

**Vorlesung zum Grundpraktikum
im WS 2022/23
„Einführung in die experimentelle
Chemie“
Liebig-Laboratorium**

20. Oktober 2022





Wasserhärte

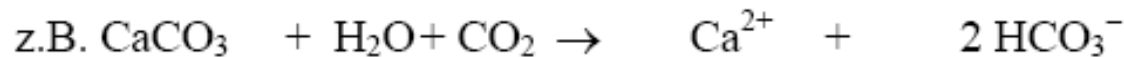
- Die Wasserhärte wird hauptsächlich durch den Gehalt an Ca- und Mg- Ionen (in gelöster Form) verursacht, da aus Gesteins-Materialien der Gebirge (z.B. $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$, „Dolomit“) durch Regenwasser diese Ionen herausgelöst werden.
- Steigerungseffekt: „Saurer Regen“ (CO_2 , SO_2 , H_2S , NO_x)
- Diese Salze gelangen ins Grundwasser und werden mit den Flüssen bis ins Meer transportiert.
- Was ist eine geeignete Methode, um Ionen in Wässern zu bestimmen? \Rightarrow **KOMPLEXOMETRIE** (s.u.)



Praktische Bedeutung der Ca/Mg-Bestimmung: Wasserhärte

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

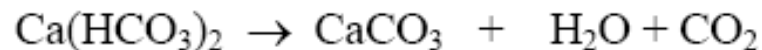
- Auflösen von Gesteinen (Carbonate, Oxide, Silicate):



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

- Carbonathärte (CH, temporäre Härte)

wird beim Erhitzen stark reduziert (Kesselsteinbildung):



- Nichtcarbonathärte (NCH, permanente Härte)

verschwindet *nicht* beim Erhitzen, d.h., Salze in Form von Sulfaten, Chloriden usw.

fallen beim Erhitzen nicht aus: „Sulfathärte“



- Gesamthärte = CH + NCH

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

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

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

Titration mit Titriplex III:

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

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



Einteilung des Wassers nach Härtegraden:

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

also: 6.86 mg/L.



Welcher Wasserhärte (in °dH) entspricht das?

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

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

also: 2.75 mg/L.

1 °dH entspricht 7.14 mg (Ca²⁺)/L

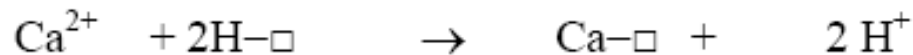
Dreisatz ergibt somit: 0.39 °dH.



Moderne Verfahren der Wasserenthärtung

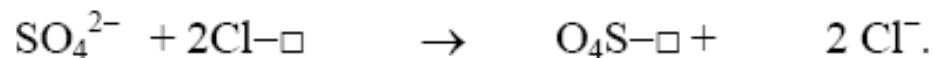
- Ionenaustauschverfahren

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



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

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

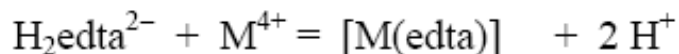
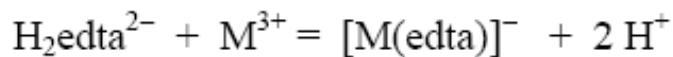
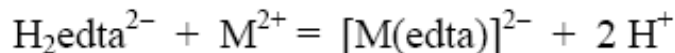
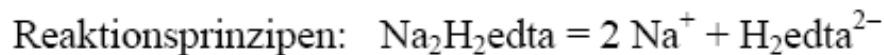




Komplexometrische Titrations (wird für die Kapitel 1 „Der Kalkkreislauf“ und Kapitel 2 „Aminosäuren“ benötigt)

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

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





Die gebildeten Komplexe sind sehr stabil, weisen hohe Beständigkeitskonstanten (β) auf, und sind häufig auch im sauren Bereich beständig. Beispiele:

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



- **Vorteile:** das molare Reaktionsverhältnis ist stets 1:1 (unabhängig von der Kationenladung)! Vgl. Folie 9
- Fast alle Metallionen des PSE können mit dieser Methode schnell und exakt bestimmt werden!



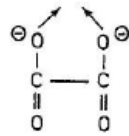
Für die Bestimmung von Mg und Ca ist anzumerken, dass diese Komplexe *nicht* im sauren Bereich stabil sind (s. einzuhaltende Bedingungen in den Vorschriften: pH-Wert konstant halten durch Pufferung).

Komplexometrie: Chelatliganden

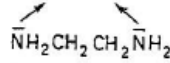
Mehrzählige Liganden (Chelat-Liganden)

Zweizählige Liganden

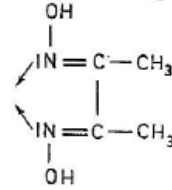
(bidentat)



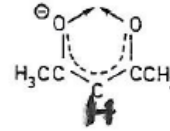
Oxalat-Ion



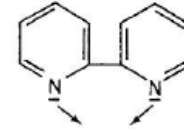
Ethylen-
diamin (en)



Diacetyl-
dioxim



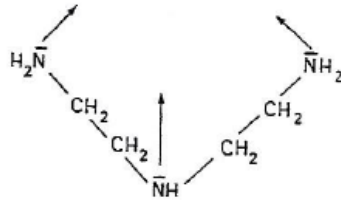
Acetylacetonat-
Ion (acac[⊖])



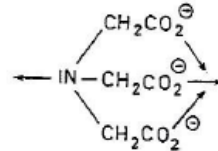
2,2'-Dipyridyl
(dipy)

Dreizähliger Ligand (tridentat)

Vierzähliger Ligand (tetra-)



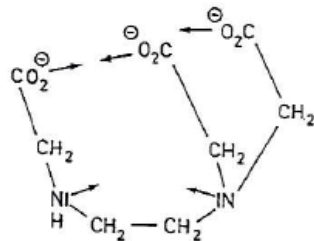
Diethylentriamin (dien)



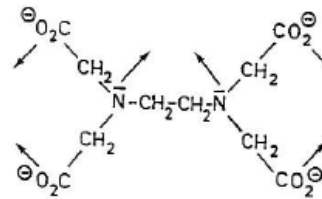
Anion der
Nitrilotriessigsäure

Fünzfähliger Ligand

Sechszähliger Ligand



Anion der Ethylendiamin-
triessigsäure



Anion der Ethylendiamin-
tetraessigsäure (EDTA)



Komplexometrische Titrationen

Grundprinzip der Methode / Metallindikatoren

- Nach 1945 wurde von *Schwarzenbach* diese Methode in die analytische Chemie eingeführt.
- Nahezu sämtliche Elemente des PSE sind damit direkt (oder indirekt) auf maßanalytischem Wege bestimmbar.
- mehrzählige Chelatliganden (s. Folie) werden zur Komplexbildung benutzt, wobei am häufigsten die Ethylendiamintetraessigsäure als Dinatriumsalz verwendet wird.
- Formelbild: Abkürzung $H_4\text{edta}$
 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{edta}$ („Titriplex III“)
Nitrilotriessigsäure („Titriplex I“)
 $H_4\text{edta}$ („Titriplex II“), auch Ethylendinitrioloessigsäure



Äquivalenzpunktbestimmung (?)

Metallindikatoren nach *Schwarzenbach*:

Als Indikatoren dienen organische Farbstoffe (s. Folie)

- Indikatoren sind selbst Chelatbildner, die zunächst mit dem betreffenden Metallion einen recht stabilen Komplex bilden (HIn = Indikator):



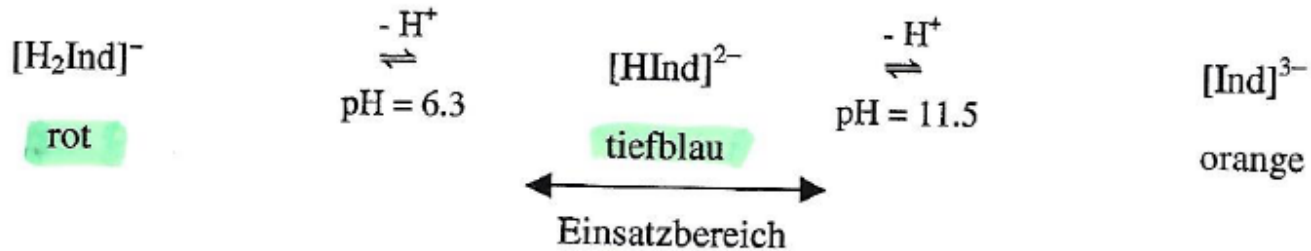
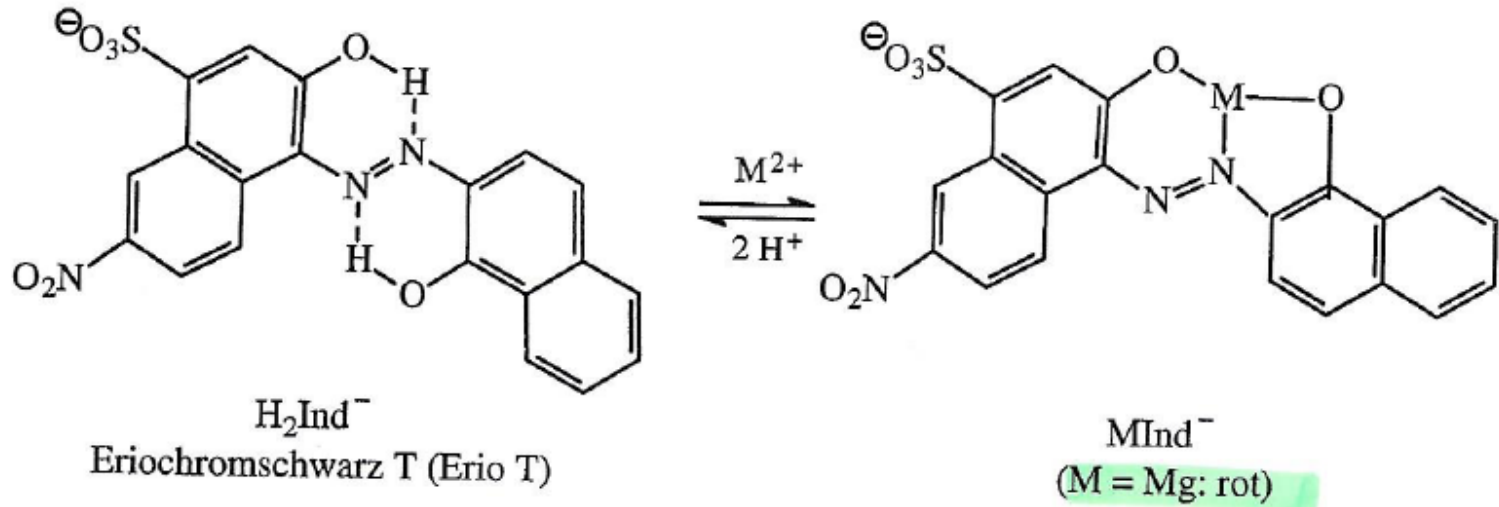
Eigenfarbe des Indikators veränderte Farbe: Komplexbildung!

Im Verlauf der Titration wird $\text{Na}_2\text{H}_2\text{edta}$ zugegeben:

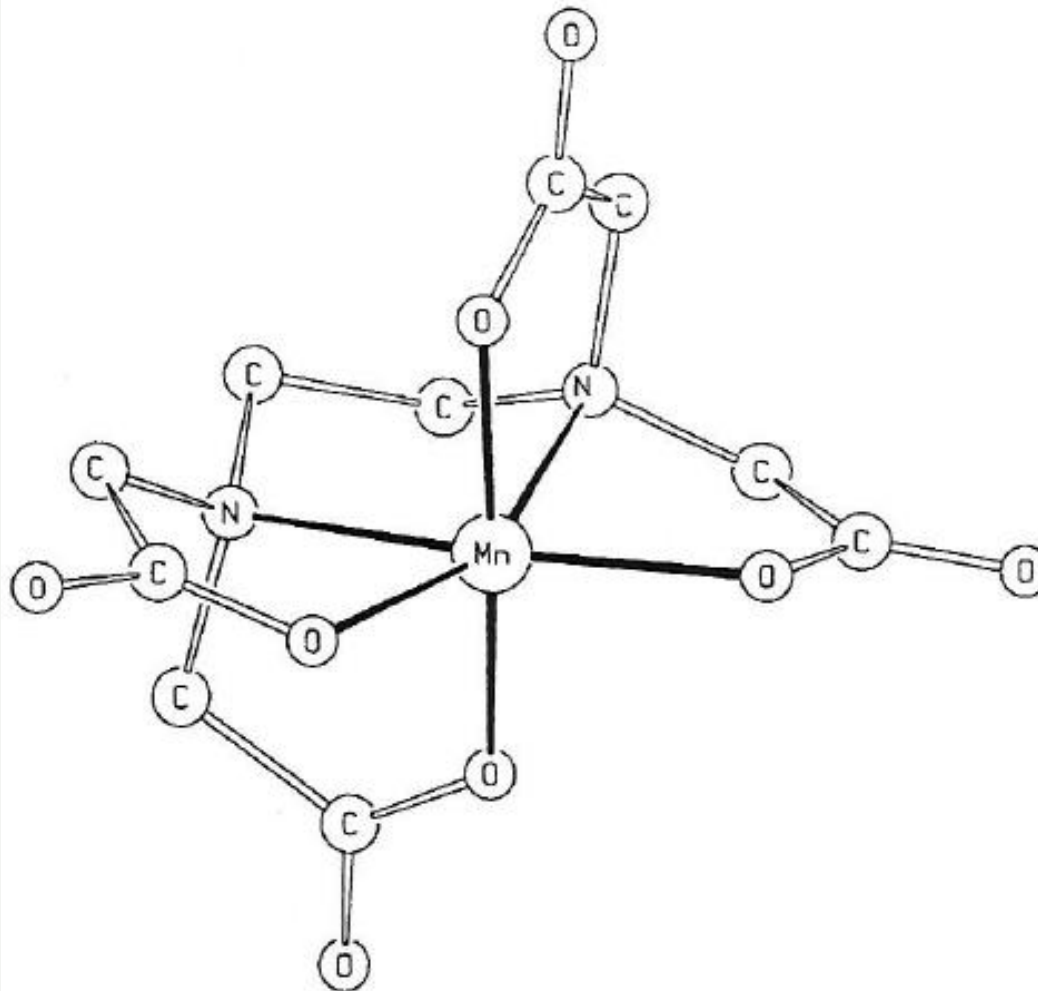
Langsame Verdrängung des Indikatoranions aus dem Metallion-Indikator-Komplex, weil die Komplexe des $(\text{H}_2\text{edta})^{2-}$ stabiler sind!

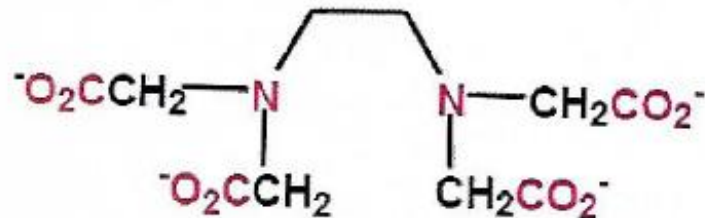
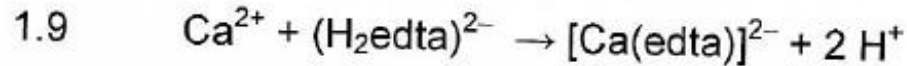
Am Äquivalenzpunkt erfolgt schließlich ein Farbwechsel, da nun die *Eigenfarbe* des Indikators sichtbar wird.

Bsp.: Eriochromschwarz T (ErioT).



Einsatz als „Puffertablette“ (Erio T mit Pufferwirkung; im ammoniakalischen Bereich)

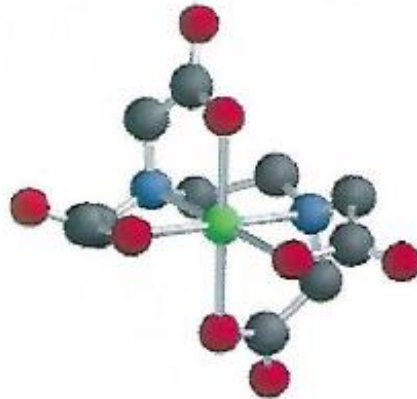




EDTA

Ethylendiamintetraacetat

ist ein extrem *guter* Komplexligand





- Indikatoren schlagen oft nur sehr langsam um!
- pH-Wert muss häufig *streng* eingehalten (und kontrolliert) werden, sodass der Umschlagspunkt gut sichtbar wird (Pufferung!), dazu wird i.d.R. eine Indikator-Puffertablette verwendet
- die Tablette enthält den Indikatorfarbstoff und ist mit NaCl verrieben, und enthält die nötigen Pufferkomponenten, z.B.: $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ bei ca. pH-Wert = 9.25

Merke: Ca- und Mg-Komplexe im *sauren* Bereich nicht stabil, aber: Komplexe hochgeladener Ionen (z.B. Fe^{3+}) sind im *sauren* Bereich stabil (s.u.).

Unbedingt beachten!



- peinlich saubere Glasgeräte verwenden, d.h. also:
sehr oft mit entionisiertem Wasser spülen, da z.B. Spuren von Leitungswasser (Ca/Mg-Ionen!) zu großen Fehlern führen würde.
- Komplexon-Lösungen für längere Zeit in **Kunststoff**-Flaschen aufbewahren! (Maßlösung ist in der Lage aus dem Glas Ionen herauszulösen)
- Prinzipiell lassen sich sehr viele Elemente des PSE mit der komplexometrischen Methode bestimmen, daher erklärt sich die Sauberkeit der benutzten Geräte von selbst!!



Herstellen einer 0.01 m Titriplex III-Lösung:

(Mischungskreuz 1 : 9, Verdünnung einer 0.1 m Lösung)

1. Teil: Urtiterlösung von Ca^{2+}

CaCO_3 definiert (trocken) und exakt einwiegen; Auflösen in Salzsäure:



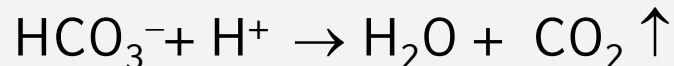
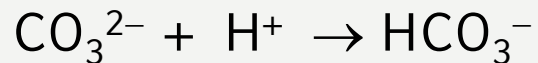
Lösung auf $\text{pH} \approx 12$ bringen und so den Titer der selbst verdünnten Komplexon-Lösung exakt bestimmen.

Berechnung des Titers:

0.4008 mg Ca entspricht 1 mL einer 0.01 m Titriplexlösung



- Definition: Titration aller Bestandteile eines Wassers, die oberhalb des Umschlagsbereiches des Indikators Methylorange (pH = 3.10 bis 4.40; rot → gelborange) zugesetzte Säure binden.
- Welche Bestandteile könnten das sein?
- Carbonat und Hydrogencarbonat, falls keine anderen Bestandteile anwesend sind, die mit Protonen reagieren





Um den Umschlagspunkt besser erfassen zu können, wird ein *Mischindikator* zugesetzt :

4 Tropfen Methylrot + 15 Tropfen Bromkresolgrün: Umschlag von türkis → rot (graurot als Zwischenstufe)

Es könnte auch ein Indikator nach *Mortimer* verwendet werden: Umschlag von weinrot nach grau (bei $\text{pH} = 5.10$) zur besseren Eingrenzung des Umschlagintervalls; ist aber nicht erforderlich!



Zu Versuch 1.9 / Berechnung:

0.1 m HCl-Verbrauch entspricht 0.1 mmol/mL

Wir ermitteln den Verbrauch pro 100 mL (s. Vorschrift) , d.h.,
multiplizieren mit 10, da die Angabe in mmol/L erfolgen soll.



Auf Fragen im Skript eingehen!



Säure-Base-Chemie von Aminosäuren

Aminosäuren – polyfunktionelle Moleküle

Nomenklatur: Aminosäuren (AS) = Aminocarbonsäuren

$-\text{NH}_2$ = Aminogruppe; $-\text{COOH}$ = Carboxylgruppe.

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

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

Wiederholung: Wir betrachten noch einmal kurz die Kurven für die Titrations von Essigsäure mit NaOH bzw. Ammoniak mit Salzsäure und wiederholen, dass die Salze NH_4Cl (Kation-Säure) bzw. NaOAc (Anion-Base) in wässriger Lösung der Protolyse unterliegen und eine saure bzw. basische Reaktion ergeben (s.o.).

Essigsäure: Pufferwirkung

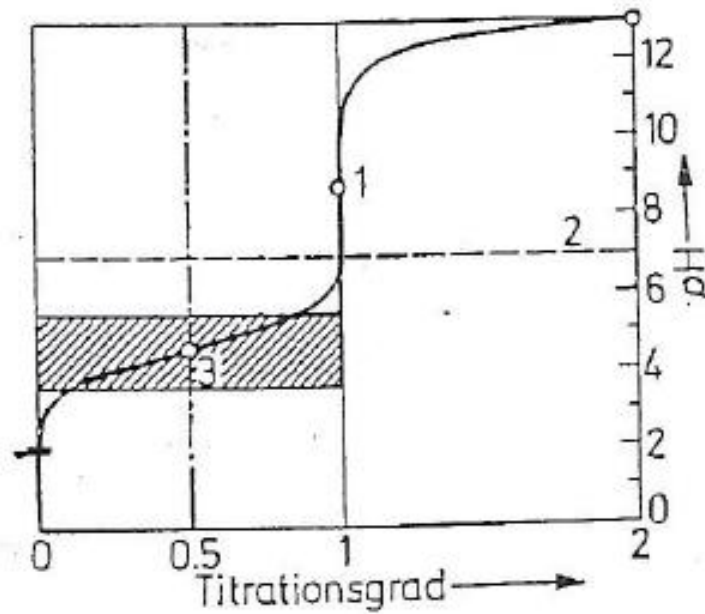


Abb. 123. pH-Diagramm zur Titration einer 0,1 M Lösung von CH_3COOH mit einer sehr starken Base

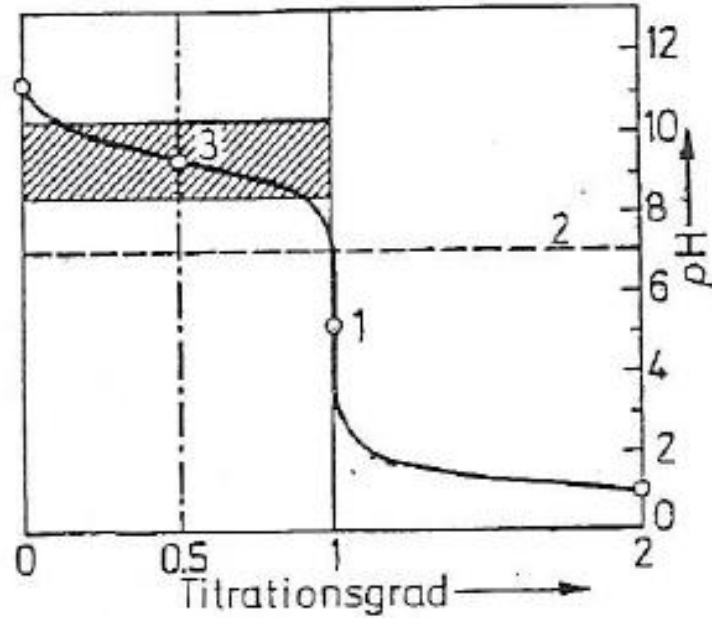
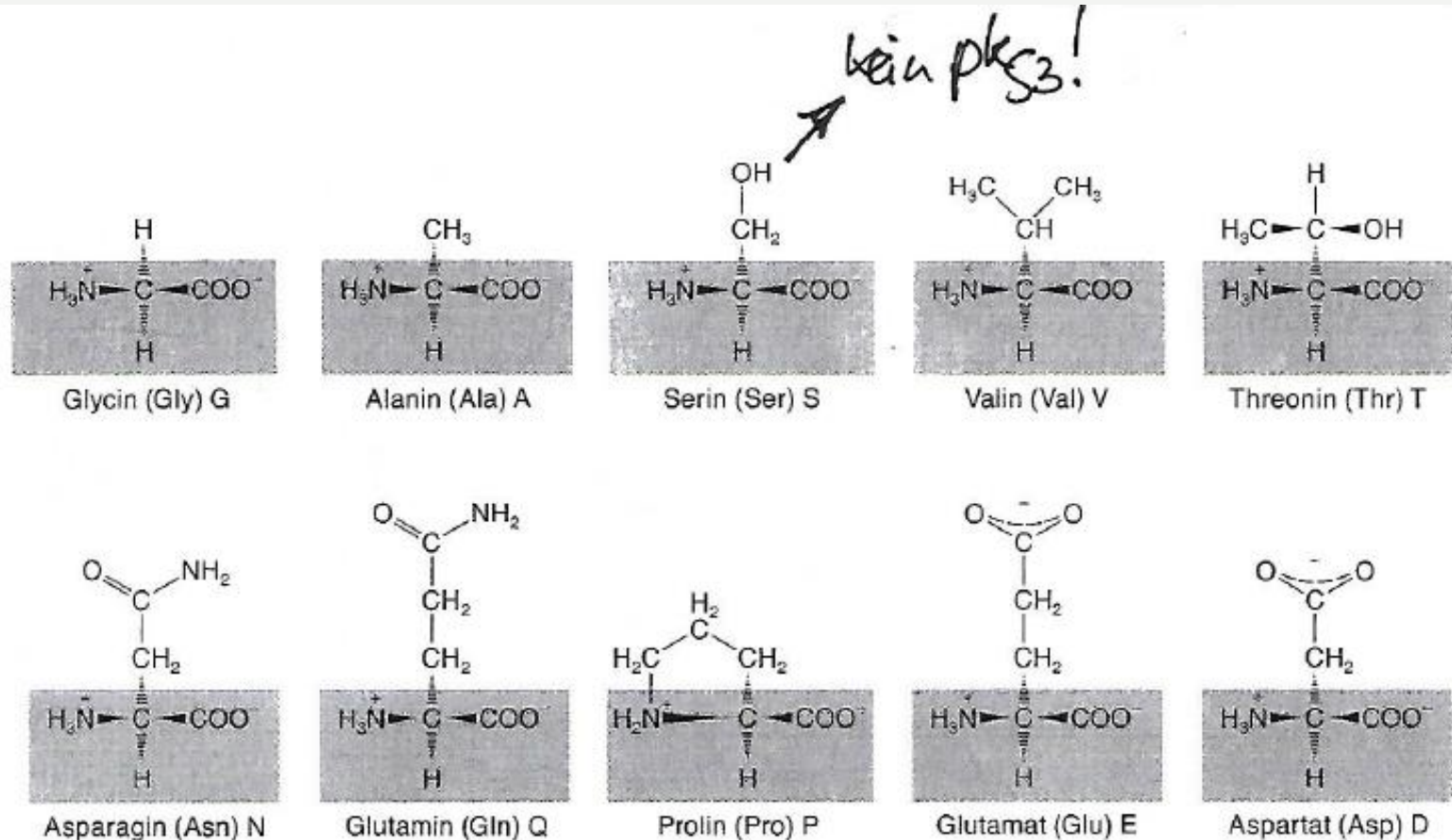
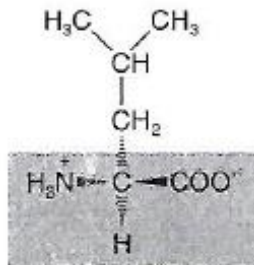
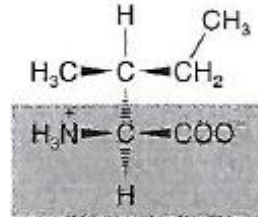


Abb. 122. pH-Diagramm zur Titration einer 0,1 M Lösung von NH₃ mit einer sehr starken Säure

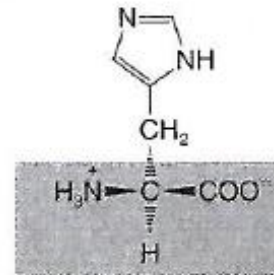




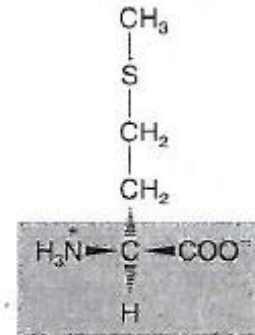
Leucin (Leu) L



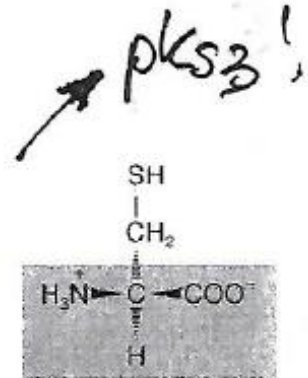
Isoleucin (Ile) I



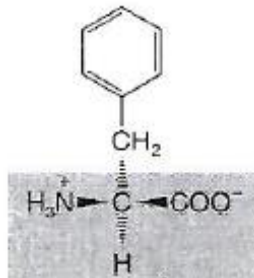
Histidin (His) H



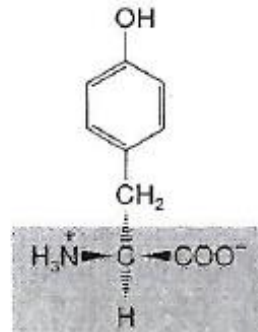
Methionin (Met) M



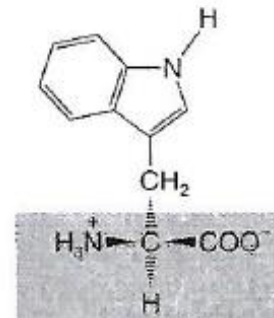
Cystein (Cys) C



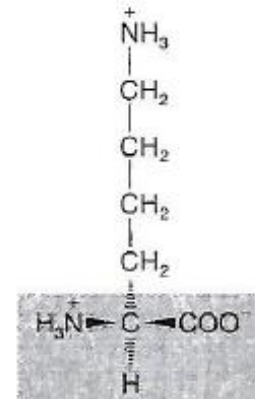
Phenylalanin (Phe) F



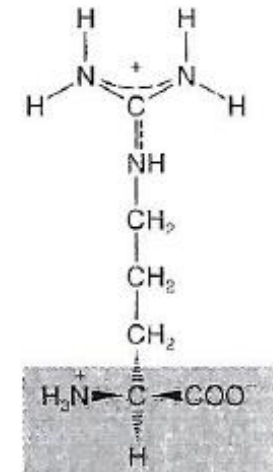
Tyrosin (Tyr) Y



Tryptophan (Trp) W



Lysin (Lys) K



Arginin (Arg) R



In diesem Zusammenhang - Vergleich der pK_s -Werte:

$pK_s(\text{H}_2\text{O}) = 15.75$ vs. $pK_s(\text{H}_2\text{S}) = 7.00$

z.B. 3. pK_s (Seitenkette) = 8.37



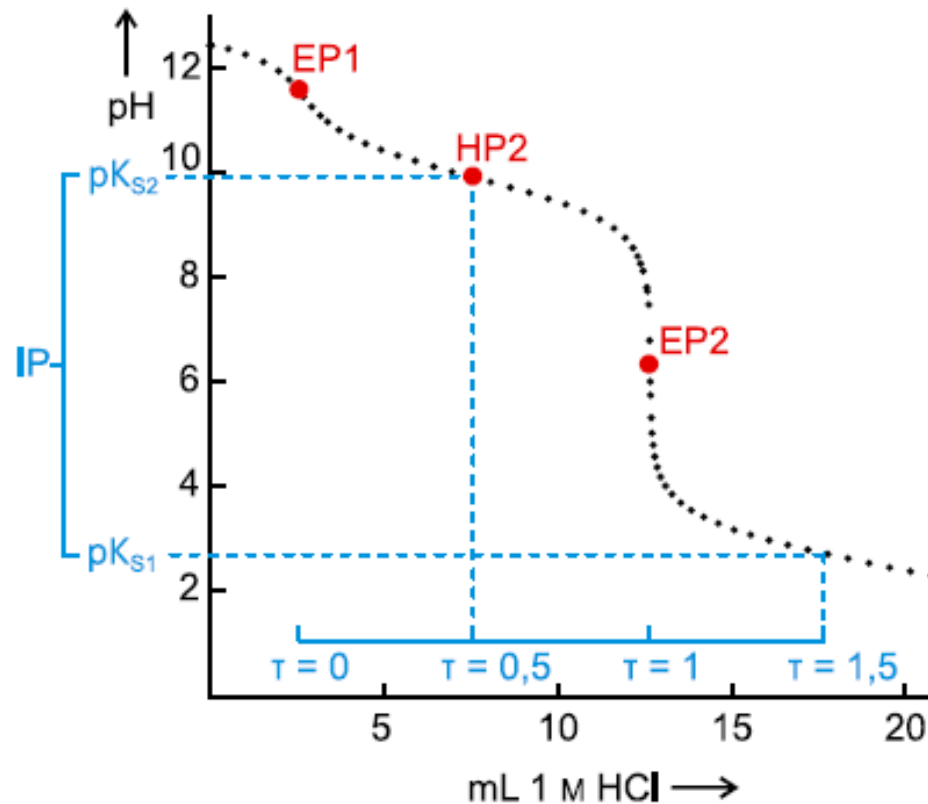
Ampholyte

Aminosäuren sind Ampholyte. Deren wesentliche Kennzahlen können einer Titrationskurve entnommen werden. Eine Möglichkeit, eine alle Protolyseschritte umfassende Kurve zu erhalten, ist in der folgenden Abbildung genutzt worden. Diese zeigt die Titrationskurve der einfachsten Aminosäure, Glycin (Aminoessigsäure, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$). Als Ampholyt liegt Glycin nach dem Auflösen in Wasser so vor, dass die stärkste saure Funktion (die COOH -Gruppe) deprotoniert und die stärkste basische Funktion (die NH_2 -Funktion) protoniert ist. Es liegt also das **Zwitterion** $\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-$ vor, das durch die Acidität der Ammoniumfunktion ($\text{p}K_{\text{S}2}$) und die Basizität der Carboxylat-Funktion ($\text{p}K_{\text{B}} = 14 - \text{p}K_{\text{S}1}$ mit $\text{p}K_{\text{S}1}$ als der Säurekonstante der zu Carboxylat konjugierten Säure, der COOH -Funktion) gekennzeichnet ist.

Glycin: Titrationskurve (aus stark basischer Lösung)



überschüssige Natronlauge verbraucht. EP1 markiert daher den Startpunkt der eigentlichen Glycinat-Titration, den Titrationsgrad 0 ($\tau = 0$).





Bei $\tau = 0,5$ ist der erste Pufferpunkt erreicht (im Messprotokoll HP2), bei dem gleiche Anteile Glycinat und Glycin vorliegen. Dabei ist die Hälfte des Glycinats an seiner basischsten Position, der Aminogruppe, protoniert worden – aus der Hälfte des Glycinats ist das Zwitterion $\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-$ entstanden. Bei HP2 wird auf der Ordinate der $\text{p}K_{\text{S}2}$ -Wert abgelesen, der **Säurekonstante der Ammoniumfunktion** (9,89; vgl. 9,78 in Voet & Voet, *Biochemistry*).

Die weitere Titration führt zu EP2. Hier ist alles Glycinat protoniert, so dass nur noch das Zwitterion vorliegt – der **isoelektrische Punkt** ist erreicht. Bis hierher wurden 1 mol Protonen zu 1 mol Glycinat zugefügt, der Titrationsgrad ist 1 ($\tau = 1$). Wurde die Aminosäure eingewogen, so ergibt der Quotient aus der Einwaage in mg und der zugegebenen Menge Protonen in mmol die Molekülmasse der Aminosäure. Da bei Glycin an diesem Äquivalenzpunkt das Zwitterion vorliegt, liegt hier auch der isoelektrische Punkt (IP) des Glycins, auf dessen Bestimmung weiter unter eingegangen wird.

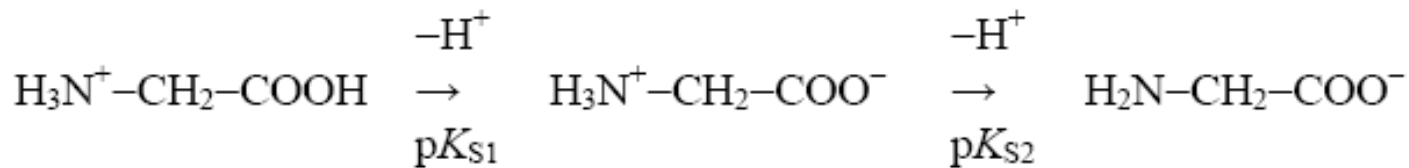


Bei der weiteren Titration wird ein zweiter Pufferpunkt und ein zweiter Äquivalenzpunkt erwartet. Im Vergleich mit einem verwandten Ampholyten wie Ammoniumacetat sind die meisten Aminosäuren aber so sauer, dass die Carboxylfunktion bei den üblichen Konzentrationen durch die zugesetzte Salzsäure nicht mehr protoniert wird und bei $\tau = 2$ kein Wendepunkt mehr zu erkennen ist. Aus diesem Grund ist auch die Bestimmung von pK_{S1} , der **Säurekonstanten der Carboxylfunktion**, beim zweiten Pufferpunkt ($\tau = 1,5$) mit einer höheren Unsicherheit behaftet als die Bestimmung von pK_{S2} . Im Beispiel ergibt sich pK_{S1} , der pH-Wert bei $\tau = 1,5$, zu 2,66 (vgl. 2,35 in Voet & Voet, *Biochemistry*).



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

Ausgangspunkt: die AS stellt in vollständig protonierter Form eine zweiprotonige Säure dar. Liegt Glycin in stark saurer Lösung vor, so ist auch die Aminogruppe (!) vollständig protoniert. Wird mit Lauge titriert, so stellen sich folgende Gleichgewichte ein:



am IP: *vollständig* als Zwitterion

H_2A^+ (Säure)

HA

A^- (Base)

(HA = korrespondierende Base)

(HA = korrespondierende Säure)



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

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

Für die Aminofunktion gilt:

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

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

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

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

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

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



Gleichsetzen beider Gleichungen ergibt für den pH_{IP} :

$$-\text{pH}_{\text{IP}} + \text{p}K_{\text{S1}} + \lg [\text{HA}] = \text{pH}_{\text{IP}} - \text{p}K_{\text{S2}} + \lg [\text{HA}]$$

somit schließlich:

$$\text{pH}_{\text{IP}} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{\text{S1}} + \text{p}K_{\text{S2}}) \quad (\text{vgl. Gleichung im Praktikumsskript S. 34}).$$

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

Glycin: Titrationskurve

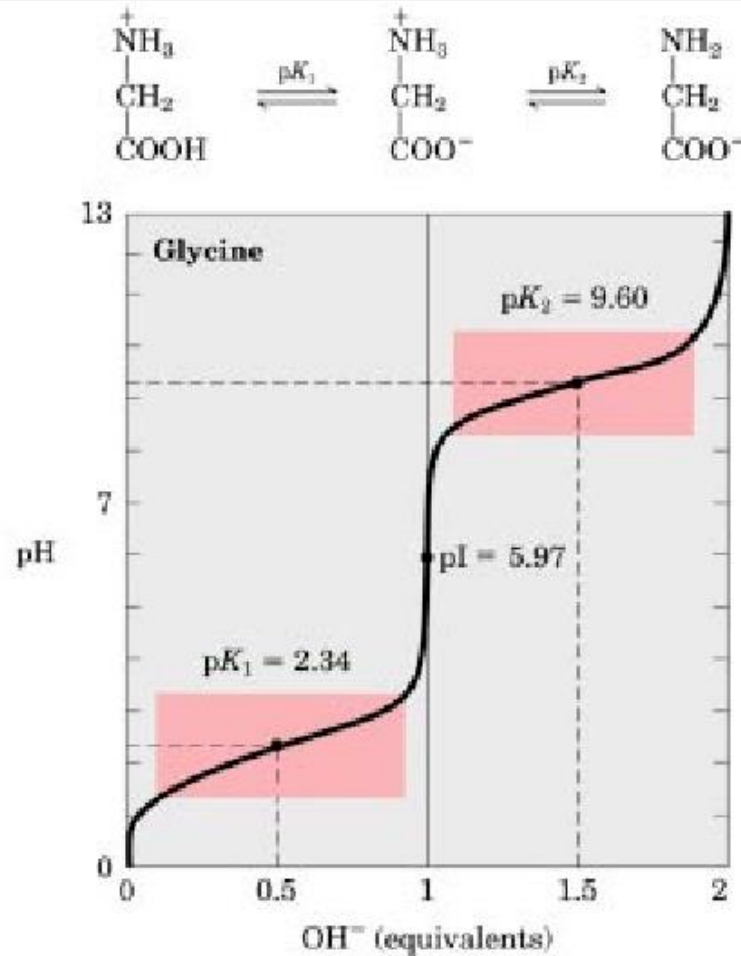


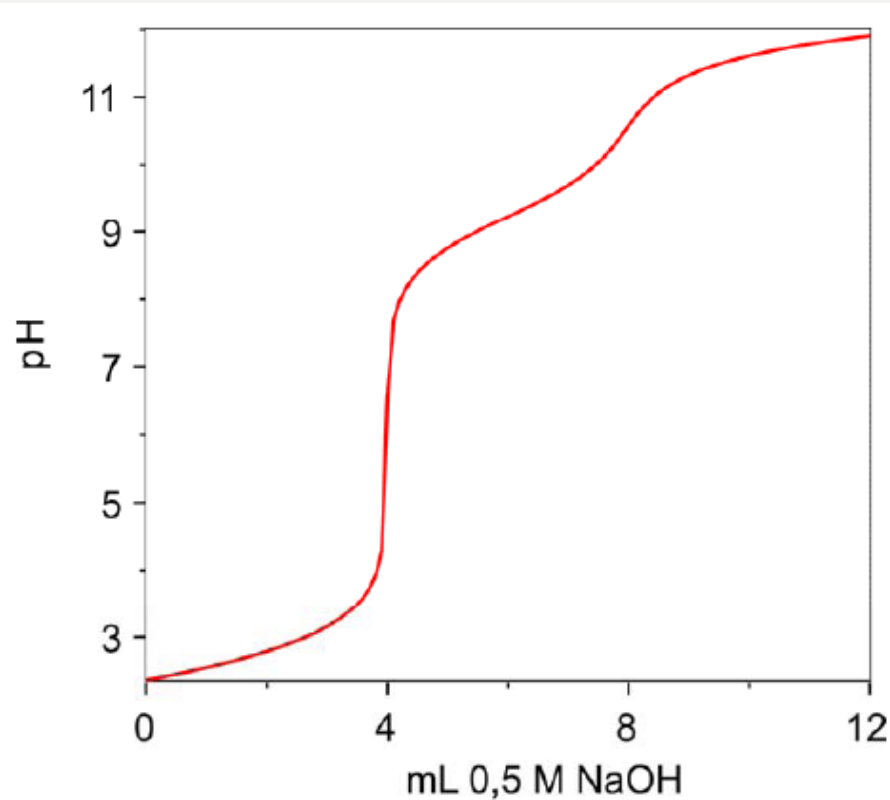
Abb. 2: Titrationskurve des Glycins



Titration von Aminosäure-Zwitterionen

Es soll hier die Titration einer (unbekannten) Aminosäure (HA) besprochen werden. Gegeben: $pK_{S1} = 2.19$; $pK_{S2} = 9.21$; Berechnen Sie aus der gegebenen Titrationskurve, welche AS vorliegt. Dazu werden 210.2 mg der Säure in 200 mL salzsaurer Lösung vorgelegt. Die Säure liegt so als Hydrochlorid mit vollständig protonierter Aminofunktion vor.

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



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

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



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

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

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

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

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{S}2} + \lg \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = 9.21.$$

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

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

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



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

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

oder anders:

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



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

Exkurs Säurestärke:

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



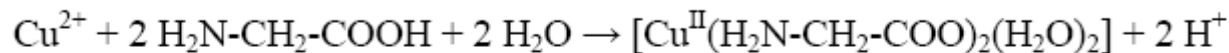
Beeinflussung der Protolysegleichgewichte von AS durch Komplexbildung:

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

Zu Versuch 2.3 (Praktikumsskript S. 38 oben):

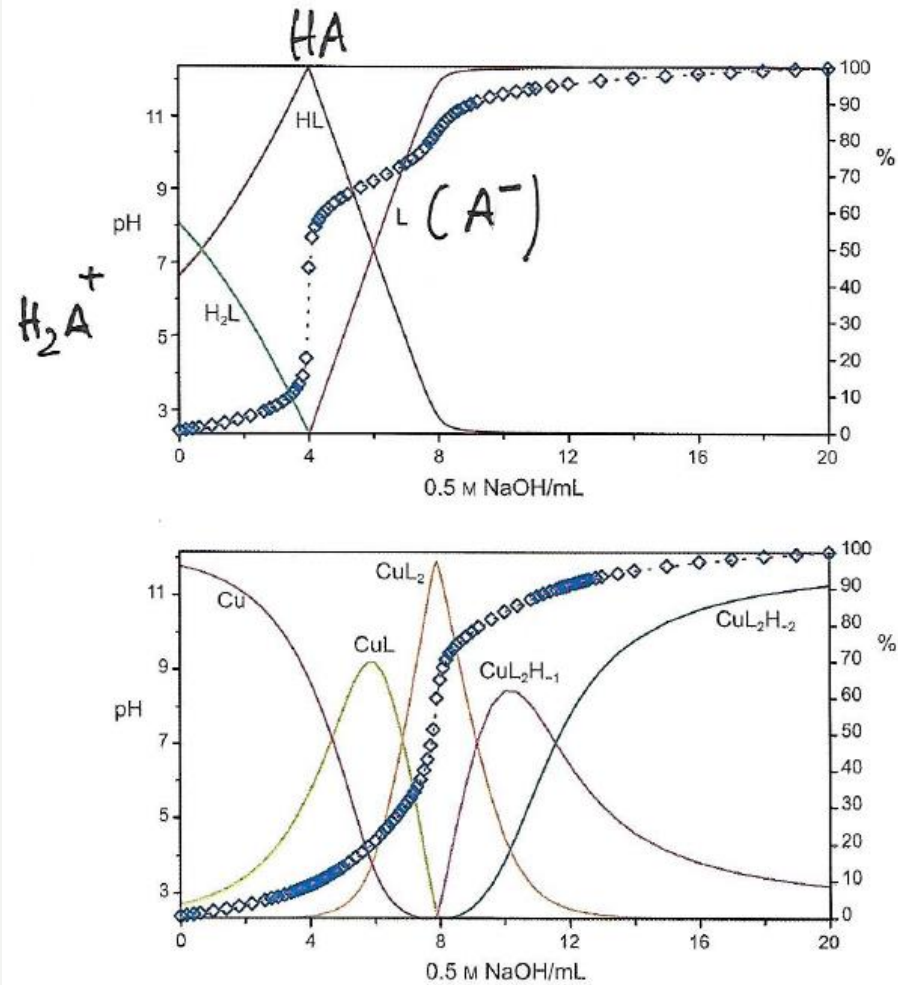
Die Titrationskurve des Glycins aus saurer Lösung heraus mit NaOH-Maßlösung ohne Zusatz von Cu^{2+} -Ionen sollte so ähnlich aussehen wie oben abgebildet.

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



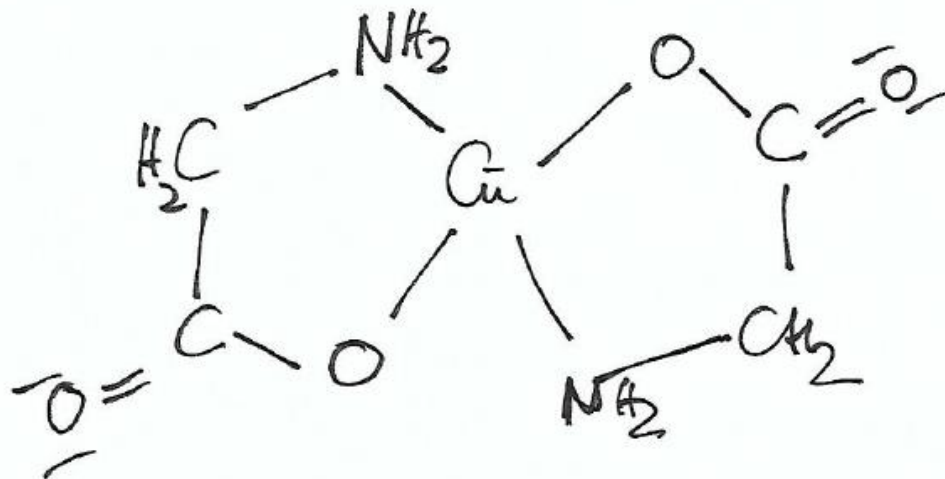
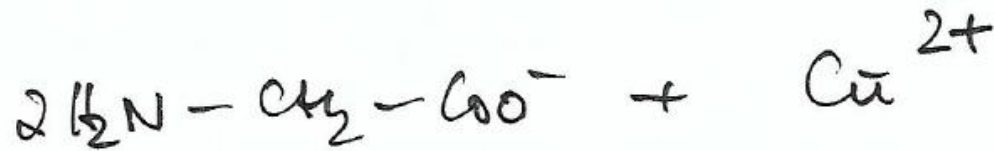
(verzerrt oktaedrische Koordination, vgl. $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$).

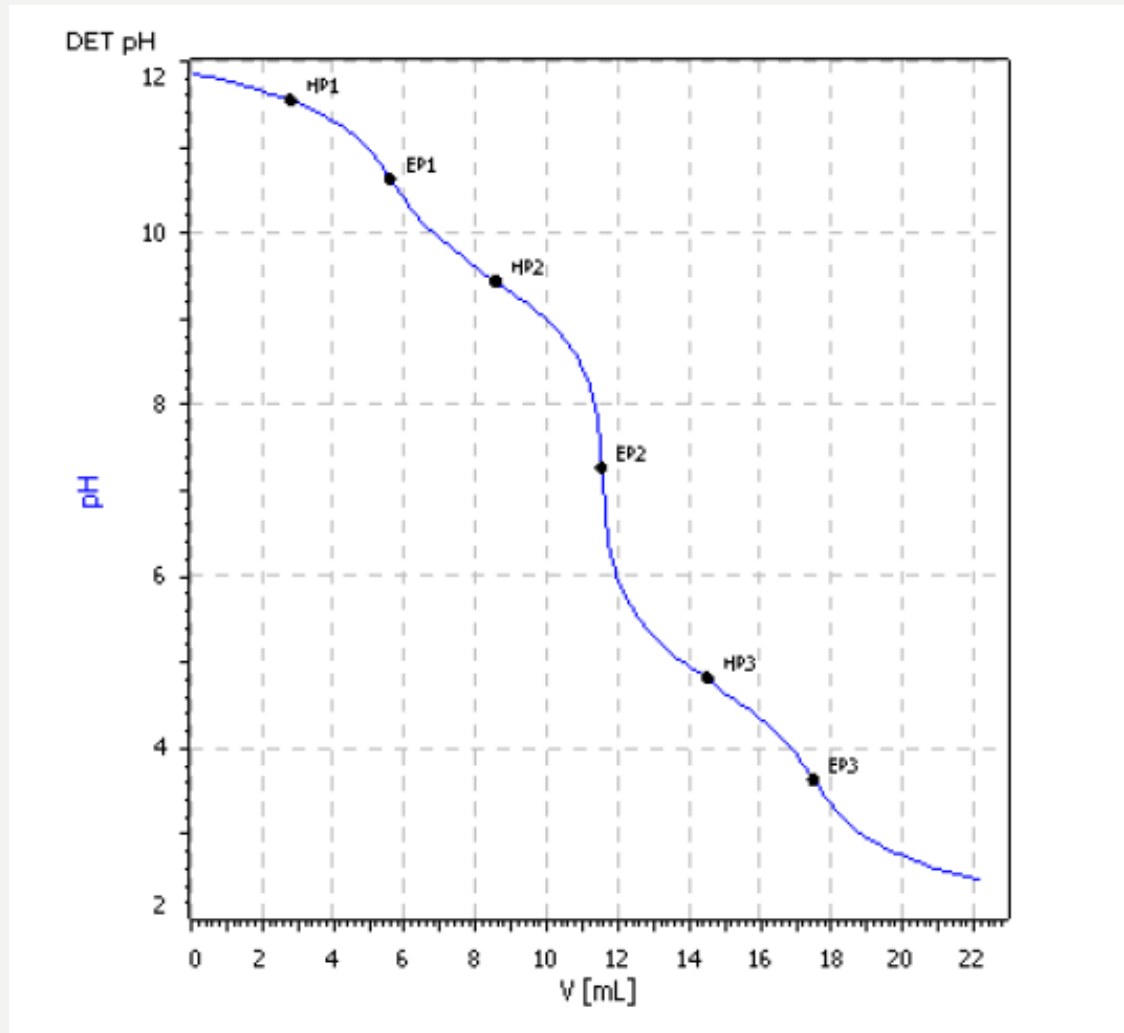
Hier liegt aber ein Neutralkomplex vor, da die AS als monoanionischer Ligand fungiert (inneres Komplexsalz, Innerkomplex), s. Reaktionsgleichung.



Oben: Titration von 2 mmol Serin + 2 mmol H^+ in 200 mL Lösung mit 0.5 M NaOH. Unten: Dieselbe Titration nach Zusatz von 1 mmol Kupfer(II)-Salz.

Glycin neben Kupfer(II)-Ionen



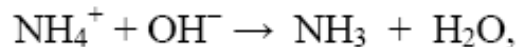




Zum Verständnis der Titrationskurve (vgl. Praktikumsskript S. 39):

Ammoniumacetat, das Salz einer schwachen Säure, HOAc, und einer schwachen Base, NH₃, reagiert im Prinzip beim Auflösen in Wasser neutral. Das ist jedoch Zufall, da sich die pK_s-Werte von NH₄⁺ (9.25) und von HOAc (4.75) genau zu 14 ergänzen.

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



d.h. alles NH₄⁺ wird unter diesen Bedingungen vollständig in NH₃ umgewandelt.

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

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

Der pK_B von NH₃ (4.75) im Vergleich zum pK_B vom OAc⁻ (9.25) zeigt uns, dass NH₃ die stärkere Base ist, also wird zuerst an diesem Ort eine Protonierung erfolgen (vgl. Titrationskurve der AS und Text im Skript auf S. 31).

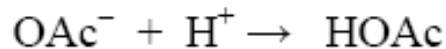


- pH-Wert fällt nun sukzessive ab, bei $\text{pH} = 9.25$ wird der Pufferpunkt des Systems $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ erreicht, es gilt $[\text{NH}_4^+] = [\text{NH}_3]$, d.h. genau die Hälfte des aus dem Ammoniumsalz erzeugten Ammoniaks ist „wegtitriert“ (in der Kurve HP2).



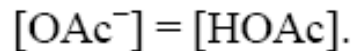
- Beim pH-Wert von 7.00 (EP2) gilt: $[\text{NH}_4^+] = [\text{OAc}^-]$, d.h. alles NH_3 ist quantitativ in NH_4^+ überführt, weitere Säurezugabe bewirkt jetzt nur noch Reaktion am Acetation.

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



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

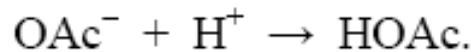
- Bei $\text{pH} = 4.75$ (HP3) ist der Pufferpunkt der Essigsäure erreicht, es gilt:



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



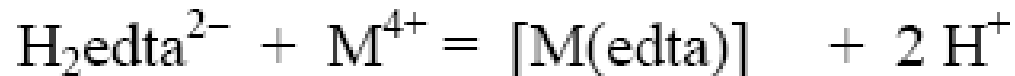
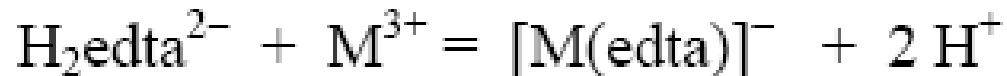
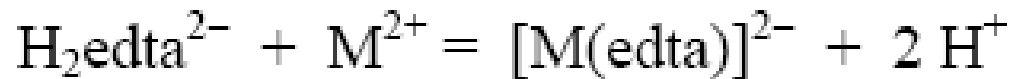
Zur Berechnung: Graphische Ermittlung der einzelnen Punkte aus der Titrationskurve vornehmen. (Besser noch: exakten Verbrauch für EP am Titrand ablesen). Zur eigentlichen Berechnung wird der Verbrauch (mL an 0,1 m HCl) am EP2 und am EP3 ermittelt und die Differenz gebildet. Am EP2 liegt quantitativ NH_4OAc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



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

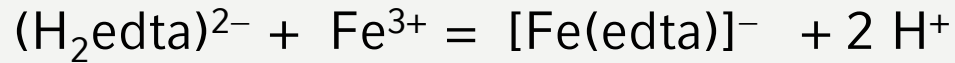


Reaktionsprinzipien: $\text{Na}_2\text{H}_2\text{edta} = 2 \text{Na}^+ + \text{H}_2\text{edta}^{2-}$





Hier konkret:



Berechnung:

1 mL einer 0.1 m $\text{Na}_2\text{H}_2\text{edta}$ – Lösung entspricht 5.585 mg Fe

Oder „genauer“ mit 0.01 m Maßlösung: 0.5585 mg Fe
(Fehlerminimierung).



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

- Einführungen zum Löslichkeitsprodukt (L), Gravimetrische Maßanalyse

Gravimetrie (Masseanalyse):

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



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

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

Bestimmung von	Fällungsform	Wägeform
Ba^{II}	BaSO_4	BaSO_4
Pb^{II}	PbSO_4	PbSO_4
Cu^{I}	CuSCN	CuSCN



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

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

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

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

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

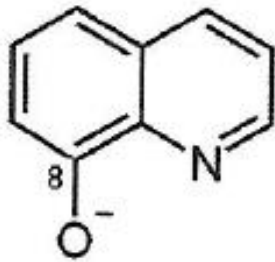
Mit anderen Worten besteht Eisen(III)-oxid zu 69.94% aus Eisen.

Die Menge an zu bestimmenden Element berechnet sich wie folgt:

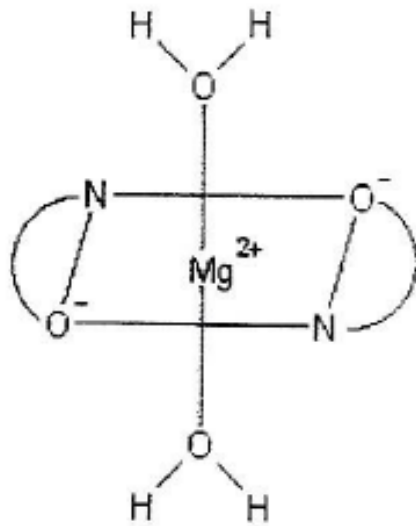
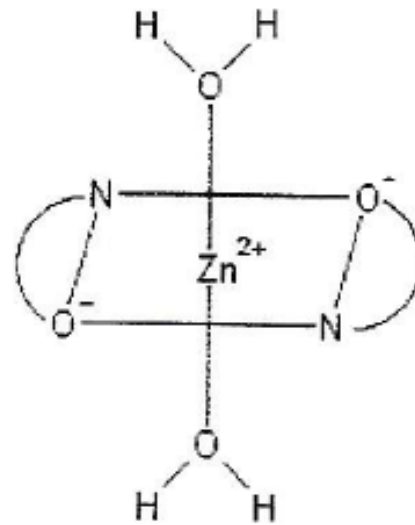
$m[\text{mg}] = A \cdot [\lambda]$ (A = Auswaage).



Die Numerierung der Atome im Chinolin geht vom N-Atom mit 1 aus bis 8. Es sind sieben verschiedene Hydroxychinoline denkbar (von 2-Hydroxy... bis 8-Hydroxy...). Aber nur das 8-Hydroxychinolin wirkt als zweizähniger Chelatligand mit der Chelat-Brücke O-C-C-N-. Für 8-Hydroxychinolin hat sich auch der kurze Name Oxin eingebürgert. Das Anion der Salze heißt Oxinat.



Beim Fällen zweiwertiger Kationen wie Mg^{2+} und Zn^{2+} bilden sich zuerst oktaedrische Chelatkomplexe mit zwei Oxinat-Anionen und zwei Wassermolekülen.

 $\text{Mg}(\text{Oxinat})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  $\text{Zn}(\text{Oxinat})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

Die zwei Sauerstoff- und die zwei Stickstoffatome stehen im Äquator des Oktaeders in trans-Stellung, die Wassermoleküle nehmen die axialen Positionen ein.

**Konkret:**

(quinH = 8-Hydroxychinolin, auch „hych“)

fällt ohne(!) Hydratwasser,

bei 80 °C, pH = 4.20 – 5.00; muss eingehalten werden, da der Komplex in stark saurer Lösung zerfällt (Pufferung)!

Berechnung:

$$[\lambda] = M(\text{Al}) / M([\text{Al}(\text{quin})_3]) = 26.98 / 459.44 = 0.05873 = w(\text{Al})$$

Also 5.87% Al im Niederschlag (sehr genau!)

Doppelbestimmung ausführen!



**Mittelwert der Doppelbestimmung bestimmen:
entspricht der Auswaage**

diesen dann mit 0.05873 multiplizieren

**Teilungsfaktor ist wieder 10, da nur jeweils eine
25-ml-Probe entnommen wurde (vgl. Vorschrift des
Versuches zur Gravimetrie), also mit 10
multiplizieren!**



Bitte unbedingt das Lehrvideo zur Gravimetrie anschauen!!



Dünnschichtchromatographie: Grundlagen
s. allgemeiner Text im Praktikumsskript S.32-33.



Dünnschichtchromatographie von AS

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

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



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

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

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

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



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

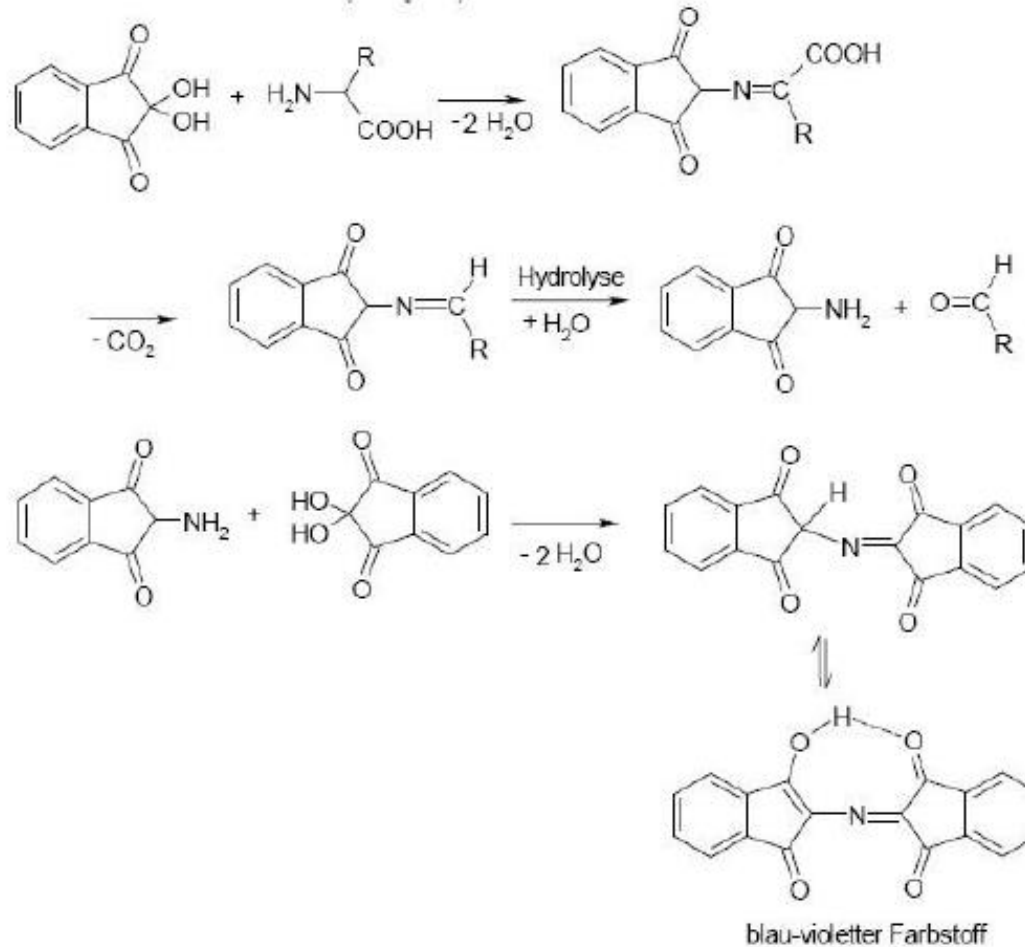
Wichtiger Hinweis: Stellen Sie Ihre Chromatographiekammer an einem erschütterungsfreien Ort ab und ziehen Sie die Platten rechtzeitig aus dem Laufmittelgemisch heraus, **bevor** die Lösungsmittelfront am oberen Rand angekommen ist!



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

Ninhydrin-Reaktion:

Entwicklung Chromatogramm: Ninhydrin-Reaktion





Berechnung: Laufstrecke der Substanz / Laufstrecke der Fließmittelfront
(vgl. Skript S. 32)

Dazu: vom Startpunkt aus die Grundlinie markieren!

Vergleichsverfahren: parallel läuft am Rand ein Gemisch mit, das alle zu bestimmenden Substanzen zum Vergleich (als Referenz) enthält;

Richtwert, der geringe Abweichungen zulässt (Trennbedingungen beachten: Druck, Temperatur usw.).

Nochmals wichtiger Hinweis: Die DC-Platte aus dem Laufmittelgemisch entfernen, **bevor** die Lösungsmittelfront den oberen Rand der Platte erreicht hat!



Übergang zu Kapitel 3: Redoxchemie