürette wird mit der hergestellten 0.5M NaOH- Lösung gefüllt. Im Weiteren verfahren Sie wie im Versuchsteil 5.2.1. (Eintrag in Tab. 5b)

*Tabelle 5b: Titration von 0.1 M HOAc mit 0.5 M NaOH*

NaOH / mL	0	2	4	6	8	9	10	11	12	14
pH-gem.										
$\kappa$ [ $\mu$ S/cm]										
Indikator-färbung										
NaOH / mL	16	18	18.5	19	19.5	20	20.5	21	23	25
pH-gem.										
$\kappa$ [ $\mu$ S/cm]										
Indikator-färbung										

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

In ein 150 mL Becherglas werden 100 mL 0.1M  $\text{NH}_3$ - Lösung gegeben und mit **Methyloange** versetzt (Rührfisch!). Die Bürette wird mit der 1.0M HCl -Lösung gefüllt. Im weiteren verfahren Sie wie im Versuchsteil 5.2.1. (Eintrag in Tab. 5c)

*Tabelle 5c: Titration von 0.1 M  $\text{NH}_3$  mit 1.0 M HCl*

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

#### **5.2.4. Titration einer starken Base mit einer starken Säure. (Gruppen 2, 4, 5, 8)**

In ein 150 mL Becherglas werden 100 mL 0.1M Natronlauge gegeben und mit **Bromthymolblau** versetzt (Rührfisch!). Die Bürette wird mit der hergestellten 0.5M HCl-Lösung gefüllt. Im weiteren verfahren Sie wie im Versuchsteil 5.2.1. (Eintrag in Tab.5d)

*Tabelle 5d: Titration von 0.1 M NaOH mit 0.5 M HCl*

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

#### **5.3. Auswertung:**

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

- Zu den Titrationen werden 2 Graphen erstellt
  1. Graph des pH-Wert in Bezug auf das zugetropfte Volumen.
  2. Graph der Leitfähigkeit in Bezug auf das zugetropfte Volumen.
- Formulieren Sie jeweils die zu den Titrationen gehörenden Reaktionsgleichungen!
 

Berechnen Sie anhand dieser die „theoretischen“ Äquivalenzpunkte (Volumen und pH-Wert)
- Vergleichen Sie die experimentell mit den 3 Verfahren (pH-Wert, Indikatorfarbumschlag, Leitfähigkeit) bestimmten Äquivalenzpunkte mit den errechneten Werten! Erklären Sie die eventuellen Unterschiede!?
- Wieso ist es wichtig die Messung erst nach Zugabe des Indikators zu beginnen?

#### 5.4. Weiterführende Literatur:

- N. Rodriguez-Laguna et al. „An Exact Method to Determine The Conductivity... in Acid-Base Titrations“, J.Chem. (2015), 1

## 6. Fotometrische Bestimmung eines $pK_a$ -Wertes.

### 6.1. Einführung

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

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

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



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

$$[H_3O^+] = K_a \cdot [HInd]/[Ind^-] \quad [\text{Gl. 6.0.}]$$

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

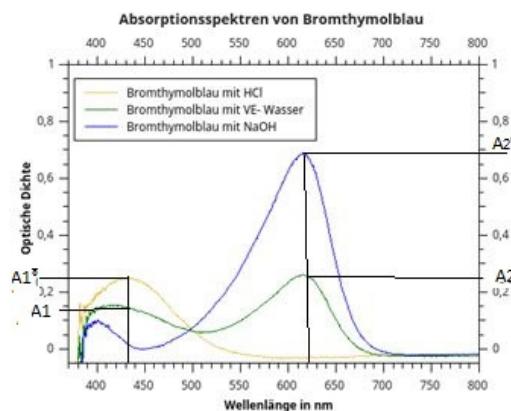
$$A_{\lambda i} = \varepsilon_i \cdot C_i \cdot d$$

Wobei  $A_{\lambda i}$  die Absorption der Spezies „ $i$ “ bei der Wellenlänge  $\lambda$ ,  $\varepsilon_i$  der Extinktionskoeffizient der Spezies „ $i$ “ bei der entsprechenden Wellenlänge,  $C_i$  die Konzentration der Spezies „ $i$ “ und  $d$  die Schichtdicke ist.

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

$$A = A(HInd) + A(Ind) = (\varepsilon_{HInd}[HInd] + \varepsilon_{Ind}[Ind]) \cdot d \quad [\text{Gl. 6.1.}]$$

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



Befinden wir uns im stark sauren Bereich, liegt der Indikator zu nahezu 100% als „ $HInd$ “ vor, also  $[Ind] \approx 0$  und  $[HInd] \approx C_0$ . Nehmen wir ein UV-Vis-Spektrum bei diesem pH-Wert auf (in der Abbildung das „gelbe“ Spektrum“), gilt in guter Näherung für die Absorption bei der Wellenlänge des Absorptionsmaximums  $\lambda(\max, HInd) = \lambda_1$ :

$$A_1^{\circ} = \varepsilon_{HInd}(\lambda_1) \cdot C_0 \cdot d = \varepsilon_1^{\circ} \cdot C_0 \cdot d \quad [\text{Gl. 6.2.}]^1$$

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

$$A_2^{\circ} = \varepsilon_{Ind}(\lambda_2) \cdot C_0 \cdot d = \varepsilon_2^{\circ} \cdot C_0 \cdot d \quad [\text{Gl. 6.3.}]^2$$

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

Im „Idealfall“ absorbiert die deprotonierte Spezies bei der Wellenlänge  $\lambda_1$  fast überhaupt nicht,  $\varepsilon_{Ind}(\lambda_1) \approx 0$ , und umgekehrt, also  $\varepsilon_{HInd}(\lambda_2) \approx 0$ . (wie Sie in der obigen Abbildung im

<sup>1</sup> In der Abb. ist  $\lambda_1 \approx 432$  nm und  $A_1^{\circ} \approx 0.25$

<sup>2</sup> In der Abb. ist  $\lambda_2 \approx 620$  nm und  $A_2^{\circ} \approx 0.68$

„grünen“ Spektrum erkennen können, ist dies bei  $\lambda_2$  zutreffend, während bei  $\lambda_1$  durchaus eine Absorption des deprotonierten Indikators vorhanden ist). Dann gilt unter Berücksichtigung der oben hergeleiteten Formeln

$$A(\lambda_1) = \varepsilon_1^\circ [HInd] \cdot d = A_1^\circ \cdot [HInd] \cdot (1/C_0) = A_1 \quad [\text{Gl.6.4}]$$

$$A(\lambda_2) = \varepsilon_2^\circ [Ind] \cdot d = A_2^\circ \cdot [Ind] \cdot (1/C_0) = A_2 \quad [\text{Gl.6.5}]$$

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

$$A_1 / A_2 = (A_1^\circ / A_2^\circ) \cdot ([HInd] / [Ind]) \quad [\text{Gl.6.6}]$$

bzw.:

$$[HInd] / [Ind] = [A_1 / A_2] [A_2^\circ / A_1^\circ] = "Q" \quad [\text{Gl.6.7}]^3$$

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

$$K_a = [H_3O^+] / Q \text{ bzw. } pK_a = pH + \log Q \quad [\text{Gl.6.8}]^4$$

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

Bei nicht allen Indikatoren (wie z.B. bei Bromthymolblau) gibt es bei den Absorptionsmaxima der protonierten Spezies keine Absorption der deprotonierten Spezies und/oder umgekehrt. Manchmal lassen sich aber Wellenlängen finden, bei denen die eine Spezies überhaupt nicht absorbiert, während die andere eine signifikante Absorption aufweist. In diesen Fällen kann man statt „ $\lambda_{max}$ “ diese Wellenlänge verwenden (im abgebildeten Spektrum wäre dies z.B. bei  $\lambda_1 \approx 450 \text{ nm}$  der Fall).

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

$$[HInd] / [Ind] = (A - A_{Ind}) / (A_{HInd} - A) \quad [\text{Gl.6.9}]$$

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

$$pK_a = pH + \log \{(A - A_{Ind}) / (A_{HInd} - A)\} = pH + \log (A - A_{Ind}) - \log (A_{HInd} - A) \quad [\text{Gl.6.10}]$$

<sup>3</sup> in obiger Abbildung sind senkrechte Linien bei den Wellenlängen  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  eingetragen. Die Schnittpunkte dieser Linien mit der „grünen“ Kurve ergeben die zugehörigen Absorptionswerte  $A_1$  und  $A_2$ , hier also ca. 0.13 und 0.25. Für den  $Q$ -Wert ergibt sich dann 1.414

<sup>4</sup> Mit einem pH-Wert von 7.0 ergäbe sich somit für das Beispelspektrum ein  $pK_a$ -Wert von 7.15

Sie benötigen Bromthymolblau (BTB)-Lsg. (0.04%), Bromcresolgrün (BCG) -Lsg. (Sultonform! 0.05%, entspricht etwa 0.0007 M); HCl, HOAc und NaOH (jeweils 1 M und 0.1 M); NaCl- Lsg (0.1 M), KCl- Lsg. (1.0 M); Pufferlösungen pH= 4; 7.

## 6.2.Bromthymolblau

### 6.2.1. Durchführung (Gruppen 1 und 2)

- i. Tragen Sie alle Messergebnisse in Tabelle 6a ein!
- ii. Geben Sie ca. 50 mL der Pufferlösung (pH= 7) in ein 150 mL Becherglas mit Rührfisch und fügen Sie dann unter Rühren 20 Tropfen Indikatorlösung hinzu. Die Lösung sollte eine grüne Farbe annehmen. (Falls die Lösung blau ist, solange HCl tropfenweise unter Rühren zufügen bis ein grüner Farbton entsteht. Falls die Lösung gelb ist, entsprechend NaOH zufügen.) Überprüfen Sie mit einem pH-Meter den tatsächlichen pH-Wert. Tragen Sie diesen Wert unter „C“ in die untenstehende Tabelle ein.
- iii. Geben Sie mit der Messpipette jeweils 5,00 mL in drei trockene 100 mL Erlenmeyerkolben, und beschriften Sie diese mit „A“, „B“ und „C“.
- iv. In den Behälter „A“ geben Sie zusätzlich exakt 1,00 mL der 1 M HCl- es sollte eine gelbe Lösung entstehen. In den Behälter „B“ geben Sie exakt 1,00 mL der 1 M NaOH- es sollte eine blaue Lösung entstehen. In den Behälter „C“ geben Sie 1,00 mL VE-Wasser- die Lösung sollte grün bleiben. Vergessen Sie nicht, gut umzurühren oder zu schütteln! Entnehmen Sie aus den Lösungen A und B mittels eines Glasstabes einen Tropfen und tüpfeln Sie ihn auf ein Indikatorpapier. Lesen Sie die pH-Werte ab und tragen ihn in untenstehende Tabelle ein.
- v. Starten Sie das USB-Spektrometer, die Lichtquelle und die „SpectraSuite“-Software, wie in der Kurzanleitung zu Beginn des Praktikumsskripts beschrieben.
- vi. Bereiten Sie 4 Küvetten vor. Füllen Sie eine zu ca.  $\frac{3}{4}$  mit VE-Wasser- dies ist Ihre „Referenz“. In die anderen 3 Küvetten füllen Sie jeweils die Lösungen „A“, „B“ und „C“, sodass sie ebenfalls zu  $\frac{3}{4}$  gefüllt sind.
- vii. Stellen Sie die Referenzküvette in den Küvettenhalter und regeln Sie über die Software/ Integration Time die Empfindlichkeit des Spektrometers ein. Dann über „Store Reference Spectrum“ dieses speichern. Dann durch Schließen des Shutters und „Store Dark Spectrum“ dieses speichern. Dann den Shutter wieder öffnen. Das Spektrometer ist jetzt fertig zur Aufnahme von Spektren.
- viii. Ersetzen Sie die Referenzküvette durch die Küvette „A“ und nehmen Sie das Absorptionsspektrum auf. Bestimmen Sie den Absorptionswert bei  $\lambda_1 = 430 \text{ nm}$  (Gr. 1);  $453 \text{ nm}$  (Gr. 2):  $A_1^\circ$ . Aktivieren Sie am Bildschirm das „Malstift“- Icon.

- ix. Wiederholen Sie diese Prozedur für die Küvette „B“ . Bestimmen Sie so den Absorptionswert bei  $\lambda_2 = 615$  nm:  $A_2^\circ$
- x. Nehmen Sie schließlich das Spektrum der Küvette „C“ auf. Lesen Sie bei **430 nm** (Gr. 1) bzw. **453 nm** (Gr. 2) die Absorption  $A(\lambda_1)$  und bei **615 nm** die Absorption  $A(\lambda_2)$  ab.
- xi. Speichern Sie das überlagerte Spektrum ab („Strg-C“, dann in *Libre Office Calc* (grünes Tabellen-Icon am linken Bildschirmrand anklicken!) mit „Strg-V“ Spektrale Daten einlesen, und dann als Excel-File speichern); (alternativ Bildschirmfoto: „Shift P“, Format „jpg“ und mit einem aussagekräftigen Namen versehen abspeichern ).:  
*(Anmerkung: Für die Auswertung benötigen Sie die farbig hinterlegten Werte)*

*Tabelle 6a*

Probe	pH-Wert	$\lambda_1$	$A(\lambda_1)$	$\lambda_2$	$A(\lambda_2)$
<b>A</b>	(1-2)	430 nm			
		453 nm			
<b>B</b>	(12-13)			615 nm	
<b>C</b>		430 nm		615 nm	
		453 nm			

### 6.2.2. Auswertung

- Übertragen Sie die überlagerten Spektren in Ihr Laborjournal (entweder ausdrucken und einkleben oder Erstellen eines elektronischen Dokuments, in dem Sie alle Spektren und auch späteren digitalen Files „ablegen“).
- Berechnen Sie entsprechend Gleichung 6.7 den Quotienten „Q“:  

$$[HInd]/[Ind] = [A_1/A_2][A_2^\circ/A_1^\circ] = "Q"$$
- Berechnen Sie hieraus entsprechend Gleichung 6.8 den  $pK_a$ -Wert  

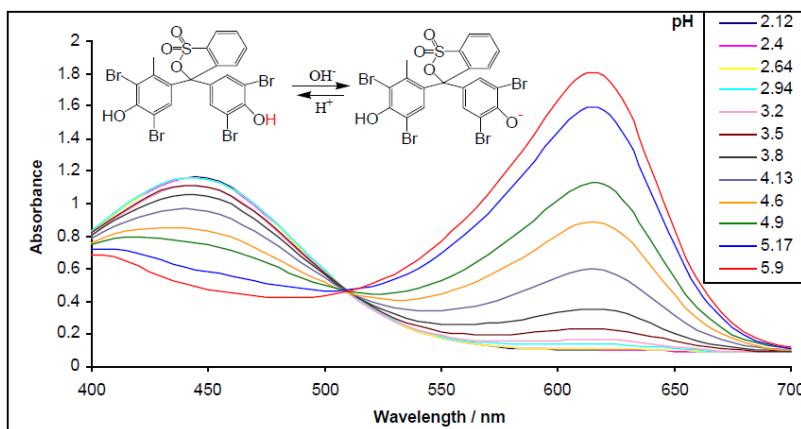
$$pK_a = pH + \log Q$$
  
Tragen Sie Ihr Ergebnis in Tabelle 6f ein!
- Vergleichen Sie Ihren Wert mit dem „Literaturwert“ (siehe Anhang). Diskutieren Sie eventuelle Abweichungen!

### 6.2.3. Weiterführende Literatur

- E.Klotz et al., „The Equilibrium Constant for Bromothymol Blue...“ J.Chem.Ed. 88(2011), 637

## 6.3. Bromcresolgrün

Die folgende Abbildung zeigt die pH- abhängigen UV-Vis- Spektren des Indikators Bromcresolgrün:



### 6.3.1. Durchführung

#### 6.3.1.1. Gruppe 3

- i. Tragen Sie alle Messergebnisse in Tabelle 6b ein!
- ii. Geben Sie 10 mL VE-Wasser in ein Reagenzglas, fügen 9 Tropfen BCG-lösung dazu, dann 2 Tr. einer 1.0 M HCl, schütteln gut um und beschriften Sie das Reagenzglas mit „A“
- iii. Geben Sie 10 mL VE-Wasser in ein Reagenzglas, fügen 9 Tr. BCG-lösung dazu, dann 2 Tr. 1.0 M NaOH, schütteln gut um und beschriften Sie das Reagenzglas mit „B“
- iv. Geben Sie 7.0 mL 0.1 M HOAc in ein Reagenzglas, fügen 3.0 mL 0.1 M NaOH und 9 Tr. BCG-lösung dazu, schütteln gut um und beschriften Sie das Reagenzglas mit „C“
- v. Verfahren Sie weiter wie unter 6.2.1. iv. bis x. angegeben, außer dass Sie für  $\lambda_1$  444 nm und für  $\lambda_2$  616 nm verwenden.
- vi. Gießen Sie die drei Lösungen aus den Küvetten zurück in die entsprechenden Reagenzgläser, und bestimmen Sie die pH- Werte

Tabelle 6b

Probe	pH-Wert	$\lambda_1$	$A(\lambda_1)$	$\lambda_2$	$A(\lambda_2)$
<b>A</b>	(1-2)	444 nm	Yellow		
<b>B</b>	(12-13)			616 nm	Blue
<b>C</b>		444 nm	Green	616 nm	Green

### 6.3.1.2. Gruppen 4 und 5

- i. Tragen Sie alle Messergebnisse in Tabelle 6c ein
- ii. Geben Sie 10 mL VE-Wasser in ein Reagenzglas, fügen 9 Tropfen BCG-Lösung dazu, dann 2 Tr. einer 1.0 M HCl, schütteln gut um und beschriften Sie das Reagenzglas mit „A“
- iii. Geben Sie 10 mL VE-Wasser in ein Reagenzglas, fügen 9 Tropfen BCG-Lösung dazu, dann 2 Tr. 1.0 M NaOH, schütteln gut um und beschriften Sie das Reagenzglas mit „B“
- iv. Geben Sie 9.0 mL 0.1 M HOAc in ein Reagenzglas, fügen 1.0 mL 0.1 M NaOH und 9 Tr. BCG-Lösung dazu, schütteln gut um und beschriften Sie das Reagenzglas mit „C“
- v. Geben Sie 7.5 mL 0.1 M HOAc in ein Reagenzglas, fügen 2.5 mL 0.1 M NaOH und 9 Tr. BCG-Lösung dazu, schütteln gut um und beschriften Sie das Reagenzglas mit „D“
- vi. Geben Sie 6.0 mL 0.1 M HOAc in ein Reagenzglas, fügen 4.0 mL 0.1 M NaOH und 9 Tr. BCG-Lösung dazu, schütteln gut um und beschriften Sie das Reagenzglas mit „E“
- vii. Starten Sie das USB-Spektrometer, die Lichtquelle und die „SpectraSuite“-Software, wie in der Kurzanleitung zu Beginn des Praktikumsskripts beschrieben.
- viii. Bereiten Sie 6 Küvetten vor. Füllen Sie eine zu ca.  $\frac{3}{4}$  mit VE-Wasser – dies ist Ihre „Referenz“. In die anderen 5 Küvetten füllen Sie jeweils die Lösungen „A“ bis „E“, sodass sie ebenfalls zu  $\frac{3}{4}$  gefüllt sind.
- ix. Stellen Sie die Referenzküvette in den Küvettenhalter und regeln Sie über die Software/ Integration Time die Empfindlichkeit des Spektrometers ein. Dann über „Store Reference Spectrum“ dieses speichern. Dann durch Schließen des Shutters und „Store Dark Spectrum“ dieses speichern. Dann den Shutter wieder öffnen. Das Spektrometer ist jetzt fertig zur Aufnahme von Spektren.
- x. Ersetzen Sie die Referenzküvette durch die Küvette „A“ und nehmen Sie das Absorptionsspektrum auf. Bestimmen Sie den Absorptionswert bei  $\lambda = 615$  nm (Gr. 4), 550 nm (Gr. 5):  $A_1$ . Aktivieren Sie am Bildschirm das „Malstift“-Icon.
- xi. Wiederholen Sie diese Prozedur für die übrigen Küvetten „B“ – „E“. Bestimmen Sie so die Absorptionswerte wieder bei  $\lambda = 615$  nm/ 550 nm:  $A_2 - A_5$
- xii. Gießen Sie die drei Lösungen aus den Küvetten zurück in die entsprechenden Reagenzgläser, bestimmen die pH- Werte und tragen sie in die untenstehende Tabelle ein
- xiii. Speichern Sie das überlagerte Spektrum ab („Strg-C“, dann in *Libre Office Calc* (grünes Tabellen-Icon am linken Bildschirmrand anklicken!) mit „Strg-V“ Spektrale Daten einlesen, und dann als Excel-File speichern); (alternativ Bildschirmfoto: „Shift P“, Format „jpg“ und mit einem aussagekräftigen Namen versehen abspeichern ).  
*(Anmerkung: Für die Auswertung benötigen Sie die farbig hinterlegten Werte)*

Tabelle 6c

Probe	pH	$A_i$ (615 nm) (Gr. 4)	$A_i$ (550 nm) (Gr. 5)
<b>A</b> ( $\equiv A_{HInd}$ )			
<b>B</b> ( $\equiv A_{Ind}$ )			
<b>C</b>			
<b>D</b>			
<b>E</b>			

### 6.3.1.3. Gruppe 7

- i. Tragen Sie alle Messergebnisse in Tabelle 6d ein
- ii. Geben Sie 10 mL VE-Wasser in ein Reagenzglas, fügen 1.0 mL BCG-Lösung dazu, schütteln gut um und beschriften Sie das Reagenzglas mit „A“
- iii. Geben Sie 10 mL VE-Wasser in ein Reagenzglas, fügen 1.0 mL BCG-Lösung dazu, dann 2 Tr. 1.0 M NaOH, schütteln gut um und beschriften Sie das Reagenzglas mit „B“
- iv. Geben Sie 10 mL VE-Wasser in ein Reagenzglas, fügen 1.0 mL BCG-Lösung dazu, dann ca. 60 mg NaCl (Einwaage auf 5 mg genau!), schütteln gut um und beschriften Sie das Reagenzglas mit „C“
- v. Geben Sie 10 mL VE-Wasser in ein Reagenzglas, fügen 1.0 mL BCG-Lösung dazu, dann ca. 120 mg NaCl (Einwaage auf 5 mg genau!), schütteln gut um und beschriften Sie das Reagenzglas mit „D“
- vi. Geben Sie 10 mL VE-Wasser in ein Reagenzglas, fügen 1.0 mL BCG-Lösung dazu, dann ca. 350 mg  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$  (Einwaage auf 5 mg genau!), schütteln gut um und beschriften Sie das Reagenzglas mit „E“
- vii. Starten Sie das USB-Spektrometer, die Lichtquelle und die „SpectraSuite“-Software, wie in der Kurzanleitung zu Beginn des Praktikumsskripts beschrieben.
- viii. Bereiten Sie 6 Küvetten vor. Füllen Sie eine zu ca.  $\frac{3}{4}$  mit VE-Wasser – dies ist Ihre „Referenz“. In die anderen 5 Küvetten füllen Sie jeweils die Lösungen „A“, bis „E“, sodass sie ebenfalls zu  $\frac{3}{4}$  gefüllt sind.
- ix. Stellen Sie die Referenzküvette in den Küvettenhalter und regeln Sie über die Software/ Integration Time die Empfindlichkeit des Spektrometers ein. Dann über „Store Reference Spectrum“ dieses speichern. Dann durch Schließen des Shutters und „Store Dark Spectrum“ dieses speichern. Dann den Shutter wieder öffnen. Das Spektrometer ist jetzt fertig zur Aufnahme von Spektren.
- x. Ersetzen Sie die Referenzküvette durch die Küvette „A“ und nehmen Sie das Absorptionsspektrum auf. Bestimmen Sie den Absorptionswert bei  $\lambda = 615$  nm:  $A_1$ . Aktivieren Sie am Bildschirm das „Malstift“-Icon.
- xi. Wiederholen Sie diese Prozedur für die übrigen Küvetten „B“ – „E“. Bestimmen Sie so die Absorptionswerte wieder bei  $\lambda = 615$  nm:  $A_2 - A_5$

- xii. Gießen Sie die Lösungen aus den Küvetten zurück in die entsprechenden Reagenzgläser, und bestimmen Sie die pH- Werte
- xiii. Speichern Sie das überlagerte Spektrum ab („Strg-C“, dann in *Libre Office Calc* (grünes Tabellen-Icon am linken Bildschirmrand anklicken!) mit „Strg-V“ Spektrale Daten einlesen, und dann als Excel-File speichern); (alternativ Bildschirmfoto: „Shift P“, Format „jpg“ und mit einem aussagekräftigen Namen versehen abspeichern ).
- (Anmerkung: Für die Auswertung benötigen Sie die farbig hinterlegten Werte)*

*Tabelle 6d*

Probe	Ionenstärke I	pH	$A_i$ (615 nm)
<b>A</b> ( $\equiv A_{HInd}$ )	$\approx 0$		
<b>B</b> ( $\equiv A_{Ind}$ )	$\approx 0.005$		
<b>C</b> (mit NaCl)			
<b>D</b> (mit NaCl)			
<b>E</b> (mit $Na_2SO_4$ )			

### 6.3.2. Auswertungen

#### 6.3.2.1. Gruppe 3: analog 6.2.2.

#### 6.3.2.2. Gruppen 4 und 5

- Übertragen Sie die überlagerten Spektren in Ihr Laborjournal (entweder ausdrucken und einkleben oder Erstellen eines elektronischen Dokuments, in dem Sie alle Spektren und auch späteren digitalen Files „ablegen“).
- Bestimmen Sie anhand Gl. 6.9. den Quotienten „Q“:  

$$[HInd]/[Ind] = (A - A_{Ind})/(A_{HInd} - A) = „Q“$$

für **jede** der Proben C–E, und dann mit Hilfe Gl. 6.10. den  $pK_a$ :

$$pK_a = pH + \log „Q“$$
- Bilden Sie den Mittelwert aus den 3 Ergebnissen und tragen diesen in die untenstehende Tabelle 6g ein

#### 6.3.2.3. Gruppe 7

- Welche Farben haben die verschiedenen Lösungen? Stimmt die einfache Zuordnung von Farbe und pH- Wert? Was schließen Sie hieraus?

- Übertragen Sie die überlagerten Spektren in Ihr Laborjournal (entweder ausdrucken und einkleben oder Erstellen eines elektronischen Dokuments, in dem Sie alle Spektren und auch späteren digitalen Files „ablegen“).
- Berechnen Sie die Ionenstärken in den verschiedenen Lösungen nach  $I = 0.5 \sum c_i z_i^2$  und tragen diese Werte in Tabelle 6d ein.
- Besorgen Sie sich den Wert der genauen Konzentration des Indikators,  $c_0$
- Man kann zeigen, dass für den Wert der Konzentrations- Gleichgewichtskonstante  $K_c$  gilt:  $K_c = \{[1+(A_i/A_2)]/[(A_2/A_i)-1]\} * c_0$ . Bestimmen Sie diese Werte für die Lösungen C-E und tragen die Ergebnisse in untenstehende Tabelle 6g ein. Welchen Effekt haben demnach die zugesetzten Salze?

### 6.3.3. Weiterführende Literatur:

- H.B.Rodriguez, M.Mirenda „A Simplified Undergraduate...Effect of Ionic Strength on the Equilibrium Concentration Quotient of the Bromocresol Green Dye“ J.Chem.Ed. 89(2012), 1201
- E.Sabadini, L.V.Cavalcanti Carvalho, “Visual Demonstration of the Ionic Strength Effect...” Quim.Nova 36(2013), 187
- M.Jansen, “Spec 20 part 3:  $K_a$  of bromocresol green” (Crescent School, Willowdale Ontario, April 2008)
- [www.kbcc.cuny.edu/.../PL/.../6\\_EquilibriumConstant\\_Sp12.pdf](http://www.kbcc.cuny.edu/.../PL/.../6_EquilibriumConstant_Sp12.pdf)
- Ocean Optics “The Determination of the  $pK_a$  of an Indicator Solution” in “Applications in Spectroscopy”, 2007
- G.S. Patterson “A Simplified Method for Finding the  $pK_a$  of an Acid-Base Indicator by Spectrophotometry”, J.Chem.Ed. 76(1999), 395

## 6.4. Methylrot:

### 6.4.1. Durchführung (Gruppe 6, evtl. Gruppe 8)

- Tragen Sie alle Messergebnisse in Tabelle 6e ein
- Bereiten Sie fünf 200mL- Erlenmeyerkolben vor, die Sie mit A-E beschriften.
- Geben Sie in einen 100 mL- Messkolben der Reihe nach entsprechend folgender Tabelle MR-Lösung, 0.10 M Essigsäure und/ oder 0.10 M Natriumacetatlösung, 1.0 M KCl- Lösung und füllen jeweils bis zum Eichstrich auf. Schütteln Sie gut um! Geben Sie die Lösungen in die beschrifteten Erlenmeyerkolben. Messen Sie die pH- Werte und tragen sie in die Tabelle ein.

*Tabelle 6e*

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

- iv. Starten Sie das USB-Spektrometer, die Lichtquelle und die „SpectraSuite“-Software, wie in der Kurzanleitung zu Beginn des Praktikumsskripts beschrieben.
- v. Bereiten Sie 6 Küvetten vor. Füllen Sie eine zu ca.  $\frac{3}{4}$  mit VE-Wasser – dies ist Ihre „Referenz“. In die anderen 5 Küvetten füllen Sie jeweils die Lösungen „A“, bis „E“, sodass sie ebenfalls zu  $\frac{3}{4}$  gefüllt sind.
- vi. Stellen Sie die Referenzküvette in den Küvettenhalter und regeln Sie über die Software/ Integration Time die Empfindlichkeit des Spektrometers ein. Dann über „Store Reference Spectrum“ dieses speichern. Dann durch Schließen des Shutters und „Store Dark Spectrum“ dieses speichern. Dann den Shutter wieder öffnen. Das Spektrometer ist jetzt fertig zur Aufnahme von Spektren.
- vii. Ersetzen Sie die Referenzküvette durch die Küvette „A“ und nehmen Sie das Absorptionsspektrum auf. Bestimmen Sie den Absorptionswert bei  $\lambda = 520$  nm:  $A_1$ . Aktivieren Sie am Bildschirm das „Malstift“- Icon.
- viii. Wiederholen Sie diese Prozedur für die übrigen Küvetten „B“ – „E“. Bestimmen Sie so die Absorptionswerte wieder bei  $\lambda = 520$  nm:  $A_2 - A_5$
- ix. Speichern Sie das überlagerte Spektrum ab („Strg-C“, dann in *Libre Office Calc* (*grünes Tabellen-Icon am linken Bildschirmrand anklicken!*) mit „Strg-V“ Spektrale Daten einlesen, und dann als Excel-File speichern); (alternativ Bildschirmfoto: „Shift P“, Format „jpg“ und mit einem aussagekräftigen Namen versehen abspeichern ).  
(*Anmerkung: Für die Auswertung benötigen Sie die farbig hinterlegten Werte*)

#### 6.4.2. Auswertung:

- Übertragen Sie die überlagerten Spektren in Ihr Laborjournal (entweder ausdrucken und einkleben oder Erstellen eines elektronischen Dokuments, in dem Sie alle Spektren und auch späteren digitalen Files „ablegen“).
- Bestimmen Sie anhand Gl. 6.9. den Quotienten „Q“:  

$$[HInd]/[Ind] = (A - A_{Ind})/(A_{HInd} - A) = „Q“$$

für **jede** der Proben C–E, und dann mit Hilfe Gl. 6.10. den  $pK_a$ :

$$pK_a = pH + \log „Q“$$
- Bilden Sie den Mittelwert aus den 3 Ergebnissen und tragen diesen in die untenstehende Tabelle 6g ein.

Tabelle 6f: Säuredissoziationskonstanten von BTB, und BCG (Methode 1)

Gruppe	1	2	3
$pK_a$			
$pK_a$ (Lit)			

Tabelle 6g: Säuredissoziationskonstanten von BCG und MR (Methode 2)

Gruppe	4	5	6	7			(8)
				NaCl(I)	NaCl(II)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
pK <sub>a</sub>							
pK <sub>a</sub> (Lit)							

#### 6.4.3. Weiterführende Literatur

- Siehe 6.3.3.

# Kapitel 2 Koordinationschemie

Beispiele für Schulversuche zu diesem Thema finden Sie auf folgender Internetseite  
<http://www.chemieunterricht.de/dc2/komplexe/> (in linker Spalte auf „Experimente“ klicken)

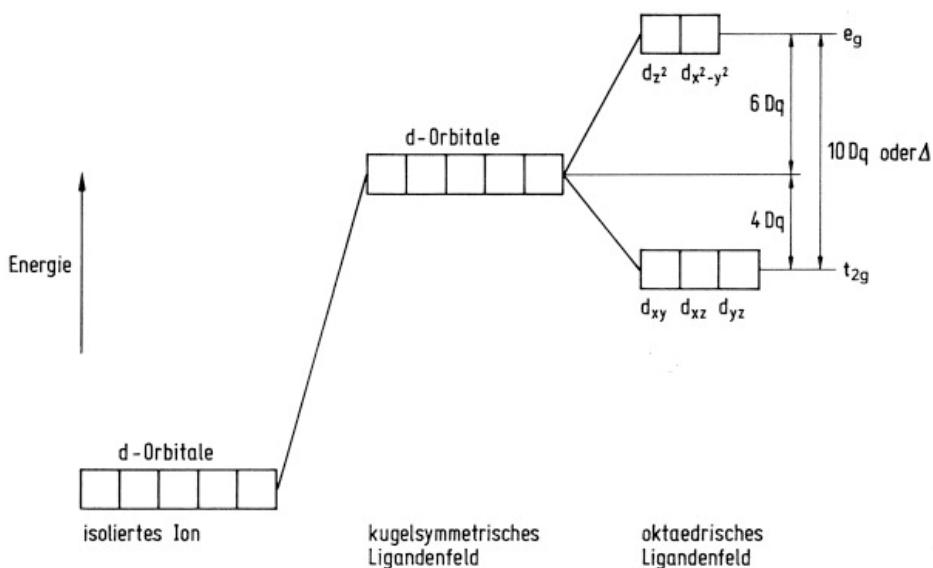
## 7. Farbigkeit von Komplexen. Absorptionsspektren.

### Spektrochemische Reihe

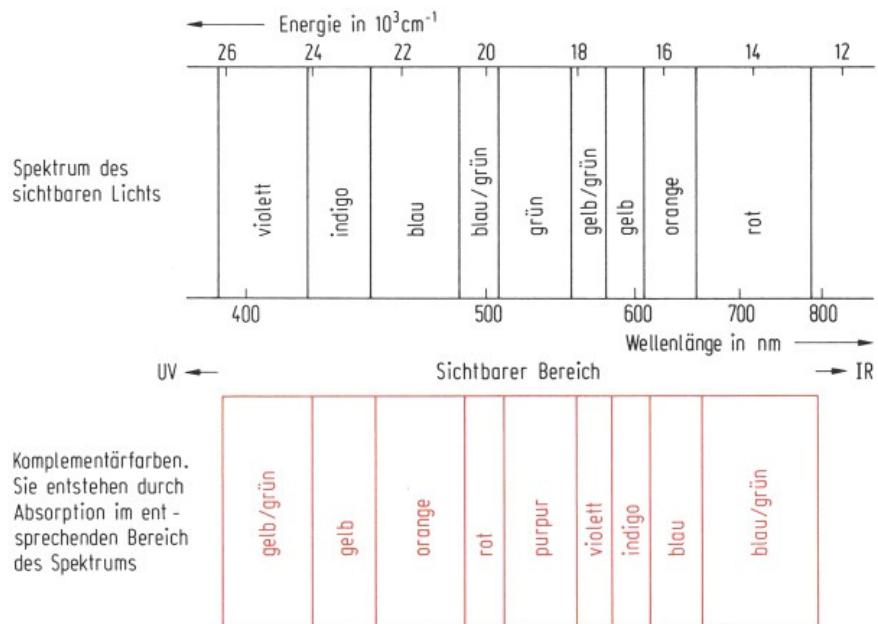
(Zu allgemeinen Aspekten von Farbigkeit vergleiche Kapitel 2 im PC-Teil des Praktikums)

#### 7.1. Einführung

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

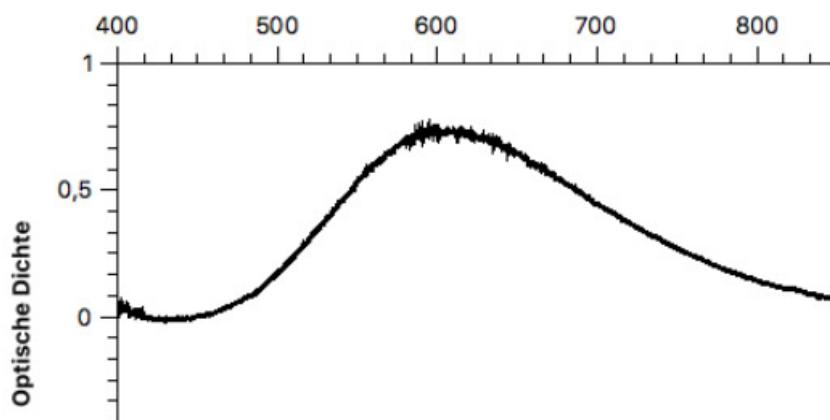


Die vorhandenen *d*-Elektronen werden auf diese Orbitale nach gewissen Regeln verteilt. Die *d*-Elektronen niedrigerer Energie können aus dem sichtbaren Licht nur solche Photonen absorbieren, deren Energie genau der Differenz zum höher liegenden Orbital entspricht. Die **Komplementärfarbe** des absorbierten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



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

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



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

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

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

## 7.2. Einfluss von Säuren und Basen auf die Farbe

**Jede** Gruppe ist für jeweils **ein** Metallion (Cr(III), Mn(II), Fe(II), Fe(III), Co(II), Cu(II) ) zuständig!

Benötigte Chemikalien:

KCr(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 12H<sub>2</sub>O (C11); CrCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O (C73); MnSO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O (C42); MnCl<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O (beim Ass.); FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O (R8); FeCl<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O (beim Assistenten); Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · xH<sub>2</sub>O (C24); FeCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O (C74); CoSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O (C123; Giftsatz!); CoCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O (C122, Giftsatz!); CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O (C40); CuCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O (R17);  
Jeweils  $\approx$  6M Lösungen von HCl, NaOH, NH<sub>3</sub> bzw. 3 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,

### 7.2.1. Durchführung

Jede Gruppe löst im Reagenzglas einige Spatelspitzen „ihres“ Chlorids in ca. 10 mL HCl. Dann werden in jeweils 3 Reagenzgläser einige Spatelspitzen des entsprechenden Sulfats gegeben und jeweils 10 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaOH und NH<sub>3</sub> gegeben. Schütteln Sie um, und falls nötig, stellen Sie das Reagenzglas in ein Becherglas mit heißem Leitungswasser. Tragen Sie die beobachteten Farben in nachstehende Tabelle ein!

Tabelle 7a: Farben von Metallkomplexen

Gruppe	Ion	Feststoff	MCl <sub>x</sub> in HCl	MSO <sub>4</sub> in H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	MSO <sub>4</sub> in NaOH	MSO <sub>4</sub> in NH <sub>3</sub>
1	Cr(III)					
2	Mn(II)					
3	Fe(II)					
4 (7)	Fe(III)					
5	Co(II)					
6 (8)	Cu(II)					

### 7.2.2. Auswertung

- Stellen Sie die Reagenzgläser (beschriftet) nebeneinander und nehmen ein Foto auf, das Sie dann ins Laborjournal übertragen.
- Welche Spezies sollten in den verschiedenen Lösungen vorliegen? (also z.B.  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ )
- Informieren Sie sich über die Elektronenkonfigurationen der vorliegenden Metallionen (also z.B.  $d^3$ ) und versuchen Sie durch Vergleich der Farben bei gleichem Medium einen Zusammenhang Konfiguration-Farbe aufzustellen.

### 7.2.3. Weiterführende Literatur

- [https://www.google.de/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=7&ved=0ahUKEwiG\\_eOGypjYAhXPLVAKHWQPCcMQFghgMAY&url=http%3A%2F%2Ffilestore.aqa.org.uk%2Fresources%2Fchemistry%2FAQA-7405-REACTIONS-OF-METAL-IONS.PDF&usg=AOvVaw2ZovRwaySVZ1N4lLDRqDGk](https://www.google.de/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=7&ved=0ahUKEwiG_eOGypjYAhXPLVAKHWQPCcMQFghgMAY&url=http%3A%2F%2Ffilestore.aqa.org.uk%2Fresources%2Fchemistry%2FAQA-7405-REACTIONS-OF-METAL-IONS.PDF&usg=AOvVaw2ZovRwaySVZ1N4lLDRqDGk)
- <http://www.compoundchem.com/2014/03/19/testing-for-cations-sodium-hydroxide-ammonia-precipitates/>
- <http://www.chemhume.co.uk/AS%20AQA%20CHEM/ASINDEX.htm> :Kapitel 2.6.

## 7.3. Spektrochemische Reihe und Einfluss der Elektronenkonfiguration auf die Farbe

### 7.3.1. Gruppe 1: Kupferkomplexe

#### 7.3.1.1. Durchführung

Sie benötigen  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (C40), 1M  $\text{NH}_3$ , 1M  $\text{NaOH}$ , Ethylendiamin, Kaliumoxalat  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (C59) , Kalium-Natrium-tartrat  $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (C82)

- **Hinweis: Spektren im Bereich 400 – 850 nm aufnehmen!**
- Stellen Sie durch Auflösen von 0.70 g  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  in 100 mL VE-Wasser eine ca. 0.025 M Lösung her. Nehmen Sie ein Spektrum auf (S01) und notieren Sie  $\lambda_{\max}$
- $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+} + 4 \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$   
 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]^{2+} + 2 \text{en} \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+} + 4 \text{NH}_3$   
Zu 4 mL der  $\text{CuSO}_4$ - Lösung in einem Reagenzglas werden 20 Tropfen 1M  $\text{NH}_3$  gegeben und kräftig umgeschüttelt. Nehmen Sie ein Spektrum auf (S1) und notieren  $\lambda_{\max}$ . Fügen Sie jetzt 20 Tropfen einer 5% wässrigen Ethylendiamin-Lösung (1 mL Ethylendiamin in 20 mL VE-Wasser lösen) hinzu und schütteln erneut kräftig um. Nehmen Sie ein zweites Spektrum auf (S2) und notieren Sie erneut  $\lambda_{\max}$ .
- $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+} + 2 \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-} + 5 \text{H}_2\text{O}$   
Lösen Sie 3 g  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  in 15 mL VE-Wasser. Geben Sie 4 mL der  $\text{CuSO}_4$ -

Lösung in ein Reagenzglas und fügen 2 mL der Kaliumoxalat-Lösung hinzu.

Nehmen Sie ein Spektrum auf (S3) und notieren Sie  $\lambda_{\max}$



Lösen Sie 0.85 g  $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  in 5 mL VE-Wasser und fügen 2.0 mL einer 1.0 M NaOH zu (falls nötig, leicht erwärmen zur völligen Auflösung). Tropfen Sie zu dieser Lösung insgesamt 4 mL der  $\text{CuSO}_4$ -Lösung und schütteln gut um.

Nehmen Sie ein Spektrum auf (S4) und notieren Sie  $\lambda_{\max}$

### 7.3.1.2. Auswertung:

- Übertragen Sie die aufgenommenen Spektren in Ihr digitales Laborjournal!
- Tragen Sie die gefundenen Absorptionsmaxima (Wellenlänge und A) in die untenstehende Tabelle ein.
- Was lässt sich über die relative Ligandenstärke von  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ , „en“, oxalat und Tartrat aussagen? Diskutieren Sie!

Tabelle 7b: Absorptionsspektren von Kupfer-Komplexen

Spektrum	S01	S1	S2	S3	S4
$\lambda_{\max}$					
A					

### 7.3.1.3. Weiterführende Literatur

- A.T.Baker, „The Ligand Field Spectra of Copper(II) Complexes“, J.Chem.Ed. 75(1998), 98f
- Ch.Trapp, R.Anderson “Crystal Field Spectra of Transition Metal Ions”, J.Chem.Ed. 44(1967), 527
- S.Albrecht, P.Klüfers „...the tartato cuprates in Fehling’s solution“, <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/zaac.201200458/abstract>

## 7.3.2. Gruppe 2: Eisen(III)-komplexe

### 7.3.2.1. Durchführung

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

- **Hinweis: Spektralbereich 350-850 nm.** *In manchen Spektren sind mehrere Absorptionsmaxima zu sehen. Tragen Sie dann alle Werte ein.*
- Stellen Sie durch Auflösen einer entsprechenden Menge an festem  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  50 mL einer 0.20 M Lösung her. Geben Sie in vier kleine Erlenmeyerkolben jeweils 10 mL dieser Lösung (d.h. im Kolben sind 2.0 mmol Fe(III)). Zum ersten Kolben fügen Sie 0.20 g KSCN (2.1 mmol), zum zweiten 0.50 g NaF (12 mmol), zum dritten 0.70 g NaCl (12 mmol) und zum vierten 0.60 g  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (3.3

mmol) hinzu. Schütteln Sie die vier Mischungen gut um und verteilen Sie die 4 Lösungen auf 4 Küvetten

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

*Tabelle 7c. Absorptionsspektren von Fe(III) mit verschiedenen Liganden*

$Fe(NO_3)_3 + ..$	Farbe	$\lambda_{max}$	A	Salz	Farbe	$\lambda_{max}$	A
KSCN				$K_3[Fe(CN)_6]$			
NaF				$FeCl_3$ in HCl			
NaCl							
$K_2C_2O_4$							

### 7.3.2.2. Auswertung

- a) Welche Komplexe liegen in den verschiedenen Lösungen vor? Beziehen Sie auch nochmals die Ergebnisse von Versuch 7.2.1. ein
- b) Sehen alle Absorptionsspektren grundsätzlich gleich aus? Wenn nicht, wie lassen sich die Unterschiede erklären?
- c) Versuchen Sie, anhand der Lage der Absorptionsmaxima eine „spektrochemische“ Reihe aufzustellen!

### 7.3.2.3. Weiterführende Literatur

- P.A.Fiorito, A.S.Polo „A New Approach toward Cyanotype Photography Using Tris-(oxalato)ferrate(III)..“ J.Chem.Ed. 92(2015), 1721
- B.Frese, „Eine berufsorientierte Ausbildung für Lehramtsstudenten im Fach Anorganische Chemie“, Dissertation, Justus-Liebig-Universität Gießen, 2001
- W.Liu et al. „UV-Vis spectrophotometric..studies of ferric complexes...“, Chem.Geol. 231(2006), 326
- F.M.Najib, O.I.Hayder, „Study of Stoichiometry of Ferric Thiocyanate Complex...“, IraqiNat.J.Chem. 42(2011), 135

### 7.3.3. Gruppe 3: Eisen(II)- Komplexe

#### 7.3.3.1. Durchführung

Sie benötigen folgende Chemikalien: Mohr'sches Salz  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ - Lösung (G27);  $\text{NH}_4\text{SCN}$ ; Pyridin  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ; Bipyridin  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$ ; Phenanthrolin  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$ ;

- **Hinweis: Spektralbereich 400-850 nm.** *In manchen Spektren sind mehrere Absorptionsmaxima zu sehen. Tragen Sie dann alle Werte ein.*
- $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 4 \text{ py} + 2 \text{ SCN}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{py})_4(\text{NCS})_2] + 6 \text{ H}_2\text{O}$   
Lösen Sie in einem 100 mL Erlenmeyer-Kolben 2.0 g Mohr'sches Salz (ca. 5 mmol) in einer Mischung von 30 mL VE-Wasser und 2.0 mL Pyridin. Stellen Sie eine Lösung von 0.8 g  $\text{NH}_4\text{SCN}$  (ca. 10 mmol) in 10 mL VE-Wasser her und tropfen diese unter Rühren zu der Eisensalzlösung hinzu. Die Lösung sollte gelb sein. Sollte sich ein violetter Farbstich einstellen, fügen Sie vorsichtig  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Lösung (S43) bis zum Verschwinden der violetten Farbe hinzu. Rühren Sie 10 Minuten und nehmen dann ein Spektrum auf (S1) und notieren Sie  $\lambda_{\max}$  und den zugehörigen Absorptionswert A.
- $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 3 \text{ phen} \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+} + 6 \text{ H}_2\text{O}$   
 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 3 \text{ bipy} \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+} + 6 \text{ H}_2\text{O}$   
Lösen Sie 200 mg Mohr'sches Salz (ca. 0.5 mmol) in 100 mL VE-Wasser. Geben Sie jeweils 10 mL davon in zwei Reagenzgläser, die Sie mit „phen“ und „bipy“ beschriften. Stellen Sie Lösungen von 300 mg Phenanthrolin (1.67 mmol) in 50 mL VE-Wasser bzw. von 250 mg Bipyridin (1.60 mmol) in 50 mL VE-Wasser her und geben Sie jeweils 5 mL hiervon in die entsprechend beschrifteten Reagenzgläser mit den Eisensalz-Lösungen. Schütteln Sie gut um. Überführen Sie jeweils 1 mL dieser beiden Lösungen in zwei weitere Reagenzgläser, fügen jeweils 10 mL VE-Wasser hinzu und schütteln erneut um. Nehmen Sie UV-VIS Spektren der beiden Lösungen auf (S2 und S3) und notieren Sie jeweils  $\lambda_{\max}$  und den zugehörigen Absorptionswert A.
- Nehmen Sie ein Spektrum (S4) der aufstehenden Lösung von gelbem Blutlaugensalz (G27) auf. Sollte der gemessene Absorptionswert größer als 1.5 sein, verdünnen Sie vorsichtig, bis Sie in diesem Bereich sind. Notieren Sie  $\lambda_{\max}$  und den zugehörigen Absorptionswert A (sowie evtl. den Verdünnungsgrad).

- Übertragen Sie die Messergebnisse in untenstehende Tabelle.

*Tabelle 7d. Absorptionsspektren von Fe(II) mit verschiedenen Liganden*

Spektrum	S1	S2	S3	S4
$\lambda_{\max}$				
A				
Farbe				

### 7.3.3.2. Auswertung

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

### 7.3.3.3. Weiterführende Literatur

- G.B.Kaufmann et al., „The Preparation and Analysis of Some Metal-Pyridine Complexes“, J.Chem.Ed. 50(1973),70
- J.O.Edwards et al., „The Reactions of Ferroin Complexes“, J.Chem.Ed. 52(1975), 408
- F.M.Jaeger, J.A.vanDijk, „Die verschiedenen Typen von Komplexsalzen des Dipyridyls ...“, Z.anorg.allg.Chem. 227, 278

## 7.3.4. Gruppe 4: Cobalt (III)- Komplexe

### 7.3.4.1. Durchführung

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

- ALLE ARBEITEN IM ABZUG! Stellen Sie durch Verdünnen von 1.0 mL der aufstehenden Cobaltnitrat-Lösung (ca. 0.1M) mit 25 mL VE-Wasser eine ca. 0.004M Co(II)-Lösung her.
- **Hinweis: Spektralbereich 400-850 nm.** *In manchen Spektren sind mehrere Absorptionsmaxima zu sehen. Tragen Sie dann alle Werte ein.*

- $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 3 \text{NaGly} + 0.5 \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{Gly})_3] + 3 \text{Na}^+ + 6 \text{H}_2\text{O} + \text{OH}^-$   
 Geben Sie unter Rühren zu 10 mL der Cobaltnitrat-Lösung 0.75 g Natriumglycinat und 10 mL 3%  $\text{H}_2\text{O}_2$  und rühren bis zur Beendigung der Gasentwicklung und Farbkonstanz weiter. Nehmen Sie ein Spektrum der Lösung auf (S1) und notieren Sie  $\lambda_{\text{max}}$  und den zugehörigen Absorptionswert A.
- $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 3 \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 0.5 \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{ox})_3]^{3-} + 6 \text{K}^+ + 6 \text{H}_2\text{O} + \text{OH}^-$   
 Geben Sie unter Rühren zu 10 mL der Cobaltnitrat-Lösung 1.55 g Kaliumoxalat und 10 mL 3%  $\text{H}_2\text{O}_2$  und erwärmen für 10-15 min auf 30-40°C (heißes Leitungswasser). Die Reaktion ist beendet, wenn die Gasentwicklung aufhört und sich die Farbe nicht weiter ändert. Nehmen Sie ein Spektrum der Lösung auf (S2) und notieren Sie  $\lambda_{\text{max}}$  und den zugehörigen Absorptionswert A
- $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 5 \text{NaHCO}_3 + 0.5 \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{CO}_3)_3]^{3-} + 5 \text{Na}^+ + 2 \text{CO}_2 + 9 \text{H}_2\text{O}$   
 $[\text{Co}(\text{CO}_3)_3]^{3-} + 6 \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 3 \text{CO}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$   
 Lösen Sie 0.60 g festes  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in 10 mL VE-Wasser und fügen 2-3 Tropfen 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  hinzu. Lösen Sie unter Rühren 4.52 g  $\text{NaHCO}_3$  in 10 mL  $\text{H}_2\text{O}$  (so gut es geht), fügen 2-3 Tropfen 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  hinzu und erhitzen unter weiterem Rühren zum Sieden. Mischen Sie beide Lösungen in einem 200 mL Erlenmeyer-kolben und rühren bis zum Ende der Gasentwicklung. Geben Sie sofort (!) 10 mL dieser Lösung (keinen Niederschlag mitnehmen) in einen weiteren 200 mL Erlenmeyer-kolben und fügen langsam unter Rühren 40 mL einer 4 M  $\text{HNO}_3$  hinzu. Die Lösung darf sich hierbei nicht schwarz färben! Nehmen Sie ein Spektrum der Lösung auf (S3) und notieren Sie  $\lambda_{\text{max}}$  und den zugehörigen Absorptionswert A. Den Rest der Lösung benötigen Sie für den nächsten Schritt!
- $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 3 \text{phen} \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{phen})_3]^{3+} + 6 \text{H}_2\text{O}$   
 Entnehmen Sie 10 mL der  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  - Lösung aus der vorausgegangenen Synthese, geben 115 mg Phenanthrolin und 10 mL 3%  $\text{H}_2\text{O}_2$  hinzu und rühren für 10 Minuten. Nehmen Sie ein Spektrum der Lösung auf (S4) und notieren Sie  $\lambda_{\text{max}}$  und den zugehörigen Absorptionswert A.
- Übertragen Sie die Messergebnisse in untenstehende Tabelle.

*Tabelle 7e1. Absorptionsspektren von Co(III) mit verschiedenen Liganden*

Spektrum	S1	S2	S3	S4
$\lambda_{\text{max}}$				
A				
Farbe				

#### 7.3.4.2. Auswertung

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

#### 7.3.4.3. Weiterführende Literatur

- J.M.Pratt et al., „Combining Novel Visualizations and...Using Cobalt Complexes“, J.Chem.Ed. 94(2017), 1952
- N.C.Thomas et al., „Cobalt(II) and Cobalt(III) Coordination Compounds“, J.Chem.Ed. 66(1989), 516

### 7.3.5. Gruppe 5: Liganden: Ethylendiamintetraacetat (EDTA)

#### 7.3.5.1. Durchführung

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

- **Hinweis: Spektralbereich 400-850 nm.** *In manchen Spektren sind mehrere Absorptionsmaxima zu sehen. Tragen Sie dann alle Werte ein.*
- Stellen Sie sich durch entsprechende Einwaagen jeweils 10 mL einer 0.05 M Lösung der oben angegebenen Metallsalze her (*Rechenhinweis: 0.05 M heißt  $c= 50 \text{ mmol/L}$ ; d.h. für 10 mL müssen Sie 0.5 mmol einwiegen, also Molgewicht in Milligramm geteilt durch 2*)
- Geben Sie in 6 Reagenzgläser jeweils 1.0 mL der Metallsalzlösungen und beschriften Sie diese entsprechend ihrem Inhalt (also „Cr(III)“ oder „Cu(II)“).
- Fügen Sie zu jedem Reagenzglas 10.0 mL der EDTA-Lösung und schütteln gut um. Nehmen Sie von jeder Lösung ein Spektrum auf (S1-S6) und notieren Sie jeweils  $\lambda_{\text{max}}$  und den zugehörigen Absorptionswert A. Sollte der gemessene Absorptionswert größer als 1.5 sein, verdünnen Sie vorsichtig, bis Sie in diesem Bereich sind und notieren Sie den Verdünnungsfaktor!
- Übertragen Sie die Messergebnisse in untenstehende Tabelle.

Tabelle 7f. Absorptionsspektren von EDTA mit verschiedenen Metallen

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

### 7.3.5.2. Auswertung

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

### 7.3.5.3. Weiterführende Literatur

- R.E.Hamm, „Complex Ions of Chromium. The Ethylenediaminetetraacetic Acid Complex with Chromium(III), J.Am.Chem.Soc. 75(1953), 5670
- J.Cerar, „Reaction between Chromium(III) and EDTA Ions...”, Acta Chim.Slov. 62(2015), 538
- J.Wang et al., „Spectrophotometric Determination of EDTA...”, Chemosphere 91(2013), 351
- A.T.Baker, „The Ligand Field Spectra of Copper(II) Complexes“, J.Chem.Ed. 75(1998), 98f

## 7.3.6. Gruppe 6: Liganden: Murexid

### 7.3.6.1. Durchführung

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

- **Hinweis: Spektralbereich 400-850 nm.** *In manchen Spektren sind mehrere Absorptionsmaxima zu sehen. Tragen Sie dann alle Werte ein.*
- Geben Sie 10.0 mL der 0.1 M  $\text{HNO}_3$  in einen 1L-Messkolben und füllen Sie mit VE-Wasser zum Eichstrich auf. Wiegen Sie 150-200 mg Murexid genau ein und lösen Sie diese Menge in der soeben hergestellten verdünnten Salpetersäure. Berechnen Sie die genaue Konzentration ( $M_{\text{murexid}} = 284.2$ )
- Lösen Sie jeweils 0.1 mmol der Metallsalze in 100 mL VE- Wasser
- Beschriften Sie 6 Reagenzgläser mit „Ca“, „Zn“, „Mn“, „Fe(II)“, „Fe(III)“ und „Cu“ und geben Sie jeweils 1.0 mL der entsprechenden Metallsalzlösungen hinzu. Fügen Sie dann jeweils 8.0 mL VE-Wasser und 1.0 mL der salpetersauren Murexid-Lösung hinzu und schütteln gut um.

- Nehmen Sie von jeder Lösung ein Spektrum auf (S1-S6) und notieren Sie jeweils  $\lambda_{\max}$  und den zugehörigen Absorptionswert A. Sollte der gemessene Absorptionswert größer als 1.5 sein, verdünnen Sie vorsichtig, bis Sie in diesem Bereich sind und notieren Sie den Verdünnungsfaktor!
- Übertragen Sie die Messergebnisse in untenstehende Tabelle.

- *Tabelle 7g. Absorptionsspektren von Murexid mit verschiedenen Metallen*

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

### 7.3.6.2. Auswertung

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

### 7.3.6.3. Weiterführende Literatur

- G.Geier „Die Koordinationstendenz des Murexid-ions“ Helv.Chim.Acta 50(1967), 194
- M.Shamsipur, N.Alizadeh, „Spectrophotometric Study of ...Complexes with Murexide..“, Talanta 39(1992), 1209
- G.Schwarzenbach, H.Gysling, „Metallindikatoren I. Murexid als Indikator...“ Helv.Chim.Acta 32(1949), 1314
- M.C.Favas et al. „Structural Studies in Metal-Purpurate Complexes..(Fe(II) and Mn(II))...“ J.C.S.Dalton (1977), 1350
- A.H.White, A.C.Willis, „Structural Studies in Metal-Purpurate Complexes..(copper(II) and zinc(II)), J.C.S.Dalton (1977), 1372
- T.K.Khan, P.Gupta-Bhaya “Accurate value of stability constant of  $\text{Ca}^{2+}$  murexide complex”, Talanta 44(1997), 2087.

### 7.3.7. Gruppe 7: Komplexe von Metallen mit $d^0$ und $d^1$ - Konfiguration

#### 7.3.7.1. Durchführung

Sie benötigen folgende Chemikalien: wässrige  $\text{TiCl}_3$ - Lösung;  $\text{TiO}(\text{SO}_4)$  in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (G8);  $\text{H}_2\text{O}_2$  3%; Ammoniumvanadat  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  (C104; beim Assistenten);  $\text{NaOH}$  6M;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  3M;  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (C54);  $\text{NaF}$  (C110; beim Assistenten)

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

- Nehmen Sie von der  $\text{TiCl}_3$ - Lösung und der  $\text{TiO}(\text{SO}_4)$ - Lösung jeweils ein Spektrum auf (S1 und S2) und notieren Sie jeweils  $\lambda_{\max}$  und den zugehörigen Absorptionswert A.
- Lösen Sie 0.80 g  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  in 50 mL VE-Wasser unter Zugabe einiger Tropfen 6M NaOH. Falls nötig, erwärmen Sie vorsichtig bis zur völligen Auflösung. Nehmen Sie ein Spektrum auf (S3)
- Geben Sie zu der Ammoniumvanadat- Lösung 10 mL 3M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 4 g  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . Schütteln Sie solange, bis eine blaue Lösung entsteht. Nehmen Sie ein Spektrum auf (S4) und notieren Sie  $\lambda_{\max}$  und den zugehörigen Absorptionswert A. Sollte der gemessene Absorptionswert größer als 1.5 sein, verdünnen Sie vorsichtig, bis Sie in diesem Bereich sind.
- Geben Sie 5 mL  $\text{TiO}(\text{SO}_4)$ -Lösung in ein Reagenzglas und tropfen Sie insgesamt 3 mL 3%  $\text{H}_2\text{O}_2$  bis zum Entstehen einer gelben Farbe hinzu (umschütteln). Nehmen Sie ein Spektrum auf (S5) und notieren Sie  $\lambda_{\max}$  und den zugehörigen Absorptionswert A. Geben Sie jetzt 0.5 g NaF hinzu (umschütteln). Beobachtung?
- Übertragen Sie die Messergebnisse in untenstehende Tabelle.

*Tabelle 7h. Absorptionsspektren von  $d^0$  und  $d^1$ -Metallkomplexen*

Spektrum	S1	S2	S3	S4	S5
Metallion	Ti(III)	Ti(IV)	V(V)	V(IV)	Ti(IV)+ $\text{H}_2\text{O}_2$
$\lambda_{\max}$					
A					
Farbe					

### 7.3.7.2. Auswertung

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

### 7.3.7.3. Weiterführende Literatur

- Ch.E.Ophardt, S.Stupgia, „Synthesis and Spectra of Vanadium Complexes“ J.ChemEd. 61(1984), 1102,
- <http://www.chemieunterricht.de/dc2/h2o2/h2o2-nachw.htm>
- G.M.Eisenberg, “Colorimetric Determination of Hydrogen Peroxide” Ind.Engin.Chem. 15(1943), 327
- I.Szilagyi et al. “Spectroscopic characterization ..in acidic titanyl sulfate..”, J.C.S.Dalton (2009), 7717

### 7.3.8. Gruppe 8: Konkurrenzreaktion von Wasser, Murexid und EDTA

#### 7.3.8.1. Durchführung

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

- Geben Sie 10.0 mL der 0.1 M  $\text{HNO}_3$  in einen 1L-Messkolben und füllen Sie mit VE-Wasser zum Eichstrich auf. Wiegen Sie 150-200 mg Murexid genau ein und lösen Sie diese Menge in der soeben hergestellten verdünnten Salpetersäure. Berechnen Sie die genaue Konzentration ( $M_{\text{murexid}} = 284.2$ )
- Lösen Sie jeweils 0.1 mmol der Metallsalze in 100 mL VE- Wasser.
- **Hinweis: Spektralbereich 400-850 nm.** *In manchen Spektren sind mehrere Absorptionsmaxima zu sehen. Tragen Sie dann alle Werte ein.*
- Beschriften Sie 3 Reagenzgläser mit „Ca“, „Fe(III)“ und „Cu“ und fügen Sie entsprechend der Beschriftung jeweils 10.0 mL der Metallsalzlösungen hinzu. Nehmen Sie jeweils ein Spektrum auf (S1-S3) und notieren Sie  $\lambda_{\text{max}}$  und den zugehörigen Absorptionswert A. Sollte der gemessene Absorptionswert größer als 1.5 sein, verdünnen Sie vorsichtig, bis Sie in diesem Bereich sind.
- Geben Sie jetzt jeweils 1.0 mL Murexid-Lösung zu den Metallsalzlösungen. Schütteln Sie gut um. Nehmen Sie jeweils ein Spektrum auf (S4-S6) und notieren Sie  $\lambda_{\text{max}}$  und den zugehörigen Absorptionswert A. Sollte der gemessene Absorptionswert größer als 1.5 sein, verdünnen Sie vorsichtig, bis Sie in diesem Bereich sind.
- Fügen Sie nun zu jedem Reagenzglas 1.0 mL EDTA-Lösung hinzu und schütteln gut um. Nehmen Sie jeweils ein Spektrum auf (S7-S9) und notieren Sie  $\lambda_{\text{max}}$  und den zugehörigen Absorptionswert A. Sollte der gemessene Absorptionswert größer als 1.5 sein, verdünnen Sie vorsichtig, bis Sie in diesem Bereich sind.
- Übertragen Sie die Messergebnisse in untenstehende Tabelle.

*Tabelle 7i. Absorptionsspektren von Aqua-, Murexid- und EDTA-Metallkomplexen*

Spektrum	S1	S4	S7	S2	S5	S8	S3	S6	S9
Metallion	$\text{Ca}^{2+}$			$\text{Fe}^{3+}$			$\text{Cu}^{2+}$		
$\lambda_{\text{max}}$									
A									
Farbe									

### 7.3.8.2. Auswertung

- Übertragen Sie die aufgenommenen Spektren in Ihr Laborjournal
- Welche Spezies sollten in den einzigen Lösungen vorliegen? Ordnen Sie deshalb die gefundenen Absorptionen zu. (*Das freie Murexid absorbiert bei 522 nm*)
- Die Reihenfolge der Reagenzienzugabe entspricht dem Vorgehen bei einer komplexometrischen Titration (sh. unten). Halten Sie Murexid für einen geeigneten Indikator bei den hier untersuchten Metallionen? Begründen Sie!

### 7.3.8.3. Literatur

*siehe Literatur zu 7.3.5. und 7.3.6.*

## 8. Hydratation

### 8.1. Einführung

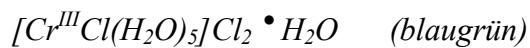
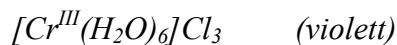
*Es gibt im festen Zustand „wasserfreie“ Salze wie etwa NaCl und „wasserhaltige“ Salze wie z.B.  $KCr(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$ . Die Schreibweise „ $\cdot 12 H_2O$ “ ist lediglich eine Angabe der analytischen Zusammensetzung und sagt nichts darüber aus, ob das Wasser in irgendeiner Weise an Kationen und/oder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

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

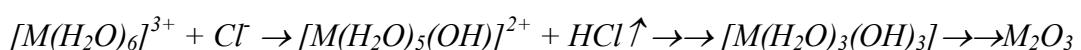
*Da auch die Anionen über freie Elektronenpaare verfügen und damit Lewis-Basen darstellen, können sie mit dem Wasser in Konkurrenz um die Koordinationsstellen am Kation treten.*

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

Beispiel:



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



**Wir wollen uns in diesem Experiment mit der Hydratisomerie und der „Zersetzung-Hydrolyse“ beschäftigen.**

## 8.2. Durchführung

Sie benötigen die folgenden festen Chemikalien: (jede Gruppe 1 Salz)

$CoCl_2 \cdot 6H_2O$  (C122),  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  (C74);  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  (C40),  $Fe_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$  (C24),

$KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  (C11),  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  (R8) ( $CoCO_3 \cdot xH_2O$ , C6) ( $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ , C73)

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

## 8.3. Auswertung

- Wie ändern sich die Farben der verschiedenen Salze durch das Erhitzen, und wie lässt sich dies erklären?
- Warum nehmen nicht alle erhitzten Salze nach der Wasserzugabe die ursprüngliche Farbe wieder an?

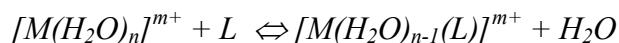
## 8.4. Weiterführende Literatur

- H. Hecht, „Über die Entwässerung von Metallchlorid-Hydraten ...“ Z.anorg.allg.Chem. 254(1947), 37
- J.So, P.Boudjouk, „A Convenient Synthesis of Solvated and Unsolvated Anhydrous Metal Chlorides...“ Inorg.Chem. 29(1990), 1592; „Solvated and Unsolvated anhydrous metal chlorides...“, Inorg.Synth. 29(1992), 10
- C.M.Brozek, “Simple and Attractive Demonstration of the Reversibility of Chemical Reactions”, J.Chem.Ed. 73(1996), 837
- E.Antony et al., “An Experimental Determination of Thermodynamic Values”, J.Chem.Ed. 89(2012), 533

## 9. Bestimmung von Komplexbildungskonstanten

### 9.1. Einführung

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



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

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

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

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

$$[M(H_2O)_n]^{m+} + nL \Leftrightarrow [M(L)_n]^{m+} + n H_2O$$

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

$K^\circ$  ergibt sich aus dem Produkt der Stufenbildungskonstanten:  $K^\circ = K_1^\circ * K_2^\circ * K_3^\circ * \dots$

$K^\circ$  wird als Gesamtbildungskonstante bezeichnet und gibt an, wie **stabil** ein Komplex ist. Je größer der Wert für  $K^\circ$  ist, desto stabiler. (Bei großem  $K^\circ$  ist der Zähler, also die

Konzentration des gebildeten Komplexe, größer als die Konzentration der eingesetzten Edukte).

## 9.2. Fotometrische Bestimmung einer Komplexbildungskonstante

Wie wir schon in den Kapiteln „Farbe“ als auch „Säure-Base-Chemie“ bei der Bestimmung der Säuredissoziationskonstante eines Farbindikators gesehen haben, lässt sich bei farbigen Substanzen die Proportionalität von Absorption und Konzentration nach dem **Lambert-Beerschen Gesetz** zur Bestimmung von Gleichgewichtskonzentrationen einsetzen. In dem hier vorliegenden Fall geht man nun so vor, dass man entweder durch Verwendung eines sehr großen molaren Überschusses des Metallions gegenüber dem Liganden  $L$  sicherstellt, dass die gesamte Menge des Liganden oder durch einen sehr großen Überschuss des Liganden die gesamte Menge des Metallions komplexiert wird (Prinzip von LeChatelier). Aus der Menge des eingesetzten Liganden (bzw. im 2. Fall des Metalls) lässt sich direkt die Menge des gebildeten Komplexes errechnen. Nimmt man nun die UV-Vis-Spektren verschiedener solcher Lösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen auf, lässt sich eine Kalibriergerade erstellen (vergl. Experiment 2.8. im Kapitel „Farbe“!). (Bei den im Praktikum verwendeten Spektrometern übernimmt die Software diese Aufgabe) Vermisst man nun eine Lösung, die eine unbekannte Menge desselben Komplexes enthält, lässt sich mit Hilfe dieser Kalibriergeraden die Konzentration errechnen. (Auch dies wird im Praktikum von der verwendeten Software erledigt) Dies macht man sich nun im eigentlichen Experiment zunutze. Man gibt zu einer definierten Menge des Liganden unterschiedliche Mengen des Metallions hinzu (oder umgekehrt), sodass dabei die relativen molaren Verhältnisse  $L:M$  im Bereich 5:1 bis 1:1 abgedeckt werden. Da man aufgrund der Einwaagen weiß, wie groß die Gesamtmengen an Metallion und Ligand sind und man photometrisch die Menge des gebildeten Komplexes (eigentlich seine Konzentration) bestimmt hat, sind alle Größen, die im Ausdruck für die Gleichgewichtskonstante vorkommen, bekannt. Durch mehrfache Messung ist eine Mittelung und damit eine Erhöhung der Genauigkeit möglich.

**Wir wollen hier die Komplexbildungskonstanten folgender Reaktionen ermitteln**

- a):  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{NCS}^- \Leftrightarrow [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NCS})]^{2+} + \text{H}_2\text{O}$
- b):  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{salH}_2 \Leftrightarrow [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{salH})]^{2+} + \text{H}_3\text{O}^+$
- c):  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{gly-H} \Leftrightarrow [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{gly})]^{2+} + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O}$
- d):  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 3 \text{ phenH}^+ + 3 \text{ H}_2\text{O} \Leftrightarrow [\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+} + 3 \text{ H}_3\text{O}^+$

### 9.2.1. Gruppe 1



#### 9.2.1.1. Durchführung

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

- i. *Herstellung der Standardlösungen.* Stellen Sie durch Auflösen von festem KSCN im 250 mL Messkolben eine 0.00200 M Lösung her („L<sub>0</sub>“) sowie durch Auflösen von festem  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  in einem anderen 250 mL Messkolben eine 0.200 molare Lösung („L<sub>1</sub>“) her. Verdünnen Sie 1 mL von L<sub>1</sub> mit 100 mL VE-Wasser und stellen damit eine ca. 0.00200 M Lösung („L<sub>2</sub>“) her; durch Verdünnen einer 1.0 M  $\text{HNO}_3$  eine 0.05 M  $\text{HNO}_3$  (250 mL Messkolben).

*Anmerkung: Sie benötigen lediglich ca. 40 mL von L<sub>0</sub>, 26 mL von L<sub>1</sub> und 15 mL von L<sub>2</sub> sowie ca. 100 mL der verdünnten  $\text{HNO}_3$ . Sie können sich aber L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub> und die  $\text{HNO}_3$  mit Gruppe 2 teilen!*

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

Kolben-#	$V_{L0}$ [mL]	$n_{\text{SCN}}$ [ $\mu\text{mol}$ ]	$V_{L1}$ [mL]	$n_{\text{Fe}^{3+}}$ [mmol]	$V_{\text{HNO}_3}$ [mL]	$V_{\text{ges}}$ [mL]	$c_{\text{FeSCN}}$ [ $\mu\text{mol/L}$ ]
1	5.0	10.0	5.0	1.0	15.0	25	400
2	4.0	8.0	5.0	1.0	16.0	25	320
3	3.0		5.0	1.0	17.0	25	
4	2.0		5.0	1.0	18.0	25	
5	1.0		5.0	1.0	19.0	25	

- iii. *Kalibrierung des USB-Spektrometers.* Nehmen Sie ein Absorptionsspektrum auf. Als Referenzlösung verwenden Sie die 0.05 M  $\text{HNO}_3$ .

iv. *Aufnahme der Kalibriergerade*

- Füllen Sie die Küvette zu ca. 2/3 mit der Lösung aus Kolben #1 und setzen sie in den Küvettenhalter ein. Öffnen Sie das **Datei**-menü und wählen Sie *Neu-Neue Konzentrationsmessung*, dann „*Aktive Verarbeitung*“ und klicken Sie auf „*Annehmen*“
- Im sich neu öffnenden Fenster „*Kalibrierung aus Lösungen bekannter Konzentration*“ auswählen und auf „*Next*“ klicken. Bei der folgenden Bereichsauswahl „*One wavelength*“ den Zahlenwert „447“ einstellen und erneut auf „*Next*“ klicken. Im folgenden Dialogfeld die für Lösung #1 berechnete Konzentration eintragen und dann der Reihe nach auf „*letzten Scan verwenden*“ und

„Probe hinzufügen“ klicken. Dieselbe Prozedur für die vier übrigen Lösungen durchführen. Zum Abschluss einen Namen für die Verbindung eingeben und die Konzentrationseinheit „ $\mu\text{mol/L}$ “ eingeben. Das Programm berechnet jetzt eine „Best-Fit“-Gerade. Überprüfen Sie, ob der *Regressionsgrad* auf „1“ gesetzt ist und auch der „Nullachsenabschnitt“ angeklickt wurden.

- Speichern Sie die Kalibrierung und klicken Sie auf „*Finish*“.
- v. *Bestimmung der Gleichgewichtskonstante*
- Setzen Sie hierzu die folgenden 5 Lösungen in 25mL-Erlenmeyerkolben an und füllen Sie die leeren Zellen der Tabelle aus:

Kolben-#	$V_{L0}$ [mL]	$n_{\text{SCN}}$ [ $\mu\text{mol}$ ]	$V_{L2}$ [mL]	$n_{\text{Fe}}$ [ $\mu\text{mol}$ ]	$V_{\text{HNO}_3}$ [mL]	$V_{\text{ges}}$ [mL]	$[\text{SCN}]_0$ [ $\mu\text{mol/L}$ ]	$[\text{Fe}]_0$ [ $\mu\text{mol/L}$ ]
A	5.0	10.0	1.0	2.0	4.0	10.0	1000	200
B	5.0		2.0		3.0	10.0		
C	5.0		3.0		2.0	10.0		
D	5.0		4.0		1.0	10.0		
E	5.0	10.0	5.0	10.0	0.0	10.0	1000	1000

- Um die **erste** Zeile in Tabelle 9a ausfüllen zu können, müssen die Absorptionsspektren aufgenommen werden: Eine Küvette zu 2/3 mit der Lösung aus Kolben-# A füllen und in den Küvettenhalter setzen. Auf „*Single Update*“ klicken und den angezeigten Wert in die Tabelle eintragen. Dieselbe Prozedur für die übrigen 4 Kolben wiederholen.
- Übertragen Sie die Inhalte der letzten beiden Spalten obiger Tabelle in Tabelle 9a. *Die Messungen sind jetzt beendet. Hierzu im Datei-menü „Exit“ wählen*

*Tabelle 9a :Bestimmung der Komplexbildungskonstante von „FeSCN“*

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

### 9.2.1.2. Auswertung

- Warum wird im salpetersauren Milieu gearbeitet?
- Welche Struktur hat der gebildete Thiocyanat-Komplex?
- Welche Voraussetzungen müssen gelten, damit die Annahme, dass im ersten Teil des Versuchs das gesamte Thiocyanat als  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NCS})]^{2+}$  vorliegt, gerechtfertigt ist?

- Welche Voraussetzung muss ferner gelten, dass die Annahme, die Absorption bei 447 nm sei proportional zur Konzentration von  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NCS})]^{2+}$  gültig ist?
- Füllen Sie Tabelle 9a aus und berechnen Sie hieraus die Gleichgewichtskonstante K:  $K = [\text{Fe}]_1 / ([\text{Fe}]_e * [\text{SCN}]_e)$   
Bilden Sie aus den 5 Spalten den Mittelwert und vergleichen Sie mit dem Literaturwert!

### 9.2.1.3. Weiterführende Literatur

- M.Qhobosheane „Spectrophotometric Determination of an Equilibrium Constant“ in Intro\_Spec\_Lab.pdf, Ocean Optics 2006
- D.Anderson “Experiment 3:Measurement of an Equilibrium Constant”, UCCS Chem 106 Laboratory Manual
- F.M.Najib, O.I.Hayder, “Study of Stoichiometry of Ferric Thiocyanate Complex...”, IraqiNat.J.Chem. 42(2011), 135

## 9.2.2. Gruppe 2



### 9.2.2.1. Durchführung

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

- Herstellung der Standardlösungen.* Stellen Sie durch Auflösen von festem Natriumsalicylat 100 mL einer 0.00200 M Lösung her („L<sub>0</sub>“) sowie durch Auflösen von festem  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 * 9\text{H}_2\text{O}$  in einem anderen 250 mL Messkolben eine 0.200 molare Lösung („L<sub>1</sub>“) her. Verdünnen Sie 1 mL von L<sub>1</sub> mit 100 mL VE-Wasser und stellen damit eine ca. 0.00200 M Lösung („L<sub>2</sub>“) her; durch Verdünnen einer 1.0 M  $\text{HNO}_3$  eine 0.05 M  $\text{HNO}_3$  (250 mL Messkolben).  
*Anmerkung: Sie benötigen lediglich ca. 40 mL von L<sub>0</sub>, 26 mL von L<sub>1</sub> und 15 mL von L<sub>2</sub> sowie ca. 100 mL der verdünnten  $\text{HNO}_3$ . Sie können sich aber L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub> und die  $\text{HNO}_3$  mit Gruppe 1 teilen, also sprechen Sie sich vorher ab!*  
Für die Referenzlösung lösen Sie 0.20 g ( $\approx 0.5 \text{ mmol}$ )  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 * 9 \text{H}_2\text{O}$  in 50 mL der 0.05 M  $\text{HNO}_3$  auf.
- Vorbereitung der Kalibrierung.* Stellen Sie dann in jeweils einem 50 mL Erlenmeyerkolben fünf unterschiedlich konzentrierte salpetersaure Lösungen von  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{salH})]^{2+}$  („Fesal“) gemäß folgender Tabelle her (berechnen Sie die Konzentrationen und tragen sie in die letzte Spalte ein):

Kolben-#	$V_{L0}$ [mL]	$n_{\text{SalH}}$ [ $\mu\text{mol}$ ]	$V_{L1}$ [mL]	$n_{\text{Fe}}$ [ $\mu\text{mol}$ ]	$V_{\text{HNO}_3}$ [mL]	$V_{\text{ges}}$ [mL]	$c_{\text{Fesal}}$ [ $\mu\text{mol/L}$ ]
1	5.0	10.0	5.0	1000	15.0	25	400
2	4.0	8.0	5.0	1000	16.0	25	
3	3.0	6.0	5.0	1000	17.0	25	
4	2.0	4.0	5.0	1000	18.0	25	
5	1.0	2.0	5.0	1000	19.0	25	80

- iii. *Kalibrierung des USB-Spektrometers.* Gehen Sie wie üblich vor. Referenzlösung *siehe* oben. Nehmen Sie ein Spektrum der Lösung aus Kolben-#1 auf und bestimmen Sie  $\lambda_{\text{max}}$ .
- iv. *Aufnahme der Kalibriergerade (siehe Seite 53f)*
- v. *Bestimmung der Gleichgewichtskonstante*
  - Setzen Sie hierzu die folgenden 5 Lösungen in 25mL-Erlenmeyerkolben an und füllen Sie die leeren Zellen der Tabelle aus:

Kolben-#	$V_{L0}$ [mL]	$n_{\text{SalH}}$ [ $\mu\text{mol}$ ]	$V_{L2}$ [mL]	$n_{\text{Fe}}$ [ $\mu\text{mol}$ ]	$V_{\text{HNO}_3}$ [mL]	$V_{\text{ges}}$ [mL]	$[\text{salH}]_0$ [ $\mu\text{mol/L}$ ]	$[\text{Fe}]_0$ [ $\mu\text{mol/L}$ ]
A	5.0	10.0	1.0	2.0	4.0	10.0	1000	200
B	5.0	10.0	2.0	4.0	3.0	10.0	1000	400
C	5.0		3.0		2.0			
D	5.0		4.0		1.0			
E	5.0	10.0	5.0	10.0	0.0	10.0	1000	1000

- Um die erste Zeile in Tabelle 9b ausfüllen zu können, müssen die Absorptionsspektren aufgenommen werden.  
Eine Küvette zu 2/3 mit der Lösung aus Kolben-# A füllen und in den Küvettenhalter setzen. Auf „*Single Update*“ klicken und den angezeigten Wert in die Tabelle eintragen.  
Dieselbe Prozedur für die übrigen 4 Kolben wiederholen.  
*Die Messungen sind jetzt beendet. Hierzu im Datei-menü „Exit“ wählen*
- Übertragen Sie die Inhalte der letzten beiden Spalten obiger Tabelle in Tabelle 9b.

### 9.2.2.2. Auswertung

- a) Warum wird im salpetersauren Milieu gearbeitet?
- b) Welche Struktur besitzt Salicylsäure? Welche Struktur könnte der Eisensalicylat-Komplex besitzen?

- c) Welche Voraussetzungen müssen gelten, damit die Annahme, dass im ersten Teil des Versuchs das gesamte Salicylat als  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{salH})]^{2+}$  vorliegt, gerechtfertigt ist?
- d) Welche Voraussetzung muss ferner gelten, dass die Annahme, die Absorption bei  $\lambda_{\text{max}}$  sei proportional zur Konzentration von  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{salH})]^{2+}$  gültig ist?
- e) Füllen Sie die Tabelle 9b aus und berechnen Sie hieraus die Gleichgewichtskonstante K:

- $K = [\text{Fe}]_1 / ([\text{Fe}]_e * [\text{salH}]_e)$
- Bilden Sie aus den 5 Spalten den Mittelwert und vergleichen Sie mit dem Literaturwert!

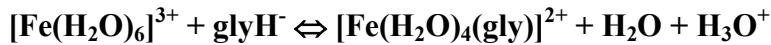
*Tabelle 9b: Bestimmung der Komplexbildungskonstante von Fe-salicylat*

Versuch	A	B	C	D	E
$[\text{Fesal}] = [\text{Fe}]_1$ , [mmol/L]					
$[\text{Fe}]_0$ , [mmol/L]	200	400			1000
$[\text{Fe}]_e = [\text{Fe}]_0 - [\text{Fe}]_1$ , [mmol/L]					
$[\text{salH}]_0$ , [mmol/L]	1000	1000	1000	1000	1000
$[\text{salH}]_e = [\text{salH}]_0 - [\text{Fe}]_1$ , [mmol/L]					
K					

### 9.2.2.3. Weiterführende Literatur

- Z.L.Ernst, J.Menashi, „Complex Formation between the  $\text{Fe}^{3+}$ -ion and some substituted Phenols“, Trans.Faraday Soc. 59(1963), 2838
- “Determination of the formation constant of iron(III) salicylate complex”, Laboratory Manual Physical Chemistry, Indian Institute of Technology, Delhi, 2015

### 9.2.3. Gruppen 3 und 7 zusammen



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

### 9.2.3.1. Durchführung

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

- Herstellung der Standardlösungen. Stellen Sie durch Verdünnen einer 1.0 M  $\text{HNO}_3$  1.0 L einer 0.2 molaren  $\text{HNO}_3$  her. Stellen Sie durch Auflösen von festem KSCN (733 mg in 1.0 L VE-Wasser) eine 0.00755 M Lösung her („L<sub>0</sub>“) sowie durch Auflösen von festem  $\text{FeCl}_3$  (3.15 g in 50.0 mL 0.2 M  $\text{HNO}_3$ ) eine 0.388 molare Lösung („L<sub>1</sub>“) und

daraus durch Verdünnen (12.5 mL von L1 im 250 mL Messkolben mit 0.2 M HNO<sub>3</sub> bis zum Eichstrich auffüllen) eine 0.0194 molare Lösung („L2“) und durch Auflösen von festem Glycin (474 mg in 500 mL VE-Wasser) eine 0.00632 molare Lösung („L3“);

- ii. *Vorbereitung der Kalibrierung.* Stellen Sie dann in jeweils einem 100 mL Messkolben fünf unterschiedlich konzentrierte salpetersaure Lösungen von  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{SCN})]^{2+}$  („FeSCN“) gemäß folgender Tabelle her (berechnen Sie die Konzentrationen und tragen sie in die letzte Spalte ein):

Kolben-#	$V_{L0}$ [mL]	$n_{\text{SCN}}$ [ $\mu\text{mol}$ ]	$V_{L1}$ [mL]	$V_{\text{HNO}_3}$ [mL]	$V_{\text{ges}}$ [mL]	$[\text{FeSCN}]$ ; [ $\mu\text{mol/L}$ ]
1	5.0	37.75	5.0	90.0	100	377.5
2	4.0	30.2	5.0	91.0	100	
3	3.0	22.65	5.0	92.0		
4	2.0	15.1	5.0	93.0		
5	1.0	7.55	5.0	94.0		75.5

- iii. *Kalibrierung des USB-Spektrometers.* Gehen Sie wie üblich vor. Als Referenzlösung verwenden Sie eine Lösung, die Sie durch Verdünnen von 3.0 mL L2 mit 0.2 M HNO<sub>3</sub> auf 25.0 mL erhalten haben.
- iv. *Aufnahme der Kalibriergerade (siehe S.53f, allerdings bei „One wavelength“ den Zahlenwert „457“ einstellen)*
- v. *Bestimmung der Gleichgewichtskonstante*
- Setzen Sie hierzu die folgenden 6 Lösungen in 25mL-Erlenmeyerkolben an und füllen Sie die leeren Zellen der Tabelle aus. Berechnen Sie die Gesamtkonzentration von Glycin  $[\text{glyH}]_0$  in Kolben F.

Kolben-#	$V_{L0}$ [mL]	$n_{\text{SCN}}$ [ $\mu\text{mol}$ ]	$V_{L3}$ [mL]	$n_{\text{gly}}$ [ $\mu\text{mol}$ ]	$V_{L2}$ [mL]	$n_{\text{Fe}}$ [ $\mu\text{mol}$ ]	$V_{\text{HNO}_3}$ [mL]	$V_{\text{ges}}$ [mL]	$[\text{SCN}]_0$ [ $\mu\text{mol/L}$ ]	$[\text{Fe}]_0$ [ $\mu\text{mol/L}$ ]
A	1.0	7.55	0	0	1.0	19.4	23.0	25.0	302	776
B	1.0	7.55	0	0	2.0	38.8	22.0	25.0	302	1552
C	1.0		0	0	3.0		21.0			
D	1.0		0	0	4.0		20.0			
E	1.0		0	0	5.0	97.0	19.0	25.0	302	3880.
F	1.0	7.55	1.0	6.32	2.0	38.8	21.0	25.0	302	1552

- Um die **erste** Zeile in Tabelle 9c ausfüllen zu können, müssen die Absorptionsspektren aufgenommen werden.  
Eine Küvette zu 2/3 mit der Lösung aus Kolben-# A füllen und in den Küvettenhalter setzen. Auf „Single Update“ klicken und den angezeigten Wert in die Tabelle eintragen.  
Dieselbe Prozedur für die übrigen 5 Kolben wiederholen.
- Übertragen Sie die Inhalte der letzten beiden Spalten obiger Tabelle in Tabelle 9c.
- Die Messungen sind jetzt beendet. Hierzu im Datei-menü „Exit“ wählen*

Tabelle 9c: Bestimmung der Komplexbildungskonstante von „FeSCN“

C [ $\mu$ mol/L]	Versuch	A	B	C	D	E	F
$[\text{FeSCN}] = [\text{Fe}]_1$ ,							
$[\text{Fe}]_0$ ,	776	1552			3880	1552	
$[\text{Fe}]_e = [\text{Fe}]_0 - [\text{Fe}]_1$ ,							
$[\text{SCN}]_0$ ,	302	302			302	302	
$[\text{SCN}]_e = [\text{SCN}]_0 - [\text{Fe}]_1$ ,							
$K(\text{FeSCN})$							
$[\text{Fe}]_e = [\text{Fe}]_1 / K^* [\text{SCN}]_e$							
$[\text{Fe}(\text{gly})]$							
$[\text{gly}]_e$							
$K(\text{FeGly})$							

### 9.2.3.2. Auswertung

- Warum wird im salpetersauren Milieu gearbeitet?
- Welche Voraussetzungen müssen gelten, damit die Annahme, dass im ersten Teil des Versuchs das gesamte Thiocyanat als  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NCS})]^{2+}$  vorliegt, gerechtfertigt ist?
- Welche Voraussetzung muss ferner gelten, dass die Annahme, die Absorption bei 457 nm sei proportional zur Konzentration von  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NCS})]^{2+}$  gültig ist?
- Füllen Sie Tabelle 9c aus und berechnen Sie hieraus die Gleichgewichtskonstante K:  

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

Bilden Sie aus den 5 Spalten den Mittelwert und vergleichen Sie mit dem Literaturwert!
- Für die Berechnung der Bildungskonstante des Glycin- Komplexes gehen Sie wie folgt vor:
  - Aus der Absorptionsmessung erhalten Sie den Wert für  $[\text{Fe}]_1$
  - Aus der vorhergehenden Tabelle entnehmen Sie die Werte für  $[\text{Fe}]_0$  und  $[\text{SCN}]_0$
  - Berechnen Sie  $[\text{SCN}]_e = [\text{SCN}]_0 - [\text{Fe}]_1$  (warum ist das so?)
  - Mit der unter d) ermittelten Gleichgewichtskonstante lässt sich dann auch  $[\text{Fe}]_e$  bestimmen zu  $[\text{Fe}]_e = [\text{Fe}]_1 / K^* [\text{SCN}]_e$
  - Wegen  $[\text{Fe}]_0 = [\text{Fe}]_1 + [\text{Fe}]_e + [\text{Fe}(\text{gly})]$  lässt sich  $[\text{Fe}(\text{gly})]$  berechnen.
  - Damit wird  $[\text{gly}]_e = [\text{gly}]_0 - [\text{Fe}(\text{gly})]$
  - Und schließlich ergibt sich dann der Wert für  $K' = [\text{Fe}(\text{gly})] / [\text{Fe}]_e * [\text{gly}]_e$   
 Vergleichen Sie diesen Wert mit dem Literaturwert ( $K = 95.9 \text{ L/mol}$ ).

### 9.2.3.3. Weiterführende Literatur

- R.Prasad, S.Prasad, „Spectrophotometric Determination of Iron(III)-Glycine Formation Constant...“, J.Chem.Ed. 86(2009), 494

#### 9.2.4. Gruppe 4:



##### 9.2.4.1. Durchführung

Sie benötigen 0.025 M Ferroin- Lösung, Phenanthrolin (beides beim Assistenten),  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (R8), 1.0 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$

- i. *Herstellung der Standardlösungen.* Stellen Sie durch Verdünnen einer 1.0 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eine 0.5 molare  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , durch Verdünnen von 1.0 mL der aufstehenden Ferroin-Lösung mit 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  im 250 mL Messkolben eine  $1.0 \cdot 10^{-4}$  M Ferroin-Lösung ( $\text{L}_0$ ); durch Auflösen von festem Phenanthrolin in 0.50 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eine 0.0100 M Lösung („L1“) sowie durch Auflösen von festem  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  in 0.50 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eine 0.0100 molare Lösung („L2“) her.
- ii. *Vorbereitung der Kalibrierung.* Stellen Sie dann in jeweils einem 50 mL Erlenmeyerkolben fünf unterschiedlich konzentrierte schwefelsaure Lösungen von  $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$  („Fephen“) gemäß folgender Tabelle her (berechnen Sie die Konzentrationen und tragen sie in Spalte 6 ein):

Kolben-#	$\text{V}_{\text{L}0}$ [mL]	$n_{\text{ferroin}}$ [ $\mu\text{mol}$ ]	$\text{V}_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ [mL]	$\text{V}_{\text{ges}}$ [mL]	<b>[Fephen]; [<math>\mu\text{mol/L}</math>]</b>
1	9.0	0.9	1.0	10.0	90.0
2	7.0	0.7	3.0	10.0	70.0
3	5.0		5.0	10.0	
4	3.0		7.0	10.0	
5	1.0	0.10	9.0	10.0	10.0

- iii. *Kalibrierung des USB-Spektrometers.* Gehen Sie wie üblich vor. Als *Referenzlösung* verwenden Sie die 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Da die Herstellung der Probelösung über Nacht dauert, empfiehlt es sich, die Kalibrierung ebenfalls erst am nächsten Tag durchzuführen!
- iv. *Aufnahme der Kalibriergerade* (siehe S.53f, allerdings bei „One Wavelength“ den Zahlenwert „510“ einstellen!)
- v. *Bestimmung der Gleichgewichtskonstante*
  - Setzen Sie hierzu die folgenden 3 Lösungen in 25mL-Erlenmeyerkolben an (ACHTUNG! Langsame Reaktion! Über Nacht rühren!) und füllen Sie die leeren Zellen der Tabelle aus:

Kolben-#	V <sub>L1</sub> [mL]	n <sub>phen</sub> [µmol]	V <sub>L2</sub> [mL]	n <sub>Fe</sub> [µmol]	V <sub>H2SO4</sub> [mL]	V <sub>ges</sub> [mL]	[phen] <sub>0</sub> , [µmol/L]	[Fe] <sub>0</sub> , [µmol/L]
A	2.0	20.0	5.0	50.0	13.0	20.0	1000	2500
B	4.0	40.0	5.0	50.0	11.0	20.0	2000	2500
C	4.0		10.0		6.0			

- Um die erste Zeile in Tabelle 9d ausfüllen zu können, müssen die Absorptionsspektren aufgenommen werden.  
Eine Küvette zu 2/3 mit der Lösung aus Kolben-# A füllen und in den Küvettenhalter setzen. Auf „*Single Update*“ klicken und den angezeigten Wert in die Tabelle eintragen.  
Dieselbe Prozedur für die übrigen beiden Kolben wiederholen.  
Übertragen Sie die Inhalte der letzten beiden Spalten obiger Tabelle in Tabelle 9d.
- Die Messungen sind jetzt beendet. Hierzu im Datei-menü „Exit“ wählen*

*Tabelle 9d: Komplexbildungskonstante von Ferroin*

Versuch	A	B	C
[Fephen] = [Fe] <sub>1</sub> , [µmol/L]			
[Fe] <sub>0</sub> , [µmol/L]	2500	2500	
[Fe] <sub>e</sub> =[Fe] <sub>0</sub> -[Fe] <sub>1</sub> , [µmol/L]			
[phen] <sub>0</sub> , [µmol/L]	1000	2000	
[phen] <sub>e</sub> = [phen] <sub>0</sub> -[Fe] <sub>1</sub> , [µmol/L]			
K			

#### 9.2.4.2. Auswertung

- Warum wird im schwefelsauren Milieu gearbeitet?
- Welche Struktur hat der gebildete Phenanthrolin-Komplex?
- Füllen Sie Tabelle 9d aus und berechnen Sie hieraus die Gleichgewichtskonstante K:

$$K = [Fe]_1 / ([Fe]_e * [phen]_e)$$

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

#### 9.2.4.3. Weiterführende Literatur

- S.Sattar, „A Unified Kinetics and Equilibrium Experiment: ....Equilibrium Constant for the Dissociation of Ferroin“, J.Chem.Ed. 88(2011), 457
- C.de L.M.deMoraes et al., “Integrating a Smartphone...for Determining the Binding Constant...of the Iron(II) Phenanthrolin Complex...” J.Chem.Ed. 93(2016), 1760
- V.V.Chernysh et al., „Thermal lens studies of the reaction of iron(II) with 1,10-phenanthroline at the nanogram level“, Fresenius J.Anal.Chem. 369(2001), 535

### 9.3. Elektrochemische Bestimmung einer Komplexkonstanten

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

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

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

Befindet sich das Metallion gleichzeitig in einem Komplexbildungsgleichgewicht:



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

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

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

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

Wir wollen hier die Bildungskonstanten für folgende Gleichgewichte bestimmen:

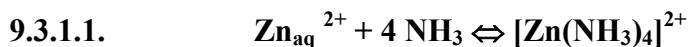
- a):  $\text{Zn}_{\text{aq}}^{2+} + 4 \text{NH}_3 \Leftrightarrow [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
- b):  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+} + 4 \text{NH}_3 \Leftrightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$
- c):  $\text{Ag}^+ + 2 \text{NH}_3 \Leftrightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
- d)  $\text{Ag}^+ + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \Leftrightarrow [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$

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

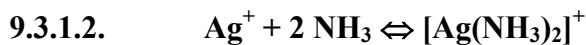
gemessen. Für die grundsätzliche Konstruktion von galvanischen Zellen wird auf Versuch 4.3. im Teil Elektrochemie verwiesen.

Sie benötigen 0.010 M AgNO<sub>3</sub>-Lösung & 0.10 M NH<sub>3</sub> (jeweils durch Verdünnen herstellen!), 0.10 M Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung; 0.10 M Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- & 0.10 M Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- Lösungen (jeweils durch Einwiegen herstellen), eingestellte 6.0 M NH<sub>3</sub>- Lösung, Zinkblech, Kupferblech, Silberblech,.

### 9.3.1. Gruppe 5



- i. Füllen Sie in zwei 100 mL-Bechergläser jeweils 25 mL einer 0.10 M Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lösung. In das erste Becherglas geben Sie unter andauerndem Rühren zusätzlich 25 mL VE-Wasser, in das zweite 25 mL 6.0 M Ammoniaklösung. Stellen Sie in beide Bechergläser ein –wie in V 4.3 beschrieben- gereinigtes Zinkblech hinein. Verbinden Sie beide Bechergläser wieder wie in V 4.3 beschrieben einerseits mit einer Salzbrücke, andererseits über Krokodilklemmen mit einem Voltmeter. Messen Sie die Spannung V [in mV] und tragen Sie das Ergebnis in Tabelle 9e ein.
- ii. Wiederholen Sie den Versuch unter Verwendung einer 0.010 M Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- Lösung und 0.10 M Ammoniaklösung.



Füllen Sie in zwei 50 mL-Bechergläser jeweils 15 mL einer 0.010 M AgNO<sub>3</sub>- Lösung. In das erste Becherglas geben Sie unter andauerndem Rühren zusätzlich 15 mL VE-Wasser, in das zweite 15 mL 0.1 M Ammoniaklösung. Stellen Sie in beide Bechergläser ein –wie in V 4.3 beschrieben- gereinigtes Silberblech hinein. Verbinden Sie beide Bechergläser wieder wie in V 4.3 beschrieben einerseits mit einer Salzbrücke, andererseits über Krokodilklemmen mit einem Voltmeter. Messen Sie die Spannung V [in mV] und tragen Sie das Ergebnis in Tabelle 9e ein.

#### 9.3.1.3. Auswertung

- Berechnen Sie das Potential E<sub>ref</sub> in den Referenzzellen und tragen Sie den Wert in die untenstehende Tabelle ein. Verwenden Sie E°(Zn/Zn<sup>2+</sup>) = -0.76 V, E° (Ag/Ag) = 0.80 V. Nernst-Gleichung: E = E° + (0.059/n) log [M<sup>n+</sup>]
- Formulieren Sie das Redoxgleichgewicht für jede einzelne „Komplexierungszelle“!

- Berechnen Sie unter der Annahme, dass das Metallion nahezu vollständig in der komplexierten Form vorliegt und dass der Ligand im Überschuss vorlag, zunächst die Restkonzentration des Liganden,  $[L]_e$  und tragen Sie diese in Tabelle 9e ein.

*Tabelle 9e: Elektrochemische Bestimmung von Komplexbildungskonstanten*

Versuch	9.3.1.1.i	9.3.1.1.ii	9.3.1.2.
$[M^{n+}]_0$ [mol/L]	0.05	0.005	0.005
$[L]_0$ , [mol/L]	3.0	0.05	0.05
$[L]_e$	2.8		
$E_{ref}$ [mV]	-798		
V [mV]			
$\Delta E^\circ$			
K			

- Berechnen Sie nun  $\Delta E^\circ$  und die Gleichgewichtskonstante K. Tragen Sie diese Werte in die Tabelle 9e ein.

- Beispiel:  $[Ag(NH_3)_2]^+ + e^- \leftrightarrow Ag + 2 NH_3$ .

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

da  $NH_3$  in 10fachem Überschuss eingesetzt wurde, kann man in erster Näherung davon ausgehen, dass alles Silber komplexiert vorliegt. Dadurch vereinfacht sich dieser Ausdruck für V zu:

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

Mit den bekannten Werten von  $[NH_3]_e$  und der gemessenen Zellspannung lässt sich hieraus  $\Delta E^\circ$  errechnen.

Wegen des grundsätzlichen Zusammenhangs:  $\Delta E^\circ = (0.059/n) \cdot \lg K$  ist dann  $\lg K$  und damit K ganz leicht zu berechnen

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

#### 9.3.1.4. Literatur (siehe 9.3.2.4.)

#### 9.3.2. Gruppe 6 (evtl. Gruppe 8)

##### 9.3.2.1. $[Cu(H_2O)_5]^{2+} + 4 NH_3 \leftrightarrow [Cu(NH_3)_4(H_2O)]^{2+} + 4 H_2O$

- Füllen Sie in zwei 100 mL-Bechergläser jeweils 25 mL einer 0.10 M  $Cu(NO_3)_2$ -Lösung. In das erste Becherglas geben Sie unter andauerndem Rühren zusätzlich 25 mL VE-Wasser, in das zweite 25 mL 6.0 M Ammoniaklösung. Stellen Sie in beide Bechergläser ein –wie in V 4.3 beschrieben- gereinigtes Kupferblech hinein. Verbinden Sie beide Bechergläser wieder wie in V 4.3 beschrieben einerseits mit einer

Salzbrücke, andererseits über Krokodilklemmen mit einem Voltmeter. Messen Sie die Spannung V [in mV] und tragen Sie das Ergebnis in Tabelle 9f ein.

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

### 9.3.2.2. $\text{Ag} + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \leftrightarrow [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$

Füllen Sie in zwei 50 mL-Bechergläser jeweils 15 mL einer 0.010 M (*Gr. 8: 0.10 M*)  $\text{AgNO}_3$ - Lösung. In das erste Becherglas geben Sie unter andauerndem Rühren zusätzlich 15 mL VE-Wasser, in das zweite 15 mL 0.10 M (*Gr. 8: 1.0 M*) Natriumthiosulfatlösung. Stellen Sie in beide Bechergläser ein –wie in V 4.3 beschrieben- gereinigtes Silberblech hinein. Verbinden Sie beide Bechergläser wieder wie in V 4.3 beschrieben einerseits mit einer Salzbrücke, andererseits über Krokodilklemmen mit einem Voltmeter. Messen Sie die Spannung V [in mV] und tragen Sie das Ergebnis in Tabelle 9f ein.

### 9.3.2.3. Auswertung

- Berechnen Sie das Potential  $E_{\text{ref}}$  in den Referenzzellen und tragen Sie den Wert in die Tabelle ein. Verwenden Sie  $E^\circ(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) = 0.34 \text{ V}$ ,  $E^\circ(\text{Ag}/\text{Ag}) = 0.80 \text{ V}$ . Nernst-Gleichung:  $E = E^\circ + (0.059/n) \log [\text{M}^{n+}]$
- Formulieren Sie das Redoxgleichgewicht für jede einzelne „Komplexierungs-Zelle“.
- Berechnen Sie unter der Annahme, dass das Metallion nahezu vollständig in der komplexierten Form vorliegt und dass der Ligand im Überschuss vorlag, zunächst die Restkonzentration des Liganden,  $[\text{L}]_e$  und tragen Sie diese in die Tabelle 9f ein.

*Tabelle 9f: Elektrochemische Bestimmung von Komplexbildungskonstanten*

Versuch	9.3.2.1.i	9.3.2.1.ii	9.3.2.2.i	9.3.2.2.ii
$[\text{M}^{n+}]_0 \text{ [mol/L]}$	0.05	0.005	0.005	0.05
$[\text{L}]_0, \text{ [mol/L]}$	3.0	0.05	0.05	0.5
$[\text{L}]_e$	2.8			
$E_{\text{ref}} \text{ [mV]}$	+302			
$V \text{ [mV]}$				
$\Delta E^\circ$				
K				

- Berechnen Sie nun  $\Delta E^\circ$  und die Gleichgewichtskonstante K. Tragen Sie diese Werte in die Tabelle ein. (*Berechnungshinweis siehe oben*)

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

#### 9.3.2.4. Weiterführende Literatur

- M.L.Thompson, L.J.Kateley „The Nernst Equation: Determination of Equilibrium Constants for Complex ions of Silver“, J.Chem.Ed. 76(1999), 95
- R.W.Ramette “Silver Equilibria via Cell Measurements” J.Chem.Ed. 49(1972), 423
- W.N.Perera, G.Senanayake “The Ammine, Thiosulfato, and Mixed Ammine/Thiosulfato Complexes of Silver(I) and Gold(I)”, Inorg.Chem. 43(2004), 3048
- J.L.Bosmer, D.G.Peters “Galvanic Cells and the Determination of Equilibrium Constants” J.Chem.Ed. 89(2012), 763

## 10. Komplexometrische Titration.

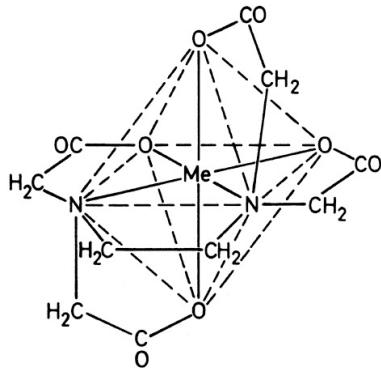
### 10.1. Einführung

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

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

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

Regel) sechszähnige Ligand „EDTA<sup>4-</sup>“ (EthylenDiaminTetraAcetat) zum Einsatz, der in seiner vollständig deprotonierten Form Metallionen über zwei Stickstoff- und vier Sauerstoffatome koordinieren kann:



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

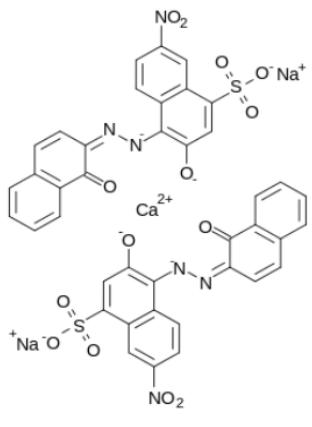
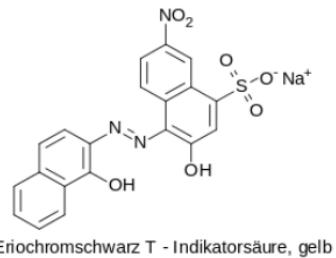
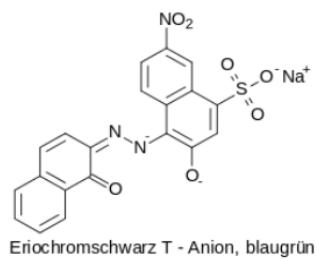
Aus praktischen Gründen wird er aber in seiner lediglich zweifach deprotonierten Form „H<sub>2</sub>EDTA<sup>2-</sup>“, als sogenanntes „Titriplex III“ in den Handel gebracht.

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



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

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



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

### 10.2. Durchführung

Sie benötigen EDTA-Lösung (Titriplex (III)) ( $c = 0,01 \text{ mol/l}$ ), konz.  $\text{NH}_3$ , Indikator-Puffertabletten.(Eriochromschwarz T )

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

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

Den Umschlagpunkt erkennen wir daran, dass sich die Lösung grau-grün färbt. Zur ersten Orientierung fügen wir die EDTA- Lösung in 4mL- Schritten durch und tragen die beobachteten Färbungen in die Tabelle ein. Wiederholen Sie die Titration, dieses Mal aber die letzten 4 ml vor dem Farbumschlag tropfenweise und bestimmen Sie so den Äquivalenzpunkt exakt! Anschließend wird der Versuch mit dem von Ihnen mitgebrachten Leitungswasser durchgeführt (auch hier 50 ml).

*Tabelle 10: Leitungswasser*

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

Farbumschlag bei [mL]: \_\_\_\_\_ (LW) / \_\_\_\_\_ (HW)

### 10.3. Auswertung

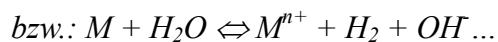
- Warum ist es wichtig, dass der pH-Wert stets im Basischen gehalten wird? (abgesehen von dem Konkurrenzverhalten zum Liganden)
- Warum ist es wichtig, das Wasser erst einige Zeit laufen zu lassen, bevor es verwendet wird?
- Berechnen Sie die Härte des Labor- Leitungswassers, sowie des „eigenen“ Leitungswassers.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

# Kapitel 3 Redoxreaktionen

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

### 11.1. Einführung

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



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

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

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

*Schulversuche zu diesem Thema finden Sie im Internet unter:*

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

## 11.2. Durchführung

Sie benötigen folgende Chemikalien: Mg-Band (C92), Al-Grieß (R2), Sn-Granalien (C95), Cu-Pulver (C17), Cu-Späne (C89), Fe-Pulver (C75), Fe-Nägel (R31). Messingkügelchen HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> : jeweils „konzentriert“ und ca. 0.1 M (**selbst herstellen** durch Verdünnen der im *allgemeinen Reagenzienatz* aufstehenden 1 M Säuren). Ca. 6 M NaOH

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

*Tabelle 11: Verhalten von Metallen gegen Säuren und Laugen*

Gruppe	Säure/ Lauge	HCl, verd	HNO <sub>3</sub> , conc	HNO <sub>3</sub> , verd	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , conc	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , verd	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , conc	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , verd	NaOH
1	<b>Mg-Band</b>								
2	<b>Al-Grieß</b>								
3	<b>Sn-Granalien</b>								
4	<b>Cu-Pulver</b>								
5	<b>Cu-Späne</b>								
6	<b>Fe-Pulver</b>								
7	<b>Fe-Nägel</b>								
8	<b>Messing</b>								

### 11.3. Auswertung

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

## 12. Redoxtitrationen

### 12.1. Einführung

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

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

**In diesem Experiment untersuchen wir die permanganometrische Bestimmung von Fe(II), Natriumperborat sowie die iodometrische Bestimmung von Natriumthiosulfat Wasserstoffperoxid und Kupfer.**

Sie benötigen die folgenden Chemikalien:

0.1 M FeSO<sub>4</sub>-Lösung: 0.025 mol FeSO<sub>4</sub>·7 H<sub>2</sub>O (R8) im 250 mL-Messkolben einwiegen und mit 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf 250 mL auffüllen. Frisch herstellte, gesättigte Stärke-Lösung.

0.1 M (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-Lösung: 0.025 mol Mohr'sches Salz im 250 mL Messkolben einwiegen und mit 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf 250 mL auffüllen.

0.2 M FeSO<sub>4</sub>-Lösung: Wiegen Sie 0.05 mol Fe-Pulver (C75) im 250 mL Messkolben ein, geben Sie ca. 50 mL 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hinzu. Warten Sie bis die Gasentwicklung aufgehört hat und füllen dann mit der 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bis zum Eichstrich auf.

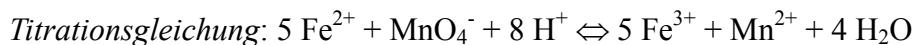
1.0 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; 0.02 M KMnO<sub>4</sub>; 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (durch Verdünnen herstellen!); 1.0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 0.05 M Iod-Lösung; 0.1 M Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;

Festes Natriumperborat, „NaBO<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O“; Eisenpulver

3% Wasserstoffperoxid; 1.0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>;

## 12.2. Permanganometrie

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



#### 12.2.1.1. Durchführung

Geben Sie in einen 250 mL-Erlenmeyerkolben 25.0 mL der sauren 0.1 M FeSO<sub>4</sub>-Lösung (Gr. 1) bzw. der (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-Lösung (Gr. 2) bzw. 10.0 mL der 0.2 M FeSO<sub>4</sub>-Lösung (Gr. 7) und fügen 2.5 mL 1.0 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> zu. Füllen Sie eine Bürette mit der 0.02 M KMnO<sub>4</sub>-Lösung und titrieren bis zur bleibenden Rosafärbung. Verbrauch? Wiederholen Sie die Bestimmung zweimal und bilden den Mittelwert V<sub>KMnO<sub>4</sub></sub>. Berechnen Sie hieraus die in Ihrer Probe enthaltene Menge Eisen „n<sub>Fe</sub>“. Tragen Sie die Ergebnisse in Tabelle 12a ein.

*Tabelle 12a: Permanganometrie von Fe(II)*

Gruppe	1	2	7
V <sub>KMnO<sub>4</sub></sub> [mL]			
n <sub>Fe</sub> [mmol] (Titr.)			
n <sub>Fe</sub> [mmol] (tatsächl.)			

### 12.2.1.2. Auswertung

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

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

### 12.2.2. Gruppe 3: Bestimmung von Perborat.

*Titrationsgleichung:*  $2 MnO_4^- + 5 H_2O_2 + 6 H^+ \Leftrightarrow 2 Mn^{2+} + 8 H_2O + 5 O_2$

#### 12.2.2.1. Durchführung

Wiegen Sie in einen 250 mL Messkolben ca. 1.0 g Natriumperborat genau ein, geben ca. 50 mL Wasser hinzu und füllen mit 0.1 M  $H_2SO_4$  auf 250 mL auf. Schütteln Sie gut um. Entnehmen Sie exakt 50 mL dieser Lösung und titrieren diese mit der  $KMnO_4$ -Lösung bis die rosa Farbe mindestens 30 Sekunden bestehen bleibt. Wiederholen Sie die Bestimmung zweimal. Tragen Sie die Ergebnisse in Tabelle 12b ein.

*Tabelle 12b: Permanganometrie von Peroxid*

$V_{KMnO_4}$ (I)	$V_{KMnO_4}$ (II)	$V_{KMnO_4}$ (III)	$V_{KMnO_4}$ ( $\emptyset$ )	$n_{H_2O_2}$ (Titr.)	$n_{H_2O_2}$ (ber.)

#### 12.2.2.2. Auswertung

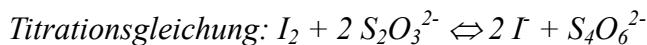
Natriumperborat wird gerne als „ $NaBO_3 \cdot 4H_2O$ “ formuliert, was äquivalent zu „ $NaBO_2 \cdot 3H_2O \cdot H_2O_2$ “ ist (auch wenn die wahre Konstitution ganz anders ist, aber das spielt für die Titrationsgleichung keine Rolle). 2 Mol  $KMnO_4$  oxidieren also 5 mol Natriumperborat. Wenn wir für die Bestimmung 100 mL der  $KMnO_4$ -Lösung verbrauchen, haben wir also 2 mmol  $KMnO_4$  verbraucht, was 5 mmol Natriumperborat entspricht.

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

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

## 12.3. Iodometrie

### 12.3.1. Gruppe 4: Bestimmung einer Iodlösung mit Natriumthiosulfat.



#### 12.3.1.1. Durchführung

Geben Sie in einen 250mL-Erlenmeyerkolben 25.0 mL der 0.05 M Iodlösung und fügen unter magnetischem Rühren 25 mL dest. Wasser hinzu. Füllen Sie in eine Bürette die 0.1 M  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ - Lösung und tropfen diese in 1 mL-Schritten zur Iodlösung unter Rühren hinzu, bis etwa 20 mL zugetropft wurden. Geben Sie jetzt 5 mL der selbsthergestellten filtrierten Stärkelösung in den Erlenmeyerkolben unter Rühren hinzu und tropfen dann die Lösung aus der Bürette langsam zu, bis die tiefblaue Farbe verschwunden ist. Wieviel  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ - Lösung wurde verbraucht? Berechnen Sie hieraus die in Ihrer Probe enthaltene Menge Iod „ $n'$ “ Wiederholen Sie die Bestimmung zweimal. Tragen Sie die Ergebnisse in Tabelle 12c ein.

*Tabelle 12c: Iodometrie von Thiosulfat*

Titr.	$V_{I_2\text{-Lsg}} [\text{mL}]$	$n_{I_2} [\text{mmol}]$	$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} [\text{mL}]$	$n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} [\text{mmol}]$	$n'_{I_2} [\text{mmol}]$
a)					
b)	25.0				
c)					

#### 12.3.1.2. Auswertung

Offensichtlich oxidiert 1 mol Iod 2 mol Natriumthiosulfat. Wenn wir 100 mL einer 0.05 m Iodlösung haben, sind darin 5 mmol  $I_2$  enthalten. Diese können demnach 10 mmol  $S_2O_3^{2-}$  oxidieren. Wenn wir eine 0.1 M  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ - Lösung verwenden, benötigen wir hiervon 100 mL, also das gleiche Volumen wie die eingesetzte Iod-Lösung.

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

- Wie gut ist die Übereinstimmung von Theorie und Experiment?

### 12.3.2. Gruppe 5: Bestimmung des Gehalts einer $H_2O_2$ - Lösung

#### 12.3.2.1. Durchführung

Lösen Sie in einem 100 mL Erlenmeyerkolben 3.0 g KI in 25 mL VE-Wasser und geben 25 mL 1.0 M  $H_2SO_4$  hinzu. Fügen Sie 5.0 mL der im Saal aufstehenden 3%  $H_2O_2$ - Lösung zu der schwefelsauren KI- Lösung, bedecken den Erlenmeyerkolben mit einem Uhrglas und rühren für 15 Minuten. Überführen Sie 10 mL dieser braunen Lösung in einen weiteren Erlenmeyerkolben mit Rührfisch und titrieren mit der 0.1 M  $Na_2S_2O_3$ - Lösung bis zur Schwach-Gelb-Färbung. Geben Sie jetzt 5 mL der selbsthergestellten Stärkelösung hinzu und titrieren Sie langsam weiter bis zum Verschwinden der blauen Farbe.

Wiederholen Sie die Bestimmung zweimal und tragen Ihre Ergebnisse in Tabelle 12d ein.

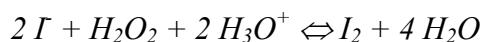
*Tabelle 12d: Iodometrische Bestimmung von  $H_2O_2$*

Titr.	$V_{I_2-Lsg}$ [mL]	$V_{Na_2S_2O_3}$ [mL]	$n_{Na_2S_2O_3}$ [mmol]	$n_{I_2}$ [mmol]	$n_{H_2O_2}$ [mmol]
a)					
b)	10.0				
c)					

#### 12.3.2.2. Auswertung

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

*Hinweis: Das Iod wird nach folgender Gleichung gebildet:*



- Welche Gewichtskonzentration hat also das untersuchte Wasserstoffperoxid?

#### 12.3.2.3. Weiterführende Literatur:

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

### 12.3.3. Gruppe 6 (sowie evtl. Gruppe 8): Bestimmung von Cu<sup>2+</sup>

#### 12.3.3.1. Durchführung

Geben Sie 25.0 mL einer 0.1 M CuSO<sub>4</sub>-Lösung in einen 100 mL Erlenmeyerkolben mit Rührfisch. Fügen Sie zuerst 5.0 mL einer 1.0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und dann 4.0 g Kaliumiodid hinzu und rühren 5 Minuten. Titrieren Sie mit der 0.1 M Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung bis zur Schwach-Gelb-Färbung. Geben Sie jetzt 5 mL der selbsthergestellten Stärkelösung hinzu und titrieren Sie langsam weiter bis zum Verschwinden der blauen Farbe. Wiederholen Sie die Bestimmung zweimal und tragen Ihre Ergebnisse in Tabelle 12e ein. (*Gruppe 8 führt dieselbe Bestimmung mit einer 0.05 M CuSO<sub>4</sub>-Lösung durch*)

*Tabelle 12e: Iodometrische Bestimmung von Kupfer*

Titr.	V <sub>Cu-Lsg</sub> [mL]	V <sub>Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub> [mL]	n <sub>Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub> [mmol]	n <sub>I<sub>2</sub></sub> [mmol]	n <sub>Cu</sub> [mmol]
a)					
b)	25.0				
c)					

#### 12.3.3.2. Auswertung

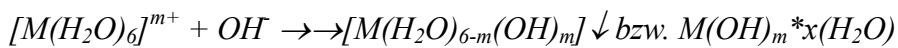
- Überlegen Sie, in welchem Zusammenhang das Titrationsergebnis mit der ursprünglichen Menge des Kupfers steht!  
*Hinweis: Das Iod wird nach folgender Gleichung gebildet:*  
$$4 I^- + 2 Cu^{2+} \Leftrightarrow I_2 + 2 CuI$$
- Wie gut stimmt der bestimmte Kupferwert mit dem berechneten überein?

# Kapitel 4 Festkörper und Lösung

## 13. Hydroxide

### 13.1. Einführung

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



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

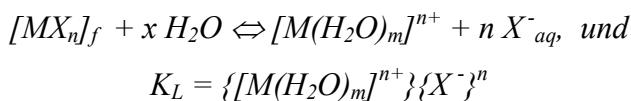
Eine Besonderheit beim Ausfallen vieler Hydroxide ist die hohe Tendenz zur Bildung kolloider Lösungen (sichtbare Teilchen in der Lösung), die dann beim Zusammenballen große Mengen Wasser über Wasserstoffbrücken einbinden, sodass sehr schwer filtrierbare Niederschläge entstehen. Beim Versuch der „Trocknung“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

Z.B.:



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

Löslichkeitsberechnungen über das „Löslichkeitsprodukt“:



sind bei Hydroxiden ( $X = OH$ ) in der Regel nicht anwendbar, da die auf der „rechten“ Seite des Gleichgewichts befindlichen Spezies miteinander reagieren und nicht nebeneinander

existenzfähig sind sowie wegen des kolloiden bzw. nichtstöchiometrischen Charakters von „ $M(OH)_n$ “ dessen Aktivität deutlich von 1 abweicht und in der Regel außerdem unbekannt ist. Berechnungen, ab welchem pH-Wert Hydroxide ausfallen sollten, sind deshalb nur als grobe Näherung zu verstehen.

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

### **13.2. Durchführung**

Jede Gruppe macht alle Versuche! Sie benötigen die folgenden Feststoffe:  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$  (C45),  $Bi(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (C63),  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  (C74),  $CaCl_2 \cdot 6H_2O$  (C19),  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  (C66),  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  (R8),  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  (C40),  $ZnCl_2$  (C70).  $HNO_3$  (0.1 M),  $NaOH$  (1 M).

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

*Tabelle 13: Fällungs-pH von Metallhydroxiden*

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

### 13.3. Auswertung

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

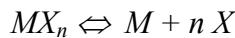
*Beispiel: Für das Hydroxid eines zweiwertigen Ions gilt:  $K_L = [M][OH]^2$ , bzw. aufgelöst nach  $[OH] = \sqrt{K_L/[M]}$ ). Da in unserem Versuch  $[M]_0 = 0.1 \text{ mol/L}$  ist, heißt das, dass  $[OH] = \sqrt{10 K_L}$ ). Für das bestlösliche Hydroxid  $Ca(OH)_2$  ist  $K_L = 5.47 \cdot 10^{-6}$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

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

## 14. Bestimmung von Löslichkeitsprodukten

### 14.1. Einführung

*Betrachten wir das allgemeine Lösungsgleichgewicht einer schwerlöslichen Substanz  $MX_n$*



*(Ladungen ignoriert)*

*Wir unterscheiden 3 mögliche Fälle:*

- 1) **Das Ionenprodukt („IP“ =  $[M]^a[X]^b$ ) ist kleiner als L:** Die Lösung ist somit nicht gesättigt.

*Folge: Es kann weitere Substanz in Lösung gebracht werden.*

- 2) **Das Ionenprodukt ist gleich L:** Die Lösung ist gesättigt.

*Folge: Sie steht im Gleichgewicht mit ungelöster Substanz.*

- 3) **Das Ionenprodukt ist größer als L:** Die Lösung ist übersättigt.

*Folge: Es kommt zur Fällung, bis der Wert von L erreicht ist.*

*Es gibt nun grundsätzlich 3 Ansätze zur Bestimmung des Löslichkeitsproduktes:*

- Suspendieren einer genau gewogenen Menge des festen Salzes  $MX_n$  in einer definierten Menge VE Wasser – Filtration nach einer gewissen Zeit – Trocknen des ungelösten Feststoffes und Wiegen. Differenzbildung ergibt die Menge gelösten Salzes, woraus die gelöste molare Menge und daraus das

*Löslichkeitsprodukt berechnet werden kann. Alternativ oder zusätzlich Untersuchung des Filtrats und Bestimmung des gelösten M und/ oder X*

- *Versetzen einer Lösung von M mit überschüssiger Lösung von X sodass MX ausfällt und anschließende Bestimmung des Überschusses an X oder umgekehrt.*
- *Titration eines definierten Volumens einer Lösung bekannter Konzentration an M mit einer Lösung bekannter Konzentration von X bis zur dauerhaften Bildung eines Niederschlags (oder umgekehrt).*

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

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

## 14.2. Fotometrische Bestimmungen: Kupfertartrat

### 14.2.1. Durchführung

Sie benötigen eine 0.10 M CuSO<sub>4</sub>- Lösung und eine 0.10 M Natriumtartrat- Lösung (hergestellt durch Auflösen festen Na<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>·2 H<sub>2</sub>O in VE- Wasser).

#### 14.2.1.1. (Gruppe 1, evtl. Gruppe 7)

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

#	V <sub>CuSO<sub>4</sub></sub> [mL]	V <sub>tart</sub> [mL]	VE- Wasser	[CuC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> ], [mmol/L]
1	2.0	5.0	3.0	20
2	1.8	5.0	3.2	
3	1.5	5.0	3.5	
4	1.2	5.0	3.8	
5	1.0	5.0	4.0	

- Erstellen der Kalibriergerade. Als Referenzlösung verwenden Sie eine Lösung, die Sie durch Vermischen von 5 mL Natriumtartrat-Lösung mit 10 mL VE- Wasser erhalten haben. Dann nehmen Sie ein Spektrum der Lösung #1 auf und bestimmen  $\lambda_{\max}$ . Dann gehen Sie wie in den früheren Kapiteln zur Bestimmung einer Kalibriergerade vor.

- iv. Füllen Sie jetzt eine Küvette mit dem Filtrat der vorher hergestellten gesättigten Kupfertartrat- Lösung und bestimmen Sie wie üblich im Spektrometer die Konzentration.

#### 14.2.1.2. (Gruppe 2)

Wie bei Gruppe 1, außer, dass Sie die gesättigte Kupfertartratlösung mit 4 mL 0.5 M  $\text{CuSO}_4$ - Lösung, 5 mL 0.5 M Nartriumtartrat- Lösung und 1 mL VE-Wasser herstellen.

#### 14.2.2. Auswertung (Gruppen 1 und 2 sowie evtl. 7)

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



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

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

#### 14.2.3. Weiterführende Literatur:

- Ocean Optics „Applications in Spectroscopy: Chapter 5: The Ksp of Copper Tartrate“, (2007)

### 14.3. Elektrochemische Bestimmungen: Silberhalogenide

Sie benötigen eine 0.10 M  $\text{AgNO}_3$ - Lösung und jeweils 0.20 M Lösung von  $\text{KCl}$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{KI}$  sowie 2 Silberbleche.

#### 14.3.1. Durchführung:

##### 14.3.1.1. $\text{AgCl}$ (Gr. 3)

Füllen Sie in zwei 50 mL-Bechergläser jeweils 15 mL einer 0.10 M  $\text{AgNO}_3$ - Lösung. In das erste Becherglas geben Sie unter andauerndem Rühren zusätzlich 15 mL VE-Wasser, in das zweite 15 mL 0.20 M  $\text{KCl}$ - Lösung. Stellen Sie in beide Bechergläser einen –wie in V 4.3 beschrieben- gereinigten Silberdraht hinein. Verbinden Sie beide Bechergläser

wieder wie in V 4.3 beschrieben einerseits mit einer Salzbrücke, andererseits über Krokodilklemmen mit einem Voltmeter. Messen Sie die Spannung und tragen Sie das Ergebnis in untenstehende Tabelle ein.

#### 14.3.1.2. AgBr (Gr. 4)

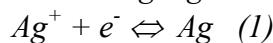
*Die Vorgehensweise entspricht der Vorgehensweise bei der Bestimmung des Löslichkeitsproduktes von AgCl. Verwenden Sie aber statt einer KCl- eine KBr- Lösung.*

#### 14.3.1.3. AgI (Gr. 5)

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

### 14.3.2. Auswertung

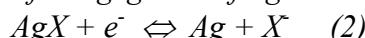
*Vergegenwärtigen Sie sich nochmals die Vorgänge in beiden Halbzellen. In der Referenzzelle läuft immer derselbe Vorgang ab:*



*Die Nernstgleichung liefert für diese Halbzelle:*

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

*In der eigentlichen Messzelle läuft hingegen der folgende Vorgang ab:*



*Hierfür sagt die Nernstgleichung voraus:*

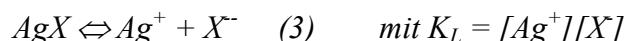
$$E_2 = E_2^\circ - 0.059 \log [X^-]$$

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

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

*Wir bestimmen durch Messung  $\Delta E$ . Die Konzentration  $[Ag^+]_0$  in der Referenzzelle ist vorgegeben einerseits durch die verwendete  $AgNO_3$ - Lösung, andererseits die 1:1 Verdünnung durch VE-Wasser bzw. KX-Lösung. Der Wert für  $E^\circ = 0.80 \text{ V}$  ist bekannt. Unter der Annahme, dass wegen des verwendeten Halogenidüberschusses nahezu alles Silber als  $AgX$  vorliegt, ergibt sich für  $[X^-] = [X]_0 - [Ag^+]_0$  und damit lässt sich  $E_2^\circ$  berechnen.*

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



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

*Damit gilt der folgende Zusammenhang:*

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

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

*Und damit haben wir den gewünschten Zusammenhang.*

- Füllen Sie die Tabelle 14a aus und berechnen Sie die  $pK_L$ - Werte.
- Vergleichen Sie Ihre Werte mit den Literaturwerten und diskutieren Sie eventuelle Unterschiede.

*Tabelle 14a: Elektrochemische Bestimmung von Löslichkeitsprodukten von Silbersalzen*

Gruppe	3	4	5
$[Ag^+]_0$	0.05	0.05	0.05
$[X^-]_0$	0.10	0.10	0.10
$[X^-]$			
$\Delta E$ [mV]			
$E_2^\circ$			
$\Delta E^\circ$ [mV]			
$pK_L$			

#### 14.3.3. Weiterführende Literatur

- J.L.Brosmer, D.G.Peters „Galvanic Cells and the Determination of Equilibrium Constants”, J.Chem.Ed. 89(2012), 763

### 14.4. Elektrochemische Bestimmungen: Kupferoxalat

#### 14.4.1. Durchführung (Gruppe 6 und evtl. Gr. 8)

Sie benötigen eine 0.10 M  $CuSO_4$ - Lösung, und eine 0.20 M Lösung (Gr. 6) bzw. 0.50 M Lösung (Gr. 8) von  $Na_2C_2O_4$  (selbst herstellen aus (C77)) sowie 2 Kupferbleche.

Füllen Sie in zwei 50 mL-Bechergläser jeweils 15 mL einer 0.10 M  $CuSO_4$ - Lösung. In das erste Becherglas geben Sie unter andauerndem Rühren zusätzlich 15 mL VE-Wasser, in das zweite 15 mL der Natriumoxalat- Lösung. Stellen Sie in beide Bechergläser einen –wie in V 4.3 beschrieben- gereinigten Kupferdraht hinein. Verbinden Sie beide Bechergläser wieder wie in V 4.3 beschrieben einerseits mit einer Salzbrücke, andererseits über Krokodilklemmen mit einem Voltmeter. Messen Sie die Spannung und tragen Sie das Ergebnis in untenstehende Tabelle ein.

*Tabelle 14b: Elektrochemische Bestimmung des Löslichkeitsprodukts von Kupferoxalat*

Gruppe	$[Cu^{2+}]_0$	$[C_2O_4^{2-}]_0$	$[C_2O_4^{2-}]$	$\Delta E$ [mV]	$E_2^\circ$ [mV]	$\Delta E^\circ$ [mV]	$pK_L$
6	0.05	0.10					
8	0.05	0.25					

#### 14.4.2. Auswertung:

- Um den richtigen Ansatz zur Bestimmung zu finden, lesen Sie sich die Erläuterungen in 14.3.3.2 durch!
- Füllen Sie die Tabelle 14b aus und berechnen Sie die  $pK_L$ -Werte.
- Vergleichen Sie Ihre Werte mit den Literaturwerten und diskutieren Sie eventuelle Unterschiede.

#### 14.4.3. Weiterführende Literatur

- L.E.Grabowski, S.R.Goode „Determining a Solubility Product Constant...“, J.Chem.Ed. 94(2017), 636.

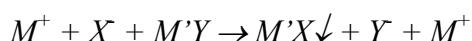
## 15. Fällungsttitration

### 15.1. Einführung

Im Internet finden Sie zu diesem Thema ebenfalls einen Schulversuch:

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

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



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

Sie benötigen für diesen Versuch jeweils 0.1 M Lösungen von  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  und  $\text{BaCl}_2$ , die Sie durch Einwaage selber herstellen, sowie eine eingestellte 0.1 M  $\text{CaCl}_2$ -Lösung.

## 15.2. Durchführung

### 15.2.1. AgNO<sub>3</sub> mit NaCl (Gruppen 1 und 2)

- Geben Sie eine definierte Menge (Gruppe 1 10 mL, Gruppe 2 15 mL) der AgNO<sub>3</sub>-Lösung in ein schmales 50 mL Becherglas und fügen Sie 10 mL VE Wasser zu. Bestimmen Sie die elektrische Leitfähigkeit.
- Fügen Sie aus einer Bürette 20 mL der 0.1 M NaCl-Lösung in Schritten von 1.0 mL zu und bestimmen jeweils die Leitfähigkeit. Tragen Sie das Ergebnis in Tabelle 15 ein!

### 15.2.2. NaCl mit AgNO<sub>3</sub> (Gruppe 3 und evtl. Gr. 7)

- Geben Sie eine definierte Menge (Gruppe 3 10 mL, Gruppe 7 15 mL) der NaCl-Lösung in ein schmales 50 mL Becherglas und fügen Sie 10 mL VE Wasser zu. Bestimmen Sie die elektrische Leitfähigkeit.
- Fügen Sie aus einer Bürette 20 mL der 0.1 M AgNO<sub>3</sub>-Lösung in Schritten von 1.0 mL zu und bestimmen jeweils die Leitfähigkeit. Tragen Sie das Ergebnis in Tabelle 15 ein!

### 15.2.3. AgNO<sub>3</sub> mit CaCl<sub>2</sub> (Gruppe 4)

- Geben Sie eine definierte Menge (15 mL) der AgNO<sub>3</sub>-Lösung in ein schmales 50 mL Becherglas und fügen Sie 10 mL VE Wasser zu. Bestimmen Sie die elektrische Leitfähigkeit.
- Fügen Sie aus einer Bürette 15 mL der 0.1 M CaCl<sub>2</sub>-Lösung in Schritten von 1.0 mL zu und bestimmen jeweils die Leitfähigkeit. Tragen Sie das Ergebnis in Tabelle 15 ein!

### 15.2.4. CaCl<sub>2</sub> mit AgNO<sub>3</sub> (Gruppe 5)

- Geben Sie eine definierte Menge (10 mL) der CaCl<sub>2</sub>-Lösung in ein schmales 50 mL Becherglas und fügen Sie 10 mL VE Wasser zu. Bestimmen Sie die elektrische Leitfähigkeit.

- Fügen Sie aus einer Bürette 25 mL der 0.1 M AgNO<sub>3</sub>-Lösung in Schritten von 1.0 mL zu und bestimmen jeweils die Leitfähigkeit. Tragen Sie das Ergebnis in Tabelle 15 ein!

#### 15.2.5. : K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit BaCl<sub>2</sub> (Gruppe 6 und evtl. Gruppe 8)

- Geben Sie eine definierte Menge (Gruppe 6 10 mL, Gruppe 8 15 mL) der K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung in ein schmales 50 mL Becherglas und fügen Sie 10 mL VE Wasser zu. Bestimmen Sie die elektrische Leitfähigkeit.
- Fügen Sie aus einer Bürette 15 mL der 0.1 M BaCl<sub>2</sub>-Lösung in Schritten von 1.0 mL zu und bestimmen jeweils die Leitfähigkeit. Tragen Sie das Ergebnis in Tabelle 15 ein!

*Tabelle 15: Fällungstitrationen*

Gruppe	1	2	3	7	4	5	6	8
V <sub>0</sub> /mL	10	15	10	15	15	10	10	15
Titrand	0.1 M NaCl		0.1 M AgNO <sub>3</sub>	0.1 M CaCl <sub>2</sub>	0.1 M AgNO <sub>3</sub>	0.1 M BaCl <sub>2</sub>	0.1 M BaCl <sub>2</sub>	0.1 M BaCl <sub>2</sub>
V <sub>Titrand</sub> /mL	Leitfähigkeit							
0								
1								
2								
3								
4								
5								
6								
7								
8								
9								
10								
11								
12								
13								
14								
15								
16								
17								
18								
19								
20								

#### 15.3. Auswertung

- Suchen Sie in einer Leitfähigkeitstabelle die Äquivalentleitfähigkeiten von  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  und  $\text{NO}_3^-$  heraus! Welchen Verlauf der Leitfähigkeit erwarten Sie für die verschiedenen Titrationen?
- Erstellen Sie die Titrationsgleichungen! Welche Menge an Titrand sollten Sie demnach verbrauchen?
- Übertragen Sie die Messwerte in eine Excel- Tabelle und versuchen Sie hieraus die Äquivalenzpunkte zu bestimmen. Wie stimmen die so gewonnenen Werte mit den „theoretisch“ berechneten überein?
- Diskutieren Sie, ob sich die hier durchgeföhrten Bestimmungen für eine genaue quantitative Analyse eignen!

#### 15.4. Weiterführende Literatur

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

## 16. Löslichkeiten von Salzgemischen

### 16.1. Einföhrung

*In der qualitativen Analyse werden oft Salzgemische zur Untersuchung ausgegeben. Am Anfang einer solchen Analyse stehen in der Regel Versuche, die Analysensubstanz in Lösung zu bringen. Hierfür werden üblicherweise in dieser Reihenfolge die Löslichkeiten in Wasser, Salzsäure, Salpetersäure und Königswasser untersucht. Dabei kann es nun vorkommen, dass die feste Mischung nur Bestandteile enthält, die jede für sich in einem Medium löslich wären, beim gemeinsamen Lösungsversuch sich aber gegenseitig ausfällen. So sind z.B. Bariumnitrat und Natriumsulfat beide wasserlöslich. Gibt man aber auf die feste Mischung Wasser, so erfolgt nach anfänglicher Auflösung schnell die Ausfällung von Bariumsulfat, sodass in der wässrigen Phase nur noch Natrium- und Nitrationen vorliegen.*

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

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

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

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

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

## 16.2. Durchführung

Geben Sie in ein Reagenzglas einen kl. Spatel voll Substanz und etwa 2 cm hoch Lösungsmittel (gemäß untenstehender Tabelle; konz. HNO<sub>3</sub> auf jeden Fall im Abzug!!). Schütteln Sie vorsichtig um und betrachten Sie das Ergebnis. Erwärmten Sie dann im Wasserbad und betrachten Sie erneut das Ergebnis! Tragen Sie in die Tabelle zum einen ein, ob sich die Probe löst (, +“ oder „ -“), und zum anderen, welche Beobachtung Sie eventuell gemacht haben (Gasentwicklung: „G“; Farbreaktion: „F“)

Tabelle 16: Löslichkeit von Salzgemischen

Substanz-#	Wasser	6 M HCl	Konz. HNO <sub>3</sub>
1			
2			
3			
1+2			
1+3			
2+3			
1+2+3			

### 16.3. Auswertung:

- Schlagen Sie nach, welche Löslichkeiten die jeweiligen Reinsubstanzen haben sollten! Stimmen Ihre Beobachtungen hiermit überein?
- Diskutieren Sie für jeden Einzelfall, warum eine bestimmte Mischung ein anderes Lösungsverhalten als die Reinsubstanzen aufweist!
- Begründen Sie das unterschiedliche Lösungsverhalten in den verschiedenen Lösungsmitteln für die Ihnen zugewiesen Verbindungen.
- Sie wollen die Chlorid-Ionen einer Lösung mittels Silbernitrat (AgNO<sub>3</sub>) fällen. Wie würden Sie sicherstellen, dass alle Ionen aus der Lösung entfernt wurden?

Literaturtipp: Mortimer Kapitel 15.1 Metathese- Reaktionen

# Kapitel 5 ANHANG I

Tabelle 2: Wichtige  $pK_a$ -Werte

Säure	$pK_a$ (25°C)	Säure	$pK_a$ (25°C)	Säure	$pK_a$ (25°C)
HCl	-6	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	2.22	Bromokresolgrün	4.90
$\text{H}_2\text{SO}_4$	-3	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	3.70	Phenolphthalein	9.5
$\text{HSO}_4^-$	1.92	$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	4.90	Thymolblau	1.65//9.05
$\text{H}_3\text{PO}_4$	1.96	$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$	7.5	Methyloange	3.46
$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	7.21	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	9.4	Bromthymolblau	7.10
$\text{HPO}_4^{2-}$	12.32	$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	11.2	Methylrot	5.0
$\text{CH}_3\text{COOH}$	4.76	$[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$	12.7		
$\text{H}_2\text{CO}_3$	6.52	$[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$	13.6		
$\text{HCO}_3^-$	10.40	$[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	13.9		
$\text{NH}_4^+$	9.24	$[\text{K}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$	14.0		

Tabelle 3. Wichtige Komplexbildungskonstanten

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

Tabelle 4: Löslichkeitsprodukte einiger Hydroxide

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

Tabelle 5 Molmassen und Löslichkeiten der eingesetzten Chemikalien

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

fest	CaCl <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O	C19	219,08	5360	
Fest	CaCO <sub>3</sub>	C87	100,09	4,8*10 <sup>-9</sup>	6,9*10 <sup>-5</sup>
Fest	CoCl <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O	C122	237,93	536	
Fest	CoSO <sub>4</sub> *7H <sub>2</sub> O	C123	281,10	604	
Fest	CrCl <sub>3</sub> *6H <sub>2</sub> O	C73	266,45	590	
Fest	Cu	C71/C89	63,55	unlöslich	
Fest	CuCl <sub>2</sub> *2H <sub>2</sub> O	R17	170,47	1104	
fest	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *3H <sub>2</sub> O	C26	241,60	1378	
Fest	CuSO <sub>4</sub> *5H <sub>2</sub> O	C40	249,68	208	1,30
Flüssig	Ethylendiamin	ja	60,10		
Fest	Fe	R31/C75	55,85	unlöslich	
Fest	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> *9H <sub>2</sub> O	ja	404,00	(1500 Hexahydrat)	
Fest	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> *9H <sub>2</sub> O	C24	562,01	4400	
Fest	FeCl <sub>2</sub> *4H <sub>2</sub> O	ja	198,81	1601	
Fest	FeCl <sub>3</sub>	ja	162,2	744	
Fest	FeCl <sub>3</sub> *6H <sub>2</sub> O	C74	270,3	919	4,49
0,1 M	FeCl <sub>3</sub> /HCl	S14			
Fest	FeSO <sub>4</sub> *7H <sub>2</sub> O	R8	278,01	266	1,69
Fest	Glycin	ja	75,07		
Fest	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	C29	138,21	1120	
Fest	K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	ja	174,18	(1590:Hydrat)	
0,0025 M	K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	G28	329,26	330	
Fest	KBr	C28	119,01	535	
Fest	KCl	C79	74,56	344	
Fest	KCr(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> *12H <sub>2</sub> O	C11	499,4	244 (25°C)	
Fest	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	ja	136,09	227	
Fest	KHCO <sub>3</sub>	C80	100,12	224	
Fest	KHSO <sub>4</sub>	R9	136,17	363	
Fest	KI	C37	166,01	1280	
Fest	KOH	C35	56,11	1070	
Fest	KSCN	C83	97,18	1772	
Fest	Mg	C92/R39	24,31	Als Band unlöslich	
Fest	MgCl <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O	C66	203,30	(546:Hydrat)	4,93
Fest	MnCl <sub>2</sub> *4H <sub>2</sub> O	ja	197,91	1510	
Fest	MnSO <sub>4</sub> *H <sub>2</sub> O	C42	169,01	520	
Fest	Natriumtartrat	ja	194,05	290	
Fest	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	C88	105,99	71	
Fest	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	C46	141,96	1000	
Fest	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *5H <sub>2</sub> O	C55	248,17	794	
Fest	NaBO <sub>3</sub> **4H <sub>2</sub> O	ja	153,86	25,5	
Fest	NaCl	C16	58,44	359	5,42
Fest	NaF	C110	41,99	42,2	
Fest	NaHCO <sub>3</sub>	R5	84,01	69	
Fest	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> *2H <sub>2</sub> O	C47	156,01	600	
Fest	NaNO <sub>3</sub>	C51	85,00	921	
Fest	NaOAc*3H <sub>2</sub> O	C44	136,08	1190	
Fest	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> *10 H <sub>2</sub> O	C53	322,19	110	
Fest	Natriumsalicylat	ja	160,11		
Fest	NH <sub>4</sub> Cl	C1	53,49	297	
Fest	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	R42	96,09	1000	
Fest	Phenanthrolin	ja	180,21		
Fest	Schwefelpulver	R37	256 (S <sub>8</sub> )	unlöslich	
Fest	Sn	C49/C95	118,69	unlöslich	
Fest	ZnCl <sub>2</sub>	C70	136,28	432	
Fest	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O	C22	297,47	1843	

*Tabelle 6: Eingestellte Lösungen*

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

# Kapitel 6 ANHANG II

Tabelle 7: GHS-Einordnung der verwendeten Chemikalien

$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	R42	H 302
Ag		ungefährlich
$\text{AgNO}_3$	C50	H272+314+400+410
Al	R2	H 250+261
$\text{AlCl}_3$		H 314
$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	C45	H315+319+335
Ascorbinsäure	C71	ungefährlich
$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$	C63	H 272+315+319+335
$\text{CaCl}_2$		
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		H 319
$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	C19	
$\text{CaCO}_3$	C87	ungefährlich
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	C122	H350i+341+360F+302+334+317+400+410
$\text{CoSO}_4$	C123	H350+341+360F+302+334+317+400+410
$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	C73	H 302
Cu	C17/C89	H 228+400+410
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	C26	H272+302+315+319+400+410
$\text{CuCl}_2$	R17	H 302+315+319+400+410
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	C40	H 302+315+319+400+410
Ethyldiamin		H226+302+312+314+317+334
Fe	C75	H 228
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$		H272+315+319
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	C24	H 290+302+315+318
$\text{FeCl}_3$		H 302+315+317+318
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	C74	H302+314
$\text{FeCl}_3/\text{HCl}$	S14	H 302+315+317+318+335
$\text{FeSO}_4$	R8	H 302+315+319
Glycin		H319
$\text{K}_2\text{CO}_3$	C29	H 315+319+335
KBr	C28	ungefährlich
$\text{K}_2\text{HPO}_4$		ungefährlich
$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	G28	EUH032
$\text{KH}_2\text{PO}_4$		ungefährlich
$\text{KHCO}_3$	C80	ungefährlich
KCl	C79	ungefährlich
$\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$	C11	H 315+319
$\text{KHSO}_4$	R9	H 314+335
KI	C37	ungefährlich
KOH	C35	H 290+302+314
KSCN	C83	H302+312+332+412
Mg	C92/R39	H250+260
$\text{MgCl}_2$	C66	ungefährlich
$\text{MnCl}_2$	?	H 301+411
$\text{MnSO}_4$	C42	H 373+411
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	C88	H 319
$\text{NaHCO}_3$	R5	H 319
$\text{Na}_2\text{HPO}_4$	C46	ungefährlich
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	C53	ungefährlich
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	C55	H315+319+335
$\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		H272+302+318+/331)+335+360Df
Na-acetat	C44	ungefährlich
NaCl	C16	ungefährlich
NaF	C110	H 300+315+319
$\text{NaNO}_3$	C51	H 272+302
Na-Salicylat		H302+319
Na-tartrat		ungefährlich
$\text{NH}_4\text{Cl}$	C1	H 302+319
Phenanthrolin		H 301+400+410

Schwefel	R37	H315
Sn	C49/C95	ungefährlich
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	C22	H272+302+315+319+335+400+410
$\text{ZnCl}_2$	C70	H 302+314+400+410
Ammoniak	Konz, 1 m	H 314+335+400
Essigsäure	Konz	H 226+314
Natronlauge	1 m, 6 m	H 290+314
Salpetersäure	Konz, 1 m, 6 m	H 272+290+314
Salzsäure	Konz, 1 m, 6 m	H 314+335
Schwefelsäure	Konz, 1 m, 3 m	H 290+314

Tabelle 8: Bezug H-Satz und BA\_LAAC1

	BA-LAAC1 Feststoffe	BA-LAAC1 Flüssigkeiten		
H224	-	15	H334	6
H225	-	16L(wassermischbar)	H335	9S
H226	-	17 (wassermischbar)	H336	9S
H228	16S	-	H341	2
H242		15	H350	4
H250	14		H351	3S
H251	14		H360	1
H252	14		H370	10S
H260	13		H371	12S
H261	136		H372	11S
H271	18S	18L	H373	12S
H272	18S	18L		
H290	8S (sauer) 7S (basisch)	8L (sauer) 7L (basisch)	EUH029	10S
H300	10S	10L	EUH031	11S
H300+H310	10S	10L	EUH032	10S
H300+H330	10S	10L	EUH066	9S
H300+H310+H330	10S	10L	EUH070	10S
H301	11S	11L	EUH071	8S (sauer) 7S (basisch)
H301+H311	11S	11L	EUH201	11S
H301+H331	11S	11L	EUH203	6
H301+H311+H331	11S	11L	EUH204	6
H302	12S	12L	EUH205	6
H302+H312	12S	12L	EUH207	10S -
H302+H332	12S	12L	EUH208	6
H302+H312+H332	12S	12L		
H304	12S	12L		
H310	10S	10L		
H310+H330	10S	10L		
H311	11S	11L		
H311+H331	11S	11L		
H312	12S	12L		
H312+H332	12S	12L		
H314	8S (sauer) 7S (basisch)	8L (sauer) 7L (basisch)		
H315	9S	9L		
H317	5S	5L		
H318	8S (sauer) 7S (basisch)	8L (sauer) 7L (basisch)		
H319	9S	9L		
H330	10S	10L		
H331	11S	11L		
H332	12S	12L		

Tabelle 9: Liste der vorhandenen Betriebsanweisungen

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

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