

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 abzuwehren, dass in Form von neuen Praktikumsversuchen zu den wesentlichen „anorganischen“ Gleichgewichten, nämlich Säure-Base-Chemie, Koordinationschemie, Redoxchemie und Festkörper- Lösungs- Gleichgewichte das Verständnis gefördert werden sollte. *Um zu unterstreichen, dass die Grenze zwischen „anorganischer“ und „physikalischer“ Chemie fließend ist, werden Sie einige Methoden, die Sie in den Kapiteln „Farbe“ und „Elektrochemie“ kennengelernt haben, intensiv in den folgenden Kapiteln anwenden.*

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

Die einzelnen Kapitel des Skripts sind immer gleich gegliedert: Der Kapitelüberschrift folgt zunächst eine theoretische **Einführung** in das Thema des jeweiligen Kapitels. **Es ist sehr wichtig, dass Sie diesen Teil vor dem Experiment sorgfältig durchlesen!** Wenn Sie etwas nicht verstehen, fragen Sie Ihren Assistenten oder Tutor, *bevor* Sie mit der praktischen Arbeit anfangen. So vermeiden Sie unnötige Fehler. Der Einführung schließt sich dann die

Beschreibung der **Durchführung** an, in der zunächst dargestellt wird, welche Chemikalien Sie benötigen, gefolgt von der eigentlichen Versuchsanleitung. Abgeschlossen wird das Kapitel mit dem Abschnitt **Auswertung**, in dem zum einen festgelegt ist, was Sie nun mit den erhaltenen experimentellen Ergebnissen anfangen sollen, zum anderen ein paar Fragen zum Weiterdenken gestellt werden. Aufgrund dieser Gliederung ist es *zwingend* erforderlich, dass Sie nach der Durchführung der Experimente im Abschnitt „Auswertung“ nachsehen, was Sie eigentlich mit den Messergebnissen und Beobachtungen anfangen sollen. Die Tabellen im Skript sind entweder in diesem direkt auszufüllen oder ins Laborjournal zu übertragen. Das Laborjournal/Protokoll, das Sie beim Assistent/ Tutor abgeben, ist **nur mit diesen ausgefüllten Tabellen vollständig!**

Es wäre sehr sinnvoll, wenn jeweils zum Ende eines Praktikumstages sich alle Studenten mit den Assistenten und Tutoren versammeln und gemeinsam über diesen Abschnitt diskutieren. Das verhindert, dass hinterher im Laborjournal Falsches steht!

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

München, im Januar 2019

Prof. Dr. Karlheinz Sünkel

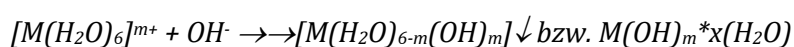
INHALTSVERZEICHNIS

ABSCHNITT 1: Festkörper und Lösung.....	5
1. Hydroxide	5
2. Fällungstiteration	7
3. Löslichkeiten von Salzgemischen	10
4. Kristallzüchtung.....	12
ABSCHNITT 2: Säure-Base-Chemie	17
5. Säure- und Basenstärke. Der pH- Wert	17
6. Hydrolyse.....	21
7. Verhalten von Oxiden in wässriger Lösung	24
8. Amphiprotische Salze und Puffer	25
9. Titrationsen.....	30
ABSCHNITT 3: Koordinationschemie	37
10. Farbigekeit von Komplexen. Absorptionsspektren. Spektrochemische Reihe.....	37
11. Komplexometrische Titeration.....	50
ABSCHNITT 4: Redoxreaktionen.....	54
12. „Edle“ und „Unedle“ Metalle: Verhalten gegenüber verschiedenen Säuren und Laugen....	54
13. Redoxtitrationen	56
14. Schauversuche: Versilbern eines Reagenzglases und vergolden einer kupfermünze	61
ABSCHNITT 5: Bestimmung von Gleichgewichtskonstanten.....	65
15. Einführung	65
16. Durchführung	72
17. Auswertungen	86
ANHANG I: Weiterführende Literatur	97
ANHANG II	100
ANHANG III	103

1. HYDROXIDE

1.1. Einführung

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



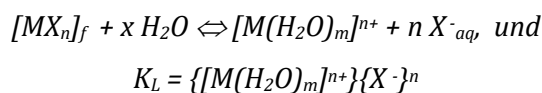
Im Allgemeinen sind die Löslichkeiten der Hydroxide höherwertiger Metalle geringer als die von Metallen in niedrigeren Oxidationsstufen. So ist das langsame Ausfallen von $Fe(OH)_3$ beim Stehen eisenhaltiger Mineralwässer an Luft auf die langsame Oxidation des ursprünglich vorhandenen $Fe(II)$ durch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

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



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

Löslichkeitsberechnungen über das „Löslichkeitsprodukt“:



sind bei Hydroxiden ($X=OH$) in der Regel nicht anwendbar, da die auf der „rechten“ Seite des Gleichgewichts befindlichen Spezies miteinander reagieren und nicht nebeneinander existenzfähig sind sowie wegen des kolloiden bzw. nichtstöchiometrischen Charakters von „ $M(OH)_n$ “ dessen Aktivität deutlich von 1 abweicht und in der Regel außerdem unbekannt ist. Berechnungen, ab welchem pH-Wert Hydroxide ausfallen sollten, sind deshalb nur als grobe Näherung zu verstehen.

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

1.2. Durchführung

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

- Stellen Sie einmal für den ganzen Saal jeweils 250 mL 0.1 M Salzlösungen in 0.1 M HNO_3 her, indem Sie im 250 mL Messkolben jeweils 25 mmol der festen Salze mit 0.1 M HNO_3 bis zum Eichstrich auffüllen und gut umschütteln.
- Geben Sie in ein 100 mL Becherglas 10 mL der sauren Salzlösung und tropfen aus einer Bürette unter Rühren langsam (!) 1 M $NaOH$ zu, bis ein sich bildender Niederschlag nicht mehr auflöst. Notieren Sie das Volumen V_{NaOH} der verbrauchten Natronlauge. Bestimmen Sie den pH-Wert der Lösung über dem Niederschlag. Tragen Sie beide Werte in untenstehende Tabelle 1 ein.
- Wiederholen Sie diese Bestimmung für jede der 5 restlichen Salzlösungen.

1.3. Auswertung

TABELLE 1: FÄLLUNGS-pH VON METALLHYDROXIDEN

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

- Berechnen Sie mit Hilfe der im Anhang angegebenen Löslichkeitsprodukte den pH-Wert, bei dem die Ausfällung der Hydroxide beginnen sollte. Tragen Sie diesen Wert ebenfalls in obige Tabelle 1 ein.

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

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

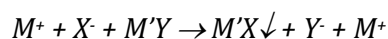
2. FÄLLUNGSTITRATION

2.1. Einführung

Im Internet finden Sie zu diesem Thema einen Schulversuch:

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

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



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

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

2.2. Durchführung

2.2.1. AgNO_3 mit NaCl (Gruppen 1 und 2)

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

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

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

2.2.3. AgNO_3 mit CaCl_2 (Gruppe 4)

- Geben Sie eine definierte Menge (15 mL) der AgNO_3 -Lösung in ein schmales 50 mL Becherglas und fügen Sie 10 mL VE Wasser zu. Bestimmen Sie die elektrische Leitfähigkeit.
- Fügen Sie aus einer Bürette 15 mL der 0.1 M CaCl_2 -Lösung in Schritten von 1.0 mL zu und bestimmen jeweils die Leitfähigkeit. Tragen Sie das Ergebnis in Tabelle 2 ein!

2.2.4. CaCl_2 mit AgNO_3 (Gruppe 5)

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

2.2.5. K₂SO₄ mit BaCl₂ (Gruppe 6 und evtl. Gruppe 8)

- Geben Sie eine definierte Menge (*Gruppe 6* 10 mL, *Gruppe 8* 15 mL) der K₂SO₄- 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 BaCl₂-Lösung in Schritten von 1.0 mL zu und bestimmen jeweils die Leitfähigkeit. Tragen Sie das Ergebnis in Tabelle 2 ein!

TABELLE 2: FÄLLUNGSTITRATIONEN

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

2.3. Auswertung

- Suchen Sie in einer Leitfähigkeitstabelle die Äquivalentleitfähigkeiten von Na⁺, Ag⁺, Ca²⁺, Ba²⁺, SO₄²⁻, Cl⁻ und NO₃⁻ heraus! Welchen Verlauf der Leitfähigkeit erwarten Sie für die verschiedenen Titrationsen?
- Erstellen Sie die Titrationsgleichungen! Welche Menge an Titrand sollten Sie demnach verbrauchen?

- Übertragen Sie die Messwerte in eine Excel- Tabelle und versuchen Sie hieraus die Äquivalenzpunkte zu bestimmen. Wie stimmen die so gewonnenen Werte mit den „theoretisch“ berechneten überein?
- Diskutieren Sie, ob sich die hier durchgeführten Bestimmungen für eine genaue quantitative Analyse eignen!

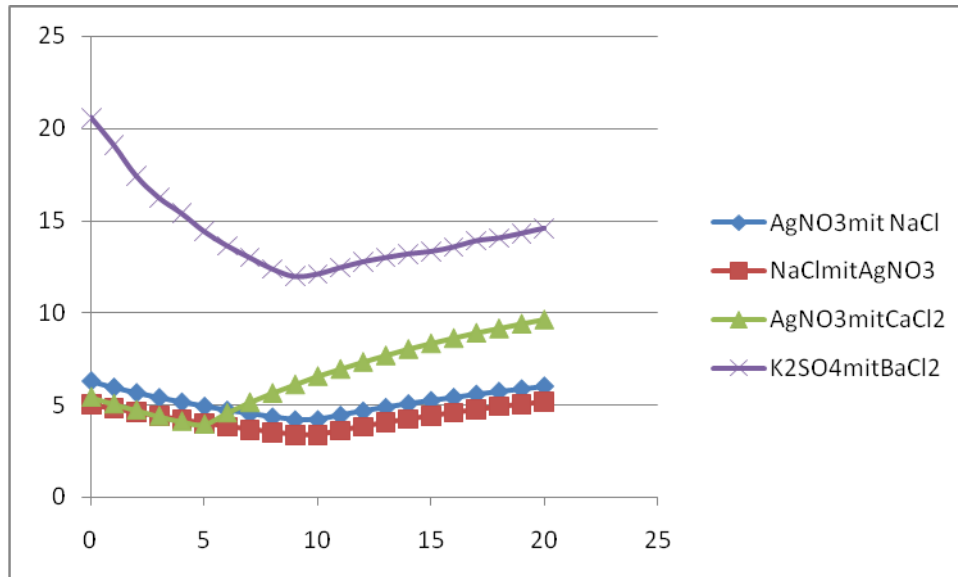


Abbildung 1: Fällungstitrationen mit Leitfähigkeitsdetektion

3. LÖSLICHKEITEN VON SALZGEMISCHEN

3.1. Einführung

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

Grund hierfür, sind die unterschiedlichen Löslichkeiten der Verbindungen. Weist Bariumnitrat eine Löslichkeit von 90 g/l und Natriumsulfat von 170 g/l auf, so ist Bariumsulfat mit nur 2,5 mg/l in Wasser löslich. Wenn also Natriumsulfat zusammen mit Bariumnitrat in einer Lösung vorliegt, überschreitet dies die Löslichkeit von Bariumsulfat und dieses fällt aus. Auch die verschiedenen Lö-

sungsmittel haben einen Einfluss auf die Löslichkeit der verschiedenen Salze. So können Säuren durch Protonieren einer Spezies diese polarisieren und somit für polare Lösungsmittel löslicher machen. Hinzu kommt, dass das protonierte Ion nun nicht mehr im Löslichkeitsprodukt des eingesetzten Salzes auftritt und nun weiter in Lösung gehen kann.

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

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

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

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

3.2. Durchführung

Geben Sie in ein Reagenzglas einen kl. Spatel voll Substanz und etwa 2 cm hoch Lösungsmittel (gemäß untenstehender Tabelle; konz. HNO₃ auf jeden Fall im Abzug!). Schütteln Sie vorsichtig um und betrachten Sie das Ergebnis. Erwärmen Sie dann im Wasserbad und betrachten Sie erneut das Ergebnis! Tragen Sie in Tabelle 3 zum einen ein, ob sich

die Probe löst („+“ oder „-“), und zum anderen, welche Beobachtung Sie eventuell gemacht haben (Gasentwicklung: „G“; Farbreaktion: „F“)

3.3. **Auswertung:**

- Schlagen Sie nach, welche Löslichkeiten die jeweiligen Reinsubstanzen haben sollten! Stimmen Ihre Beobachtungen hiermit überein?
- Diskutieren Sie für jeden Einzelfall, warum eine bestimmte Mischung ein anderes Lösungsverhalten als die Reinsubstanzen aufweist!
- Begründen Sie das unterschiedliche Lösungsverhalten in den verschiedenen Lösungsmitteln für die Ihnen zugewiesenen Verbindungen.
- Sie wollen die Chlorid-Ionen einer Lösung mittels Silbernitrat (AgNO_3) fällen. Wie würden Sie sicherstellen, dass alle Ionen aus der Lösung entfernt wurden?

TABELLE 3: LÖSLICHKEIT VON SALZGEMISCHEN

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

4. KRISTALLZÜCHTUNG

4.1. **Einführung**

Jeder kennt Bilder von riesigen in der Natur gefundenen „Kristalldrusen“ oder auch imposanten durchsichtigen farbigen Einkristallen mit wunderbar ausgebildeten Grenzflächen. Diese wunderbaren natürlichen Kristalle haben sich in „geologischen Zeiträumen“, d.h. in Jahrtausenden oder gar Jahrmillionen, entweder aus langsam erstarrenden Schmelzen oder sich extrem langsam abkühlenden Lösungen. Um soetwas im Labor zu „imitieren“ bräuchte man erheblich mehr Zeit als in einem Praktikum zur Verfügung steht. Deshalb müssen wir uns mit deutlich kleineren Kristallen zufrieden geben, aber die Prinzipien einer Kristallzüchtung kann man trotzdem erkennen. Ein beliebter alter Schauversuch ist der „chemische Garten“, zu dem es auch viele Beiträge im Internet gibt. Der Versuch basiert auf der Schwerlöslichkeit vieler Metallsilikate (die ja auch die Grundlage der meisten Gesteine im Boden darstellen) in alkalischem Medium. Als „Lösungsmittel“ wird „Natronwasser-

glas“ verwendet, das schon seit über 200 Jahren im Haushalt, aber auch im Bauwesen vor allem aufgrund seiner konservierenden Eigenschaften zum Einsatz kommt. Es wird durch Auflösen von Sand in hochkonzentriertem Alkali hergestellt und ist chemisch eine alkalische Lösung niedrigmolekularer Natriumpolysilikate. Bei der Zugabe von kristallinen Übergangsmetallsalzen wirken diese aufgrund ihrer Lewis-Acidität als Polymerisationskatalysatoren, sodass die schwerlöslichen Metallpolysilikate entstehen die sich als „schützende Haut“ um die Kristalle herum legen. Diese Haut wirkt als halbdurchlässige Membran, die wegen des osmotischen Drucks Wassermoleküle nach innen durchlässt, während die Metallionen nicht nach außen diffundieren können. Dadurch wird das Volumen im Inneren der Membran stetig vergrößert, bis die Hülle reißt. An der neuen Kontaktfläche des Metallsalzes mit dem Natronwasserglas bilden sich neue Polymere und der Prozess beginnt von neuem: der Kristallkeim „wächst“ wie eine Pflanze.

4.2. Durchführung

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

4.2.1. Herstellung von Impfkristallen

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

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

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

4.2.2. Herstellung eines „Kristallgartens“

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

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

4.2.3. Herstellung „großer“ Kristalle

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

4.2.3.1. Kupfersulfat-Pentahydrat

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

- Wir geben in einen 300 mL Erlenmeyerkolben 35 g Chrom-Alaun und ca. 150 mL VE-Wasser und rühren unter leichtem (!) Erwärmen (Heizrührer auf niedriger Heizstufe). Es sollte ein Teil ungelöst bleiben (falls nicht, geben wir nochmals 5g Chrom-Alaun hinzu und rühren). Nach etwa 20 Minuten wird in ein Becherglas passender Größe filtriert und an einen möglichst ungestörten Ort gestellt.
- In diese Lösung wird jetzt einer der oben hergestellten Chrom-Alaun-Impfkristalle, befestigt an einem Faden (Nylonfaden, oder auch ein Haar; es gehört etwas Geschick dazu, den Kristall so zu befestigen, dass er nicht gleich wieder aus der gebildeten Öse heraus-

fällt), der seinerseits an einem Glasstab befestigt ist, der oben quer auf das Becherglas gelegt wird, gehängt.

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

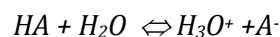
4.3. **Auswertung**

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

5. SÄURE- UND BASENSTÄRKE. DER PH- WERT

5.1. **Einführung** :

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



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

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

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

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

Das Ausmaß der Dissoziation beeinflusst auch die elektrische Leitfähigkeit, da beim elektrischen Stromfluss durch Elektrolyte die Ladung durch Ionen getragen wird. Der Strom kann nur fließen, wenn sich die Ionen bewegen können (Lösung oder Schmelze). Die spezifische

Leitfähigkeit (das ist der am Messgerät abgelesene Wert) steigt grob qualitativ betrachtet sowohl für starke, wie für schwache Elektrolyte mit zunehmender Konzentration, weil die Konzentration der Ionen ansteigt. Allerdings herrscht vor allem bei höheren Konzentrationen keine Proportionalität.

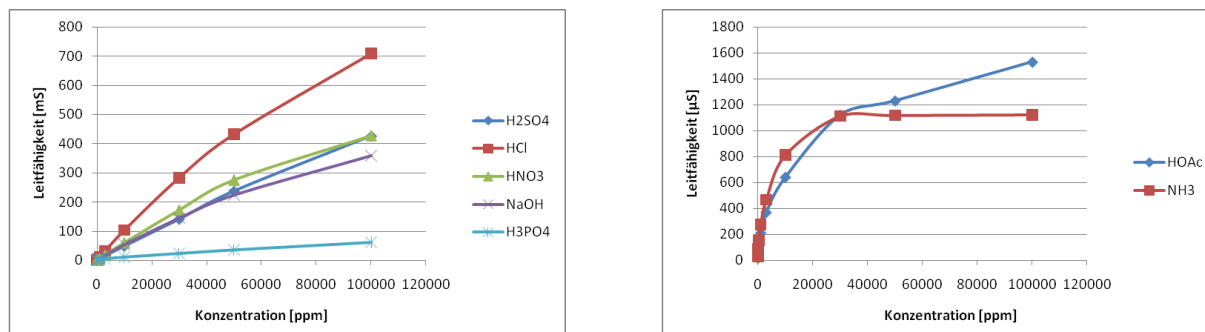


Abb. 2: Abhängigkeit der Leitfähigkeit starker und mittelstarker(links) bzw. schwacher (rechts) Säuren und Basen von der Konzentration

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

$$\Lambda = \kappa / c$$

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

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.

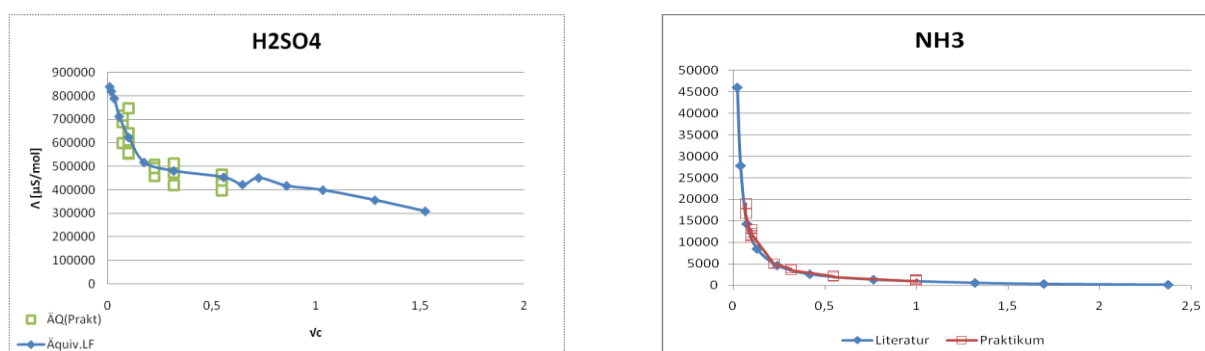


Abb. 3: Zusammenhang zwischen Äquivalentleitfähigkeit und der Wurzel aus der molekularen Konzentration bei einer starken Säure (links) und einer schwachen Base (rechts). Gezeigt sind außerdem Vergleiche zwischen Literaturwerten und Ergebnissen der LAAC1- Praktika früherer Jahre

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

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

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

5.2. Durchführung

Sie benötigen folgende „eingestellten“ 0.1 M Stammlösungen:

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

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

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

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

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

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

Zuordnung Gruppe-Substanz:

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

- Füllen Sie jeweils 50 mL von diesen vier Verdünnungen sowie der Ausgangslösung L₀ in fünf Erlenmeyerkolben passender Größe und bestimmen sowohl den pH-Wert mit Hilfe eines vorher kalibrierten pH-Meters als auch die Leitfähigkeit mit einem Leitfähigkeitsmessgerät (**Achtung!** Auf Messbereich des Gerätes achten! Falls Werte in „µS/cm“ angezeigt werden, in der Tabelle den Faktor 10⁻³ nicht vergessen!). Tragen Sie die Ergebnisse in Tabelle 4a ein

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

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

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

Für die Messung fügen Sie zu jeweils 50 mL Säure/Base- Lösung ca. 20 g festes $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bzw. 8 g NaCl (genaue Einwaage notieren!) hinzu und rühren bis zur völligen Auflösung um. Bestimmen Sie den pH-Wert der Lösungen und tragen Sie Ihre Ergebnisse in Tabelle 4b ein. Achten Sie darauf, die Elektroden nach **jeder** Messung sehr sorgfältig (!!!) mit **viel** VE-Wasser abzuspülen!

TABELLE 4A. pH-WERTE UND ÄQUIVALENTLEITFÄHIGKEITEN WICHTIGER SÄUREN UND BASEN

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

TABELLE 4B: EINFLUSS VON SALZEN AUF DIE pH-WERTE VON SÄUREN UND LAUGEN

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

5.3. Auswertung

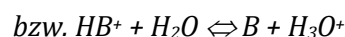
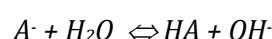
Hinweis für das Protokoll: Bei den Gruppen 1-4 bearbeitet ein Student die pH-Wert-Messungen, der andere die Leitfähigkeitsmessungen.

- Bestimmen Sie mithilfe der *im Anhang* gegebenen Säuredissoziationskonstanten, welche der pH- Formeln angewendet werden muss. Berechnen Sie hieraus den Wert von „pH“ = $-\log [\text{H}_3\text{O}^+]$ und tragen Sie diesen Wert in Tabelle 4a ein!
- Vergleichen Sie diese Werte mit den gemessenen Werten und diskutieren Sie die Abweichungen (wir schließen den Fall eines falsch kalibrierten pH-Messgerätes aus!!! Siehe auch unten)
- (nur für die Gruppen „ohne Salzzusatz“) Berechnen Sie aus den gemessenen Leitfähigkeiten und den Konzentrationen die Äquivalentleitfähigkeiten, tragen Sie diese in die Tabelle ein und erstellen eine grafische Darstellung des Zusammenhangs $\Lambda-\sqrt{C}$. Versuchen Sie eine *grafische* Extrapolation zu dem zu $C = 0$ gehörigen Wert der Äquivalentleitfähigkeit Λ_∞ bei „unendlicher Verdünnung“. Was fällt Ihnen auf? Berechnen Sie jeweils den Dissoziationsgrad α nach der Formel von Arrhenius ($\alpha = \Lambda/\Lambda_\infty$).
- (nur für die Gruppen „mit Salz“). Aufgrund des hohen Anteils an Salz ist die Leitfähigkeit dieser Lösungen außerhalb des Messbereichs, weshalb sich eine Leitfähigkeitsmessung erübrigt. Berechnen Sie die Ionenstärke dieser Lösungen nach $I = 0.5 \sum (z_i^2 \cdot C_i)$ und tragen diese in Tabelle 1b ein! Erkennen Sie eine Korrelation zwischen der Ionenstärke und dem Ausmaß der pH- Änderung? Welche anderen Faktoren könnten hier noch Einfluss nehmen?
(Sie können das Programm CURTIPOT verwenden, um den Einfluss solcher Ionenstärken auf den zu erwartenden pH-Wert vorherzusagen und vergleichen Sie nun mit Ihren Messwerten!)

6. HYDROLYSE

6.1. Einführung:

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



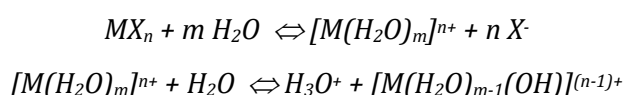
Aufgrund der Beziehung:

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

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

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

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



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

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

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

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

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

6.2. Durchführung

Sie benötigen folgende (festen) Chemikalien:

NaCl (C16); NaNO₃ (C51); Na₂SO₄*10H₂O (C53); NaOAc*3H₂O (C44); Na₂CO₃ (C88); Na₃PO₄*12H₂O ; NH₄Cl (C1); AlCl₃*6 H₂O (C45); CrCl₃*6 H₂O (C73); FeCl₃*6 H₂O (C74); Fe(NO₃)₃*9H₂O; FeSO₄*7 H₂O (R8) ; LiCl (C85); CaCl₂*6H₂O (C19); KAl(SO₄)₂*12 H₂O (C27); KCr(SO₄)₂*12 H₂O (C11)

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

TABELLE 5: HYDROLYSE

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

6.3. Auswertung

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

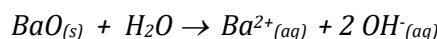
7. VERHALTEN VON OXIDEN IN WÄSSRIGER LÖSUNG.

7.1. Einführung:

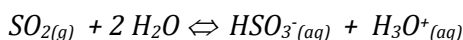
In diesem Versuchsabschnitt wollen wir uns mit dem unterschiedlichen Verhalten von Metalloxiden und Nichtmetalloxiden in wässriger Lösung auseinandersetzen. Die Versuche hierzu sind auch gut in der Schule durchzuführen.

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

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



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



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

7.2. Durchführung

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

Benötigte Chemikalien:

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

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

- **NO₂** Wiederholen Sie Versuch 1.22, füllen Sie aber in das Reagenzglas eine verdünnte *Lackmus*- Lösung!
- **SO₂** Entzünden Sie im Rundkolben eine kleine Menge Schwefelpulver und setzen Sie das *Gasentwicklungsrohr* rasch auf. Füllen Sie in das Reagenzglas wie vorhin eine verdünnte Lackmuslösung!
- **CaO** Ein kleiner Erlenmeyerkolben wird etwa zur Hälfte mit VE-Wasser gefüllt. Das Wasser wird mit **einigen** Tropfen Lackmus versetzt. Auf eine Magnesiumrinne wird etwas CaCO₃ (alternativ K₂CO₃ oder Na₂CO₃) gegeben (Spitze der Magnesiumrinne), in der 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 Porzellan-schale. Geben Sie das entstandene weiße Pulver in die Lackmus- Lösung.

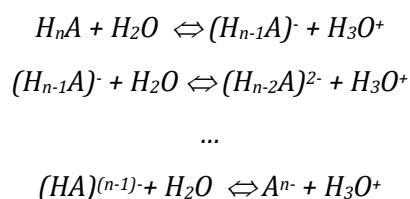
7.3. Auswertung:

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

8. AMPHIPROTISCHE SALZE UND PUFFER

8.1. Einführung

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



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

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

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

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

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

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

8.2. Durchführung

8.2.1. Amphiprotische Salze

Sie benötigen folgende (festen) Chemikalien:

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

8.2.1.1. Gruppen 1 und 2:

- Stellen Sie zunächst durch entsprechende Einwaagen jeweils 25 mL 1.0 M Lösungen der 4 Salze her (Konzentration C₁). Verdünnen Sie jeweils 5 mL hiervon mit VE-Wasser, um Lösungen der Konzentrationen C₂ 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 6 ein:

TABELLE 6: AMPHIPROTISCHE SALZE

Gruppe	1		2	
Salz	NaHCO ₃	KHSO ₄	NaH ₂ PO ₄ * 2H ₂ O	Na ₂ HPO ₄
Soll-Einwaage	2.100	3.404	3.900	3.549
Ist-Einwaage [g]				
	pH			
C₁ = 1.0 M				
C₂ = 0.1 M				
C₃ = 0.01 M				
C₄ = 0.001 M				
pH (berechnet)				

8.2.1.2. Gruppe 7

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

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

8.2.2. Puffer

Wir benötigen folgende Chemikalien

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

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

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

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

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

- Stellen Sie 1:1, 4:1 und 1:4 Mischungen gemäß Tabelle 7a her, bestimmen Sie jeweils den pH-Wert und tragen ihn in dieselbe Tabelle ein!
- Zu jeweils 25 mL Mischung werden einige Tropfen **Phenolphthalein** (Farbumschlag bei pH= 8,2) sowie aus einer Bürette 10 mL (Mischungen **1-3**) bzw. 1.0 mL (Mischungen **4-6**) der 1 M Natronlauge gegeben. pH-Wert Messen und in Tabelle 7a eintragen! Anschließend wird so lange NaOH zugetropft, bis ein anhaltender Farbumschlag erkennbar ist. Notieren Sie das benötigte Gesamtvolumen an NaOH-Lösung!
- Zu weiteren 25 mL der Mischungen werden einige Tropfen **Methylorange** sowie aus einer anderen Bürette 10 mL (Mischungen **1-3**) bzw. 1.0 mL (Mischungen **4-6**) der 1 M Salzsäure gegeben. pH-Wert messen! Anschließend wird so lange HCl zugetropft, bis ein anhaltender Farbumschlag erkennbar ist. Notieren Sie das benötigte Gesamtvolumen an HCl-Lösung!

TABELLE 7A: ACETATPUFFER

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

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

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

TABELLE 7B: PHOSPHATPUFFER

Gruppe 5	Mischung	1	2	3
	KH ₂ PO ₄ 1.0M	25 mL	10 mL	40 mL
	K ₂ HPO ₄ 1.0M	25 mL	40 mL	10 mL
	pH			
Gruppe 6	Mischung	4	5	6
	KH ₂ PO ₄ 0.1M	25 mL	10 mL	40 mL
	K ₂ HPO ₄ 0.1M	25 mL	40 mL	10 mL
	pH			
Gruppe 8	Mischung	7	8	9
	KH ₂ PO ₄ 0.01M	25 mL	10 mL	40 mL
	K ₂ HPO ₄ 0.01M	25 mL	40 mL	10 mL
	pH			
pH (berechnet)				

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

8.3. Auswertung

(Gruppen 1 und 2)

- Berechnen Sie mithilfe der im Anhang gegebenen pK-Werte die „erwarteten“ pH- Werte und tragen Sie diese in Tabelle 6 ein! Was ist der grundsätzliche Unterschied (außer des anderen Kations) von KHSO₄ zu den anderen Salzen?

- Haben Sie viermal denselben pH- Wert erhalten? Wenn nein, lässt sich ein „Trend“ bei zunehmender Verdünnung erkennen? Wie lässt sich dieser erklären?

(Gruppe 7)

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

(Gruppen 3-6 sowie 8):

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

9. TITRATIONEN

9.1. Einführung

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



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

auf. Die graphische Auftragung des pH-Verlaufs ergibt immer eine „S-förmige“ Kurve, und der Äquivalenzpunkt liegt beim „Wendepunkt“ dieser Kurve.

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

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

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

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

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

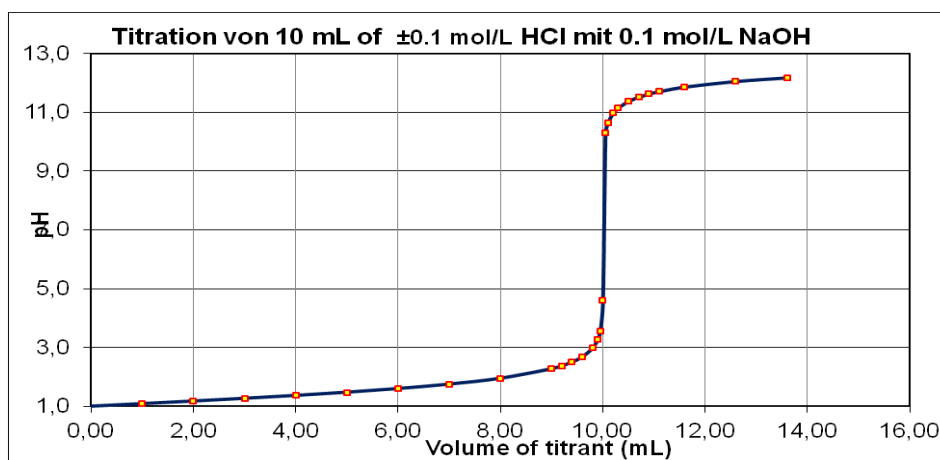
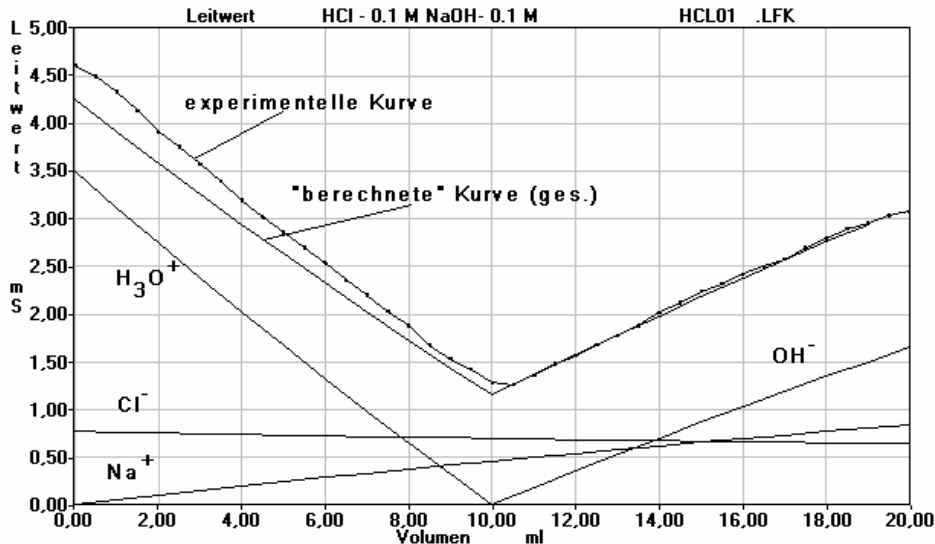


Abbildung 4: Mit dem Programm Curtipot berechnete Titrationskurve von HCl mit NaOH

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



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

9.2. Durchführung

Jede Gruppe führt 2 Titrations durch!

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

- NaOH ($c = 0.5 \text{ M}$) und HCl ($c = 0.1 \text{ M}$), als Indikator **Bromthymolblau (I8)**.
- NaOH ($c = 0.5 \text{ M}$) und Essigsäure ($c = 0.1 \text{ M}$), als Indikator **Phenolphthalein (I9)**.
- HCl ($c = 1.0 \text{ M}$) und NH_3 ($c = 0.1 \text{ M}$), als Indikator **Methylorange (I2)**.
- HCl ($c = 0.5 \text{ M}$) und NaOH ($c = 0.1 \text{ M}$), als Indikator **Bromthymolblau (I8)**.

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

- In ein 150 ml Becherglas werden 50 ml 0.1 M HCl gegeben und mit **Bromthymolblau** versetzt (Rührfisch!). Die Bürette wird mit der 0.5 M NaOH-Lösung gefüllt. Lassen Sie vor der Titration etwas NaOH aus der Bürette fließen (extra Gefäß), um keine Luft in selbiger zu haben. Sowohl das pH-Meter als auch die Leitfähigkeitselektrode werden so in das

Becherglas getaucht, dass der Messkopf ganz bedeckt ist und ohne dass dabei direkter Kontakt mit dem Rührfisch entsteht. Dies kann gerade zu Beginn etwas schwierig werden. Nehmen Sie ein möglichst „passendes“ Becherglas! Beginnen Sie mit der Messung des ersten Werts erst nachdem Sie den Indikator zugegeben haben. Tragen Sie die Werte in die Tabelle 8a ein. Warten Sie einige Sekunden bis sich der Wert der Messgeräte stabilisiert hat, bevor Sie ihn eintragen.

TABELLE 8A: TITRATION VON 0.1 M HCL MIT 0.5 M NAOH

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

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

In ein 150 mL Becherglas werden 100 mL 0.1M Essigsäure gegeben und mit **Phenolphthalein** versetzt (Rührfisch!). Die Bürette wird mit der hergestellten 0.5M NaOH- Lösung gefüllt. Im Weiteren verfahren Sie wie im Versuchsteil 9.2.1. (Eintrag in Tab. 8b)

TABELLE 8B: TITRATION VON 0.1 M HOAC MIT 0.5 M NAOH

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

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

In ein 150 mL Becherglas werden 100 mL 0.1M NH₃- Lösung gegeben und mit **Methylorange** versetzt (Rührfisch!). Die Bürette wird mit der 1.0M HCl -Lösung gefüllt. Im weiteren verfahren Sie wie im Versuchsteil 9.2.1. (Eintrag in Tab. 8c)

TABELLE 8C: TITRATION VON 0.1 M NH₃ MIT 1.0 M HCL

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

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

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

TABELLE 8D: TITRATION VON 0.1 M NAOH MIT 0.5 M HCL

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

9.3. Auswertung:

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

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

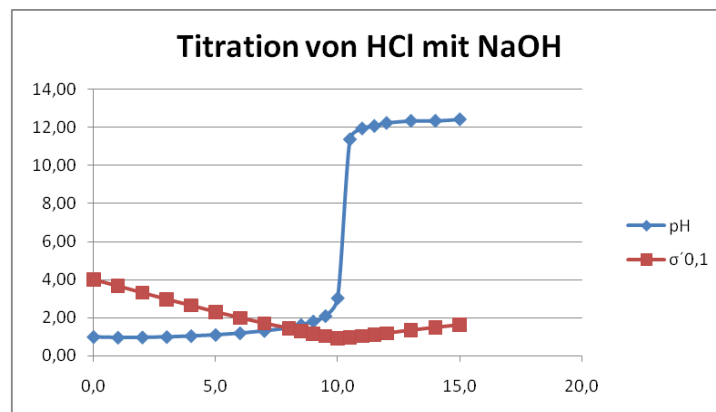


Abbildung 5: Titration von 0.1M HCl mit 0.5M NaOH: Auftragung von pH und Leitfähigkeit ($\sigma \times 0,1, \text{mS}$) gegen V_{NaOH}

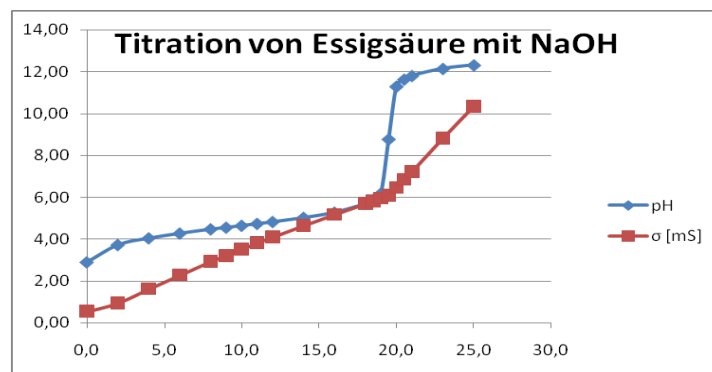


Abbildung 6: Titration von 0.1M HOAc mit 0.5M NaOH: Auftragung von pH und Leitfähigkeit gegen V_{NaOH}

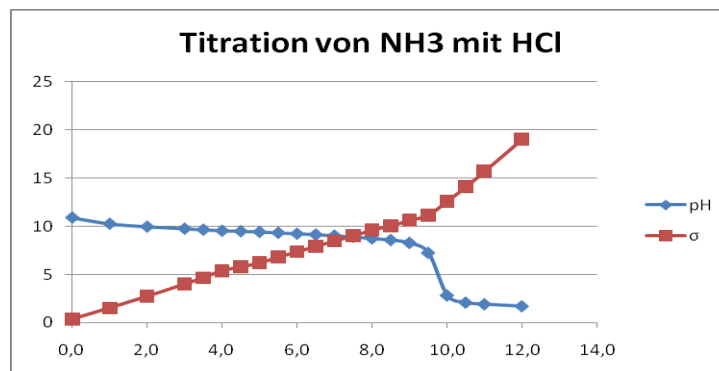


Abbildung 7: Titration von 0.1M NH₃ mit 1.0M HCl: Auftragung von pH und Leitfähigkeit [mS] gegen V_{HCl}

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

ABSCHNITT 3: KOORDINATIONSCHEMIE

Beispiele für Schulversuche zu diesem Thema finden Sie auf folgender Internetseite

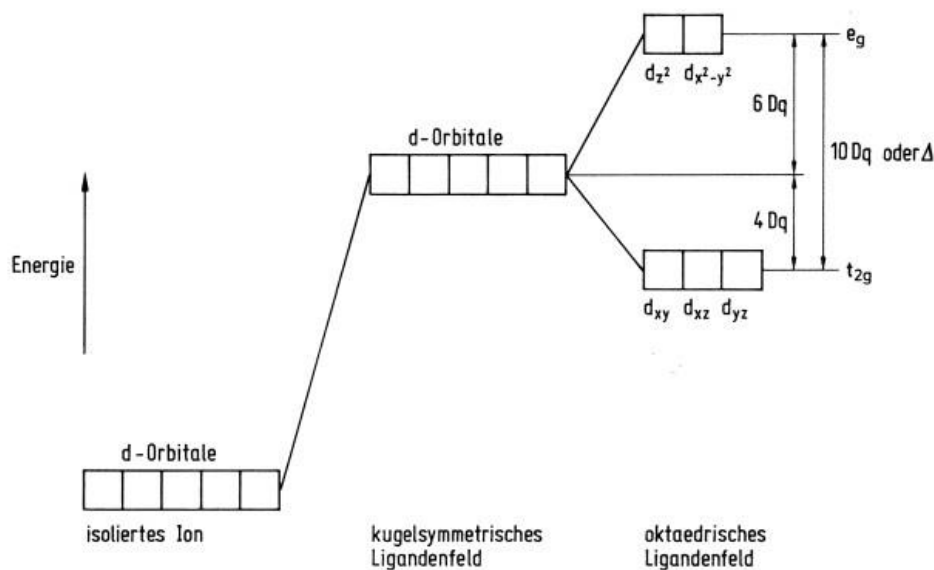
<http://www.chemieunterricht.de/dc2/komplexe/> (in linker Spalte auf „Experimente“ klicken)

10. FARBIGKEIT VON KOMPLEXEN. ABSORPTIONSSPEKTREN. SPEKTROCHEMISCHE REIHE

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

10.1. Einführung

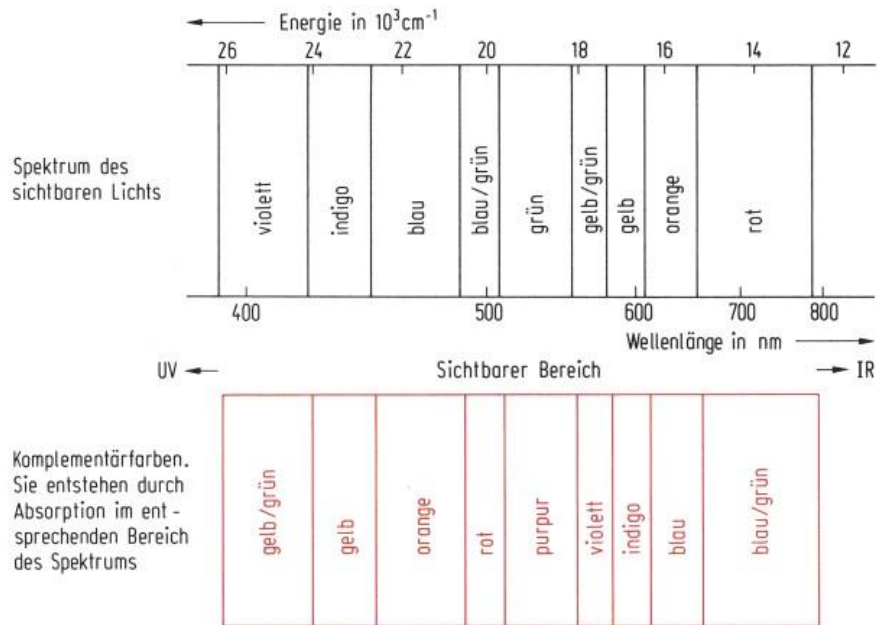
Die wässrigen Lösungen vieler Salze von Übergangsmetallen (das sind Metalle die in ihrer Valenzschale über d -Elektronen verfügen) sind mehr oder weniger gefärbt. Dies rührt in der Regel von den in wässriger Lösung vorhandenen Hexaqua-Komplexen $[M(H_2O)_6]^{n+}$ her, die wir auch schon im vergangenen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



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

Die vorhandenen d -Elektronen werden auf diese Orbitale nach gewissen Regeln verteilt. Die d -Elektronen niedrigerer Energie können aus dem sichtbaren Licht nur solche Photonen absorbieren,

deren Energie genau der Differenz zum höher liegenden Orbital entspricht. Die **Komplementär-farbe** des absorbierten Lichtes wird soweit es im Bereich des sichtbaren Lichtes ist und die restliche Strahlung reflektiert wird, von unserem Auge als die „Farbe“ des Komplexes wahrgenommen.



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

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

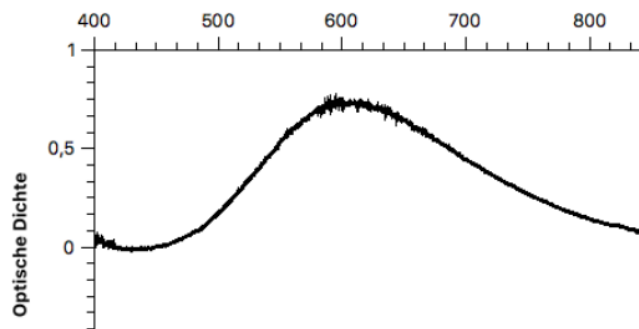


Abbildung 8: UV-VIS-Spektrum einer 0.025 M CuSO₄- Lösung, die mit etwas NH₃ versetzt wurde

Die (erweiterte) Kristallfeldtheorie sagt auch voraus, dass die Größe der Aufspaltung sowohl vom Liganden als auch vom Metall abhängt. Vergleichen wir lediglich Hexaqua-Komplexe miteinander, sollte die Aufspaltung sowohl von der Stellung des Metalls im PSE (z.B. „oben“ oder „unten“) als auch von seiner Oxidationsstufe abhängen. Substituieren wir bei konstantem Metall einen oder mehrere Wasserliganden durch andere Moleküle oder Ionen, kann der Wert $10Dq$ größer oder kleiner werden. Dabei zeigt sich hauptsächlich ein Effekt durch die Stellung des direkt an das Metallatom gebundenen Ligandenatoms (des sogenannten „Donoratoms“) im PSE, während die

Ligandenperipherie bis auf einige (wichtige) Ausnahmen von untergeordneter Bedeutung ist. Eine Auflistung der Liganden nach steigendem oder sinkendem Wert von $10Dq$ (bei sonst konstantem Metall- und Formeltyp) nennt man „spektrochemische Reihe“

10.2. Einfluss von Säuren und Basen auf die Farbe

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

Benötigte Chemikalien:

KCr(SO₄)₂*12H₂O (C11); CrCl₃*6H₂O (C73); MnSO₄*H₂O (C42); MnCl₂*4H₂O (beim Ass.); FeSO₄*7H₂O (R8); FeCl₂*4H₂O (beim Assistenten); Fe₂(SO₄)₃*xH₂O (C24); FeCl₃*6H₂O (C74); CoSO₄*7H₂O (C123; Giftsatz!); CoCl₂*6H₂O (C122, Giftsatz!); CuSO₄*5H₂O (C40); CuCl₂*2H₂O (R17);
Jeweils ≈6M Lösungen von HCl, NaOH, NH₃ bzw. 3 M H₂SO₄,

10.2.1. Durchführung

Jede Gruppe löst im Reagenzglas einige Spatelspitzen „ihres“ Chlorids in ca. 10 mL HCl. Dann werden in jeweils 3 Reagenzgläser einige Spatelspitzen des entsprechenden Sulfats gegeben und jeweils 10 mL H₂SO₄, NaOH und NH₃ gegeben. Schütteln Sie um, und falls nötig, stellen Sie das Reagenzglas in ein Becherglas mit heißem Leitungswasser. Tragen Sie die beobachteten Farben in nachstehende Tabelle 9A ein!

TABELLE 9A: FARBEN VON METALLKOMPLEXEN

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

10.2.2. Auswertung

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

10.3. Spektrochemische Reihe und Einfluss der Elektronenkonfiguration auf die Farbe

10.3.1. Gruppe 1: Kupferkomplexe

10.3.1.1. Durchführung

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

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

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

10.3.1.2. Auswertung:

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

TABELLE 9B: ABSORPTIONSSPEKTREN VON KUPFER -KOMPLEXEN

Spektrum	S01	S1	S2	S3	S4
λ_{max}					
A					

10.3.2. Gruppe 2: Eisen(III)- komplexe

10.3.2.1. Durchführung

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

- **Hinweis: Spektralbereich 350-850 nm.** In manchen Spektren sind mehrere Absorptionsmaxima zu sehen. Tragen Sie dann alle Werte ein.
- Stellen Sie durch Auflösen einer entsprechenden Menge an festem $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 100 mL einer 0.20 M Lösung her. Geben Sie in sechs kleine Erlenmeyerkolben jeweils 10 mL dieser Lösung (d.h. im Kolben sind 2.0 mmol $\text{Fe}(\text{III})$). Zum ersten Kolben fügen Sie 0.20 g KSCN (2.1 mmol), zum zweiten 0.50 g NaF (12 mmol), zum dritten 0.70 g NaCl (12 mmol), zum vierten 0.60 g $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (3.3 mmol) zum fünften 0.80 g Na-salicylat (5 mmol) und zum sechsten 0.30 g Glycin (4 mmol) hinzu. Schütteln Sie die Mischungen gut um und verteilen Sie die Lösungen auf 6 Küvetten
- Füllen Sie in 2 weitere Küvetten jeweils 3 mL VE-Wasser und tropfen Sie zur einen 5 Tropfen der $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Lösung, zur anderen 5 Tropfen der Lösung von FeCl_3 in HCl hinzu.

- Nehmen Sie der Reihe nach die Absorptionsspektren auf und speichern Sie sie. Sollte der gemessene Absorptionswert größer als 1.5 sein, verdünnen Sie vorsichtig, bis Sie in diesem Bereich sind. Notieren Sie das Verdünnungsverhältnis! Übertragen Sie die Spektren in Ihr digitales Protokoll.
- Bestimmen Sie die Wellenlängen der Absorptionsmaxima und die zugehörigen Absorptionswerte und tragen Sie sie in untenstehende Tabelle 9C ein

TABELLE 9C. ABSORPTIONSSPEKTREN VON FE(III) MIT VERSCHIEDENEN LIGANDEN

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

10.3.2.2. Auswertung

- Welche Komplexe liegen in den verschiedenen Lösungen vor? Beziehen Sie auch nochmals die Ergebnisse von Versuch 10.2.1. ein
- Sehen alle Absorptionsspektren grundsätzlich gleich aus? Wenn nicht, wie lassen sich die Unterschiede erklären?
- Versuchen Sie, anhand der Lage der Absorptionsmaxima eine „spektrochemische“ Reihe aufzustellen!

10.3.3. Gruppe 3: Eisen(II)- Komplexe

10.3.3.1. Durchführung

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

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

einstellen, fügen Sie vorsichtig Na₂SO₃-Lösung (S43) bis zum Verschwinden der violetten Farbe hinzu. Rühren Sie 10 Minuten und nehmen dann ein Spektrum auf (S1) und notieren Sie λ_{\max} und den zugehörigen Absorptionswert A.

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

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

TABELLE 9D. ABSORPTIONSSPEKTREN VON FE(II) MIT VERSCHIEDENEN LIGANDEN

Spektrum	S1	S2	S3	S4
λ_{\max}				
A				
Farbe				

10.3.3.2. Auswertung

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

10.3.4. Gruppe 4: Cobalt (III)- Komplexe

10.3.4.1. Durchführung

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

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

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

TABELLE 9E1. ABSORPTIONSSPEKTREN VON CO(III) MIT VERSCHIEDENEN LIGANDEN

Spektrum	S1	S2	S3	S4
λ_{max}				
A				
Farbe				

10.3.4.2. Auswertung

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

10.3.5. Gruppe 5: Liganden: Ethylendiamintetraacetat (EDTA)

10.3.5.1. Durchführung

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

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

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

TABELLE 9F. ABSORPTIONSSPEKTREN VON EDTA MIT VERSCHIEDENEN METALLEN

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

10.3.5.2. Auswertung

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

10.3.6. Gruppe 6: Liganden: Murexid

10.3.6.1. Durchführung

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

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

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

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

10.3.6.2. Auswertung

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

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

10.3.7.1. Durchführung

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

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

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

TABELLE 9H. ABSORPTIONSSPEKTREN VON D^0 UND D^1 -METALLKOMPLEXEN

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

10.3.7.2. Auswertung

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

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

10.3.8.1. Durchführung

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

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

TABELLE 9I. ABSORPTIONSSPEKTREN VON AQUA-, MUREXID- UND EDTA-METALLKOMPLEXEN

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

10.3.8.2. Auswertung

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

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

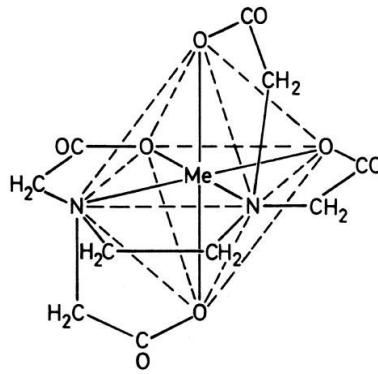
11. KOMPLEXOMETRISCHE TITRATION.

11.1. Einführung

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

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

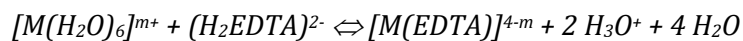
Der erste Term, die Reaktionsenthalpie, oft auch „Wärmetönung“ genannt, hängt bei Komplexen mit einzähnigen Liganden vor allem von der Natur der Donoratome der Liganden ab. Sind mehrzähnige Liganden im Spiel, die das Metallion über mehrere Donoratome unter Ausbildung von „Chelatringen“ koordinieren können,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



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

Aus praktischen Gründen wird er aber in seiner lediglich zweifach deprotonierten Form „H₂EDTA²⁻“, als sogenanntes „Titriplex III“ in den Handel gebracht.

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



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

Im Internet finden Sie auf folgender Seite Informationen rund um die Bestimmung der Wasserhärte:

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

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

11.2. Durchführung

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

- *Der Versuchsaufbau ist wie bei allen Titrationen. Die Härtebestimmung erfolgt idealerweise in Gefäßen aus hochwertigem, alkaliunbeständigem Glas oder am besten in Gefäßen aus klarem Polycarbonat. Wenn man keine Weithals-Erlenmeyerkolben hat, kann man auch Becher aus Polycarbonat (Recyclingsymbol PC) verwenden.*
- Wir lassen das Wasser aus der Wasserleitung einige Minuten laufen und füllen dann einige Liter ab, damit wir zur Untersuchung als Standard immer das gleiche Wasser benutzen können. Eine Bürette wird mit EDTA-Lösung ($c = 0,01 \text{ mol/l}$) beschickt. Wir geben in einen Erlenmeyerkolben 50 mL der Wasserprobe und lösen darin eine Indikator-Puffertablette (Eriochromschwarz T) auf. Dazu geben wir 0.5 mL (nicht mehr!) konz. Ammoniaklösung, wobei sich die zunächst gelbe Lösung rot verfärbt. Nun lassen wir EDTA-Lösung aus der Bürette zulaufen und vermischen jeweils gut (Rührfisch).
- Den Umschlagpunkt erkennen wir daran, dass sich die Lösung grau-grün färbt. Zur ersten Orientierung fügen wir die EDTA-Lösung in 4mL-Schritten durch und tragen die beobachteten Färbungen in die Tabelle ein. Wiederholen Sie die Titration, dieses Mal aber die letzten 4 ml vor dem Farbumschlag tropfenweise und bestimmen Sie so den Äquivalenzpunkt exakt! Anschließend wird der Versuch mit dem von Ihnen mitgebrachten Leitungswasser durchgeführt (auch hier 50 ml).

TABELLE 10: LEITUNGSWASSER

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

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

11.3. Auswertung

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

12. „EDLE“ UND „UNEDLE“ METALLE: VERHALTEN GEGENÜBER VERSCHIEDENEN SÄUREN UND LAUGEN

12.1. Einführung

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



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

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

Schulversuche zu diesem Thema finden Sie im Internet unter:

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

12.2. Durchführung

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

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

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

TABELLE 11: VERHALTEN VON METALLEN GEGEN SÄUREN UND LAUGEN

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

12.3. Auswertung

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

13. REDOXTITRATIONEN

13.1. Einführung

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

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

Sie benötigen die folgenden Chemikalien:

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

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

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

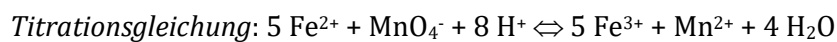
1.0 M H₃PO₄; 0.02 M KMnO₄; 0.1 M H₂SO₄ (durch Verdünnen herstellen!); 1.0 M H₂SO₄; 0.05 M Iod-Lösung; 0.1 M Na₂S₂O₃;

Festes Natriumperborat, „NaBO₃*4H₂O“; Eisenpulver

3% Wasserstoffperoxid; 1.0 M H₂SO₄;

13.2. Permanganometrie

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



13.2.1.1. Durchführung

- Geben Sie in einen 250 mL-Erlenmeyerkolben 25.0 mL der sauren 0.1 M FeSO₄- Lösung (Gr. 1) bzw. der (NH₄)₂Fe(SO₄)₂-Lösung (Gr. 2) bzw. 10.0 mL der 0.2 M FeSO₄- Lösung (Gr. 7) und fügen 2.5 mL 1.0 M H₃PO₄ zu. Füllen Sie eine Bürette mit der 0.02 M KMnO₄- Lösung und titrieren bis zur bleibenden Rosafärbung. Verbrauch? Wiederholen Sie die Bestimmung zweimal und bilden den Mittelwert V_{KMnO₄}. Berechnen Sie hieraus die in Ihrer Probe enthaltene Menge Eisen „n_{Fe}“. Tragen Sie die Ergebnisse in Tabelle 12a ein.

TABELLE 12A: PERMANGANOMETRIE VON FE(II)

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

13.2.1.2. Auswertung

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

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

13.2.2. Gruppe 3: Bestimmung von Perborat.

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

13.2.2.1. Durchführung

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

TABELLE 12B: PERMANGANOMETRIE VON PEROXID

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

13.2.2.2. Auswertung

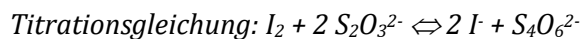
Natriumperborat wird gerne als „ $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ “ formuliert, was äquivalent zu „ $\text{NaBO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ “ ist (auch wenn die wahre Konstitution ganz anders ist, aber das spielt für die Titrationsgleichung keine Rolle). 2 Mol KMnO_4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

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

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

13.3. Iodometrie

13.3.1. Gruppe 4: Bestimmung einer Iodlösung mit Natriumthiosulfat.



13.3.1.1. Durchführung

Geben Sie in einen 250mL-Erlenmeyerkolben 25.0 mL der 0.05 M Iodlösung und fügen unter magnetischem Rühren 25 mL dest. Wasser hinzu. Füllen Sie in eine Bürette die 0.1 M $Na_2S_2O_3$ - Lösung und tropfen diese in 1 mL-Schritten zur Iodlösung unter Rühren hinzu, bis etwa 20 mL zugetropft wurden. Geben Sie jetzt 5 mL der selbsthergestellten filtrierten Stärkelösung in den Erlenmeyerkolben unter Rühren hinzu und tropfen dann die Lösung aus der Bürette langsam zu, bis die tiefblaue Farbe verschwunden ist. Wieviel $Na_2S_2O_3$ - Lösung wurde verbraucht? Berechnen Sie hieraus die in Ihrer Probe enthaltene Menge Iod „ n'_{I_2} “. Wiederholen Sie die Bestimmung zweimal. Tragen Sie die Ergebnisse in Tabelle 12c ein.

TABELLE 12C: IODOMETRIE VON THIOSULFAT

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

13.3.1.2. Auswertung

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

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

- Wie gut ist die Übereinstimmung von Theorie und Experiment?

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

13.3.2.1. Durchführung

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

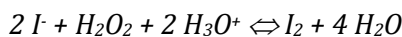
TABELLE 12D: IODOMETRISCHE BESTIMMUNG VON H₂O₂

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

13.3.2.2. Auswertung

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

Hinweis: Das Iod wird nach folgender Gleichung gebildet:



- Welche Gewichtskonzentration hat also das untersuchte Wasserstoffperoxid?

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

13.3.3.1. Durchführung

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

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

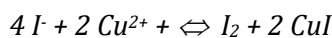
TABELLE 12E: IODOMETRISCHE BESTIMMUNG VON KUPFER

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

13.3.3.2. Auswertung

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

Hinweis: Das Iod wird nach folgender Gleichung gebildet:



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

14. SCHAUVERSUCHE: VERSILBERN EINES REAGENZGLASES UND VERGOLDEN EINER KUPFERMÜNZE

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

14.1. Versilbern eines Reagenzglases

Das Experiment basiert auf folgenden im Internet verfügbaren Vorschriften:

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

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

14.1.1. Einführung

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

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

14.1.2. Durchführung

Sie benötigen folgende Chemikalien:

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

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

14.1.3. Auswertung

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

14.2. „Vergolden“ einer Kupfermünze

14.2.1. Einführung

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

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

Sie benötigen folgende Chemikalien:

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

14.2.2. Durchführung

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

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

14.2.3. Auswertung

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

15. EINFÜHRUNG

15.1. Bestimmung von Löslichkeitsprodukten

Betrachten wir das allgemeine Lösungsgleichgewicht einer schwerlöslichen Substanz MX_n



Wir unterscheiden 3 mögliche Fälle:

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

Folge: Es kann weitere Substanz in Lösung gebracht werden.

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

Folge: Sie steht im Gleichgewicht mit ungelöster Substanz.

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

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

Es gibt nun grundsätzlich 3 Ansätze zur Bestimmung des Löslichkeitsproduktes:

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

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

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

Wir wollen hier konkret die Löslichkeitsprodukte folgender Substanzen bestimmen:

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

15.2. Bestimmung von pK_a -Werten

15.2.1. Photometrische Bestimmung:

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



In verdünnten Lösungen geringer Ionenstärke ist $\{\text{H}_2\text{O}\} \approx 1$ und die Aktivitäten lassen sich durch Konzentrationen ersetzen, sodass man durch Umformung erhält:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a' \cdot [\text{HInd}]/[\text{Ind}^-] \quad [\text{Gl. 15.1.0.}]$$

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

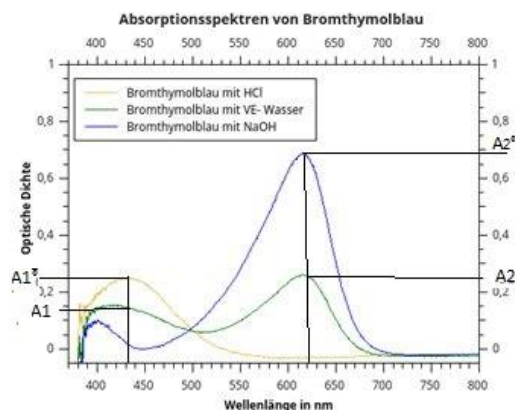
$$A_{\lambda i} = \varepsilon_i \cdot C_i \cdot d$$

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

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

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

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



Befinden wir uns im stark sauren Bereich, liegt der Indikator zu nahezu 100% als „HInd“ vor, also $[Ind^-] \approx 0$ 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 $\lambda(\max, HInd) = \lambda_1$:

$$A_1^\circ = \varepsilon_{HInd}(\lambda_1) \cdot C_0 \cdot d = \varepsilon_1^\circ \cdot C_0 \cdot d \quad [\text{Gl. 15.1.2.}]^1$$

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 $\lambda(\max, Ind^-) = \lambda_2$

$$A_2^\circ = \varepsilon_{Ind}(\lambda_2) \cdot C_0 \cdot d = \varepsilon_2^\circ \cdot C_0 \cdot d \quad [\text{Gl. 15.1.3.}]^2$$

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

Im „Idealfall“ absorbiert die deprotonierte Spezies bei der Wellenlänge λ_1 fast überhaupt nicht, $\varepsilon_{Ind}(\lambda_1) \approx 0$, und umgekehrt, also $\varepsilon_{HInd}(\lambda_2) \approx 0$. (wie Sie in der obigen Abbildung im „grünen“ Spektrum erkennen können, ist dies bei λ_2 zutreffend, während bei λ_1 durchaus eine Absorption des deprotonierten Indikators vorhanden ist). Dann gilt unter Berücksichtigung der oben hergeleiteten Formeln

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

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

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

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

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

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

bzw.:

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

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

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

Prinzipiell genügt die Messung und Auswertung der UV-Vis-Spektren bei 3 verschiedenen pH-Werten, um den $\text{p}K_a$ -Wert des Indikators zu bestimmen.

Bei nicht allen Indikatoren (wie z.B. bei Bromthymolblau) gibt es bei den Absorptionsmaxima der protonierten Spezies keine Absorption der deprotonierten Spezies und/oder umgekehrt. Manchmal lassen sich aber Wellenlängen finden, bei denen die eine Spezies überhaupt nicht absorbiert, während die andere eine signifikante Absorption aufweist. In diesen Fällen kann man statt „ λ_{max} “ diese Wellenlänge verwenden (im abgebildeten Spektrum wäre dies z.B. bei $\lambda_1 \approx 450 \text{ nm}$ der Fall). Wenn dies nicht möglich ist, kann man spezielle mathematische „Dekonvolutionen“ mit Hilfe geeigneter Computerprogramme verwenden.⁵

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

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

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

³ in obiger Abbildung sind senkrechte Linien bei den Wellenlängen λ_1 und λ_2 eingetragen. Die Schnittpunkte dieser Linien mit der „grünen“ Kurve ergeben die zugehörigen Absorptionswerte A_1 und A_2 , hier also ca. 0.13 und 0.25. Für den Q-Wert ergibt sich dann 1.414

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

⁵ Sh. „weiterführende Literatur“

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

Wir wollen hier folgende Indikatoren untersuchen:

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

15.2.2. Titrimetrische Bestimmungen

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

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

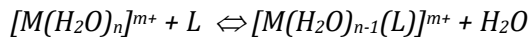
Dies besagt ja nichts anderes als dass bei gleichen Konzentrationen von HA und A⁻ der Logarithmus gleich Null wird und damit pH=pK_a (bzw. pOH=pK_b) gilt.

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

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

15.3. Bestimmung von Komplexbildungskonstanten

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

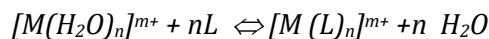


(bei einem geladenen Liganden L ändert sich die Gesamtladung entsprechend).

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

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

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



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

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

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

15.3.1. Photometrische Bestimmung

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

In dem hier vorliegenden Fall geht man nun so vor, dass man entweder durch Verwendung eines sehr großen molaren Überschusses des Metallions gegenüber dem Liganden L sicherstellt, dass die gesamte Menge des Liganden oder durch einen sehr großen Überschuss des Liganden die gesamte Menge des Metallions komplexiert wird (Prinzip von LeChatelier). Aus der Menge des eingesetzten Liganden (bzw. im 2. Fall des Metalls) lässt sich direkt die Menge des gebildeten Komplexes errechnen. Nimmt man nun die UV-Vis-Spektren verschiedener solcher Lösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen auf, lässt sich eine Kalibriergerade erstellen (vergl. Experiment 2.8. im Kapitel

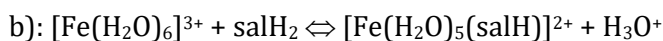
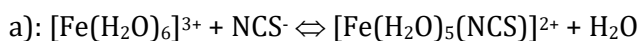
„Farbe“!). (Bei den im Praktikum verwendeten Spektrometern übernimmt die Software diese Aufgabe)

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

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

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

Wir wollen hier die Bildungskonstanten für folgende Gleichgewichte bestimmen:



(salH₂ ist Salicylsäure)

15.3.2. Elektrochemische Bestimmung

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

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

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

Befindet sich das Metallion gleichzeitig in einem Komplexbildungsgleichgewicht:



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

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

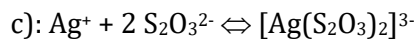
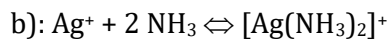
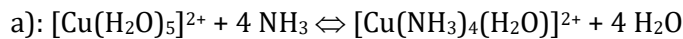
Setzt man den Liganden in sehr großem molaren Überschuss ein und ist $K_f \gg 1$, kann man näherungsweise annehmen, dass $\{[ML_x]^{n+}\} \approx \{M^{n+}\}_0$ und $\{L\} = \{L\}_0 - \{M^{n+}\}_0 \cdot x$. Setzt man die Aktivitätskoeffizienten alle gleich 1, kann man die Aktivitäten durch die Konzentrationen ersetzen. Wenn man

dann noch annehmen kann, dass nur ein einziger Komplex mit definiertem x gebildet wird, sind unter dem Logarithmus außer K_f nur bekannte Größen. Schaltet man diese Zelle gegen eine andere Zelle, die dasselbe Redoxpaar M/M^{n+} in derselben Konzentration enthält errechnet sich die zu erwartende Zellspannung $V = \Delta E$ zu:

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

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

Wir wollen hier die Bildungskonstanten für folgende Gleichgewichte bestimmen:



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

16. DURCHFÜHRUNG

16.1. Gruppe 1

16.1.1. Photometrische Bestimmung der Säurekonstante von Bromthymolblau

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

- Tragen Sie alle Messergebnisse in *Tabelle 13a* ein!
- Geben Sie ca. 50 mL der Pufferlösung (pH= 7) in ein 150 mL Becherglas mit Rührfisch und fügen Sie dann unter Rühren 20 Tropfen Indikatorlösung hinzu. Die Lösung sollte

eine grüne Farbe annehmen. (Falls die Lösung blau ist, solange HCl tropfenweise unter Rühren zufügen bis ein grüner Farbton entsteht. Falls die Lösung gelb ist, entsprechend NaOH zufügen.) Überprüfen Sie mit einem pH-Meter den tatsächlichen pH-Wert. Tragen Sie diesen Wert unter „C“ in die untenstehende Tabelle ein.

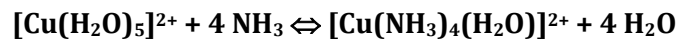
- Geben Sie mit der Messpipette jeweils 5,00 mL in drei trockene 100 mL Erlenmeyerkolben, und beschriften Sie diese mit „A“, „B“ und „C“.
 - In den Behälter „A“ geben Sie zusätzlich exakt 1,00 mL der 1 M HCl- es sollte eine gelbe Lösung entstehen. In den Behälter „B“ geben Sie exakt 1,00 mL der 1 M NaOH- es sollte eine blaue Lösung entstehen. In den Behälter „C“ geben Sie 1,00 mL VE-Wasser- die Lösung sollte grün bleiben. Vergessen Sie nicht, gut umzurühren oder zu schütteln! Entnehmen Sie aus den Lösungen A und B mittels eines Glasstabes einen Tropfen und tüpfeln Sie ihn auf ein Indikatorpapier. Lesen Sie die pH-Werte ab und tragen ihn in untenstehende Tabelle ein.
 - *Starten Sie das USB-Spektrometer, die Lichtquelle und die „SpectraSuite“-Software, wie in der Kurzanleitung zu Beginn des Praktikumsskripts beschrieben.*
 - *Bereiten Sie 4 Küvetten vor. Füllen Sie eine zu ca. $\frac{3}{4}$ mit VE-Wasser- dies ist Ihre „Referenz“. In die anderen 3 Küvetten füllen Sie jeweils die Lösungen „A“, „B“ und „C“, sodass sie ebenfalls zu $\frac{3}{4}$ gefüllt sind.*
 - *Stellen Sie die Referenzküvette in den Küvettenhalter und regeln Sie über die Software/ Integration Time die Empfindlichkeit des Spektrometers ein. Dann über „Store Reference Spectrum“ dieses speichern. Dann durch Schließen des Shutters und „Store Dark Spectrum“ dieses speichern. Dann den Shutter wieder öffnen. Das Spektrometer ist jetzt fertig zur Aufnahme von Spektren.*
 - Ersetzen Sie die Referenzküvette durch die Küvette „A“ und nehmen Sie das Absorptionsspektrum auf. Bestimmen Sie den Absorptionswert bei $\lambda_1 = 430 \text{ nm}$: A_1° . Aktivieren Sie am Bildschirm das „Malstift“- Icon.
 - Wiederholen Sie diese Prozedur für die Küvette „B“ . Bestimmen Sie so den Absorptionswert bei $\lambda_2 = 615 \text{ nm}$: A_2°
 - Nehmen Sie schließlich das Spektrum der Küvette „C“ auf. Lesen Sie bei **430 nm** die Absorption $A(\lambda_1)$ und bei **615 nm** die Absorption $A(\lambda_2)$ ab.
 - Speichern Sie das überlagerte Spektrum ab („Strg-C“, dann in *Libre Office Calc* (grünes Tabellen-Icon am linken Bildschirmrand anklicken!) mit „Strg-V“ Spektrale Daten einlesen, und dann als Excel-File speichern); (alternativ Bildschirmfoto: „Shift P“, Format „jpg“ und mit einem aussagekräftigen Namen versehen abspeichern).:
- (Anmerkung: Für die \rightarrow Auswertung benötigen Sie die farbig hinterlegten Werte)

TABELLE 13A: BESTIMMUNG DER SÄUREKONSTANTE VON BROMTHYMOLBLAU, I

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

16.1.2. Elektrochemische Bestimmung der Komplexbildungskonstante des Kupfer-tetramminkomplexes

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



- Füllen Sie in zwei 100 mL-Bechergläser jeweils 25 mL einer 0.10 M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ - Lösung. In das erste Becherglas geben Sie unter andauerndem Rühren zusätzlich 25 mL VE-Wasser, in das zweite 25 mL 6.0 M Ammoniaklösung.
- Stellen Sie in beide Bechergläser ein –wie in V 4.3 beschrieben- gereinigtes Kupferblech hinein.
- Verbinden Sie beide Bechergläser wieder wie in V 4.3 beschrieben einerseits mit einer Salzbrücke, andererseits über Krokodilklemmen mit einem Voltmeter. Messen Sie die Spannung V [in mV] und tragen Sie das Ergebnis in Tabelle 14A (→Kap. 17.1.) ein .

16.1.3. Titrimetrische Bestimmung der Säurekonstante von Essigsäure

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

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

16.2. Gruppe 2:

16.2.1. Photometrische Bestimmung der Säurekonstante von Bromcresolgrün

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

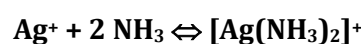
- Tragen Sie alle Messergebnisse in Tabelle 13B ein!
- Geben Sie 10 mL VE-Wasser in ein Reagenzglas, fügen 9 Tropfen BCG-lösung dazu, dann 2 Tr. einer 1.0 M HCl, schütteln gut um und beschriften Sie das Reagenzglas mit „A“
- Geben Sie 10 mL VE-Wasser in ein Reagenzglas, fügen 9 Tr. BCG-lösung dazu, dann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

TABELLE 13B: BESTIMMUNG DER SÄUREKONSTANTE VON BROMCRESOLGRÜN, I

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

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

Sie benötigen 0.010 M AgNO₃-Lösung & 0.10 M NH₃ (jeweils durch Verdünnen herstellen!), Silberblech.



- Füllen Sie in zwei 50 mL-Bechergläser jeweils 15 mL einer 0.010 M AgNO₃- Lösung. In das erste Becherglas geben Sie unter andauerndem Rühren zusätzlich 15 mL VE-Wasser,

in das zweite 15 mL 0.1 M Ammoniaklösung. Stellen Sie in beide Bechergläser ein –wie in V 4.3 beschrieben- gereinigtes Silberblech hinein.

- Verbinden Sie beide Bechergläser wieder wie in V 4.3 beschrieben einerseits mit einer Salzbrücke, andererseits über Krokodilklemmen mit einem Voltmeter. Messen Sie die Spannung V [in mV] und tragen Sie das Ergebnis in Tabelle 14B (→Kap.17.2.) ein.

16.2.3. Titrimetrische Bestimmung der Säurekonstante von Essigsäure

Sie benötigen. 0.01 M HOAc und 0.05 M NaOH

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

16.3. Gruppe 3:

16.3.1. Photometrische Bestimmung der Säurekonstante von Bromcresolgrün

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

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

- Stellen Sie die Referenzküvette in den Küvettenhalter und regeln Sie über die Software/ Integration Time die Empfindlichkeit des Spektrometers ein. Dann über „Store Reference Spectrum“ dieses speichern. Dann durch Schließen des Shutters und „Store Dark Spectrum“ dieses speichern. Dann den Shutter wieder öffnen. Das Spektrometer ist jetzt fertig zur Aufnahme von Spektren.
- Ersetzen Sie die Referenzküvette durch die Küvette „A“ und nehmen Sie das Absorptionsspektrum auf. Bestimmen Sie den Absorptionswert bei $\lambda = 615 \text{ nm}$: A_1 . Aktivieren Sie am Bildschirm das „Malstift“- Icon.
- Wiederholen Sie diese Prozedur für die übrigen Küvetten „B“ – „E“. Bestimmen Sie so die Absorptionswerte wieder bei $\lambda = 615 \text{ nm}$: $A_2 - A_5$
- Gießen Sie die drei Lösungen aus den Küvetten zurück in die entsprechenden Reagenzgläser, bestimmen die pH- Werte (pH-Meter!) und tragen sie in Tabelle 13C ein
- Speichern Sie das überlagerte Spektrum ab („Strg-C“, dann in Libre Office Calc (grünes Tabellen-Icon am linken Bildschirmrand anklicken!) mit „Strg-V“ Spektrale Daten einlesen, und dann als Excel-File speichern); (alternativ Bildschirmfoto: „Shift P“, Format „jpg“ und mit einem aussagekräftigen Namen versehen abspeichern).

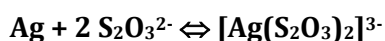
(Anmerkung: Für die Auswertung benötigen Sie die farbig hinterlegten Werte)

TABELLE 13C: BESTIMMUNG DER SÄUREKONSTANTE VON BROMCRESOLGRÜN, II

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

16.3.2. Elektrochemische Bestimmung der Komplexbildungskonstante des Silberthiosulfato komplexes

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



- Füllen Sie in zwei 50 mL-Bechergläser jeweils 15 mL einer 0.010 M AgNO_3 - Lösung. In das erste Becherglas geben Sie unter andauerndem Rühren zusätzlich 15 mL VE-Wasser, in das zweite 15 mL 0.10 M Natriumthiosulfatlösung. Stellen Sie in beide Bechergläser ein –wie in V 4.3 beschrieben- gereinigtes Silberblech hinein.

- Verbinden Sie beide Bechergläser wieder wie in V 4.3 beschrieben einerseits mit einer Salzbrücke, andererseits über Krokodilklemmen mit einem Voltmeter. Messen Sie die Spannung V [in mV] und tragen Sie das Ergebnis in Tabelle 14C (→Kap. 17.3.) ein.

16.3.3. Titrimetrische Bestimmung der Basenkonstante von Ammoniak

Sie benötigen. 0.1 M NH₃ und 0.5 M HCl

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

16.4. Gruppe 4:

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



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

- *Herstellung der Standardlösungen.* Stellen Sie durch Auflösen von festem KSCN im 250 mL Messkolben eine 0.00200 M Lösung her („L₀“) sowie durch Auflösen von festem Fe(NO₃)₃·9H₂O in einem anderen 250 mL Messkolben eine 0.200 molare Lösung („L₁“) her. Verdünnen Sie 1 mL von L₁ mit 100 mL VE-Wasser und stellen damit eine ca. 0.00200 M Lösung („L₂“) her; durch Verdünnen einer 1.0 M HNO₃ eine 0.05 M HNO₃ (250 mL Messkolben).
- *Vorbereitung der Kalibrierung.* Stellen Sie dann in jeweils einem 50 mL Erlenmeyerkolben fünf *unterschiedlich* konzentrierte salpetersaure Lösungen von [Fe(H₂O)₅(SCN)]²⁺ („FeSCN“) gemäß Tabelle 15A her

TABELLE 15A: KALIBRIERUNG DES USB-SPEKTROMETERS

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

- *Kalibrierung des USB-Spektrometers.* Nehmen Sie ein Absorptionsspektrum auf. Als Referenzlösung verwenden Sie die 0.05 M HNO₃.
- *Aufnahme der Kalibriergerade*
 - Füllen Sie die Küvette zu ca. 2/3 mit der Lösung aus Kolben #1 und setzen sie in den Küvettenhalter ein. Öffnen Sie das **Datei**-menü und wählen Sie *Neu-Neue Konzentrationsmessung*, dann „Aktive Verarbeitung“ und klicken Sie auf „Annehmen“
 - Im sich neu öffnenden Fenster „Kalibrierung aus Lösungen bekannter Konzentration“ auswählen und auf „Next“ klicken. Bei der folgenden Bereichsauswahl „One wavelength“ den Zahlenwert „447“ einstellen und erneut auf „Next“ klicken. Im folgenden Dialogfeld die für Lösung #1 berechnete Konzentration eintragen und dann der Reihe nach auf „letzten Scan verwenden“ und „Probe hinzufügen“ klicken. Übertragen Sie den gefundenen Absorptionswert auch in die letzte Spalte von Tabelle 15A! Dieselbe Prozedur für die vier übrigen Lösungen durchführen. Zum Abschluss einen Namen für die Verbindung eingeben und die Konzentrationseinheit „μmol/L“ eingeben. Das Programm berechnet jetzt eine „Best-Fit“-Gerade. Überprüfen Sie, ob der *Regressionsgrad* auf „1“ gesetzt ist und auch der „Nullachsenabschnitt“ angeklickt wurden.
 - Speichern Sie die Kalibrierung und klicken Sie auf „Finish“.
- *Bestimmung der Gleichgewichtskonstante*
 - Setzen Sie hierzu die folgenden 5 Lösungen in 25mL-Erlenmeyerkolben an

TABELLE 15B: ZUSAMMENSETZUNG DER PROBELÖSUNGEN UND ZUGEHÖRIGE ABSORPTIONSWERTE

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

- Um die **erste** Zeile in Tabelle 13D (→Kap. 17.4.) ausfüllen zu können, müssen die Absorptionsspektren aufgenommen werden:
Eine Küvette zu 2/3 mit der Lösung aus Kolben-# A füllen und in den Küvettenhalter setzen. Auf „Single Update“ klicken und den angezeigten Konzentrationswert in Tabelle 13D eintragen. Tragen Sie zusätzlich den gefundenen Absorptionswert in die obige Tabelle 15B ein
Dieselbe Prozedur für die übrigen 4 Kolben wiederholen.

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

16.4.2. Elektrochemische Bestimmung des Löslichkeitsproduktes von AgCl

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

- Füllen Sie in zwei 50 mL-Bechergläser jeweils 15 mL einer 0.10 M AgNO₃- Lösung. In das erste Becherglas geben Sie unter andauerndem Rühren zusätzlich 15 mL VE-Wasser, in

das zweite 15 mL 0.20 M KCl- Lösung. Stellen Sie in beide Bechergläser einen –wie in V 4.3 beschrieben- gereinigten Silberdraht hinein.

- Verbinden Sie beide Bechergläser wieder wie in V 4.3 beschrieben einerseits mit einer Salzbrücke, andererseits über Krokodilklemmen mit einem Voltmeter. Messen Sie die Spannung ΔE [in mV] und tragen Sie das Ergebnis in Tabelle 14D (→Kap.17.4.) ein.

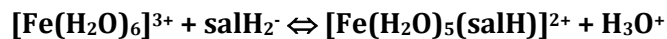
16.4.3. Titrimetrische Bestimmung der Säurekonstante von H_2PO_4^-

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

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

16.5. Gruppe 5

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



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

- *Herstellung der Standardlösungen.* Stellen Sie durch Auflösen von festem Natriumsalicylat 100 mL einer 0.00200 M Lösung her („L₀“) sowie durch Auflösen von festem $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in einem anderen 250 mL Messkolben eine 0.200 molare Lösung („L1“) her. Verdünnen Sie 1 mL von L1 mit 100 mL VE-Wasser und stellen damit eine ca. 0.00200 M Lösung („L2“) her; durch Verdünnen einer 1.0 M HNO_3 eine 0.05 M HNO_3 (250 mL Messkolben).
Für die Referenzlösung lösen Sie 0.20 g (≈ 0.5 mmol) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in 50 mL der 0.05 M HNO_3 auf.
- *Vorbereitung der Kalibrierung.* Stellen Sie dann in jeweils einem 50 mL Erlenmeyerkolben fünf unterschiedlich konzentrierte salpetersaure Lösungen von $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{salH})]^{2+}$ („Fesal“) gemäß Tabelle 15C her

TABELLE 15C: KALIBRIERUNG DES USB-SPEKTROMETERS

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

- *Kalibrierung des USB-Spektrometers.* Gehen Sie wie üblich vor. Referenzlösung siehe oben. Nehmen Sie ein Spektrum der Lösung aus Kolben-#1 auf und bestimmen Sie λ_{max}.
 - *Aufnahme der Kalibriergerade (siehe Kap. 16.4.1., aber unter Verwendung von λ_{max}= 530 nm)*
 - *Bestimmung der Gleichgewichtskonstante*
 - *Setzen Sie hierzu die folgenden 5 Lösungen in 25mL-Erlenmeyerkolben an (Tab.15D)*

TABELLE 15D: ZUSAMMENSETZUNG DER PROBELÖSUNGEN UND ZUGEHÖRIGE ABSORPTIONSWERTE

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

- Um die erste Zeile in Tabelle 13E (→Kap. 17.5.) ausfüllen zu können, müssen die Absorptionsspektren aufgenommen werden.
Eine Küvette zu 2/3 mit der Lösung aus Kolben-# A füllen und in den Küvettenhalter setzen. Auf „Single Update“ klicken und den angezeigten Wert in Tabelle 13E eintragen. Tragen Sie zusätzlich den gefundenen Absorptionswert in Tabelle 15D ein
Dieselbe Prozedur für die übrigen 4 Kolben wiederholen.
Die Messungen sind jetzt beendet. Hierzu im Datei-menü „Exit“ wählen

16.5.2. Elektrochemische Bestimmung des Löslichkeitsproduktes von AgBr

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

- Füllen Sie in zwei 50 mL-Bechergläser jeweils 15 mL einer 0.10 M AgNO₃- Lösung. In das erste Becherglas geben Sie unter andauerndem Rühren zusätzlich 15 mL VE-Wasser, in das zweite 15 mL 0.20 M KBr- Lösung. Stellen Sie in beide Bechergläser einen –wie in V 4.3 beschrieben- gereinigten Silberdraht hinein.

- Verbinden Sie beide Bechergläser wieder wie in V 4.3 beschrieben einerseits mit einer Salzbrücke, andererseits über Krokodilklemmen mit einem Voltmeter. Messen Sie die Spannung ΔE [in mV] und tragen Sie das Ergebnis in Tabelle 14E (\rightarrow Kap.17.5.) ein.

16.5.3. Titrimetrische Bestimmung der Basenkonstante von Glycin

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

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

16.6. Gruppe 6

16.6.1. Photometrische Bestimmung der Säurekonstante von Methylrot

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

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

TABELLE 13F: PHOTOMETRISCHE BESTIMMUNG DER SÄUREKONSTANTE VON METHYLROT

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

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

16.6.2. Elektrochemische Bestimmung des Löslichkeitsproduktes von AgI.

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

- Füllen Sie in zwei 50 mL-Bechergläser jeweils 15 mL einer 0.10 M AgNO_3 - Lösung. In das erste Becherglas geben Sie unter andauerndem Rühren zusätzlich 15 mL VE-Wasser, in das zweite 15 mL 0.20 M KI- Lösung. Stellen Sie in beide Bechergläser einen –wie in V 4.3 beschrieben- gereinigten Silberdraht hinein.
- Verbinden Sie beide Bechergläser wieder wie in V 4.3 beschrieben einerseits mit einer Salzbrücke, andererseits über Krokodilklemmen mit einem Voltmeter. Messen Sie die Spannung ΔE [in mV] und tragen Sie das Ergebnis in Tabelle 14F (→Kap.17.6.) ein.

16.6.3. Titrimetrische Bestimmung der Säurekonstante von Glycin

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

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

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

16.7. Gruppe 7

16.7.1. Photometrische Bestimmung der Säurekonstante von Bromthymolblau

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

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

TABELLE 13G: BESTIMMUNG DER SÄUREKONSTANTE VON BROMTHYMBOLBLAU

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

16.7.2. Elektrochemische Bestimmung des Löslichkeitsproduktes von Kupferoxalat.

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

- Füllen Sie in zwei 50 mL-Bechergläser jeweils 15 mL einer 0.10 M $CuSO_4$ - Lösung. In das erste Becherglas geben Sie unter andauerndem Rühren zusätzlich 15 mL VE-Wasser, in das zweite 15 mL der Natriumoxalat- Lösung. Stellen Sie in beide Bechergläser einen – wie in V 4.3 beschrieben- gereinigten Kupferdraht hinein.
- Verbinden Sie beide Bechergläser wieder wie in V 4.3 beschrieben einerseits mit einer Salzbrücke, andererseits über Krokodilklemmen mit einem Voltmeter. Messen Sie die Spannung und tragen Sie das Ergebnis in Tabelle 14G (→Kap. 17.7.) ein.

Titrimetrische Bestimmung der Säurekonstante des NH_4^+ - ions

Sie benötigen 0.1 M NH_4Cl und 0.5 M NaOH

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

16.8. Gruppe 8

16.8.1. Photometrische Bestimmung der Säurekonstante von Bromcresolgrün

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

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

TABELLE 13H: PHOTOMETRISCHE BESTIMMUNG DER SÄUREKONSTANTE VON BROMCRESOLGRÜN

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

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

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

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

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

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

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

17. AUSWERTUNGEN

17.1. Gruppe 1

Zu 16.1.1.

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

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

Zu 16.1.2.

- Formulieren Sie das Redoxgleichgewicht für jede einzelne Zelle.
- Berechnen Sie unter der Annahme, dass das Metallion nahezu vollständig in der komplexierten Form vorliegt und dass der Ligand im Überschuss vorlag, zunächst die Restkonzentration des Liganden, $[L]_e$ und tragen Sie diese in die Tabelle 14A ein.

TABELLE 14A: ELEKTROCHEMISCHE BESTIMMUNG VON KOMPLEXBILDUNGSKONSTANTEN

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

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

Zu 16.1.3.

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

- Tragen Sie Ihre Ergebnisse in Tabelle 16A ein:

TABELLE 16A

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

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

17.2. Gruppe 2

Zu 16.2.1.

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

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

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

Zu 16.2.2.

- Formulieren Sie das Redoxgleichgewicht für jede einzelne Zelle!
- Berechnen Sie unter der Annahme, dass das Metallion nahezu vollständig in der komplexierten Form vorliegt und dass der Ligand im Überschuss vorlag, zunächst die Restkonzentration des Liganden, $[\text{L}]_e$ und tragen Sie diese in Tabelle 14B ein.
- Berechnen Sie nun gemäß Gleichung **15.3.4.** die Gleichgewichtskonstante K. Tragen Sie diese Werte in die Tabelle 14B ein.

TABELLE 14B: ELEKTROCHEMISCHE BESTIMMUNG VON KOMPLEXBILDUNGSKONSTANTEN

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

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

Zu 16.2.3.

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

TABELLE 16B

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

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

17.3. Gruppe 3

Zu 16.3.1.:

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

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

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

Zu 16.3.2

- Formulieren Sie das Redoxgleichgewicht für jede einzelne Zelle.
- Berechnen Sie unter der Annahme, dass das Metallion nahezu vollständig in der komplexierten Form vorliegt und dass der Ligand im Überschuss vorlag, zunächst die Restkonzentration des Liganden, $[L]_e$ und tragen Sie diese in die Tabelle 14C ein.

TABELLE 14C: ELEKTROCHEMISCHE BESTIMMUNG VON KOMPLEXBILDUNGSKONSTANTEN

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

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

Zu 16.3.3.:

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

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

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

17.4. Gruppe 4

Zu16.4.1.

- Warum wird im salpetersauren Milieu gearbeitet?
- Welche Struktur hat der gebildete Thiocyanat-Komplex?
- Welche Voraussetzungen müssen gelten, damit die Annahme, dass im ersten Teil des Versuchs das gesamte Thiocyanat als $[Fe(H_2O)_5(NCS)]^{2+}$ vorliegt, gerechtfertigt ist?
- Welche Voraussetzung muss ferner gelten, dass die Annahme, die Absorption bei 447 nm sei proportional zur Konzentration von $[Fe(H_2O)_5(NCS)]^{2+}$ gültig ist?

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

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

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

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

- TABELLE 13D :BESTIMMUNG DER KOMPLEXBILDUNGSKONSTANTE VON „FESCN“

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

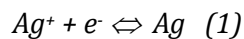
- Füllen Sie Tabelle 13D aus und berechnen Sie hieraus die Gleichgewichtskonstante K :
 $K = [\text{Fe}]_1 / ([\text{Fe}]_e * [\text{SCN}]_e)$. Beachten Sie, dass die Konstante eine Einheit besitzt! Die Konzentrationen in der Tabelle sind i.d.R. in „ $\mu\text{mol/L}$ “ angegeben, die tabellierten Konstanten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

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

Zu 16.4.2.

Vergegenwärtigen Sie sich nochmals die Vorgänge in beiden Halbzellen.

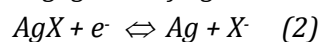
In der Referenzzelle läuft immer derselbe Vorgang ab:



Die Nernstgleichung liefert für diese Halbzelle:

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

In der eigentlichen Messzelle läuft hingegen der folgende Vorgang ab:



Hierfür sagt die Nernstgleichung voraus:

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

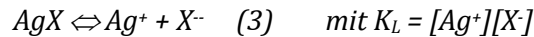
Für die Zellspannung $\Delta E = E_1 - E_2$ ergibt sich damit:

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

Wir bestimmen durch Messung ΔE . Die Konzentration $[\text{Ag}^+]_0$ in der Referenzzelle ist vorgegeben einerseits durch die verwendete AgNO_3 - Lösung, andererseits die 1:1 Verdünnung durch VE-

Wasser bzw. KX-Lösung. Der Wert für $E^\circ = 0.80 \text{ V}$ ist bekannt. Unter der Annahme, dass wegen des verwendeten Halogenidüberschusses nahezu alles Silber als AgX vorliegt, ergibt sich für $[X^-] = [X^-]_0 - [\text{Ag}^+]_0$ und damit lässt sich E_2° berechnen.

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



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

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

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

Und damit haben wir den gewünschten Zusammenhang.

TABELLE 14D: BESTIMMUNG DES LÖSLICHKEITSPRODUKTES VON AGCL

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

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

Zu 16.4.3.:

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

TABELLE 16D: BESTIMMUNG DER SÄUREKONSTANTE VON DIHYDROGENPHOSPHAT

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

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

Gruppe 5

Zu 16.5.1.

- Warum wird im salpetersauren Milieu gearbeitet?
- Welche Struktur besitzt Salicylsäure? Welche Struktur könnte der Eisensalicylat- Komplex besitzen?
- Welche Voraussetzungen müssen gelten, damit die Annahme, dass im ersten Teil des Versuchs das gesamte Salicylat als $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{salH})]^{2+}$ vorliegt, gerechtfertigt ist?
- Welche Voraussetzung muss ferner gelten, dass die Annahme, die Absorption bei λ_{max} sei proportional zur Konzentration von $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{salH})]^{2+}$ gültig ist?
- Bestimmen Sie auch "von Hand" (Excel) den Kalibrierungsfaktor α gemäß der Geradengleichung

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

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

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

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

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

TABELLE 13E: BESTIMMUNG DER KOMPLEXBILDUNGSKONSTANTE VON FE-SALICYLAT

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

Zu 16.5.2.

Hinweise zur Berechnung finden Sie bei Kapitel 17.4.

TABELLE 14E: BESTIMMUNG DES LÖSLICHKEITSPRODUKTES VON AGBR

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

Zu 16.5.3.:

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

TABELLE 16E: BESTIMMUNG DER BASENKONSTANTE VON GLYCIN

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

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

17.5. Gruppe 6

Zu 16.6.1:

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

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

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

Zu 16.6.2.

Hinweise zur Berechnung finden Sie bei Kapitel 17.4.

TABELLE 14F: BESTIMMUNG DES LÖSLICHKEITSPRODUKTES VON AGI

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

Zu 16.6.3.:

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

TABELLE 16F: BESTIMMUNG DER SÄUREKONSTANTE VON GLYCIN

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

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

17.6. Gruppe 7

Zu 16.7.1.

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

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

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

Zu 16.7.2.:

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

TABELLE 14G: ELEKTROCHEMISCHE BESTIMMUNG DES LÖSLICHKEITSPRODUKTS VON KUPFEROXALAT

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

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

Zu 16.7.3.:

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

TABELLE 16G: BESTIMMUNG DER SÄUREKONSTANTE DES AMMONIUMIONS

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

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

17.7. Gruppe 8

Zu 16.8.1.

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

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

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

Zu 16.8.2.

- Formulieren Sie das Redoxgleichgewicht für jede einzelne Zelle!
- Berechnen Sie unter der Annahme, dass das Metallion nahezu vollständig in der komplexierten Form vorliegt und dass der Ligand im Überschuss vorlag, zunächst die Restkonzentration des Liganden, $[L]_e$ und tragen Sie diese in Tabelle 14H ein.

TABELLE 14H: BESTIMMUNG DER KOMPLEXBILDUNGSKONSTANTE DES SILBERDI(AMMIN)KOMPLEXES

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

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

Zu 16.8.3.:

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

TABELLE 16H: BESTIMMUNG DER BASENKONSTANTE VON HYDROGENPHOSPHAT

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

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

ANHANG I: WEITERFÜHRENDE LITERATUR

Kapitel 2

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

Kapitel 4

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

Kapitel 5

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

Kapitel 6

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

Kapitel 8

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

Kapitel 9

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

Kapitel 10

- https://www.google.de/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=7&ved=0ahUKewiG_eOGypjYAhXPLVA_KHWOPCcMQFghgMAY&url=http%3A%2F%2Ffilestore.aqa.org.uk%2Fresources%2Fchemistry%2FQA-7405-REACTIONS-OF-METAL-IONS.PDF&usq=AOvVaw2ZovRwaySVZ1N4ILDRqDGk
- <http://www.compoundchem.com/2014/03/19/testing-for-cations-sodium-hydroxide-ammonia-precipitates/>
- <http://www.chemhume.co.uk/AS%20AQA%20CHEM/ASINDEX.htm> :Kapitel 2.6.
- A.T.Baker, „The Ligand Field Spectra of Copper(II) Complexes“, J.Chem.Ed. 75(1998), 98f
- Ch.Trapp, R.Anderson “Crystal Field Spectra of Transition Metal Ions”, J.Chem.Ed. 44(1967), 527
- S.Albrecht, P.Klüfers „...the tartrato cuprates in Fehling’s solution”, <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/zaac.201200458/abstract>
- P.A.Fiorito, A.S.Polo „A New Approach toward Cyanotype Photography Using Tris-(oxalato)ferrate(III)...“ J.Chem.Ed. 92(2015), 1721
- B.Frese, “Eine berufsorientierte Ausbildung für Lehramtsstudenten im Fach Anorganische Chemie“, Dissertation, Justus-Liebig-Universität Gießen, 2001
- W.Liu et al. „UV-Vis spectrophotometric..studies of ferric complexes...“, Chem.Geol. 231(2006), 326

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

Kapitel 12

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

Kapitel 13

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

Kapitel 14

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

Kapitel 15 -17

- Schulversuche zum Thema „Indikator“ sowohl allgemeiner Natur als auch zum hier behandelten Zusammenhang Farbigkeit-pH finden Sie im Internet auf der Seite:
 - <http://www.chemieunterricht.de/dc2/indikator/>
- E.Klotz et al., „The Equilibrium Constant for Bromothymol Blue..." J.Chem.Ed. 88(2011), 637
- H.B.Rodriguez, M.Miranda „A Simplified Undergraduate...Effect of Ionic Strength on the Equilibrium Concentration Quotient of the Bromocresol Green Dye" J.Chem.Ed. 89(2012), 1201
- E.Sabadini, L.V.Cavalcanti Carvalho, "Visual Demonstration of the Ionic Strength Effect..." Quim.Nova 36(2013), 187
- M.Jansen, "Spec 20 part 3: K_a of bromocresol green" (Crescent School, Willowdale Ontario, April 2008)
- www.kbcc.cuny.edu/.../PL/.../6_EquilibriumConstant_Sp12.pdf
- Ocean Optics "The Determination of the pK_a of an Indicator Solution" in "Applications in Spectroscopy", 2007
- G.S. Patterson "A Simplified Method for Finding the pK_a of an Acid-Base Indicator by Spectrophotometry", J.Chem.Ed. 76(1999), 395
- K.P.Alter et al., „Spectrophotometric Determination of the Dissociation Constant. Of an Acid-Base Indicator Using a Mathematical Deconvolution Technique", J.Chem.Ed. 82(2005), 1682

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

ANHANG II

Tabelle 2: Wichtige pK_a -Werte

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

TABELLE 3. WICHTIGE KOMPLEXBILDUNGSKONSTANTEN

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

TABELLE 4: LÖSLICHKEITSPRODUKTE EINIGER HYDROXIDE

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

TABELLE 5 MOLMASSEN UND LÖSLICHKEITEN DER EINGESETZTEN CHEMIKALIEN

Konz.	Stoff	IM SAAL	MOLMASSE	Löslichkeit (g/L) bei 20°C	Löslichkeit (mol/ L)
Fest	Ag blech	ja	107,87	unlöslich	
Fest	AgNO_3	C50	169,87	2192	8,76

Fest	Al	R2	26,98	unlöslich	
Fest	AlCl ₃	ja	133,34	Exotherme Zersetzung!	
Fest	AlCl ₃ *6H ₂ O	C45	241,43	456	
Fest	Ascorbinsäure	C71	176,12	333	
Fest	Bi(NO ₃) ₃ *5H ₂ O	C63	485,07	(Zersetzung)	
Fest	CaCl ₂	ja	110,99	745	
Fest	CaCl ₂ *2H ₂ O	ja	147,02	977	
fest	CaCl ₂ *6H ₂ O	C19	219,08	5360	
Fest	CaCO ₃	C87	100,09	4.8*10 ⁻⁹	6.9*10 ⁻⁵
Fest	CoCl ₂ *6H ₂ O	C122	237,93	536	
Fest	CoSO ₄ *7H ₂ O	C123	281,10	604	
Fest	CrCl ₃ *6H ₂ O	C73	266,45	590	
Fest	Cu	C71/C89	63,55	unlöslich	
Fest	CuCl ₂ *2H ₂ O	R17	170,47	1104	
fest	Cu(NO ₃) ₂ *3H ₂ O	C26	241,60	1378	
Fest	CuSO ₄ *5H ₂ O	C40	249,68	208	1,30
Flüssig	Ethylendiamin	ja	60,10		
Fest	Fe	R31/C75	55,85	unlöslich	
Fest	Fe(NO ₃) ₃ *9H ₂ O	ja	404,00	(1500 Hexahydrat)	
Fest	Fe ₂ (SO ₄) ₃ *9H ₂ O	C24	562,01	4400	
Fest	FeCl ₂ *4H ₂ O	ja	198,81	1601	
Fest	FeCl ₃	ja	162,2	744	
Fest	FeCl ₃ *6H ₂ O	C74	270,3	919	4,49
0.1 M	FeCl ₃ /HCl	S14			
Fest	FeSO ₄ *7H ₂ O	R8	278,01	266	1,69
Fest	Glycin	ja	75,07		
Fest	K ₂ CO ₃	C29	138,21	1120	
Fest	K ₂ HPO ₄	ja	174,18	(1590:Hydrat)	
0.0025 M	K ₃ [Fe(CN) ₆]	G28	329,26	330	
Fest	KBr	C28	119,01	535	
Fest	KCl	C79	74,56	344	
Fest	KCr(SO ₄) ₂ *12H ₂ O	C11	499,4	244 (25°C)	
Fest	KH ₂ PO ₄	ja	136,09	227	
Fest	KHCO ₃	C80	100,12	224	
Fest	KHSO ₄	R9	136,17	363	
Fest	KI	C37	166,01	1280	
Fest	KOH	C35	56,11	1070	
Fest	KSCN	C83	97,18	1772	
Fest	Mg	C92/R39	24,31	Als Band unlöslich	
Fest	MgCl ₂ *6H ₂ O	C66	203,30	(546:Hydrat)	4,93
Fest	MnCl ₂ *4H ₂ O	ja	197,91	1510	
Fest	MnSO ₄ *H ₂ O	C42	169,01	520	
Fest	Natriumtartrat	ja	194,05	290	
Fest	Na ₂ CO ₃	C88	105,99	71	

Fest	Na ₂ HPO ₄	C46	141,96	1000	
Fest	Na ₂ S ₂ O ₃ *5H ₂ O	C55	248,17	794	
Fest	NaBO ₃ **4H ₂ O	ja	153,86	25,5	
Fest	NaCl	C16	58,44	359	5,42
Fest	NaF	C110	41,99	42,2	
Fest	NaHCO ₃	R5	84,01	69	
Fest	NaH ₂ PO ₄ *2H ₂ O	C47	156,01	600	
Fest	NaNO ₃	C51	85,00	921	
Fest	NaOAc*3H ₂ O	C44	136,08	1190	
Fest	Na ₂ SO ₄ *10 H ₂ O	C53	322,19	110	
Fest	Natriumsalicylat	ja	160,11		
Fest	NH ₄ Cl	C1	53,49	297	
Fest	(NH ₄) ₂ CO ₃	R42	96,09	1000	
Fest	Phenanthrolin	ja	180,21		
Fest	Schwefelpulver	R37	256 (S ₈)	unlöslich	
Fest	Sn	C49/C95	118,69	unlöslich	
Fest	ZnCl ₂	C70	136,28	432	
Fest	Zn(NO ₃) ₂ *6H ₂ O	C22	297,47	1843	

TABELLE 6: EINGESTELLTE LÖSUNGEN

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

ANHANG III

TABELLE 7: GHS-EINORDNUNG DER VERWENDETEN CHEMIKALIEN

(NH ₄) ₂ CO ₃	R42	H 302
Ag		ungefährlich
AgNO ₃	C50	H272+314+400+410
Al	R2	H 250+261
AlCl ₃		H 314
AlCl ₃ *6H ₂ O	C45	H315+319+335
Ascorbinsäure	C71	ungefährlich
Bi(NO ₃) ₃	C63	H 272+315+319+335
CaCl ₂		H 319
CaCl ₂ *2H ₂ O		
CaCl ₂ *6H ₂ O	C19	
CaCO ₃	C87	ungefährlich
CoCl ₂ *6H ₂ O	C122	H350i+341+360F+302+334+317+400+410
CoSO ₄	C123	H350+341+360F+302+334+317+400+410
CrCl ₃ *6H ₂ O	C73	H 302
Cu	C17/C89	H 228+400+410
Cu(NO ₃) ₂	C26	H272+302+315+319+400+410
CuCl ₂	R17	H 302+315+319+400+410
CuSO ₄ *5H ₂ O	C40	H 302+315+319+400+410
Ethylendiamin		H226+302+312+314+317+334
Fe	C75	H 228
Fe(NO ₃) ₃ *9H ₂ O		H272+315+319
Fe ₂ (SO ₄) ₃	C24	H 290+302+315+318
FeCl ₃		H 302+315+317+318
FeCl ₃ *6H ₂ O	C74	H302+314
FeCl ₃ /HCl	S14	H 302+315+317+318+335
FeSO ₄	R8	H 302+315+319
Glycin		H319
K ₂ CO ₃	C29	H 315+319+335
KBr	C28	ungefährlich
K ₂ HPO ₄		ungefährlich
K ₃ [Fe(CN) ₆]	G28	EUH032
KH ₂ PO ₄		ungefährlich
KHCO ₃	C80	ungefährlich
KCl	C79	ungefährlich
KCr(SO ₄) ₂	C11	H 315+319
KHSO ₄	R9	H 314+335
KI	C37	ungefährlich
KOH	C35	H 290+302+314
KSCN	C83	H302+312+332+412
Mg	C92/R39	H250+260

MgCl ₂	C66	ungefährlich
MnCl ₂	?	H 301+411
MnSO ₄	C42	H 373+411
Na ₂ CO ₃	C88	H 319
NaHCO ₃	R5	H 319
Na ₂ HPO ₄	C46	ungefährlich
Na ₂ SO ₄ *10H ₂ O	C53	ungefährlich
Na ₂ S ₂ O ₃	C55	H315+319+335
NaBO ₃ *4H ₂ O		H272+302+318+/331)+335+360Df
Na-acetat	C44	ungefährlich
NaCl	C16	ungefährlich
NaF	C110	H 300+315+319
NaNO ₃	C51	H 272+302
Na-Salicylat		H302+319
Na-tartrat		ungefährlich
NH ₄ Cl	C1	H 302+319
Phenanthrolin		H 301+400+410
Schwefel	R37	H315
Sn	C49/C95	ungefährlich
Zn(NO ₃) ₂	C22	H272+302+315+319+335+400+410
ZnCl ₂	C70	H 302+314+400+410
Ammoniak	Konz, 1 m	H 314+335+400
Essigsäure	Konz	H 226+314
Natronlauge	1 m, 6 m	H 290+314
Salpetersäure	Konz, 1 m, 6 m	H 272+290+314
Salzsäure	Konz, 1 m, 6 m	H 314+335
Schwefelsäure	Konz, 1 m, 3 m	H 290+314

Tabelle 8: Bezug H-Satz und BA_LAAC1

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

H319	9S	9L
H330	10S	10L
H331	11S	11L
H332	12S	12L
H334	6	
H335	9S	9L
H336	9S	9L
H341	2	
H350	4	
H351	3S	3L
H360	1	
H370	10S	10L
H371	12S	12L
H372	11S	11L
H373	12S	12L
EUH029	10S	10L
EUH031	11S	11L
EUH032	10S	10L
EUH066	9S	9L
EUH070	10S	10L
EUH071	8S (sauer) 7S (basisch)	8L (sauer) 7L (basisch)
EUH201	11S	11L
EUH203	6	
EUH204	6	
EUH205	6	
EUH207	10S -	10L -
EUH208	6	

TABELLE 9: LISTE DER VORHANDENEN BETRIEBSANWEISUNGEN

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