



Grundvorlesung Analytische Chemie

Sommersemester 2020

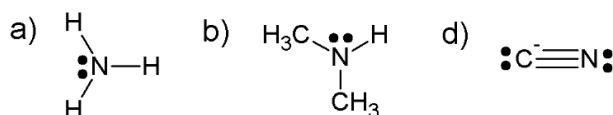
Musterlösung zum Übungsblatt III – Komplexometrie

Aufgabe 1

Geben Sie die Zähigkeit der folgenden Verbindungen an:

a) NH_3 , b) $\text{H}_3\text{C-NH-CH}_3$, c) $\text{H}_2\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$, d) CN^- , e) EDTA, f) Triethylentetramin

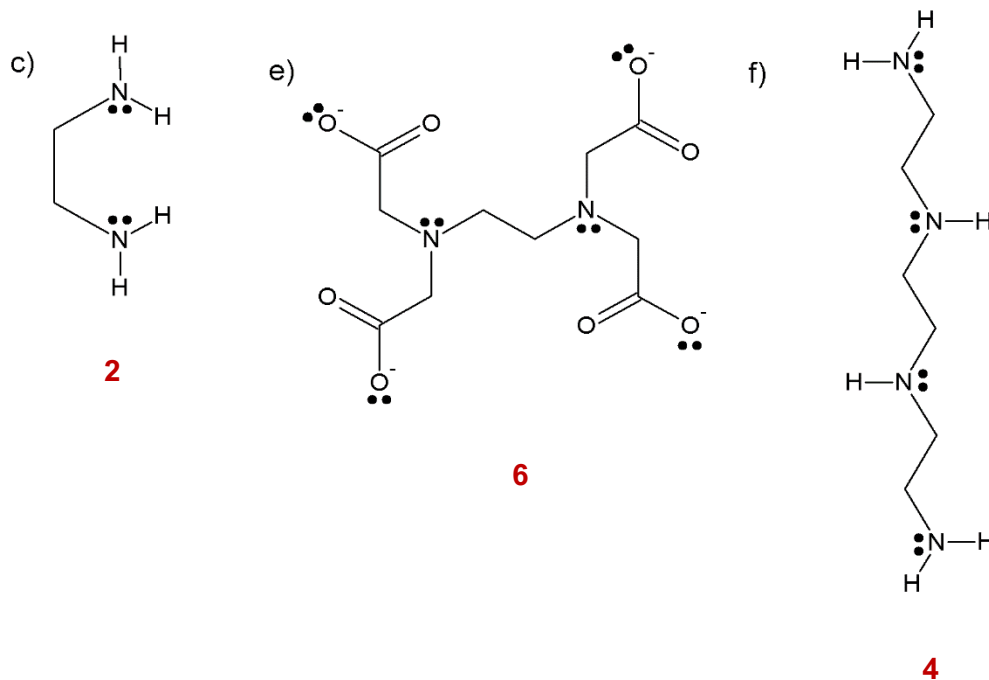
Bei den in der Aufgabenstellung angegebenen Verbindungen handelt es sich um Liganden. Als solche werden ionische oder elektrisch neutrale Molekülverbindungen bezeichnet, welche mit einem Metallatom oder -ion (Koordinationszentrum) eine Koordinationsverbindung (oder: „Komplexverbindung“) eingehen können. Die „Zähigkeit“ eines Liganden beschreibt die Zahl der Atome, über die ein Ligand eine Bindung mit einem Koordinationszentrum ausbilden kann. Um die Zähigkeit eines Liganden bestimmen zu können, müssen die Valenzelektronen der Ligandverbindung betrachtet werden (Lewis-Formel). Dabei ist die Anzahl der freien Bindungsstellen (Elektronenpaare) entscheidend. **Als einzähnige Liganden werden solche bezeichnet, welche über ein Atom am Koordinationszentrum binden. Dies ist bei den Verbindungen a) (Ammoniak), b) (Dimethylamin) und d) Cyanid-Ion der Fall:**



Das Cyanid-Ion (d) stellt hierbei eine Besonderheit dar: Zwar sind zwei freie Elektronenpaare vorhanden, allerdings kann die Verbindung geometrisch und durch die Orbitale begrenzt nur

von einer Seite an ein Koordinationszentrum binden. Dies erfolgt immer über das negativ geladene Kohlenstoffatom.

Liganden, welche über mehr als eine Koordinationsstelle gleichzeitig am Koordinationszentrum binden können, werden als mehrzählige Liganden bezeichnet. Dies ist bei den Verbindungen c) Ethylendiamin, e) Ethylendiamintetraacetat (EDTA), f) Triethyltetraamin der Fall:



Verbindung c) weist aufgrund von je einem freien Elektronenpaar an beiden Stickstoffatomen – also zwei freien Elektronenpaaren – eine Zähigkeit von 2 auf. Verbindung e) besitzt an sechs Atomen je ein freies Elektronenpaar, weshalb diese Verbindung eine Zähigkeit von 6 besitzt. Verbindung f) besitzt an vier Atomen je ein freies Elektronenpaar, woraus sich eine Zähigkeit von 4 ergibt.

Aufgabe 2

Erläutern Sie das Prinzip einer komplexometrischen Rücktitration (z.B. häufig bei der Bestimmung von Al^{3+} angewendet).

Bei einer komplexometrischen Rücktitration wird ein bekannter Überschuss eines Komplexbildners (z. B. EDTA) zur Lösung – welche das Analytmetall enthält – gegeben. Durch den Überschuss wird sämtlicher Analyt verbraucht (komplexiert) und ist somit für weitere Reaktionen unzugänglich. Durch die darauffolgende Titration des überschüssigen Anteils des

Komplexbildners mit einer zweiten metallhaltigen Titrationslösung kann die Differenz des Verbrauchs aus dieser Titration ermittelt und daraus der Gehalt des gesuchten Analyten bestimmt werden; der Analyt wird in diesem Fall indirekt bestimmt. Eine komplexometrische Rücktitration ist in solchen Fällen erforderlich, in denen der Endpunkt der Rücktitration visuell besser zu erkennen ist als bei der direkten Titration, der Analyt in Abwesenheit des Komplexbildners ausfällt oder der Analyt unter Titrationsbedingungen zu langsam mit dem Komplexbildner reagiert. Das verwendete Metallion für die Rücktitration darf dabei das Analyt nicht aus dem Komplex verdrängen (Komplexbildungskonstante beachten; die Komplexbildungskonstante des Analyt-Ligand-Komplexes muss größer als die des Metall-Ligand-Komplexes sein).

Bei der Titration von Al^{3+} fällt dieses in Abwesenheit von EDTA bei einem pH -Wert über 7 als schwerlösliches $\text{Al}(\text{OH})_3$ aus. Um dies zu verhindern, können die Al^{3+} -Ionen in saurer Lösung mit einem Überschuss von EDTA komplexiert werden. Anschließend kann mit Natriumacetat wieder ein neutraler pH -Wert von 7-8 eingestellt werden. Daraufhin wird die Lösung gekocht, um eine vollständige Komplexierung zu gewährleisten, da der Al^{3+} -EDTA-Komplex bei diesem pH -Wert stabil ist. Abschließend kann eine Rücktitration zur Bestimmung des überschüssigen EDTA-Anteils mit einer Zn^{2+} -haltigen Lösung erfolgen.

Aufgabe 3

Zu einer sulfathaltigen Probe wird ein Überschuss an BaCl_2 -Maßlösung gegeben. Nach Entfernung des sich darauf bildenden weißen Niederschlags wird der Ba^{2+} -Gehalt des Überstandes mit EDTA-Maßlösung und Eriochromschwarz-T als Indikator titrimetrisch bestimmt.

Bei dieser Titration handelt es sich um eine komplexometrische Rücktitration, bei welcher der Sulfat-Gehalt in der Lösung bestimmt werden soll. Dafür wird der Probenlösung ein bekannter Überschuss an BaCl_2 -Lösung zugesetzt, weil das Bariumkation (Ba^{2+}) mit dem Sulfatanion ($(\text{SO}_4)^{2-}$) einen schwerlöslichen, weißen Niederschlag bildet. Dadurch wird sämtliches Sulfat in der Lösung umgesetzt. Die anschließende Titration des überschüssigen, ungebundenen Ba^{2+} mit EDTA ermöglicht dann durch Differenzbildung die Berechnung des Sulfat-Gehaltes. Es wird der Weg der Rücktitration gewählt, da Barium komplexometrisch einfacher bestimmt werden kann als Sulfat.

a) Erklären Sie, wie der Farbumschlag des Indikators zustande kommt.

Der verwendete Indikator Eriochromschwarz-T ist ein Azofarbstoff, welcher in seiner unkomplexierten Form eine blaue Färbung der Lösung hervorruft (Abbildung 1).

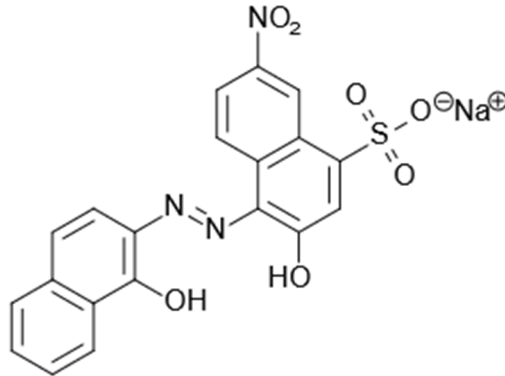
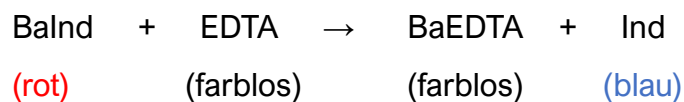


Abbildung 1: Strukturformel von Eriochromschwarz-T in seiner unkomplexierten Form.

Gibt man diesen Indikator zur Lösung mit Ba^{2+} , so bilden beide Komponenten einen Indikator-Komplex (BaInd), der eine rote Färbung der Lösung hervorruft. Diese Färbung stellt den Startpunkt der Titration dar. Bei der anschließenden Titration mit EDTA reagiert das EDTA zunächst mit den freien Ba^{2+} -Ionen, wobei ein Komplex entsteht, der keine Farbänderung der Lösung hervorruft. Erst am Ende der Titration, wenn nur noch mit dem Indikator komplexiertes Barium vorhanden ist, wird dieses von EDTA aus dem Indikator-Komplex verdrängt, weil EDTA gegenüber Eriochromschwarz-T mit Barium einen stabileren Komplex bildet; dies ist darauf zurück zu führen, dass EDTA eine höhere Zähigkeit als der Indikator aufweist (Ind: Dreizähliger Ligand, EDTA: Sechszähliger Ligand). Durch die Verdrängung des Indikators aus dem BaInd-Komplex wird der Indikator wieder in seine unkomplexierte Form (Ind) überführt, was zu einer blauen Färbung der Lösung führt und den Endpunkt der Titration signalisiert.



Ind = Indikator (Eriochromschwarz-T)

Abbildung 2: Reaktionsgleichung des Barium-Eriochromschwarz-T-Komplexes mit EDTA zum Barium-EDTA-Komplex und unkomplexiertem Eriochromschwarz-T sowie Angabe der Färbung der Titrationslösung in Abhängigkeit der jeweiligen vorliegenden Verbindung.

b) Zu 100 mL Probelösung werden 20 mL BaCl₂-Maßlösung ($c(\text{BaCl}_2) = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$) gegeben. Bis zum Farbumschlag des Indikators werden anschließend 9,35 mL EDTA-Maßlösung ($c(\text{EDTA}) = 0,100 \text{ mol L}^{-1}$) verbraucht. Berechnen Sie die Sulfatkonzentration in g/L.

Bei einer Rücktitration ist der erste Schritt die Bestimmung der Stoffmenge des im Überschuss zugesetzten Maßlösungs-Reagenz. Hierzu wird folgende Gleichung verwendet, wobei n die Stoffmenge, c die Konzentration und V das Volumen darstellen:

$$c = \frac{n}{V} \quad (1)$$
$$\leftrightarrow n = c \cdot V$$

Unter Verwendung der angegebenen Konzentration ($c(\text{BaCl}_2) = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$) und des Volumens ($V = 20 \text{ mL} = 0,020 \text{ L}$) der BaCl₂-Maßlösung und Einsetzen in Gleichung 1 lässt sich die Stoffmenge an Bariumchlorid berechnen:

$$n(\text{BaCl}_2) = 0,1 \text{ mol L}^{-1} \cdot 0,020 \text{ L} = 0,002 \text{ mol} \cong 2 \text{ mmol} \quad (2)$$

Somit entspricht die Gesamtstoffmenge an Ba²⁺-Ionen 2 mmol. Unter Verwendung der angegebenen Konzentration ($c(\text{EDTA}) = 0,100 \text{ mol L}^{-1}$) und des verbrauchten Volumens ($V = 9,35 \text{ mL} = 0,0095 \text{ L}$) der EDTA-Maßlösung und Einsetzen in Gleichung 1 lässt sich die Stoffmenge an verbrauchtem EDTA berechnen:

$$n(\text{EDTA}) = 0,100 \text{ mol L}^{-1} \cdot 0,0095 \text{ L} = 9,35 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cong 0,935 \text{ mmol} \quad (3)$$

Demnach wurden insgesamt 0,935 mmol EDTA verbraucht, was der überschüssigen Menge an Ba²⁺ entspricht, da die Bildung des Komplexes in einem Verhältnis von 1:1 stattfindet. Aus der Bildung der Differenz der beiden Stoffmengen kann nun die Stoffmenge an Ba²⁺-Kationen bestimmt werden, welche mit den SO₄²⁻-Anionen reagiert haben. Da die Ba²⁺-Ionen und die SO₄²⁻-Anionen in einem stöchiometrischen Verhältnis von 1:1 reagieren, entspricht dabei die Stoffmenge an Ba²⁺-Kationen der Stoffmenge an SO₄²⁻-Anionen.

$$n(\text{Ba}^{2+}) = n((\text{SO}_4)^{2-}) = n(\text{BaCl}_2) - n(\text{EDTA}) \quad (4)$$
$$n(\text{Ba}^{2+}) = n((\text{SO}_4)^{2-}) = 2 \text{ mmol} - 0,935 \text{ mmol} = 1,065 \text{ mmol}$$

Nun kann die Masse m an Sulfat in der Lösung bestimmt werden, wobei folgende Gleichung verwendet wird:

$$n = \frac{m}{M} \quad (5)$$
$$\leftrightarrow m = n \cdot M$$

Mit Hilfe der molaren Masse von Sulfat ($M(\text{SO}_4^{2-}) = 96,1 \text{ g mol}^{-1}$) kann somit die Menge an Sulfat in der Lösung berechnet werden:

$$m(\text{SO}_4^{2-}) = 1,065 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 96,1 \text{ g mol}^{-1} = 0,1024 \text{ g} \quad (6)$$

Dies entspricht der Sulfat-Menge in 100 mL Probenlösung. In einem Volumen von 1 L (1000 mL) Probenlösung waren somit 1,024 g Sulfat enthalten und die Sulfat-Konzentration in der Probenlösung betrug $1,024 \text{ g L}^{-1}$.

Aufgabe 4

Die Carbonathärte und die Gesamtwasserhärte einer Wasserprobe sollen titrimetrisch ermittelt werden.

Die Wasserhärte beschreibt die Konzentration an Erdalkalimetall-Ionen im Wasser, wobei die wesentlichen Bestandteile dabei Calcium und Magnesium, in Spuren aber auch Strontium und Barium, darstellen. Diese Metallionen können in wässrigen Lösungen zur Bildung von unlöslichen Verbindungen wie Kalk oder Kalkseifen beitragen. Man unterscheidet zwischen der temporären Wasserhärte (Carbonathärte), welche sich durch die Konzentration an Hydrogencarbonat im Wasser definiert, und der permanenten Wasserhärte (Nichtcarbonathärte), welche durch Anionen wie z. B. Chlorid, Nitrat und Sulfat festgelegt ist.

- a) Zur Bestimmung der Carbonathärte werden 100 mL der Wasserprobe mit Salzsäuremaßlösung ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) gegen Methylorange als Indikator titriert. Der Verbrauch liegt bis zum Umschlagpunkt bei 6,4 mL Salzsäure. Berechnen Sie die Konzentration an $(\text{HCO}_3)^-$ -Ionen in der Probe in mmol L^{-1} und geben Sie an, wie groß die dazugehörige (äquivalente) Stoffmengenkonzentration in mmol L^{-1} an Erdalkalimetall-Ionen ist.**

Hinweis: Man geht davon aus, dass für die Hydrogencarbonat-Konzentration die äquivalente Konzentration an Erdalkalimetall-Ionen als Gegenionen vorhanden ist.

Bei der Reaktion von Hydrogencarbonat-Ionen mit Salzsäure handelt es sich um eine Säure-Base-Reaktion, wobei sich gemäß Gleichung 7 Kohlensäure und Chlorid-Ionen bilden.



Zunächst wird – analog zu Aufgabe 3b) – mit Hilfe von Gleichung 1 die verbrauchte Stoffmenge an Salzsäure berechnet:

$$n(\text{HCl}) = c(\text{HCl}) \cdot V = 0,1 \text{ mol L}^{-1} \cdot 0,0064 \text{ L} = 6,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cong 0,64 \text{ mmol} \quad (8)$$

Die verbrauchte Stoffmenge an Salzsäure entspricht somit 0,64 mmol. Da Salzsäure und Hydrogencarbonat-Ionen – wie in Gleichung 7 zu sehen ist – in einem Verhältnis von 1:1 reagieren, entspricht dies gleichzeitig der Stoffmenge an Hydrogencarbonat-Ionen in 100 mL der

Wasserprobe. In einem Volumen von einem Liter der Wasserprobe sind daher 6,4 mmol Hydrogencarbonat enthalten und die Stoffmengenkonzentration an Hydrogencarbonat in der Wasserprobe beträgt 6,4 mmol L⁻¹.

Ein Hydrogencarbonat- und ein Erdalkalimetall-Ion – in Gleichung 9 sei beispielhaft Ca²⁺ angeführt – reagieren in einem Verhältnis von 1:2 miteinander, das heißt für die Bildung eines Metallhydrogencarbonat-Moleküls sind zwei Hydrogencarbonat-Ionen und ein Erdalkalimetall-Ion nötig:



Dementsprechend entspricht die äquivalente Konzentration an Erdalkalimetall-Ionen der Hälfte der berechneten Hydrogencarbonat-Konzentration und beträgt somit 3,2 mmol L⁻¹.

- b) Zur Bestimmung der Gesamthärte werden 50 mL der Wasserprobe auf 100 mL verdünnt. 25 mL der Verdünnung werden mit 0,01 M-EDTA-Maßlösung titriert. Der Verbrauch an EDTA liegt bei 15,1 mL. Bestimmen Sie die Gesamtkonzentration an Erdalkalimetall-Ionen in mmol/L.**

Bei dieser Titration handelt es sich um eine direkte Titration, bei der die Metall-Ionen in der Probe mit EDTA komplexiert werden. Vor der Berechnung der relevanten Größen ist es ratsam, den Verdünnungs- und den Aliquotierungsfaktor zu bestimmen. Der Verdünnungsfaktor F_V berücksichtigt die Verdünnung der Wasserprobe von 50 mL auf 100 mL. Der Aliquotierungsfaktor F_A beinhaltet eine Entnahme von 25 mL des letztgenannten Probenvolumens (100 mL), welches dann zur Titration herangezogen wird (Aliquot).

$$F_V = \frac{100 \text{ mL}}{50 \text{ mL}} = 2$$
$$F_A = \frac{100 \text{ mL}}{25 \text{ mL}} = 4 \quad (10)$$

Anschließend wird zunächst die Stoffmenge an EDTA berechnet, wozu wieder Gleichung 1 verwendet wird. Mit dem Volumen an verbrauchter EDTA-Maßlösung ($V = 15,1 \text{ mL} = 0,0151 \text{ L}$) und der EDTA-Konzentration von 0,01 mol L⁻¹ ergibt sich:

$$n(\text{EDTA}) = 0,01 \text{ mol L}^{-1} \cdot 0,0151 \text{ L} = 0,151 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cong 0,151 \text{ mmol} \quad (11)$$

Die Erdalkalimetall-Ionen reagieren mit EDTA in einem Verhältnis von 1:1. Demnach entspricht diese Stoffmenge auch der Stoffmenge an Erdalkalimetall-Ionen in einem Volumen von 25 mL der Aliquot-Lösung. Mit Hilfe des Aliquotierungsfaktors (Gleichung 10) lässt sich die Gesamtstoffmenge an Erdalkali-Ionen in der verdünnten Probenlösung berechnen:

$$\begin{aligned} n(\text{Erdalkali - Ionen}) &= n(\text{EDTA}) \cdot F_A \\ n(\text{Erdalkali - Ionen}) &= 0,151 \text{ mmol} \cdot 4 = 0,604 \text{ mmol} \end{aligned} \quad (12)$$

Dies ist die Stoffmenge an Erdalkali-Ionen, die sich in 100 mL der Probenlösung befinden. In einem Liter (1000 mL) der Probenlösung sind also 6,04 mmol Erdalkali-Ionen enthalten; entsprechend beträgt die Gesamtkonzentration an Erdalkali-Ionen in der verdünnten Probenlösung $0,604 \text{ mmol L}^{-1}$. Unter Berücksichtigung des Verdünnungsfaktors lässt sich die Gesamtkonzentration an Erdalkali-Ionen in der ursprünglichen, unverdünnten Probenlösung ermitteln:

$$\begin{aligned} c(\text{Erdalkali - Ionen}) &= c(\text{EDTA}) \cdot F_V \\ c(\text{Erdalkali - Ionen}) &= 6,04 \text{ mmol L}^{-1} \cdot 2 = 12,08 \text{ mmol L}^{-1} \end{aligned} \quad (13)$$

In 50 mL der Wasserprobe beträgt die Konzentration an Erdalkali-Ionen somit $12,08 \text{ mmol L}^{-1}$.