

Vorlesung

„Chemie II für Zahnmediziner“

Skript-2

Komplexchemie

Analytik

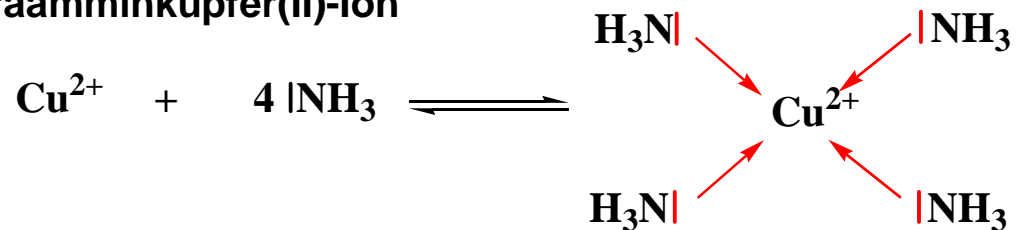
Komplexchemie

Versuchstag 4

Komplexchemie/Definitionen

Ein **Komplex** ist eine chemische Verbindung, bei der an ein **Zentralteilchen** (Atom oder Ion) mehrere **Liganden** (sind Bindungspartner des Zentralteilchens) gebunden sind. Die Liganden können Kationen, Anionen oder neutrale Moleküle sein.

Bsp.: **Tetraamminkupfer(II)-Ion**



Besonderheiten von Komplexen

1. **Kennzeichen:** Das Zentralteilchen geht mehr Bindungen ein, als man es aus seiner Stellung im Periodensystem bzw. seiner Oxidationszahl erwarten würde z.B.:



2. **Kennzeichen:** In Komplexverbindungen kommt mindestens eine **koordinative Bindung** vor.

Die Komplexchemie ist vor allem (aber nicht ausschließlich) eine **Chemie der Übergangselemente** und damit unter anderem der **Metalle der d-Blöcke** im Periodensystem.

Hinweis: Auch Verbindungen wie H_3O^+ und NH_4^+ können als Komplexe aufgefasst werden.

Komplexchemie/Definitionen

Koordinative Bindung

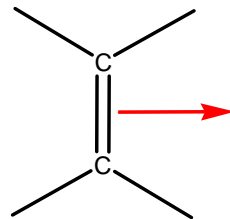
Bei einer **koordinativen Bindung** stammt das bindende Elektronenpaar **vollständig von einem Bindungspartner** (meistens von den Liganden). Der **Bindungscharakter** zwischen Zentralteilchen und Ligand kann - wie bei jeder anderen Bindung auch - ionisch oder kovalent (in der Regel mit polarem Charakter) sein.

Koordinationszahl

Die **Anzahl an koordinativen Bindungen**, die ein Zentralteilchen eingeht, wird **Koordinationszahl** genannt.

Liganden

Liganden sind die Bindungspartner des Zentralteilchens. Sie verfügen über **freie Elektronenpaare** und können **neutral** oder **geladen** (vorwiegend negativ → Anionen) sein. Es können z.B. aber auch **Alkene** mit ihren **π -Bindungen** als Ligand dienen.



Chelatligand

Ein Ligand ist ein **Chelatligand**, wenn er **mehr als eine koordinative Bindung** mit dem Zentralteilchen eingehen kann.

Zähnigkeit

Die **Zahl an Bindungen**, die ein Ligand mit dem Zentralteilchen eingeht, nennt man **Zähnigkeit**.

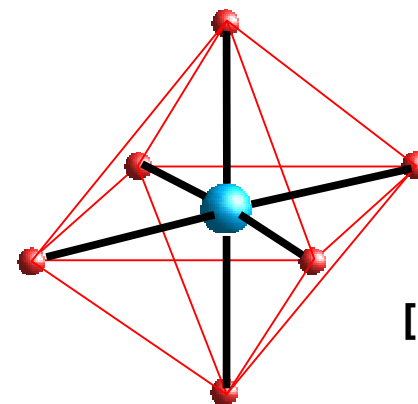
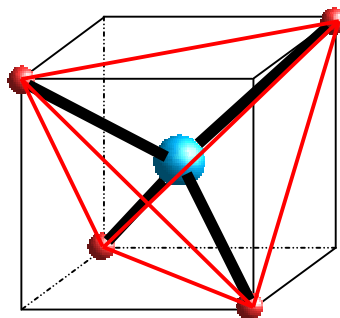
Struktur von Komplexen

Grundsätzlich werden alle Koordinationszahlen zwischen 2 und 11 realisiert, aber es gibt einige besonders häufige Koordinationszahlen:

KZ 2: linear z.B. Silberverbindungen

KZ 4: quadratisch-planar z.B. Ni²⁺-Verbindungen
tetraedrisch z.B. [Cu(NH₃)₄]²⁺, [Ni(CO)₄]

KZ 6: oktaedrisch z. B. Eisen- und Aluminiumverbindungen



Nomenklatur von Komplexen

1. Bei **salzartigen, anionischen Komplexen** (Zentralatom + Liganden=Komplex) wird das **Kation zuerst** genannt und vom restlichen Namen durch einen Bindestrich abgetrennt.
2. Beim Komplexeilchen werden die **Liganden an erster Stelle** und das **Zentralatom an letzter Stelle** genannt. Die **Liganden** werden in **alphabetischer Reihenfolge** benannt.
3. Die **Anzahl** der Liganden einer bestimmten Art wird durch ein vorangestelltes **griechisches Zahlwort** bezeichnet: **di** (zwei), **tri** (drei), **tetra** (vier), **penta** (fünf), **hexa** (sechs).

Diese Präfixe (di, tri, usw.) werden bei der alphabetischen Einordnung **nicht berücksichtigt**; die Bezeichnung **Dichlorido-** wird alphabetisch unter **c**, **nicht unter d** eingeordnet.

Wenn die **Zahlworte Bestandteil des Namens eines Liganden** sind, werden sie bei der alphabetischen Einordnung berücksichtigt; z.B. wird der Ligand **Dimethylamin** $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$, unter **d** eingeordnet.

Namen für **kompliziertere Liganden** (z.B. Ethylendiamin, Dimethylamin) werden in Klammern gesetzt und ihre Anzahl wird durch vorgesetzte griechische Multiplikativzahlen **bis**, **tris**, **tetrakis**, **pentakis**, **hexakis** usw. angegeben, z.B. bis(ethylendiamin).

4. **Anionische Liganden** erhalten die Endung **-o** (veraltet: **fluorid** → **fluoro**, modern: **fluorid** → **fluorido**)

Beispiele: F^- *Fluorido*; Cl^- *Chlorido*; Br^- *Bromido*; I^- *Iodido*;

OH^- *Hydroxido*;

O^{2-} *Oxido*;

CO_3^{2-} *Carbonato*;

CN^- *Cyanido* (Koordination über C-Atom);

$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ *Oxalato*;

NO_3^- *Nitrato*;

NO_2^- *Nitrito-O/Nitrito-N(Nitro)*;

$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ *Thiosulfato*;

H^- *Hydrido*;

Glycinat *Glycinato* (Salz der Aminosäure Glycin) .

Nomenklatur von Komplexen

5. Die Namen von **neutralen Liganden** werden im allgemeinen nicht geändert und erhalten keine spezielle Endung.

Ausnahmen: H_2O aqua (veraltet: aquo); NH_3 ammin; CO carbonyl; NO nitrosyl.

Ein wichtiger Neutralligand aus medizinischer Sicht ist der **Sauerstoff O_2** (dessen Ligandname lautet **Disauerstoff**).

6. Wenn der **Komplex** ein **Anion** ist, basiert die Bezeichnung des Zentralatoms auf dessen lateinischen Namen gefolgt von der Endung **at** (z.B: **aluminat, mercurat, cuprat, argentat, aurat, platinat, ferrat**).

Wenn der Komplex **neutral** oder **kationisch** ist, wird der unveränderte deutsche Name des Zentralatoms verwendet (Aluminium, Quecksilber, Kupfer, Silber, Gold, etc.)

7. Die **Oxidationszahl des Zentralatoms** wird als **römische Zahl in Klammern nach dem Namen des Komplexes** angezeigt; im Falle der **Oxidationszahl Null** wird eine **arabische Null (0)** verwendet (die Angabe der OZ gilt seit 2005 auch als veraltet).
8. Bei ionischen Komplexverbindungen wird der Name des kationischen Teilchens und der Name des anionischen Gegenions mit einem **Bindestrich** abgetrennt.
9. **Kompliziertere Ligandnamen** werden oft durch **Kürzel** ersetzt.

Zwei wichtige Vertreter sind:

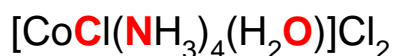
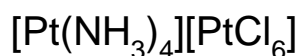
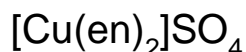
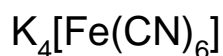
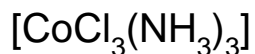
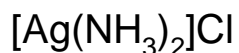
Etylendiamin	→ Kürzel: en
Diacetyldioxim	→ Kürzel: dmg
Etylendiamintetraacetat	→ Kürzel: EDTA

Nomenklatur von Komplexen

Regeln für die Schreibweise von Komplexen als **chemische Formeln**:

1. Das Zentralatom und dessen Liganden (der Komplex) werden in **eckige Klammern** geschrieben (z.B. $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$).
2. Das **Zentralatom** wird innerhalb der eckigen Klammer **zuerst genannt** gefolgt von den Liganden.
3. Die Liganden werden in **alphabetischer** Reihenfolge (es zählt das koordinierende Atom, z.B. das **O** in H_2O) genannt, wobei es keine Rolle mehr spielt, ob die Liganden geladen sind oder nicht (gültig seit 2005).
4. Das **kationische Teilchen** (z.B. K^+ oder $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$) wird zuerst genannt.
5. **Mehratomige Liganden** werden in **runde Klammern** gesetzt.

Chemische Formel



Nomenklatur

Diamminsilber(I)-chlorid

Triammintrichloridocobalt(III)

Kalium-hexacyanidoferrat(II)

Tetracarbonylnickel(0)

Bis(ethyldiamin)kupfer(II)-sulfat

Tetraamminplatin(II)-hexachloridoplatinat(IV)

Tetraamminaquachloridocobalt(III)-chlorid

Nomenklatur von Komplexen

Kationische Komplexe					
Anzahl des Liganden di, tri, tetra, penta, hexa, hepta, octa,....	Ligand bei verschiedenen Liganden in alphabetischer Reihenfolge	Zentralteilchen deutsche Bezeichnung	Oxidationszahlen in Klammern als römische Ziffer außer 0	-	Anion Anzahl nicht notwendig
Hexa	aqua	cobalt	(III)	-	chlorid

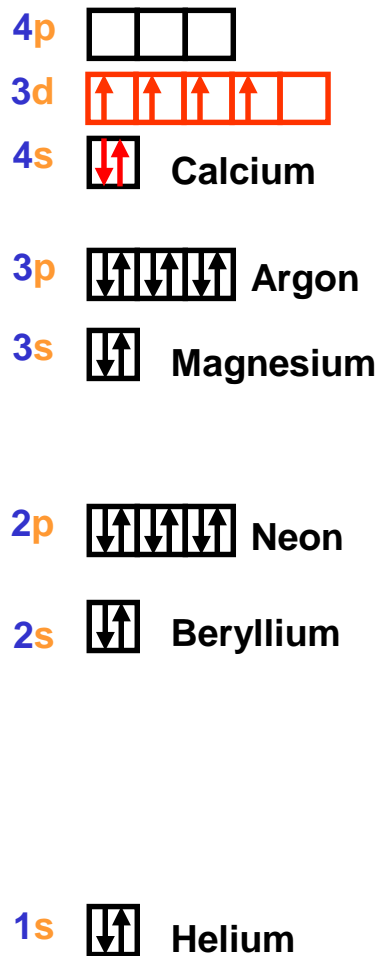
Beispiel: Hexaaquacobalt(III)-chlorid → [Co(H₂O)₆]Cl₃

Anionische Komplexe						
Kation Angabe der Anzahl nicht notwendig	-	Anzahl des Liganden	Ligand bei verschiedenen Liganden in alphabetischer Reihenfolge	Zentralteilchen (lateinische Bezeichnung)	at	Oxidationszahl in Klammern als römische Ziffer außer 0
Kalium	-	hexa	cyanido	ferr	at	(III)

Beispiel: Kalium-hexacyanidoferrat(III) → K₃[Fe(CN)₆]

Elektronenkonfiguration

Energie 3d-Block-Elemente Beispiel: Chrom



Regeln zum Auffüllen der Energieniveaus.

Die Elektronen werden vom niedrigsten Energieniveau aus nacheinander in die sogenannten **elektronischen Zustände** gefüllt (1s, 2s, 2p). Die Zustände werden durch ein Kästchen symbolisiert.

In 1 Zustand passen maximal 2 Elektronen (**Pauli-Prinzip**), die sich in ihrem Spin unterscheiden. Die Elektronen werden mit ihrem unterschiedlichem Spin als Pfeile \uparrow oder \downarrow symbolisiert.

Haben Zustände dieselbe Energie (z.B. drei 2p, fünf 3d) werden zuerst alle Zustände mit 1 Elektron gefüllt (**Hund'sche Regel**) \rightarrow siehe 3d-Zustände von Chrom.

Voll besetzte „Schalen“ (siehe Helium, Neon..) sind besonders stabil \rightarrow (Edelgaskonfiguration).

Elektronenkonfiguration von Chrom: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^4$

Elektronenkonfiguration von Cr^{+VI} : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

Periodensystem der Elemente

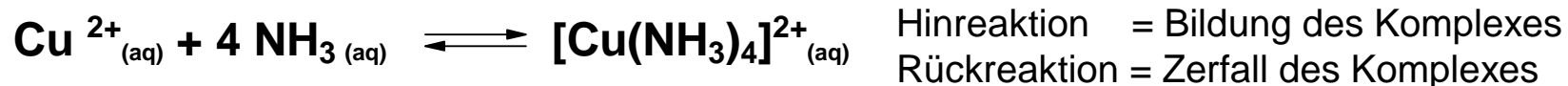
Bitte dieses Periodensystem sorgfältig und für den Unterricht griffbereit aufbewahren.

Hauptgruppen		Periodensystem der Elemente (PSE)														Hauptgruppen					
I	II	chemie-master.de - Website für den Chemieunterricht														III	IV	V	VI	VII	VIII
1.0 H 1 Wasserstoff		Die Zahl über dem Symbol gibt die Atommasse an (Maßeinheit u). Die Ordnungszahl (= Kernladungszahl) steht unter dem Symbol.																			4,0 He 2 Helium
6,9 Li 3 Lithium	9,0 Be 4 Beryllium	Nebengruppen														10,8 B 5 Bor	12,0 C 6 Kohlenstoff	14,0 N 7 Stickstoff	16,0 O 8 Sauerstoff	19,0 F 9 Fluor	20,2 Ne 10 Neon
23,0 Na 11 Natrium	24,3 Mg 12 Magnesium	III b	IV b	V b	VI b	VII bVIII b	I b	II b					27,0 Al 13 Aluminium	28,1 Si 14 Silicium	31,0 P 15 Phosphor	32,1 S 16 Schwefel	35,5 Cl 17 Chlor	40,0 Ar 18 Argon		
39,1 K 19 Kalium	40,1 Ca 20 Calcium		45,0 Sc 21 Scandium	47,9 Ti 22 Titan	50,9 V 23 Vanadium	52,0 Cr 24 Chrom	54,9 Mn 25 Mangan	55,9 Fe 26 Eisen	58,9 Co 27 Cobalt	58,7 Ni 28 Nickel	63,6 Cu 29 Kupfer	65,4 Zn 30 Zink	69,7 Ga 31 Gallium	72,6 Ge 32 Germanium	74,9 As 33 Arsen	79,0 Se 34 Selen	79,9 Br 35 Brom	83,8 Kr 36 Krypton			
85,5 Rb 37 Rubidium	87,6 Sr 38 Strontium		88,9 Y 39 Yttrium	91,2 Zr 40 Zirkonium	92,9 Nb 41 Niob	95,9 Mo 42 Molybdän	[98] Tc 43 Technetium	101,1 Ru 44 Ruthenium	102,9 Rh 45 Rhodium	106,4 Pd 46 Palladium	107,9 Ag 47 Silber	112,4 Cd 48 Cadmium	114,8 In 49 Indium	118,7 Sn 50 Zinn	121,8 Sb 51 Antimon	127,6 Te 52 Tellur	126,9 I 53 Iod	131,3 Xe 54 Xenon			
132,9 Cs 55 Caesium	137,3 Ba 56 Barium	57 — 70	175,0 Lu 71 Lutetium	178,5 Hf 72 Hafnium	181,0 Ta 73 Tantal	183,8 W 74 Wolfram	186,2 Re 75 Rhenium	190,2 Os 76 Osmium	192,2 Ir 77 Iridium	195,1 Pt 78 Platin	197,0 Au 79 Gold	200,6 Hg 80 Quecksilber	204,4 Tl 81 Thallium	207,2 Pb 82 Blei	209,0 Bi 83 Bismut	[209] Po 84 Polonium	[210] At 85 Astat	[222] Rn 86 Radon			
[223] Fr 87 Francium	[226] Ra 88 Radium	89 — 102	[262] Lr 103 Lawrencium	[261] Rf 104 Rutherfordium	[262] Db 105 Dubnium	[266] Sg 106 Seaborgium	[264] Bh 107 Bohrium	[277] Hs 108 Hassium	[268] Mt 109 Meitnerium	[281] Ds 110 Darmstadtium	[272] Rg 111 Roentgenium	[277]									
Lanthanoide 57 - 70		138,9 La 57 Lanthan	140,1 Ce 58 Cer	140,9 Pr 59 Praseodym	144,2 Nd 60 Neodym	[145] Pm 61 Promethium	150,4 Sm 62 Samarium	152,0 Eu 63 Europium	157,3 Gd 64 Gadolinium	159,0 Tb 65 Terbium	162,5 Dy 66 Dysprosium	164,9 Ho 67 Holmium	167,3 Er 68 Erbium	168,9 Tm 69 Thulium	173,0 Yb 70 Ytterbium						
Actinoide 89 - 102		227,0 Ac 89 Actinium	232,0 Th 90 Thorium	[231] Pa 91 Protactinium	238,0 U 92 Uran	[237] Np 93 Neptunium	[244] Pu 94 Plutonium	[243] Am 95 Americium	[247] Cm 96 Curium	[247] Bk 97 Berkeleium	[251] Cf 98 Californium	[252] Es 99 Einsteinium	[257] Fm 100 Fermium	[258] Md 101 Mendelevium	[259] No 102 Nobelium						

Stabilität von Komplexen

Die Stabilität von Komplexen wird mittels der **Komplexbildungskonstante** oder **Stabilitätskonstante K_B** angegeben.

Hierbei gilt:

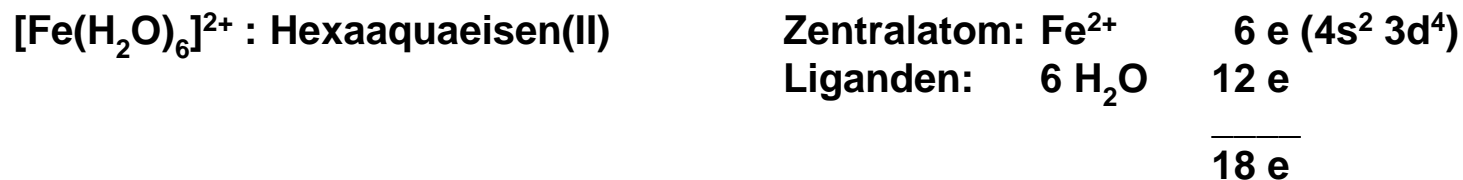


$$K_B = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}_{\text{eq}}}{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{eq}} * [\text{NH}_3]_{\text{eq}}^4}$$

Je größer der Wert von K_B , desto stabiler der Komplex.
Der **Kehrwert** von K_B ist die **Zerfallskonstante** des Komplexes $K_D = 1/K_B$

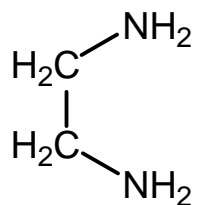
Ein weiteres Stabilitätskriterium ist die **Edelgaskonfiguration (18-Elektronen-Regel)**

Dies soll an 2 Beispielen erläutert werden:

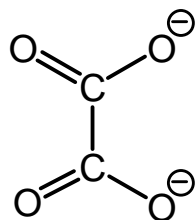


Organische Chelatliganden

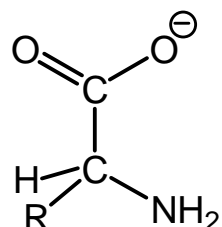
Kann ein Ligand **mehr als eine Bindung** eingehen (Zähnigkeit > 1) liegt ein Chelatligand vor.



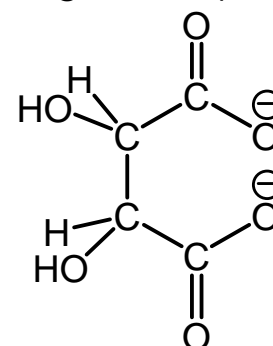
Ethyldiamin
Ligand Kürzel: en



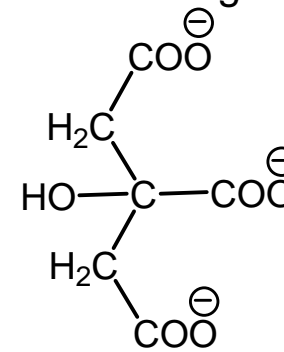
Oxalsäure
Salz Oxalat
Ligand **Oxalato**



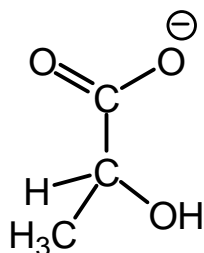
Aminosäuren
z.B. Salze Glycinat, Lysinat
Ligand **Glycinato, Lysinato**



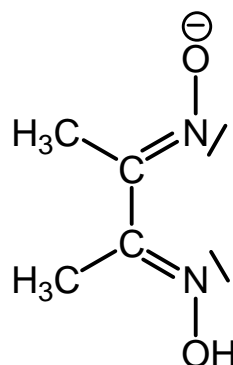
Weinsäure
Salz Tartrat
Ligand **Tartrato**



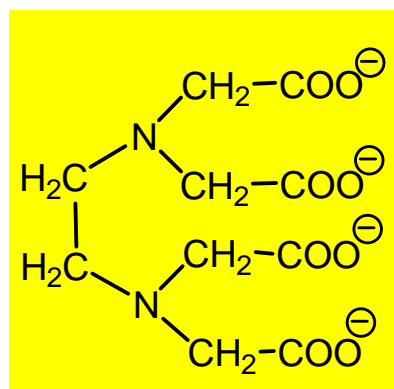
Citronensäure
Salz Citrat
Ligand **Citrato**



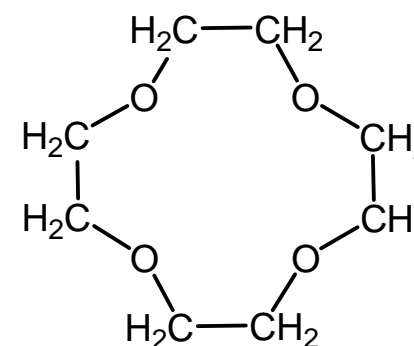
Milchsäure
Salz Lactat
Ligand **Lactato**



Diacetyldioxim
Salz Diacetyldioximat
Ligand **Diacetyldioximato**



Ethyldiamintetraessigsäure
Salz Ethyldiamintetraacetat
Ligand Kürzel: **EDTA**



Kronenether
[12]Krone-4

Chelatligand EDTA

Aus medizinischer Sicht hebt sich ein Ligand hervor → EDTA.

EDTA wird für vielerlei medizinische Zwecke eingesetzt z.B.:

- Verhinderung der Blutgerinnung bei Blutabnahmen, weil EDTA die für die Gerinnung notwendigen Ca^{2+} -Ionen komplexiert.
- Da EDTA mit vielen Schwermetallionen stabile Komplexe bildet, kann es zur Entgiftung eingesetzt werden (Chelatotherapie).
- In der Zahnmedizin kann EDTA bei Wurzelbehandlungen eingesetzt werden zur Freilegung der Wurzelkanäle.
- Einsatz als Konservierungsmittel. Abtöten von Bakterien durch die Inhibierung von Bakterien-Proteinen, für deren Funktion Metallionen notwendig sind.
- In speziellen Fällen kann man mit EDTA Calcium-Gallensteine auflösen.

Chelateffekt

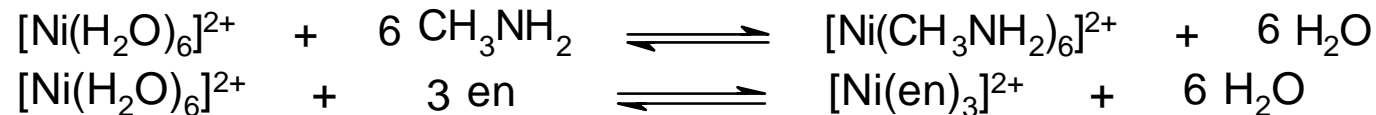
Der **Chelateffekt** tritt auf, wenn mindestens ein Chelatligand in einem Komplex gebunden ist.

Der **Chelateffekt** besagt, dass Chelatkomplexe **stabiler** sind als **vergleichbare Komplexe** mit ausschließlich einzähnigen Liganden.

Für die höhere Stabilität werden verantwortlich gemacht:

1. Die **Zunahme der Entropie** bei der Bildung des Komplexes (**thermodynamischer Effekt**).
2. Die **geringere Wahrscheinlichkeit** einer **zeitgleichen Bindungsöffnung** aller Ligand-Zentralatom-Bindungen bei Chelatliganden (**statistischer Effekt**).

Beispiel:

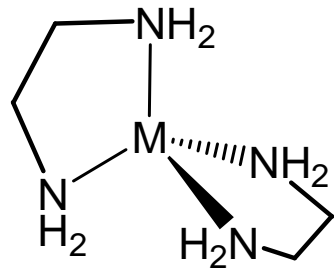


Damit das Gleichgewicht weiter auf die Seite der Produkte verlagert wird, ist die Zunahme der Entropie günstig (siehe Freie Enthalpie → Thermodynamik).

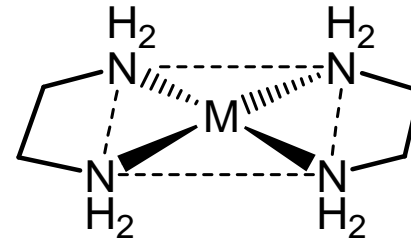
Die Entropie nimmt zu, wenn die **Teilchenzahl** bei der Reaktion **zunimmt**.

Dies ist der Fall bei der **2. Reaktion**.

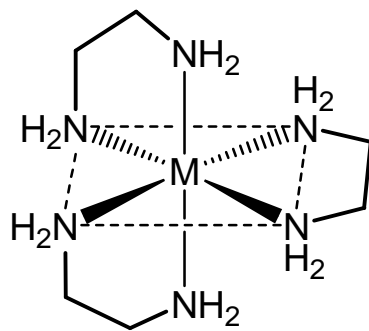
Strukturen



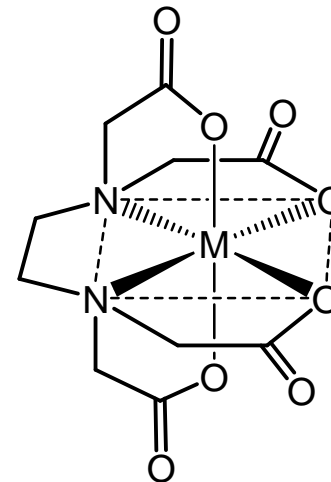
Bis(ethylenediamin)-Komplex
Tetraeder



Bis(ethylenediamin)-Komplex
quadratisch planar

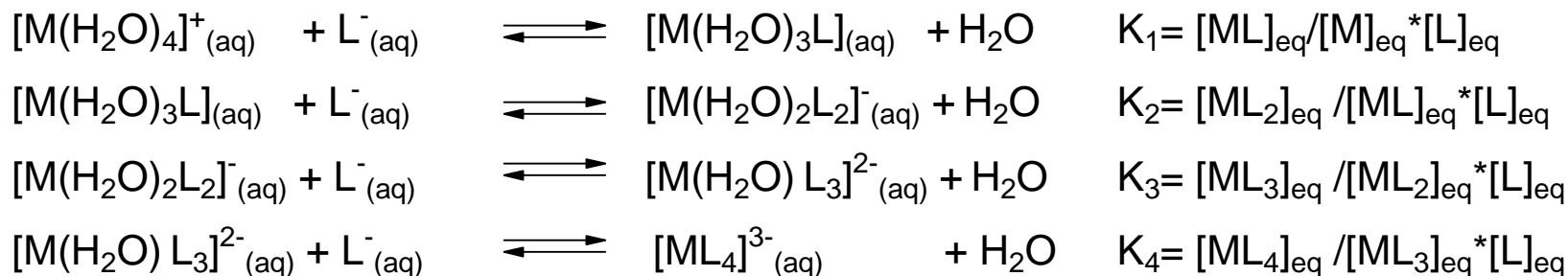


Tris(ethylenediamin)-Komplex
Oktaeder



EDTA-Komplex
Oktaeder

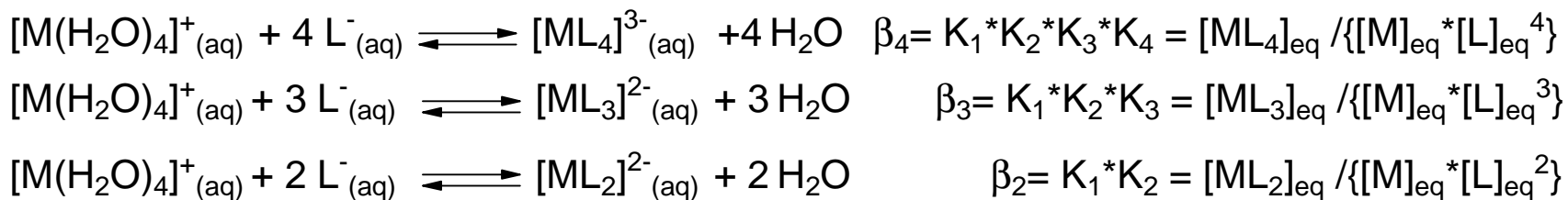
Ligandenaustauschreaktionen (Versuch)



Viele Metallkomplexe sind farbig. Man kann deshalb bisweilen durch schrittweise Zugabe des Liganden L^- an den Farbveränderungen den Austausch verfolgen.

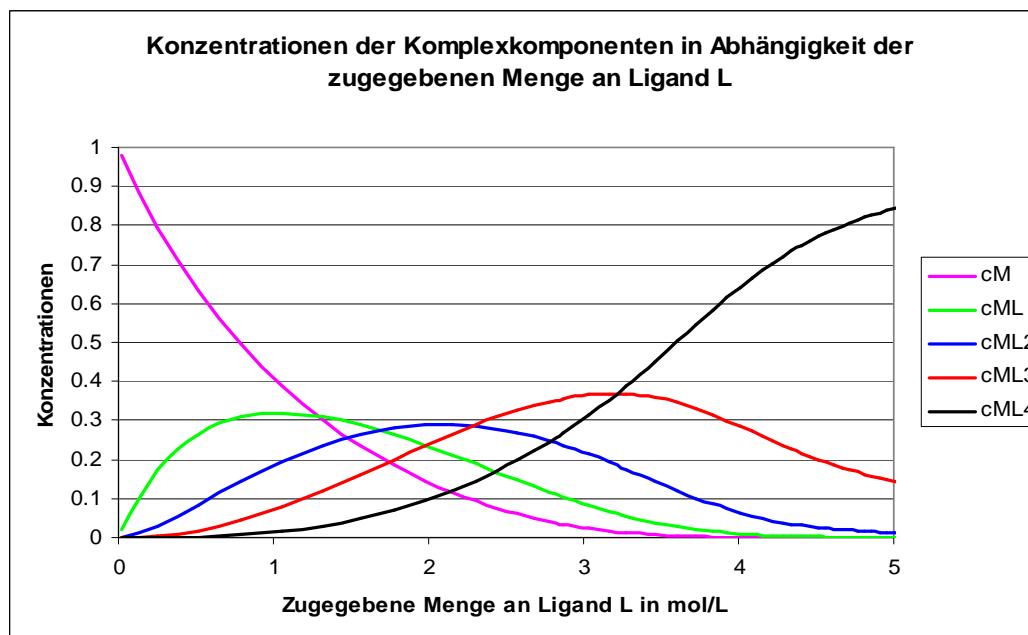
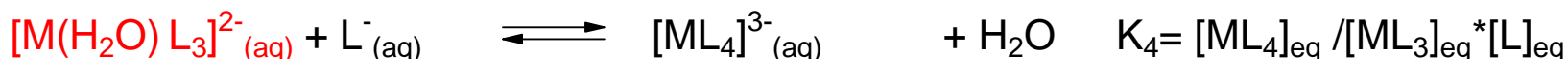
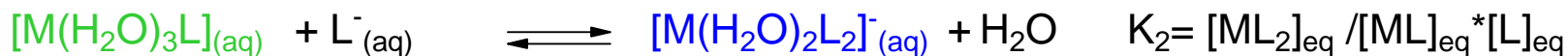
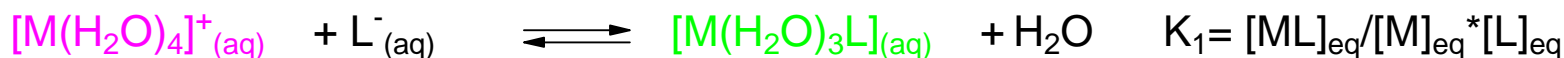
Die Stabilitätskonstanten K_1 , K_2 , K_3 und K_4 nennt man **individuelle Stabilitätskonstanten**. Allgemein sind die Werte für K_1 am größten und werden dann mit jedem Ligandenaustausch geringer ($K_1 > K_2 > K_3 > K_4$).

Die **Brutto-Stabilitätskonstante** $K_B = \beta_n$ beschreibt das Gleichgewicht des Ligandenaustauschs über mehrere Schritte. Der Index n gibt an, wie viele Liganden ausgetauscht werden.



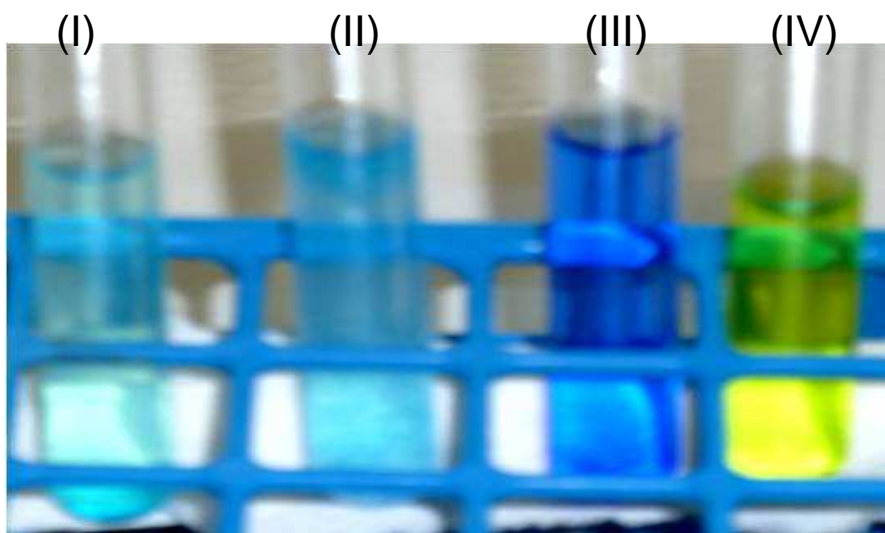
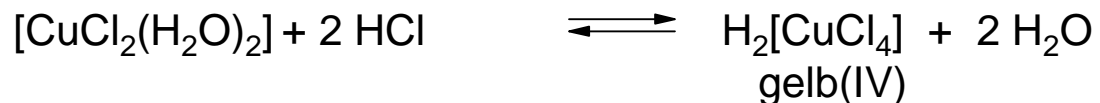
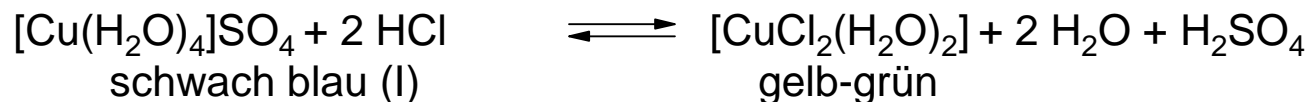
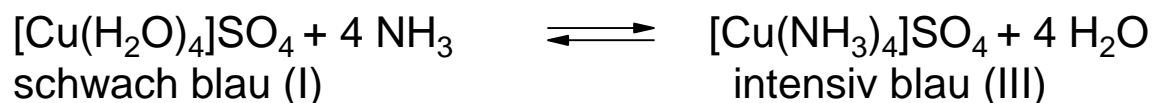
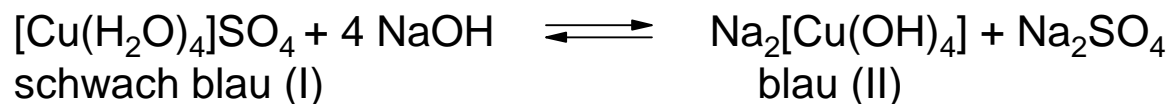
Ligandenaustauschreaktionen

Am Beispiel eines in Wasser gelösten Metallions $[M(H_2O)_4]^+$ wird die Austauschreaktion des Liganden H_2O durch einen Liganden L^- beschrieben. Der Austausch geht schrittweise vor sich und es liegen verschiedene Spezies miteinander im Gleichgewicht je nachdem wie groß die Konzentration an L^- ist und wie stabil die einzelnen Komplexe sind. In den Gleichgewichten muss das Wasser nicht berücksichtigt werden, weil im Medium Wasser gearbeitet wird.



Ligandenaustauschreaktionen (Versuch)

Beispiele für Ligandenaustauschreaktionen aus dem Praktikum



Übungen Komplexstabilitäten (Versuch)

A) Macht man Lösungen von **Cu²⁺ -Salzen alkalisch** fällt **Cu(OH)₂** aus, weil Cu(OH)₂ schwer löslich ist ($L_p = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ mol}^3 \text{ L}^{-3}$).

Gibt man zu einer wässrigen Lösung eines Kupfer(II)-salzes **EDTA, Glycerin, Weinsäure** oder **Milchsäure** und macht dann die Lösung alkalisch bleibt die Fällung aus.

1. Warum ist das so?
2. Was geschieht in der Lösung?

B) Gibt man zu wässrigen Lösungen von **Ag⁺ -Salzen** kleine Mengen an NaCl oder NaBr fällt **AgCl** bzw. **AgBr** aus.

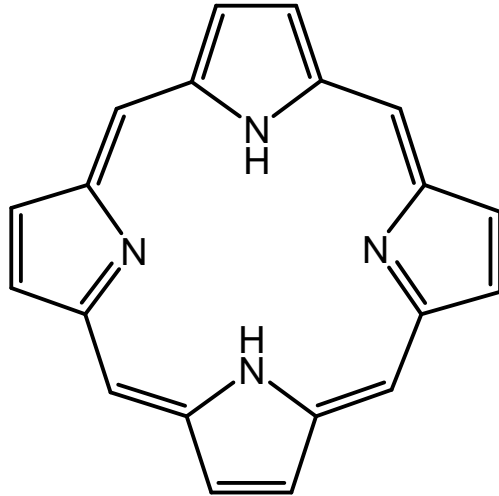
a) Gibt man zu einer Lösung eines Silbersalzes **Ammoniak** bleibt nur die Fällung von **AgCl** aus.

b) Gibt man dagegen **Na₂S₂O₃** hinzu bleibt die Fällung von **AgCl** und **AgBr** aus.

1. Warum ist das so?
2. Was geschieht in der Lösung?
3. Welche qualitative Aussage über die relativen Komplexstabilitäten sind möglich, wenn bekannt ist, dass AgBr deutlich weniger löslich ist als AgCl?

Biologisch relevante Liganden

22



Porphin(Porphyrin)gerüst:

durchgehend aromatisches System
eben gebaut

Ligand im **Häm**

dort 2-fach negativ geladen und
komplexiert mit Fe^{2+}

→ Blut, Atmung, Sauerstofftransport

Ligand in den **Chlorophyllen**:

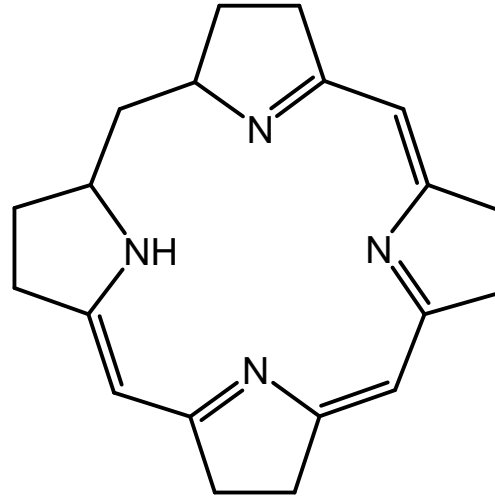
komplexiert mit Mg^{2+}

→ Photosynthese

Ligand in den **Cytochromen**:

komplexiert mit Fe^{2+}

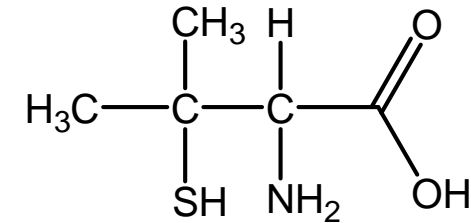
→ Zellatmung, Mitochondrien



Corringerüst:

nicht durchgehend aromatisch
nicht eben gebaut

Ligand im **Vitamin B12** (Cobalmin)
komplexiert mit Co^{2+}



Penicillamin:

L-Form ist giftig

D-Form wird als Medikament
eingesetzt bei Vergiftungen mit
Schwermetallen, die irreversibel
an Enzyme binden und diese
deaktivieren können. Penicillamin
ist ein Chelatligand, der die Metall-
Ionen sehr effektiv bindet. Die
Komplexe werden ausgeschieden.
Wird auch eingesetzt bei Morbus
Wilson. Überschüssige Cu-Ionen
werden komplexiert und ausge-
schieden.

Analytik und Trennverfahren

Versuchstag 5

Definitionen

Qualitative Analyse

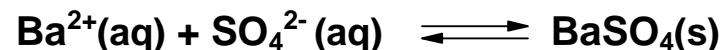
Nachweis von Substanzen in einer Probe

Quantitative Analyse

Nachweis der Substanzmengen in einer Probe

Fällungsreaktionen (Versuche)

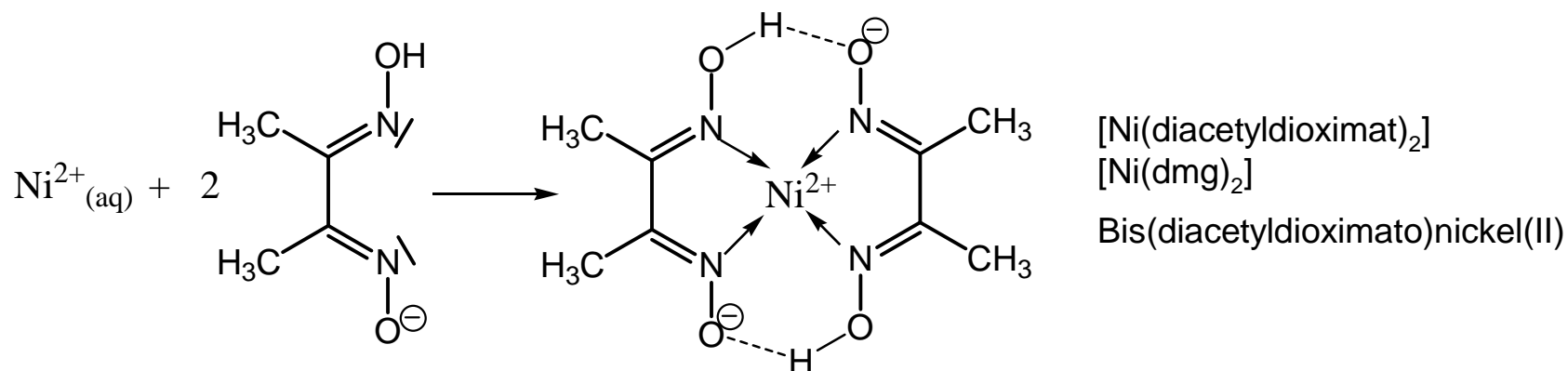
Bei Fällungsreaktionen nutzt man die Schwerlöslichkeit von Verbindungen aus. So kann man durch Zugabe z.B. von Schwefelsäure zu einer Lösung eines Bariumsalzes, z.B. BaCl₂, Bariumsulfat quantitativ fällen, filtrieren, trocknen und wiegen:



Ein weiteres Beispiel ist die Fällung von Calciumoxalat

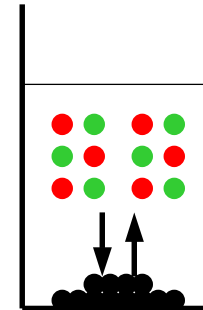


Eine Fällung kann man auch erreichen, wenn ein **schwer löslicher Komplex** gebildet wird. Dies ist z.B. der Fall, wenn zu einem gelösten Nickelsalz Diacetyldioxim zugegeben wird. Den isolierten, roten Komplex kann man hoch erhitzen (glühen) und das Metalloxid bilden, das dann gewogen werden kann.



Löslichkeitsprodukt

Für das **Gleichgewicht** zwischen einem **festen Bodenkörper** eines Salzes M_aA_m mit den in Wasser gelösten Ionen M^{m+} und A^{a-} gilt:



Das MWG der Reaktion lautet:

$$K = \frac{[M^{m+}]_{eq}^a * [A^{a-}]_{eq}^m}{[M_aA_m]_{eq}}$$

Da M_aA_m ein Feststoff ist, wird seine Aktivität mit 1 angesetzt (Reinstoff) und man definiert das

Löslichkeitsprodukt für einen Elektrolyten M_aA_m :

$$Lp = [M^{m+}]_{eq}^a * [A^{a-}]_{eq}^m$$

Löslichkeitsprodukt, Ionenprodukt

Löslichkeitsprodukt und Ionenprodukt für $M_aA_m (s) \rightleftharpoons aM^{m+}(aq) + mA^{a-}(aq)$

Das **Ionenprodukt** einer dissoziierten Substanz M_aA_m ist definiert mit:

$$\text{Ionenprodukt} = (cM^{m+})^a * (cA^{a-})^m \quad (c = \text{beliebige Konzentrationen der Ionen})$$

Ionen- und Löslichkeitsprodukt unterscheiden sich in den Konzentrationen der Ionen.

- Beim **Ionenprodukt** sind sie **beliebig**,
- Beim **Löslichkeitsprodukt** aber sind es die **Gleichgewichtskonzentrationen**.

Das Ionenprodukt kann theoretisch einen beliebigen Wert annehmen.

In der Praxis kann man folgende Fälle unterscheiden:

Ionenprodukt < Lp dann liegt eine ungesättigte Lösung vor → es wird keine Fällung gebildet oder der gesamte Bodenkörper geht in Lösung.

Ionenprodukt > Lp dann liegt eine übersättigte Lösung vor und es bildet sich Niederschlag bis das Ionenprodukt = Lp ist.

Ionenprodukt = Lp mit Bodenkörper: es bildet sich kein weiterer Niederschlag und kein weiterer Bodenkörper geht in Lösung (Gleichgewicht).

ohne Bodenkörper: Punkt an dem gerade keine Fällung auftaucht.

Löslichkeitsprodukt



$$L_p = [\text{Fe}^{2+}]_{\text{eq}}^3 * [\text{PO}_4^{3-}]_{\text{eq}}^2$$

Das Löslichkeitsprodukt lässt sich über nur **1 Ionensorte** oder über die Konzentration an **gelöstem Fe₃(PO₄)₂** (wird dabei als nicht dissoziiert betrachtet) ausdrücken:

1. $[\text{Fe}^{2+}] = (3/2) * [\text{PO}_4^{3-}] \quad \rightarrow \quad L_p = (3/2 * [\text{PO}_4^{3-}]_{\text{eq}})^3 * [\text{PO}_4^{3-}]_{\text{eq}}^2$
2. $[\text{PO}_4^{3-}] = (2/3) * [\text{Fe}^{2+}] \quad \rightarrow \quad L_p = [\text{Fe}^{2+}]_{\text{eq}}^3 * (2/3 * [\text{Fe}^{2+}]_{\text{eq}})^2$
3. $[\text{PO}_4^{3-}] = 2 * [\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2]_{\text{gelöst}}$
 $[\text{Fe}^{2+}] = 3 * [\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2]_{\text{gelöst}} \quad \rightarrow \quad L_p = (3 * [\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2]_{\text{gelöst}})^3 * (2 * [\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2]_{\text{gelöst}})^2$

Die **maximale Löslichkeit** in Wasser (keine Eigenionen) lässt sich mit folgender Formel (entspricht Ansatz nach 3.) berechnen:

$$[\text{M}_a \text{A}_m]_{\text{max. gelöst}} = \sqrt[a+m]{\frac{L_p}{a^a * m^m}}$$

$$[\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2]_{\text{max. gelöst}} = \sqrt[3+2]{\frac{L_p}{3^3 * 2^2}} = \sqrt[5]{\frac{L_p}{108}}$$

Übung zum Löslichkeitsprodukt

- a) Das Löslichkeitsprodukt von $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ sei $1,08 \cdot 10^{-13} \text{ mol}^5/\text{L}^5$ (frei gewählter Wert).
 Wie viel **Mol $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$** lösen sich max. in **100 mL Wasser**?
 Wie groß ist die **Konzentration** an Fe^{2+} ?

$$[\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2]_{\text{max. gelöst}} = \sqrt[3+2]{\frac{\text{Lp}}{3^3 * 2^2}} = \sqrt[5]{\frac{\text{Lp}}{108}} = \sqrt[5]{\frac{108 * 10^{-15} \frac{\text{mol}^5}{\text{L}^5}}{108}}$$

$$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 (\text{max. gelöst}) = 10^{-3} \text{ mol/L} \quad (! \text{ bezieht sich auf 1 Liter})$$

$$\text{In } 100 \text{ mL lösen sich } 10^{-3} \text{ mol/L} * 0,1 \text{ L} = 10^{-4} \text{ mol } [\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2]$$

(Wie viel g oder mg wären dies?)

$$[\text{Fe}^{2+}] = 3 * \text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 (\text{max. gelöst}) = 3 * 10^{-3} \text{ mol/L} \quad (\text{Wie groß wäre } [\text{PO}_4^{3-}] \text{ ?})$$

Hinweis: Stimmt nur, wenn die Hydrolyse von PO_4^{3-} **nicht** berücksichtigt wird.

Übung zum Löslichkeitsprodukt

b) Wie viel **Mol $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$** (L_p sei $1,08 \cdot 10^{-13} \text{ mol}^5/\text{L}^5$) lösen sich maximal in **100 mL** einer **0,1 M** Lösung an **FeCl_2** ?



$$L_p = [\text{Fe}^{2+}]_{\text{eq}}^3 * [\text{PO}_4^{3-}]_{\text{eq}}^2$$

In der Lösung befinden sich bereits **Eigenionen** (Fe^{2+} aus FeCl_2) von $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$. Die Löslichkeit von $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ wird deshalb zurückgedrängt. L_p drückt man naheliegend über **$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ (gelöst)** aus, weil danach gefragt wird.

$$[\text{PO}_4^{3-}] = 2 * \text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 (\text{gelöst}), [\text{Fe}^{2+}] = 3 * \text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 (\text{gelöst}), [\text{Fe}^{2+}]_{\text{gesamt}} = 0,1 \text{ mol/L} + 3 * \text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 (\text{gelöst})$$

$$0,1 \text{ mol/L} \text{ ist deutlich größer als } 3 * \text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 (\text{gelöst}) \rightarrow [\text{Fe}^{2+}]_{\text{gesamt}} \approx 0,1 \text{ mol/L}$$

Näherung:

$$L_p = (0,1 \text{ mol/L})^3 * (2 * [\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 (\text{gelöst})])^2$$

$$1,08 * 10^{-13} \text{ mol}^5/\text{L}^5 = 10^{-3} \text{ mol}^3/\text{L}^3 * 4 * [\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2]_{\text{gelöst}}^2$$

$$[\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2]_{\text{gelöst}} = 5,196 * 10^{-6} \text{ mol/L (bezieht sich auf 1 Liter)}$$

In 100 mL sind $5,196 * 10^{-6} \text{ mol/L} * 0,1 \text{ L} = 5,196 * 10^{-7} \text{ mol } [\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2]_{\text{gelöst}}$ in Lösung gegangen.

(**Hinweis:** Stimmt nur, wenn die Hydrolyse von PO_4^{3-} **nicht** berücksichtigt wird.)

Exakt wäre:

$$L_p = (0,1 + 3 * \text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 (\text{gelöst}))^3 * (2 * \text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 (\text{gelöst}))^2$$

Nachweisreagentien (Versuch)

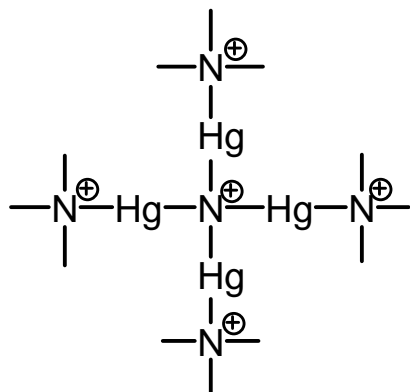
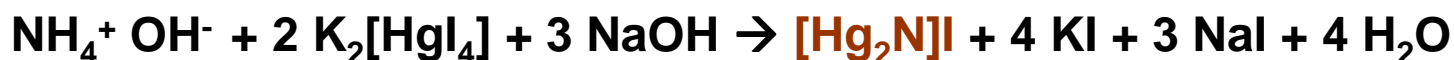
Es gibt eine große Zahl an Nachweisreagentien für anorganische und organische Verbindungen bzw. Verbindungsklassen sowohl für qualitative als auch quantitative Nachweise. In vielen Fällen beruht der Nachweis auf der Bildung von Stoffen, die farbig sind.

Ein Reagenz ist das **Neßler-Reagenz** zum Nachweis von **Ammoniumionen** bzw. **Ammoniak**.

Neßler-Reagenz: Besteht aus einer wässrigen Lösung an $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$, die kurz vor Gebrauch mit einer NaOH-Lösung gemischt wird.

Neßler-Reagenz bildet bei Anwesenheit von Ammoniumionen die Verbindung $[\text{Hg}_2\text{N}]\text{I}$, die in Wasser schwerlöslich ist, und eine **rotbraune Fällung** bildet.

Reaktionsgleichung:



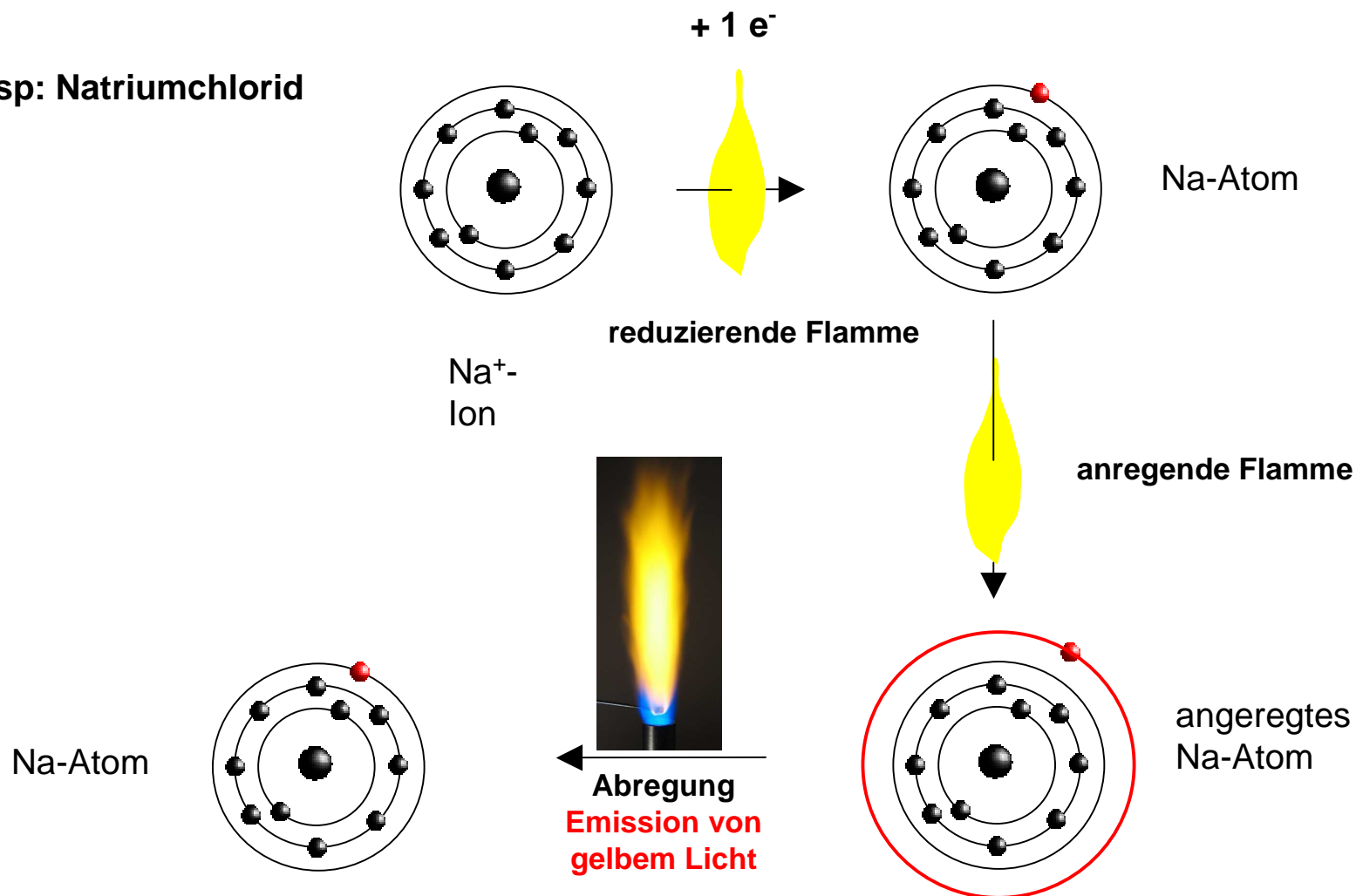
Das Kation Hg_2N^+ hat eine dreidim. Struktur. Die Bindungen $-\text{Hg}-\text{N}-\text{Hg}-\text{N}-$ sind linear, die Bindungsgeometrie an den N ist tetraederisch.



Flammfärbung (Versuch)

Einige Salze insbesondere der Alkali –und Erdalkalimetalle lassen sich anhand einer typischen Flammenfärbung identifizieren.

Bsp: Natriumchlorid



Flammfärbung

Nur Stoffe, die sich in der Bunsenbrennerflamme verdampfen lassen, können eine Flammfärbung geben. Außerdem muss die Temperatur ausreichen um die Ionen anregen zu können.

Die Flammfärbung geht am besten, wenn die zu untersuchende Probe mit einigen Tropfen Salzsäure befeuchtet wurde, da die Chloride am leichtesten in der Bunsenbrennerflamme verdampft werden können.

Beispiel: Hält man ein Stück Marmor in eine Flamme, sieht man keine Flammfärbung, da der Marmor in gebranntem Kalk (CaO) verwandelt wird. Dessen Schmelzpunkt liegt bei 2575 °C und der Siedepunkt noch sehr viel höher.

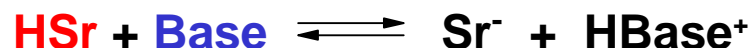
Befeuchtet man dagegen Marmor mit etwas Salzsäure, so bildet sich das bereits bei 780 °C schmelzende, bei Weißglut stark flüchtige Calciumchlorid und dieses färbt dann die Flamme deutlich gelbrot.

Übersicht der Flammfärbung (Alkali-, Erdalkali-, sonstige Elemente)

Natrium	gelb
Calcium	gelbrot
Barium	gelbgrün
Cäsium, Kalium, Rubidium	violett, blau
Lithium, Strontium	kaminrot
Bor, Kupfer, Thallium	grün
Antimon, Arsen, Blei, Indium, Selen, Tellur	bläulich

Quantitative Analyse/Säure-Base-Titrationen (Versuch)

Bei einer Titration wird gemessen, wie viel **Titrant** man zu einer Lösung einer **Analyten** geben muss, um diesen zu neutralisieren, wobei folgende Säure-Basereaktion abläuft:



Bürette gefüllt mit Base bekannter Konzentration

Titant
(veraltet Titrator)

Analyt
(veraltet Titrand)

Säurelösung unbekannter Konzentration mit Indikator

Ein Teil der Säure ist durch die Basenzugabe neutralisiert.

Sämtliche Säure neutralisiert. Indikator wechselt Farbe → Äquivalenzpkt.

Die Base wird tropfenweise zur Säure gegeben (oder umgekehrt), wobei sich der pH der Lösung ständig ändert (Neutralisation + Verdünnung)

Die Erkennung des Endpunkts der Neutralisation (**Äquivalenzpunkt**: Säure vollständig neutralisiert) kann mit einem Indikator erfolgen, der den Endpunkt durch eine Farbumschlag anzeigt.

Der Indikator muss so gewählt werden, dass der Farbumschlag im korrekten pH-Bereich erfolgt. Vor der Titration muss bekannt sein, welcher pH-Wert beim Äquivalenzpunkt zu erwarten ist.

Aus dem Volumen der zugegebenen Base (nimmt $n_{\text{Base}} \text{H}^+$ auf) mit bekannter Konzentration ergibt sich die unbekannte Menge der Säure (gibt $n_{\text{Säure}} \text{H}^+$ ab) nach:

$$c_{\text{Säure}} \cdot n_{\text{Säure}} \cdot V_{\text{Säure}} = c_{\text{Base}} \cdot n_{\text{Base}} \cdot V_{\text{Base}}$$

Quantitative Analyse/Säure-Base-Titrationsen

Besonders sinnvoll ist die Titration als Methode zur quantitativen Bestimmung von Säuren oder Basen, wenn im **Bereich des Endpunkts der Neutralisation** ein **deutlicher pH-Sprung** erfolgt, andernfalls ist die Endpunkterkennung problematisch.

Günstig sind i. d. R. die Titrationsen von:

	Fall: Analyt	-	Titrant
1. starke Basen mit starken Säuren	Fall: stark	-	stark
2. starke Säuren mit starken Basen	Fall: stark	-	stark
3. schwache Säuren mit starken Basen	Fall: schwach	-	stark
4. schwache Basen mit starken Säuren	Fall: schwach	-	stark
5. starke Säuren mit schwachen Basen	Fall: stark	-	schwach
6. starke Basen mit schwachen Säuren	Fall: stark	-	schwach

Der Fall schwach – schwach wird nicht besprochen.

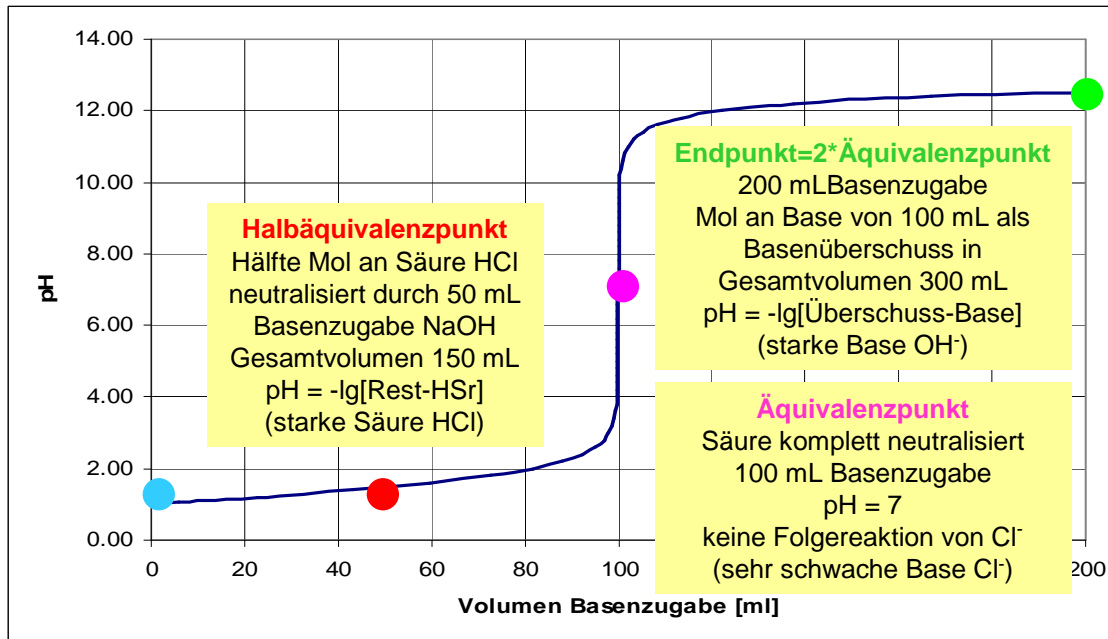
Man kann Titrationskurven vollständig berechnen. Wir begnügen uns aber mit der Berechnung des pH an ausgewählten Titrationspunkten mit bereits besprochenen Methoden.

Wir zerlegen die Vorgänge in 2 Schritte, die **Neutralisation** und die **Folgereaktion**.

Die Neutralisation lassen wir vorteilhaft zwischen einer Säure HX und Base B direkt ablaufen (wir lassen also zunächst HX und B nicht für sich mit Wasser reagieren).

Die nach der Neutralisation verbliebene Menge an HX oder der Überschuss an B lässt man dann mit Wasser reagieren.

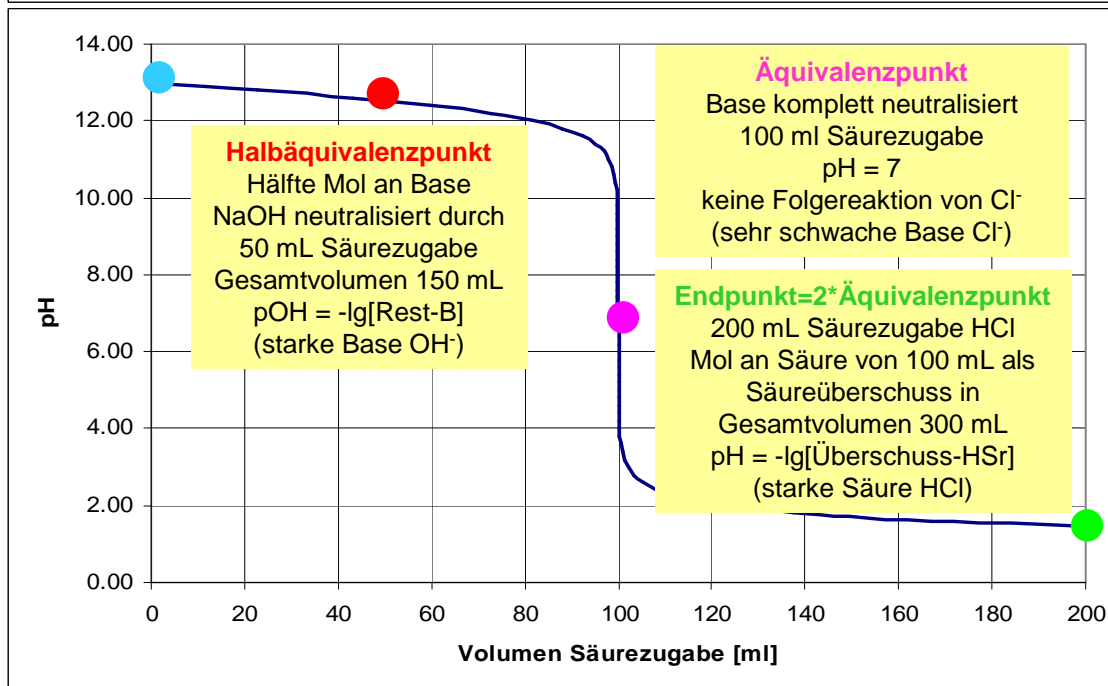
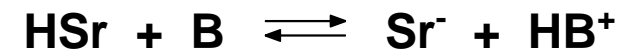
Die pH-Berechnung wird erschwert, weil während der Titration die Lösung **verdünnt** wird und die **Verdünnung** den **pH-Wert beeinflusst**.



Titration von 100 mL einer 0,1 molaren **starken Säure HSr** mit einer 0,1 molaren **starken Base B**.

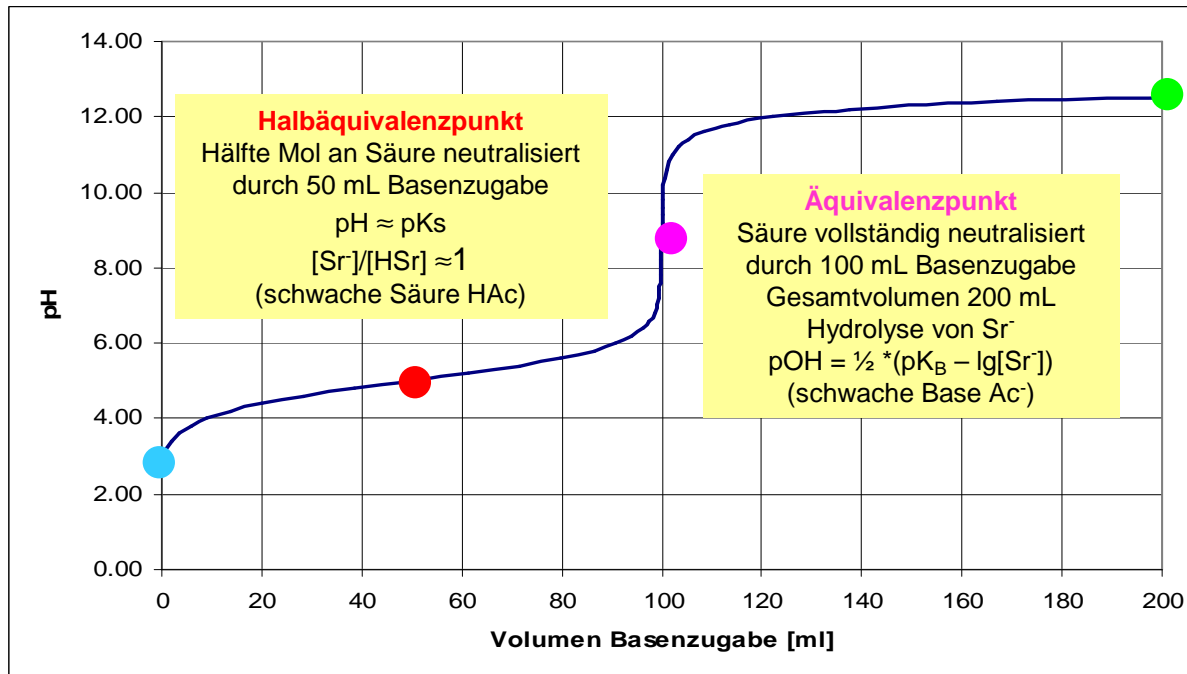
z.B. Titration von HCl mit NaOH
 $\text{HCl} + \text{NaOH} \rightleftharpoons \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$

Fall: stark-stark



Titration von 100 mL einer 0,1 molaren **starken Base B** mit einer 0,1 molaren **starken Säure HSr**.

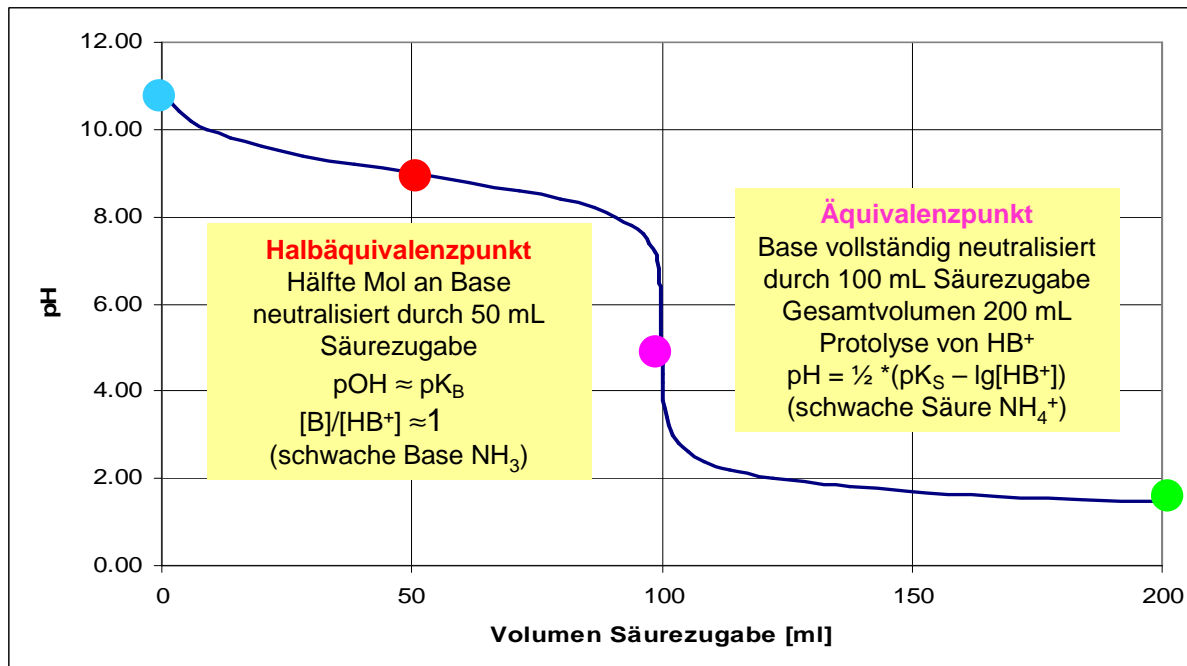
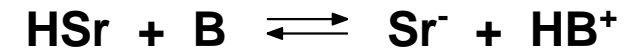
z.B. Titration von NaOH mit HCl
 $\text{HCl} + \text{NaOH} \rightleftharpoons \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$



Titration von 100 mL einer 0,1 molaren **schwachen Säure HSr** ($\text{pK}_S=5$) mit einer 0,1 molaren **starken Base B**.

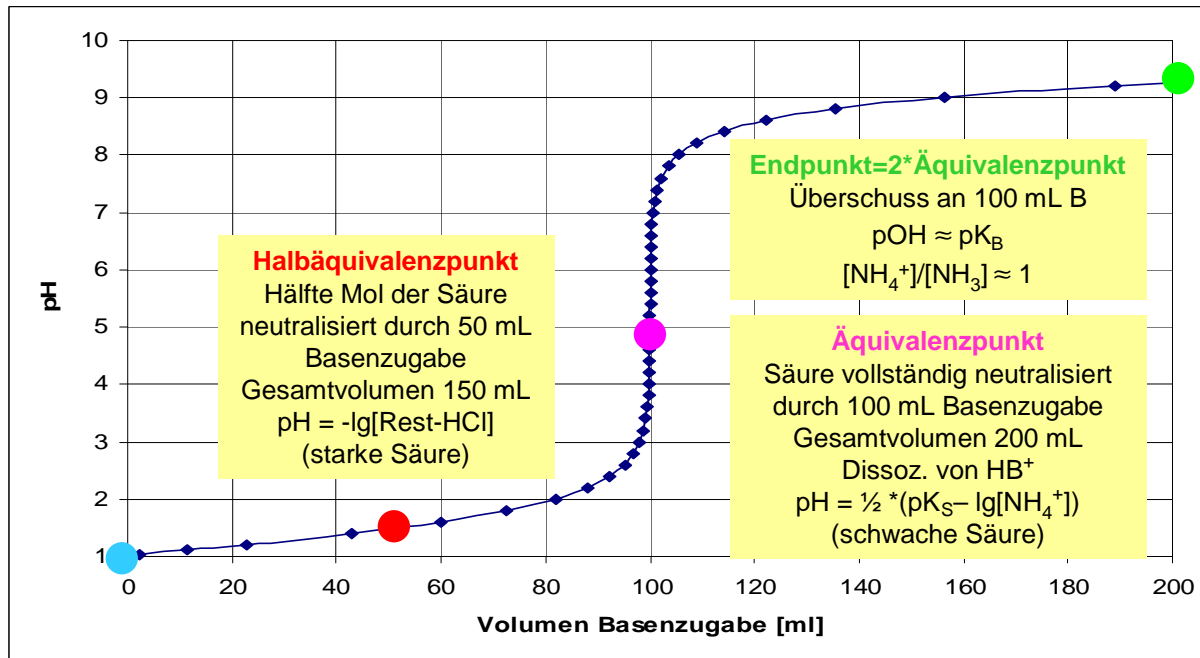
z.B. Titration von HAc mit NaOH
 $\text{HAc} + \text{NaOH} \rightleftharpoons \text{NaAc} + \text{H}_2\text{O}$

Fall: schwach-stark

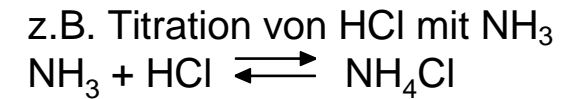


Titration von 100 mL einer 0,1 molaren **schwachen Base B** ($\text{pK}_B=5$) mit einer 0,1 molaren **starken Säure HSr**.

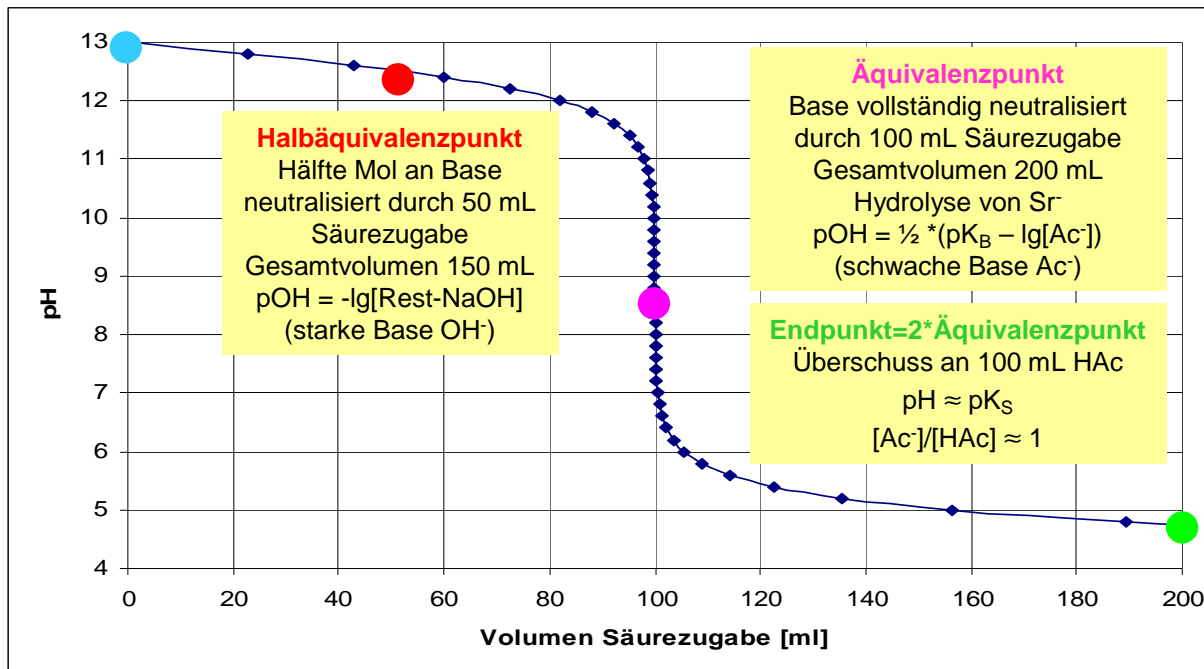
z.B. Titration von NH_3 mit HCl
 $\text{NH}_3 + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{Cl}$



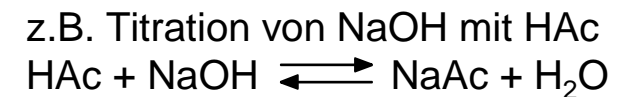
Titration von 100 mL einer 0,1 molaren **starken Säure H_{Sr}** mit einer 0,1 molaren **schwachen Base B** ($\text{pK}_B = 4,75$).



Fall: stark-schwach



Titration von 100 mL einer 0,1 molaren **starken Base B** mit einer 0,1 molaren **schwachen Säure H_{Sr}** ($\text{pK}_S = 4,75$).



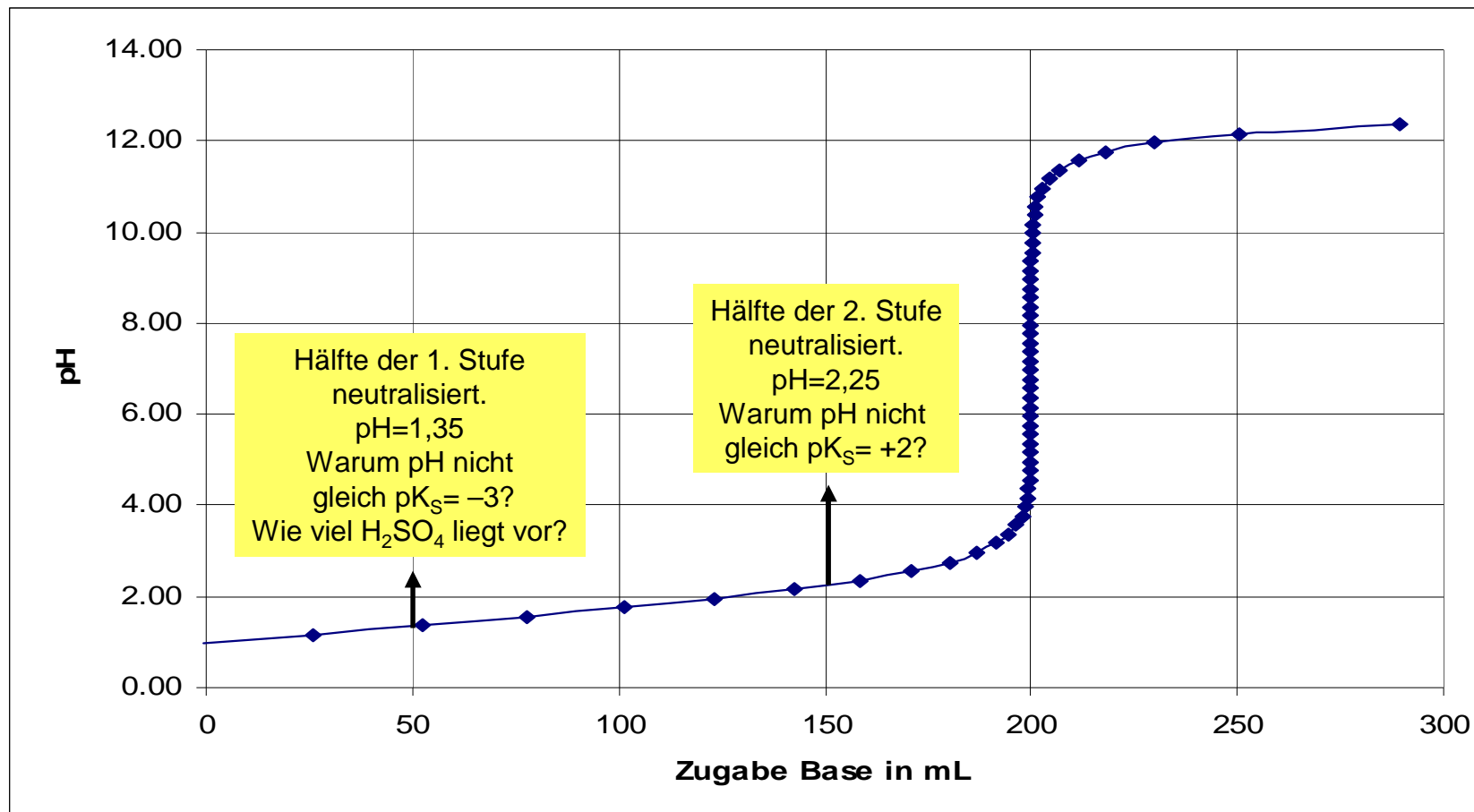
Titration von Schwefelsäure (Versuch)

Fall: stark- stark, 2-wertige Säuren

Titration von 100 mL einer **0,1 molaren H_2SO_4 ($\text{pK}_{\text{S}1} = -3$, $\text{pK}_{\text{S}2} = +2$)** mit einer **0,1 molaren NaOH**.

Der **Anfangs-pH** beträgt 0,965 $\rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = 0,108 \text{ mol/L} \rightarrow$ wieso ist $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} \ll 0,2 \text{ mol/L}$?

Warum sieht man den **1. pH-Sprung** bei 100 mL nicht?



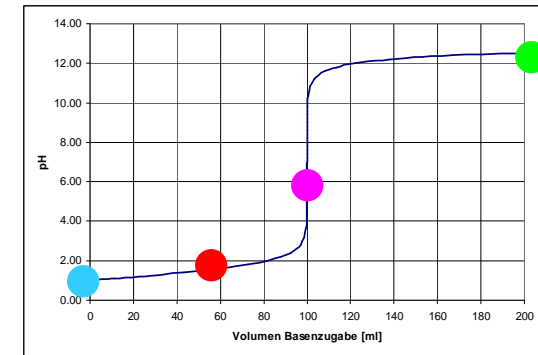
Übung Titrationspunkte, Fall stark-stark

Fall: Analyt 100 mL 0,1 M starke Säure, Titrant 0,1 M starke Base



- **1. Anfangspunkt:** (0,1 mol/L * 0,1 L = 0,01 mol HCl liegen vor)

reine Salzsäurelösung, starke Säure $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HCl}]_0$
 $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(0,1) = 1$



- **2. Halbäquivalenzpunkt** → Hälfte der HCl neutralisiert (**pH von Verdünnung abhängig**)

Basenmenge: Molmenge Basenzugabe = $\frac{1}{2}$ * Molmenge HCl(Beginn) → **0,005 mol**

Volumen Base: $0,1 \text{ mol/L} * V_{\text{Base}} = 0,005 \text{ mol} \rightarrow V_{\text{Base}} = 0,05 \text{ L (50 mL)}$

Molmenge an **restlicher HCl** = $\frac{1}{2}$ * Molmenge HCl(Beginn) = $\frac{1}{2}$ * 0,01 mol = **0,005 mol**

Gesamtvolumen = 100 mL Vorlage + Zugabe 50 mL Base = 150 ml = 0,15 L

Konz. restl. HCl = 0,005 mol/0,15 L = 0,0333 mol/L; starke Säure → **pH = 1,477** (vollständige Diss.)

- **3. Äquivalenzpunkt: (100 mL Basenzugabe)** (**pH von Verdünnung unabhängig**)

reine Natriumchloridlösung, neutrale Salzlösung → **pH = 7**

- **4. Endpunkt: z.B. Endpunkt bei 2*Äquivalenzpunkt** (**pH von Verdünnung abhängig**)

Überschuss an NaOH, starke Base

200 mL Basenzugabe → Gesamtvolumen = 300 mL → 100 mL Überschuss an Baselösung

Molmenge **Basenüberschuss**: in 100 mL Base = $0,1 \text{ mol/L} * 0,1 \text{ L} = 0,01 \text{ mol}$

Konzentration an überschüssigen OH^- = $0,01 \text{ mol} / 0,3 \text{ L} = 0,0333 \text{ mol L}^{-1}$

$$\text{pH} = 14 + \lg[\text{OH}^-] = 14 + \lg(0,033) = 12,5$$

Übung Titrationspunkte, Fall schwach-stark

Fall: Analyt 100 mL 0,1 M schwache Säure, Titrant 0,1 M starke Base

Bsp.: $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- \text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O}$; $\text{pK}_s(\text{HAc})=4,75$

- **1. Anfangspunkt** (0,1 L * 0,1 mol/L = 0,01 mol HAc vorliegend)

reine Essigsäurelösung, schwache Säure

$$\text{pH} = 0,5 * (\text{pK}_s - \log[\text{CH}_3\text{COOH}]_0) = 0,5 * [4,75 - \log(0,1)] = 2,87$$

- **2. Halbäquivalenzpunkt** (genähert unabhängig von der Verdünnung)

Hälfte HAc neutralisiert: Essigsäure-Acetat-Puffer (0,005 mol HAc und 0,005 mol Ac^- vorliegend)

Henderson-Hasselbalch-Gleichung $\rightarrow \text{pH} = \text{pK}_s = 4,75$ (hier gute Näherung, weil HAc kaum dissoz.)

- **3. Äquivalenzpunkt** (von Verdünnung abhängig)

Volumen Base: $V_{\text{Base}} * 0,1 \text{ mol/L} = 0,01 \text{ mol} \rightarrow V_{\text{Base}} = 0,1 \text{ L (100 mL)}$

HAc vollständig neutralisiert: reine Natriumacetat-Lösung \rightarrow Hydrolysereaktion der Base Acetat

Gesamtvolumen 200 mL, Molmenge Acetat = Molmenge HAc(Beginn) = 0,01 mol

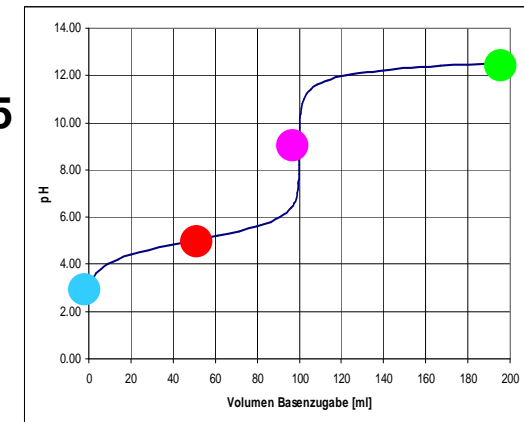
Konzentration an Acetat = $0,01 \text{ mol} / 0,2 \text{ L} = 0,05 \text{ mol L}^{-1} \rightarrow$ (Hydrolyse: $\text{Ac}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}^- + \text{HAc}$)

$$\text{pH} = 14 - 0,5 * (\text{pK}_B - \log[\text{CH}_3\text{COO}^-]_0) = 14 - 0,5 * [9,25 - \log(0,05)] = 8,725$$

- **4. Endpunkt** (von Verdünnung abhängig analog zu Fall stark-stark)

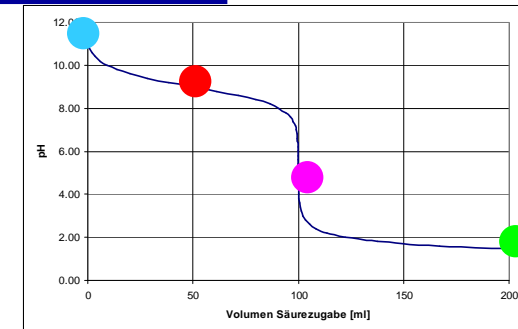
2*Äquivalenzpunkt: 100 ml (0,1 L) Überschuss an NaOH, starke Base

0,1 L NaOH \rightarrow 0,01 mol OH^- in 300 mL Gesamtvolumen $\rightarrow [\text{OH}^-] = (0,01/0,3) \text{ mol/L} \rightarrow \text{pH} = 12,52$



Übung Titrationspunkte Fall schwach-stark

Analyt 100 mL 0,1 M schwache Base, Titrant 0,1 M starke Säure
 Bsp.: $\text{NH}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}$ $\text{pK}_B(\text{NH}_3) = 4,75$



● **1. Anfangspunkt** (0,1 mol/L * 0,1 L = 0,01 mol NH_3)

reine Ammoniaklösung, schwache Base

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 0,5 * (\text{pK}_B - \log[\text{NH}_3]_0) = 14 - 0,5 * [4,75 - \log(0,1)] = 14 - 2,63 = 11,125$$

● **2. Halbäquivalenzpunkt (genähert unabhängig von der Verdünnung)**

Ammoniak-Ammonium-Puffer (0,005 mol NH_3 und 0,005 mol NH_4^+ vorliegend \rightarrow gute Näherung)

Henderson-Hasselbalch-Gleichung $\rightarrow \text{pOH} = \text{pK}_B = 4,75 \rightarrow \text{pH} = 14 - 4,75 = 9,25$

● **3. Äquivalenzpunkt (von Verdünnung abhängig)** Molmenge Säure = Molmenge NH_3 zu Beginn

Volumen zugegebener Säurelösung = 0,01 mol / 0,1 mol/L = 0,1 L = 100 mL

reine NH_4Cl -Lösung \rightarrow Protolysereaktion der Säure $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$

Gesamtvolumen 200 mL, Molmenge an $\text{NH}_4^+ = 0,1 \text{ mol L}^{-1} * 0,1 \text{ L} = 0,01 \text{ mol}$

Konzentration an $\text{NH}_4^+ = 0,01 \text{ mol} / 0,2 \text{ L} = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$ (schwache Säure)

$$\text{pH} = 0,5 * (\text{pK}_s - \log[\text{NH}_4^+]_0) = 0,5 * [9,25 - \log(0,05)] = 5,28$$

● **4. Endpunkt: (von Verdünnung abhängig analog zu Fall stark-stark)**

2* Äquivalenzpunkt: 100 ml (0,1 L) Überschuss an HCl, starke Säure

0,1 L HCl \rightarrow 0,01 mol H_3O^+ in 300 ml Gesamtvolumen $\rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = (0,01/0,3) \text{ mol/L} \rightarrow \text{pH}=1,48$

Übung Titrationspunkte Fall stark-schwach

Analyt 100 mL 0,1 M starke Säure, Titrant 0,1 M schwache Base



- **1. Anfangspunkt** (0,1 mol/L * 0,1 L = 0,01 mol HCl)

reine Salzsäurelösung

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = -\lg(0,1) = 1$$

- **2. Halbäquivalenzpunkt** (abhängig von der Verdünnung)

Volumen zugegebener Baselösung = $0,5 * 0,01 \text{ mol} / 0,1 \text{ mol/L} = 0,05 \text{ L} = 50 \text{ mL}$

Gesamtvolumen 150 mL; Hälfte der Säure neutralisiert $\rightarrow 0,005 \text{ mol}$ restliche HCl

Konzentration an restlicher HCl = $0,005 \text{ mol} / 0,15 \text{ L}$, $\text{pH} = -\lg(0,005/0,15) = 1,48$

- **3. Äquivalenzpunkt** (100 mL Basenzugabe) (von Verdünnung abhängig)

reine NH_4Cl –Lösung \rightarrow Protolysereaktion der gebildeten Säure: $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$

Gesamtvolumen 200 mL, Molmenge an $\text{NH}_4^+ = 0,1 \text{ mol L}^{-1} * 0,1 \text{ L} = 0,01 \text{ mol}$

Konzentration an $\text{NH}_4^+ = 0,01 \text{ mol} / 0,2 \text{ L} = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$

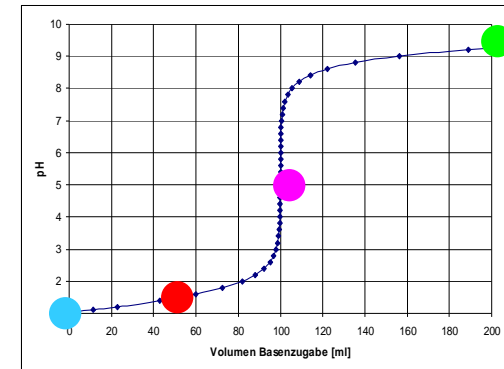
$$\text{pH} = 0,5 * (\text{pK}_{\text{s}} - \log[\text{NH}_4^+]_0) = 0,5 * [9,25 - \log(0,05)] = 5,28$$

- **4. Endpunkt:** (von Verdünnung nahezu unabhängig)

2* Äquivalenzpunkt: 100 ml (0,1 L) Überschuss an NH_3 (0,01 mol)

\rightarrow näherungsweise 0,01 mol NH_3 und 0,01 mol NH_4^+ vorliegend

$$\text{pOH} = \text{pK}_{\text{B}} + \lg(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = \text{pK}_{\text{B}} = 4,75 \rightarrow \text{pH} = 9,25$$



Trennverfahren

Bei einer Analyse liegen in der Regel zunächst keine Reinstoffe sondern Mischungen vor.

Homogene Mischungen sind

- Lösungen (z.B. NaCl in Wasser)
- Legierungen (z.B. Amalgam).

Heterogene Mischungen bestehen aus unterschiedlichen Phasen.

Milch besteht z.B. aus emulgierten Fettpartikeln und Wasser.

Granit z.B. besteht aus verschiedenen Feststoffen (Glimmer, Quarz, Feldspat, die man mit bloßem Auge sehen kann).

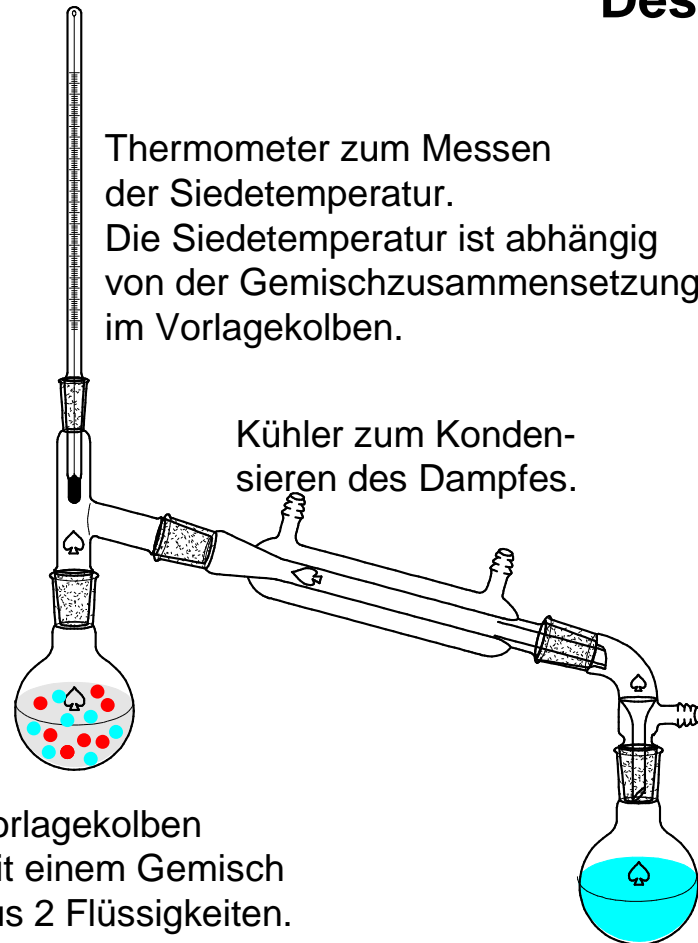
Häufig müssen die Mischungen aufgearbeitet und Komponenten der Mischung abgetrennt werden. Je nach Problemstellung und Analysenmethode strebt man an Stoffe als homogene, analysierbare Mischungen zu erhalten oder einzelne Stoffe zu isolieren.

Wichtige Methoden zur Aufarbeitung sind z.B.:

- **Destillation** (unterschiedliche Zusammensetzung Dampfphase - kondensierte Phase)
- **Extraktion** (z.B. unterschiedliche Löslichkeit in nicht mischbaren Flüssigkeiten)
- **Kristallisation** (unterschiedliche Löslichkeit von Feststoffen in einer Flüssigkeit)
- **Chromatographie** (unterschiedliche Affinität zu einer stationären Phase)

Trennverfahren

Destillation



Thermometer zum Messen der Siedetemperatur. Die Siedetemperatur ist abhängig von der Gemischzusammensetzung im Vorlagekolben.

Kühler zum Kondensieren des Dampfes.

Vorlagekolben mit einem Gemisch aus 2 Flüssigkeiten.

Bei der Destillation von Flüssigkeitsgemischen wird das Gemisch zum Sieden erhitzt und damit in die Dampfphase überführt.

Eine Flüssigkeit siedet, wenn der Dampfdruck der Flüssigkeit dem äußeren Druck entspricht. Wird der Druck herabgesetzt (Vakuum erzeugen) nimmt die Siedetemperatur ab.

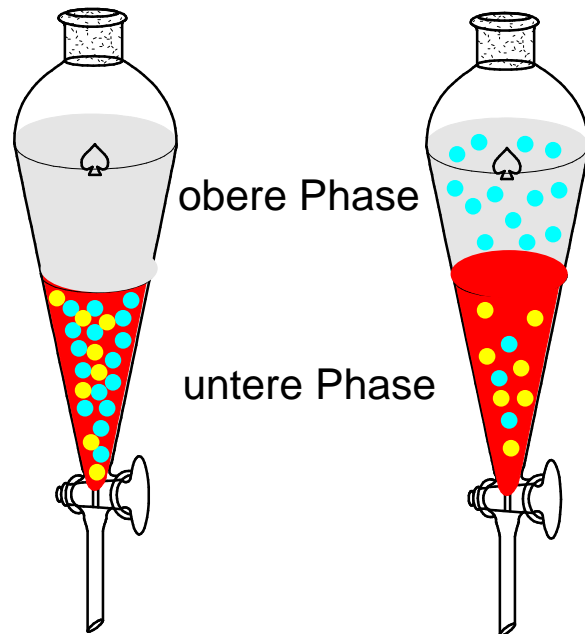
In der Dampfphase ist der Anteil der flüchtigeren Komponente (hat den höheren Dampfdruck) höher als im Flüssigkeitsgemisch (im Idealfall besteht der Dampf nur aus einer Komponente)

Der Dampf wird über den Kühler kondensiert und damit wieder in die Flüssigphase überführt.

Die flüchtigere Komponente wird im Idealfall rein erhalten als Destillat.

Trennverfahren

Flüssig-Flüssig-Extraktion



Scheidetrichter mit 2 gelösten Komponenten in der unteren Phase vor dem Schütteln des Trichters.

Die in der oberen Phase besser lösliche Komponente hat sich dort angereichert nach dem Schütteln des Trichters.

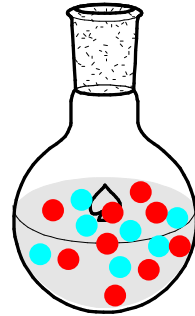
Bei der Extraktion nutzt man die unterschiedliche Löslichkeit von Stoffen in mind. 2 verschiedenen Flüssigkeiten aus, **die sich nicht mischen**.

Die Verteilung eines Stoffes auf 2 Phasen wird durch das Nernst'sche Verteilungsgesetz beschrieben. Je größer die Konstante K ist, umso besser löst sich der Stoff in der oberen Phase relativ zu der unteren Phase.

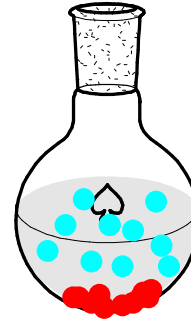
$$K = \frac{[\text{Stoff}]_{\text{Oberphase}}}{[\text{Stoff}]_{\text{Unterphase}}}$$

Trennverfahren

Kristallisation



Ein Gemisch an in der Siedehitze gelösten Feststoffen.



Die Lösung nach Abkühlen.
Die schlechter lösliche Komponente ist als Feststoff auskristallisiert.

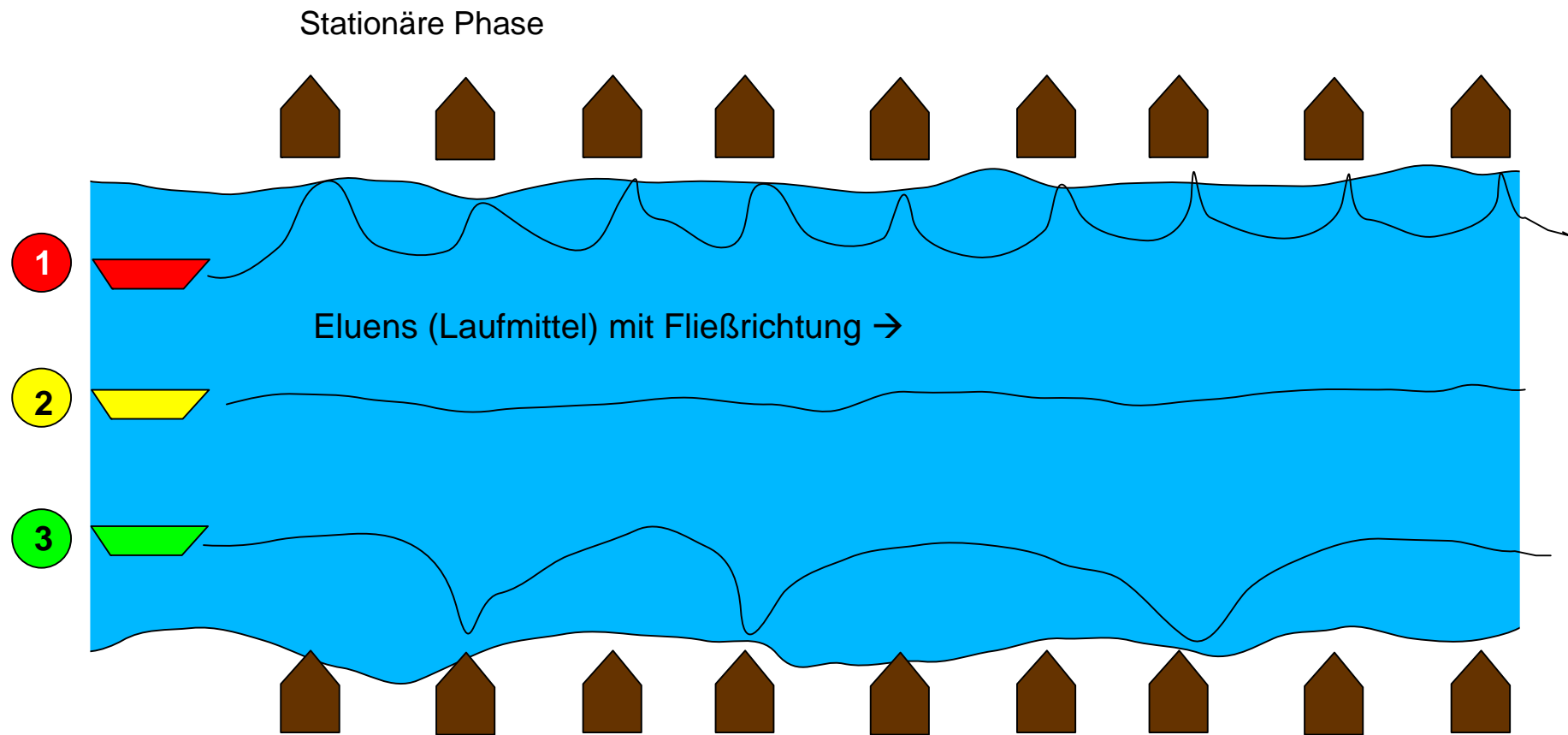
Bei der Kristallisation nutzt man die unterschiedlichen Löslichkeiten von Feststoffen in Lösemitteln aus.

In einem üblichen Verfahren werden die Stoffe in der Siedehitze in möglichst wenig Lösemittel gelöst. In der Siedehitze ist die Löslichkeit in der Regel am größten.

Die Lösung lässt man abkühlen. Die Löslichkeit nimmt ab und die weniger lösliche Komponente kristallisiert aus.

Chromatographie

Modell des Basisprinzips der chromatografischen Trennung von Substanzgemischen. Eine bewegliche Phase transportiert die Substanzen. Die Substanzen gehen unterschiedlich starke aber in der Regel reversible Wechselwirkungen mit der stationären Phase ein (Adsorption) und bewegen sich deshalb unterschiedlich schnell durch die stationäre Phase.



Dünnschichtchromatographie (DC) (Versuch)

Die stationäre Phase (oft Kieselgel, Aluminiumoxid) wird auf Platten aus Aluminium, Glas oder Kunststoff aufgebracht.

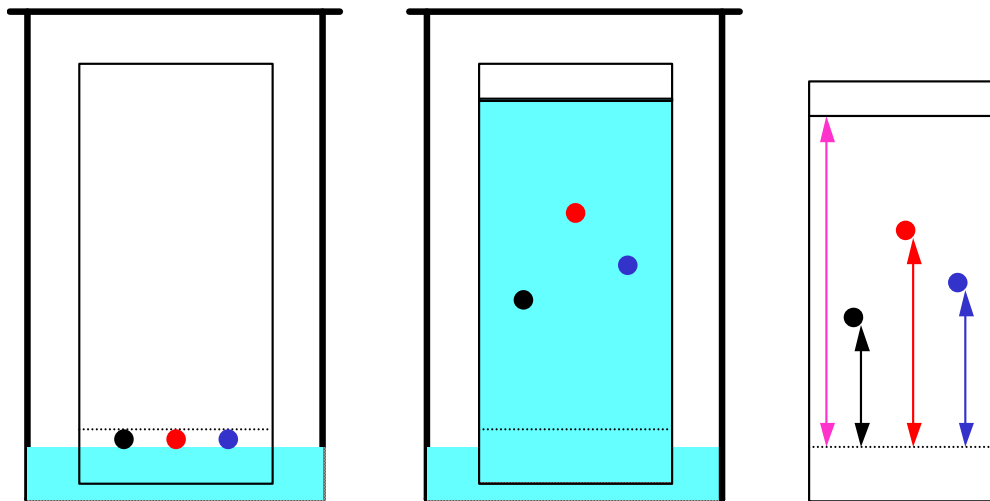
Am Rand der Platte wird mit Kapillaren das gelöste Gemisch aufgetragen und die Platte in einen Trog mit dem Eluens (Laufmittel) gestellt.

Durch die Kapillarkräfte wird das Laufmittel nach oben gezogen.

Je nach Affinität der Stoffe zur stationären Phase werden die Stoffe rasch oder langsam wandern.

Die Detektion der Substanzflecken auf der Platte sieht man optisch, wenn die Stoffe Farbstoffe sind, oder man macht sie sichtbar durch UV-Licht sowie durch Besprühen der Platten mit speziellen Sprühreagenzien.

Die DC kann man auch für quantitative Analysen nutzen.



Unter genau definierten Bedingungen ist die Angabe eines R_f -Wertes sinnvoll. Der R_f -Wert ist dann charakteristisch für eine **Substanz** und gibt an, welche Strecke die Substanz zurückgelegt hat relativ zur **Laufstrecke des Eluens**.

Der R_f -Wert der **roten Substanz** wäre z.B.:

$$R_f = \frac{\text{zurückgelegte Strecke}}{\text{Laufstrecke Eluens}}$$

Papierchromatographie

Die Papierchromatographie kann man als Spezialfall der DC ansehen. Auf der sehr polaren Papieroberfläche (Cellulose ist ein Polyalkohol) befindet sich ein dünner Wasserfilm.

Es sind 2 Trennmechanismen denkbar:

1. Zwischen dem Wasserfilm und dem Laufmittel verteilen sich die Stoffe unterschiedlich.
2. Die Stoffe werden unterschiedlich adsorbiert von der Cellulose.



Papierchromatogramme der Farbmischung eines Farbstifts.

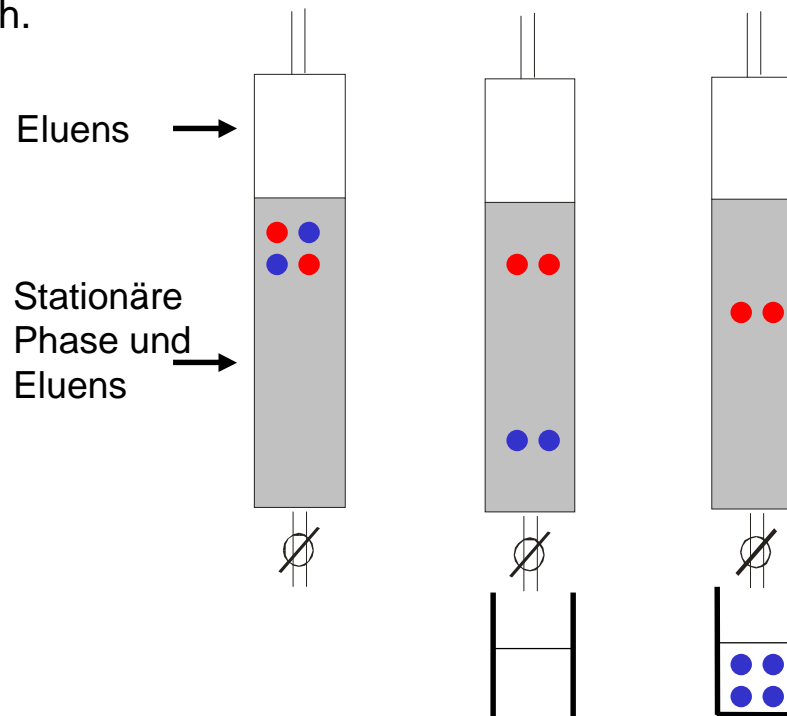
Säulenchromatographie (SC)

Bei der SC werden Säulen mit der stationären Phase gefüllt (oft Kieselgel, modifiziertes Kieselgel, Aluminiumoxid).

Im einfachsten Fall läuft das Laufmittel durch die senkrecht aufgestellte Säule allein wegen des hydrostatischen Drucks.

Dies geht nur, wenn die stationäre Phase relativ grobkörnig ist. Die Trennwirkung ist bedingt durch die relativ geringe Oberfläche der stationären Phase vergleichsweise gering.

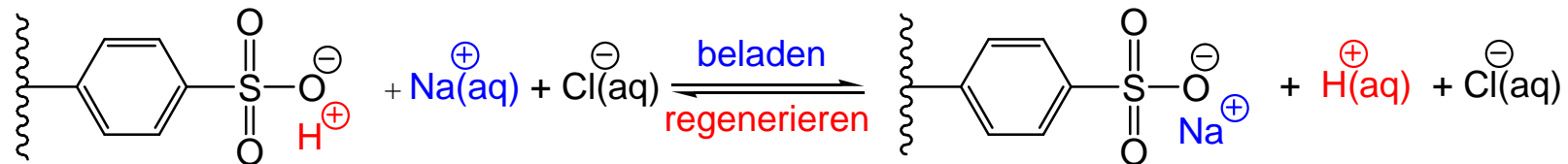
Die stationäre Phase kann man sehr feinkörnig machen. Dann braucht man eine Pumpe, die das Eluens mit Drücken von mehreren 10 bar durch die Säulen presst (→ HPLC). Die Trennwirkung ist dann sehr hoch.



Ionenaustauschchromatographie (IC)

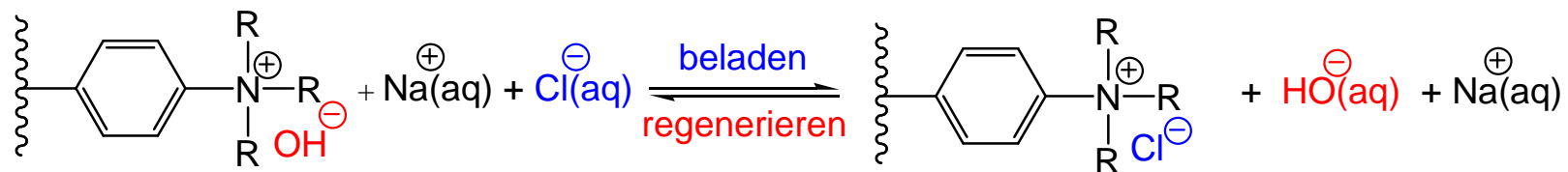
Für die IC braucht man je nach Trennung von Anionen oder Kationen spezielle stationäre Phasen.

Kationentauscher benötigen Anionen auf der stationären Phase. Typisch sind Sulfonsäure-Gruppen auf der stationären Phase, z.B. Polystyrol.



Für die Trennung von Mischungen an Kationen kann man die unterschiedliche Affinität der Kationen zu den anionischen Gruppen nutzen.

Anionentauscher bestehen dagegen aus einer stationären Phase, die Kationen trägt, z.B. quartäre Ammoniumgruppen.



Für die Trennung von Mischungen an Anionen kann man die unterschiedliche Affinität der Anionen zu den kationischen Gruppen nutzen.

Ionentauscher werden für medizinische Zwecke eingesetzt, z.B. bei:

Hyperkaliämie: Entfernung von überschüssigen Kaliumionen durch Austausch mit Na-Ionen.

Hypercholesterinämie → Binden von Gallensäureanionen im Darm mit Anionentauscher

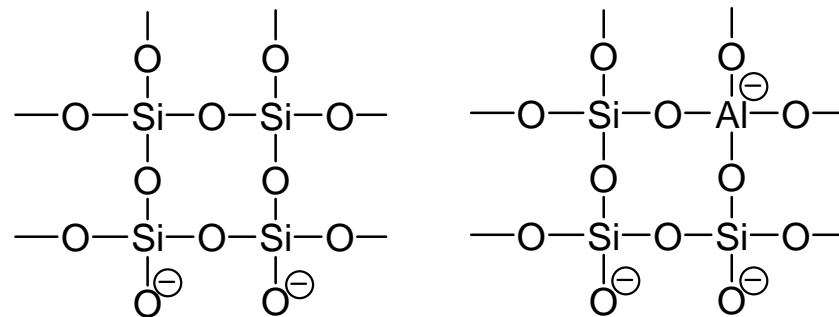
→ Leber bildet vermehrt Gallensäure aus Cholesterin → Cholesterinspiegel sinkt.

Ionentauscher/Zeolithe (Versuch)

Zeolithe sind Kationentauscher.

Es gibt natürlich vorkommende Zeolithe z.B. mit der Zusammensetzung $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

Durch den Einbau von Aluminiumatomen in das Silikatgerüst haben die Zeolithe einen Überschuss an negativer Ladung. Positiv geladene Gegenionen sind Protonen oder Metallionen.

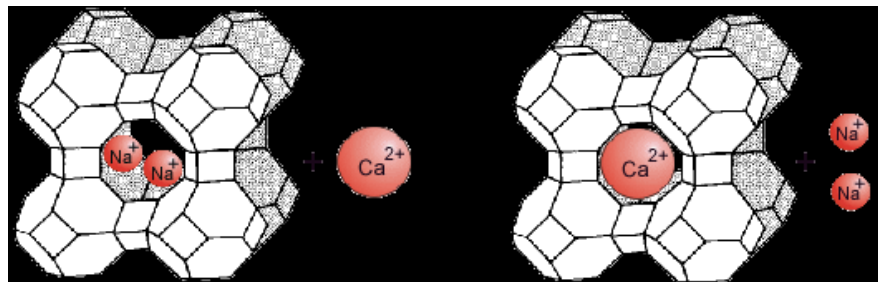


Einbau eines Aluminiumatoms anstelle eines Siliciumatoms in ein Silikatgerüst. Das Aluminiumatom ist notgedrungen formal negativ geladen.

Silikate und Aluminiumsilikate wirken in Wasser **basisch** durch **Hydrolysereaktionen**.

Hydrolysereaktion: $\text{Silikat}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}^- + \text{H-Silikat}$.

Künstliche Zeolithe können so konstruiert werden, dass Käfigstrukturen entstehen mit Hohlräumen bestimmter Größe, die z.B. zu der Größe eines bestimmten Kations optimal passt.



Zeolith mit Käfigstruktur, Anwendungsbeispiele:

- Trennen von Molekülen nach Größe (auch Gase)
- Sauerstoffanreicherung (auch für medizin. Zwecke) durch Abtrennen von N_2 und CO_2 aus der Luft.
- Aufarbeitung von Wasser (Schwermetallionen entfernen).
- Trocknen von Lösemitteln.