

## 5 Komplexchemie

### 5.1 Einführung

Innerhalb des Themas „*Säure-Base-Reaktionen*“ haben Sie erfahren, dass man Säuren und Basen auf unterschiedliche Art und Weise beschreiben kann. So sind nach *Brönstedt* Säuren Protonendonatoren und Basen Protonenakzeptoren. *Lewis* erweitert den Säure-Base-Begriff und sieht als Säuren alle Teilchen, die als Elektronenakzeptoren fungieren, während Basen Elektronendonatoren sind. Insgesamt sind demnach alle Brönstedt-Säuren auch Lewis-Säuren, aber nicht umgekehrt.

In diesem Kapitel werden Sie Verbindungen kennen lernen, die aus dem Zusammenspiel von speziellen Lewis-Säuren und -Basen resultieren. Man nennt diese Verbindungen *Komplexe*. Sie bestehen stets aus einem Metall-Ion als Zentralteilchen (der Lewis-Säure) und meist mehreren Liganden (den Lewis-Basen). Letztere sind entweder geladene oder ungeladene Moleküle oder atomare Ionen, jeweils mit „basischen“ Elektronenpaaren.

#### 5.1.1 Bedeutung von Komplexverbindungen

Komplexe sind in der Natur, Technik und im Alltag in vielen Bereichen zu finden.

So enthält beispielsweise das im Blut befindliche Hämoglobin Komplexe aus Eisen(II)-Ionen und Porphyrin (s. Abb. 5.1). Da es dem Eisen möglich ist, Sauerstoff zu binden, kann das Hämoglobin sämtliche Körperregionen mit dieser lebenswichtigen Substanz beliefern.

Auch Moose und Flechten machen sich Komplexbindungen zu nutze. Sie sondern Moleküle ab, die als Chelatliganden fungieren. Diese sind in der Lage, essentielle Spurenelemente aus Steinen zu binden und damit die Moose und Flechten zu versorgen.

Auch Pflanzenfarbstoffe basieren häufig auf Komplexverbindungen spezieller Metall-Ionen. So ist beispielsweise Chlorophyll eine Komplexverbindung des Magnesiums.

Wasserenthärter sind Komplexbildner, die Calcium- und Magnesium-Ionen binden und dadurch die Bildung von Kesselstein oder Kalkseifen verhindern.

Beim fotografischen Fixieren wird nicht belichtetes Silberbromid mit Hilfe eines Komplexbildners entfernt. Dadurch wird vermieden, dass das Foto nachdunkelt.

Komplexe des zweiwertigen Platins unterstützen Krebstherapien, und einer der bekanntesten Komplexbildner, das EDTA, hilft unter anderem bei Schwermetallvergiftungen, die toxischen Ionen aus dem Organismus zu entfernen.

In der analytischen Chemie stellt die Komplexometrie ein bedeutendes Verfahren bei der quantitativen Erfassung vieler Metalle dar.

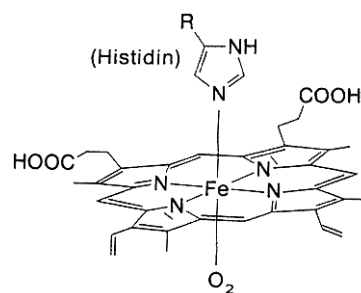


Abb. 5.1 Häm-Scheibe mit dem Eisen(II)-Zentralion und Porphyrin als Ligand.

### 5.1.2 Was über Komplexverbindungen vermittelt werden soll

In dieser Versuchsreihe sollen Sie zunächst anhand einfacher Reagenzglasversuche die vielfältigen Farben von Komplexverbindungen und das Phänomen des Ligandenaustausches bzw. die unterschiedliche Stabilität von Komplexbindungen nachvollziehen. Danach sollen Sie ein Komplexsalz herstellen. Dadurch lernen Sie, präparativ zu arbeiten.

Die Farbigkeit eines Komplexes wird anschließend mit Hilfe der Ligandenfeldtheorie erläutert. Hier können Sie mit einem Spektralphotometer die Farbe eines Komplexes quantitativ analysieren, indem Sie die Ligandenfeldaufspaltung von Kupfer- und Titanaquakomplexen messen. Gleichzeitig lernen Sie auch das Arbeiten mit dem Photometer und das Durchführen von photometrischen Analysen.

Nach einer Lehranalyse, die Sie mit dem Prinzip der komplexometrischen Titration vertraut macht, sollen Sie in Form eines kleinen Projekts alltagsbezogene Substanzen untersuchen. Dazu werden Sie in zwei Gruppen unterteilt, von denen eine das Themengebiet „Wasserhärte“ und die andere „Mineralien in Lebens- und Arzneimitteln“ bearbeiten wird.

## 5.2 Grundlagen

10.-12. Halbtage



### 1. Amminokomplexe, Hydroxokomplexe und Hydroxide und ihre pH-Abhängigkeit

Viele Schwermetallsalze dissoziieren in Wasser unter Bildung von Aquakomplexen, die nur im sauren bis schwach sauren pH-Bereich stabil sind. Im neutralen bis schwach basischen Bereich werden die Metalle als Hydroxide gefällt. Fügt man Ammoniak zu, dann können aus den Hydroxiden Amminokomplexe mit charakteristischer Farbe entstehen. Es ist aber auch möglich, dass sich das Hydroxid bei zusätzlicher Laugenzugabe wieder löst und einen Hydroxokomplex bildet. Solche Hydroxide, die sowohl in starken Säuren als auch in starken Basen löslich sind, nennt man amphoter. Sie haben dieses Phänomen bereits beim Aluminium kennen gelernt.

Schließlich gibt es Hydroxide, die auch in stark alkalischer Lösung nicht löslich sind.

#### Geräte:

mehrere Reagenzgläser, Stopfen, Reagenzglasständer, Spatel, zwei Tropfpipetten

#### Chemikalien:

Lösungen von  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (jeweils etwa  $c = 0,1 \text{ mol/l}$ ), verd. Ammoniaklösung, verd. Salpetersäure

**Durchführung:**

1. Beschriften Sie die Reagenzgläser mit Cu, Co, Zn, Fe und geben Sie jeweils 2 ml der Lösungen hinein. Welche Aquakomplexe liegen vor und welche Farben haben sie?
2. Geben Sie zu der Kupferlösung tropfenweise Ammoniak. Was passiert? Was können Sie bei weiterer Ammoniakzugabe beobachten?
3. Wiederholen Sie Schritt 2 mit der Cobalt-, Zink- und Eisensalzlösung. (*Für die Bildung des Cobaltamminkomplexes ist relativ viel Ammoniak nötig. Es bietet sich daher an, mit konz. Ammoniaklösung weiterzuarbeiten.*)
4. Geben Sie nun einen Teil der Lösungen in andere Reagenzgläser und tropfen Sie verd. Salpetersäure hinzu, um den pH-Wert wieder zu verringern. Was beobachten Sie?

**Fragen und Aufgaben:**

1. Stellen Sie die Reaktionsgleichungen auf!
2. Worauf beruhen die unterschiedlichen Farben der Amminkomplexe?
3. Was können Sie für die pH-Abhängigkeit der Komplexbildung folgern?

**Entsorgungsratschläge für die Schule:**

Die Fe- und Zinklösung sind unbedenklich und werden weggegossen. Die übrigen Lösungen und Niederschläge werden zu den Schwermetallabfällen gegeben. Eventuell mit wenig Wasser nachspritzen!

**2. Chloro- und Iodokomplexe, schwerlösliche Halogenide und ihre Konzentrationsabhängigkeit****Geräte:**

mehrere Reagenzgläser, Stopfen, Reagenzglasständer, Spatel, Tropfpipette

**Chemikalien:**

Lösungen von  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{Ac})_2$  (jeweils etwa  $c = 0,1 \text{ mol/l}$ ), konz. Salzsäure, gesättigte KI-Lösung

**Durchführung:**

1. Beschriften Sie die Reagenzgläser mit Cu, Co, Ag, Pb. Für Ag und Pb werden jeweils zwei Reagenzgläser benötigt. Geben Sie jeweils 2 ml der Lösungen in die Reagenzgläser. Notieren Sie Art und Farbe der vorliegenden Metallspezies.
2. Geben Sie nun zu den Co- und Cu-Lösungen und zu einer der Ag- und Pb-Lösungen tropfenweise konz. Salzsäure. Schütteln Sie nach jeder Zugabe. Notieren Sie nach jeder merklichen Änderung Art und Farbe der neugebildeten Spezies. (Informieren Sie sich dafür gegebenenfalls in der entsprechenden Fachliteratur.)
3. Füllen Sie nun die Reagenzgläser mit 1-3 ml Wasser auf und schütteln Sie. Welche Teilchen liegen jetzt vor? Beachten Sie dazu das Massenwirkungsgesetz.
4. Die verbleibenden beiden Reagenzgläser (Ag, Pb) werden nun mit KI-Lösung versetzt. Notieren Sie Art und Farbe der Niederschläge.
5. Geben Sie dann weitere KI-Lösung zu und notieren Sie die Art der entstehenden Komplexe. Füllen Sie anschließend die Reagenzgläser bis zu  $2/3$  mit Wasser auf und schütteln Sie. Was entsteht jetzt?

**Fragen und Aufgaben:**

1. Stellen Sie die Reaktionsgleichungen auf!
2. Was können Sie für die Konzentrationsabhängigkeit der Komplexbildung folgern?
3. Warum sind die Silber- und Bleiaquakomplexe farblos?

**Entsorgungsratschläge für die Schule:**

Die Silbersalzlösung wird in den Behälter für Silberabfälle und die übrigen Lösungen zu den Schwermetallabfällen gegeben.

**3. Die Komplexstabilität von Fe(III)-Komplexen****Geräte:**

Erlenmeyerkolben (50 ml), Reagenzgläser, Stopfen, Reagenzglasständer, Spatel, Tropfpipetten

**Chemikalien:**

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , verd. Salpetersäure,  $\text{NaCl}$ ,  $(\text{NH}_4)\text{SCN}$ ,  $\text{KF}$

**Durchführung:**

1. Es werden folgende Lösungen hergestellt:

Eisen(III)-nitrat-Lösung	<i>ein Spatel in etwa 25 ml Wasser; etwas verd. Salpetersäure hinzugeben, bis die Lösung farblos ist</i>
Ammoniumthiocyanat-Lösung	<i>eine Spatelspitze in 5 ml Wasser</i>
Kochsalz-Lösung	<i>ein Spatel in 5 ml Wasser</i>
Kaliumfluorid-Lösung	<i>zwei Spatel in 5 ml Wasser</i>
2. Geben Sie in je 5 ml der Eisen(III)-nitrat-Lösung tropfenweise die folgenden Reagenzien:
  - a) Kochsalz-Lösung,
  - b) Ammoniumthiocyanat-Lösung,
  - c) Kaliumfluorid-Lösung.
3. Wiederholen Sie den Versuch, indem Sie die drei Lösungen nacheinander in 5 ml Eisen(III)-nitrat-Lösung gegeben.

**Fragen und Aufgaben:**

1. Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen und begründen Sie die Stöchiometrie der verschiedenen Komplexe.
2. Was können Sie bezüglich der Stabilität der Eisen(III)-Komplexe aussagen? (Vergleichen Sie dazu eventuell auch die Gleichgewichtskonstanten aus der Fachliteratur.)

**Entsorgungsratschläge für die Schule:**

Die Substanzen sind bei den hier vorkommenden Mengen unbedenklich und können daher verworfen werden.

**4. Stabilität von Silber-Komplexen****Geräte:**

Reagenzgläser, Reagenzglasständer, Spatel, Tropfpipetten

**Chemikalien:**

Silbernitrat-Lösung ( $c = 0,1 \text{ mol/l}$ ), verd. Salzsäure, verd. Ammoniak-Lösung, verd. Lösungen von KBr,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  und KI

**Durchführung:**

1. Versetzen Sie etwa 5 ml Silbernitrat-Lösung mit einigen Tropfen Salzsäure. Fügen Sie Ammoniak-Lösung hinzu, bis sich der entstandene Niederschlag löst.
2. 2 ml dieser Lösung werden mit einigen Tropfen Kaliumbromid-Lösung versetzt.
3. Fügen Sie dann tropfenweise so viel Natriumthiosulfat-Lösung hinzu, bis sich der entstandene Niederschlag gerade wieder gelöst hat.
4. Geben Sie anschließend etwas Kaliumiodid-Lösung dazu.

**Fragen und Aufgaben:**

1. Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen.
2. Was können Sie über die Stabilität der Silber(I)-Komplexe aussagen? (Vergleichen Sie dazu eventuell auch die Gleichgewichtskonstanten aus der Fachliteratur.)
3. Woher kennen Sie das Lösen von Silberbromid mit Natriumthiosulfat?

**Entsorgungsratschläge für die Schule:**

Die Lösungen werden in den Behälter für Silbersalze gegeben.

## 5. Herstellung von Komplexsalzen

Im Folgenden sollen Sie einen der beschriebenen Komplexe herstellen:

**Tetraamminkupfer(II)-sulfat****Geräte:**

2 kleine Bechergläser, Waage, Spatel, Glasstab, Trichter, Filterpapier, 2 große Bechergläser, Saugflasche, Glasfritte, Wasserstrahlpumpe, Messzylinder (10 ml), Exsikkator

**Chemikalien:**

$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ , konz.  $\text{NH}_3$ -Lösung, Eis, Ethanol, Ether

**Durchführung:**

In einem kleinen Becherglas werden ungefähr 2 g (genaue Menge notieren) feingepulvertes  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  in 5 ml  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst. Die Lösung wird filtriert und in das Filtrat 3 ml konz.  $\text{NH}_3$  gegeben. Der Tetraamminkupferkomplex wird dann durch Zugabe von 3 ml Ethanol aus dem Filtrat ausgefällt. Die Mischung stellt man zur Vervollständigung der Fällung mindestens 15 Minuten in Eis. Anschließend wird der blaue Niederschlag in einer Glasfritte abgetrennt und zuerst mit 6 ml einer eisgekühlten 1:1 Mischung aus Ethanol und Ammoniak, anschließend mit 6 ml einer eisgekühlten 1:1 Mischung aus Ethanol und Ether gewaschen und im Exsikkator getrocknet. [25]

**Fragen und Aufgaben:**

1. Welche Reaktionen laufen ab?
2. Berechnen Sie Ihre Ausbeute.

## Hexaamminnickel(II)-chlorid

### Geräte:

s.o.

### Chemikalien:

$\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)\text{Cl}$ , konz.  $\text{NH}_3$ -Lösung, Eis, Ethanol, Ether

### Durchführung:

In einem kleinen Becherglas werden ungefähr 2 g (genaue Menge notieren)  $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  und 0,4 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in 10 ml Wasser gelöst. Zu der klaren Lösung gibt man 20 ml konz.  $\text{NH}_3$  und kühlt mindestens 15 Minuten im Eisbad. Während dieser Zeit gibt man zur Vervollständigung der Fällung des Komplexsalzes ca. 5 ml einer kalten nahezu gesättigten Lösung von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in konz.  $\text{NH}_3$  zu. Der Niederschlag wird in einer Glasfritte abfiltriert und nacheinander mit je 2 ml konz.  $\text{NH}_3$ , Ethanol und 5 ml Ether gewaschen. Man erhält ein blau-violettes feinkristallines Pulver, das im Exsikkator getrocknet werden kann. [25]

### Fragen und Aufgaben:

1. Welche Reaktionen laufen ab?
2. Berechnen Sie Ihre Ausbeute.

## Trikaliumtrioxalatochrom(III)-trihydrat

### Geräte:

Uhrgläser, Spatel, Messzylinder (50 ml), Becherglas (250 ml), Glasstab, Trichter, Filterpapier, Brenner, Dreifuß, Keramiknetz

### Chemikalien:

Kaliumoxalat-monohydrat ( $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), Oxalsäure ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ), Kaliumdichromat ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ )

### Durchführung:

Zu einer Lösung von 1,2 g  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (abgewogene Menge notieren) und 5,3 g  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  in 60 ml Wasser gibt man unter kräftigem Rühren langsam 0,9 g pulverisiertes  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Nachdem sich alles gelöst hat, wird die Lösung filtriert und fast bis zur Trockne eingedampft. Danach wird die noch verbleibende Lösung zum Auskristallisieren zur Seite gestellt.

*Vorsicht im Umgang mit Kaliumdichromat!* [25]

Im nächsten Abschnitt werden Sie sich genauer mit den Farben von Komplexen und ihrer Ursache auseinandersetzen. Sie werden dabei lernen, mit einem Spektralphotometer umzugehen. Dies ist ein Instrument, mit dem man messen kann, welche Wellenlänge des Lichts und wie viel davon von einer Lösung absorbiert wird. Da die absorbierte Lichtmenge proportional zur Konzentration der Lösung ist, kann die Photometrie auch dazu genutzt werden, den Gehalt einer Lösung zu bestimmen. Sie lernen mit der *Photometrie* demnach eine weitere quantitative Analyseverfahren kennen.

## 6. Bestimmung der Kristallfeldaufspaltung bei den Hexaaquakomplexen $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ und $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

### Geräte:

Zeiss Spektralphotometer PM2A, Milton Roy Spectronic 21, 4 Küvetten, 2 Messkolben (100 ml), Becherglas (250 ml)

### Chemikalien:

$\text{TiCl}_3$ -Lösung, Kupfersulfat-pentahydrat, sauerstoffarmes Wasser

### Durchführung:

Für die Aufnahme der Absorptionskurven werden eine etwa 0,05 molare  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ - und eine 0,025 molare  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Lösung angesetzt (in 100 ml Messkolben). Für den  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -Komplex wird die Absorptionskurve mit Hilfe des Zeiss Spektralphotometers im Bereich von 700-380 nm aufgenommen, für den  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Komplex wird das Milton Roy Photometer von 1000-500 nm verwendet. (Die Einweisung erfolgt am Gerät! Absorptionsmessung in 20 nm-Abständen bzw. kleineren Abständen in der Nähe des Absorptionsmaximums.) [26]

### Auswertung:

Die Messwerte werden zur Bestimmung der Absorptionsmaxima in Abhängigkeit von der Wellenlänge auf Millimeterpapier oder mit Hilfe eines Computerprogramms (Excel, Plotit) aufgetragen. Bei Kenntnis der Wellenlänge  $\lambda$  des Lichtes, das die Anregung des Elektrons verursacht (Absorptionsmaxima), lässt sich die Kristallfeldaufspaltung  $\Delta_O$  in kJ/mol berechnen:

$$\Delta_O = h \cdot \nu \quad [\text{kJ}]$$

mit  $\nu = c/\lambda$  [ $\text{s}^{-1}$ ] und  $\nu_0 = 1/\lambda$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] ( $\nu_0 = \text{Wellenzahl}$ ) ergibt sich

$$\Delta_O = h \cdot c \cdot \nu_0 \quad [\text{kJ}] \quad \text{bzw.}$$

$$\Delta_O = h \cdot c \cdot \nu_0 \cdot N_A \quad [\text{kJ mol}^{-1}]$$

Die Größen  $h$  (Plancksche Konstante),  $c$  (Lichtgeschwindigkeit) und  $N_A$  (Avogadro-Zahl) sind Naturkonstanten.

Die erhaltenen  $\Delta_O$ -Werte sind mit den theoretischen zu vergleichen ( $\Delta_O [\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} = 238,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta_O [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} = 150,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), die jeweilige Abweichung ist in % anzugeben.

## 7. Photometrische Analyse

Im Rahmen einer photometrischen Analyse sollen Sie den Gehalt einer Kupfer-, Chrom- oder Manganlösung bestimmen. Die entsprechenden Versuchsvorschriften finden Sie auf den folgenden Seiten.

**Analyse einer Kupferlösung (5-10 mg/100 ml)****Geräte:**

Zeiss Spektralphotometer PM2A, Vollpipette (10 ml), 6 Messkolben (100 ml), 2 Küvetten, Papiertücher

**Chemikalien:**

Kupfersulfat-pentahydrat, konz. Ammoniaklösung

**Durchführung:**

1. Stellen Sie fünf Stammlösungen und eine  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ -Probelösung her.
2. Messen Sie die Extinktion der Probelösung und der Stammlösungen bei 610 nm.
3. Erstellen Sie eine Kalibriergerade (Millimeterpapier/Computer) und bestimmen Sie graphisch und rechnerisch durch eine Ausgleichsgerade den Cu-Gehalt Ihrer Probe.

**Probelösung:** Die blaue Analysenlösung wird mit 20 ml konz.  $\text{NH}_3$  und Wasser aufgefüllt.

**Stammlösungen:** Zur Aufstellung der Kalibriergeraden sind fünf Stammlösungen herzustellen, deren Gehalt 5-10 mg Cu in 100 ml betragen soll. Dazu wird  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  jeweils in stöchiometrischer Menge im Messkolben mit etwas Wasser gelöst und mit 20 ml konz.  $\text{NH}_3$  und Wasser bis zur Markierung aufgefüllt.

Vor Durchführung und Auswertung der Messung erfolgt am Photometer eine Einweisung.

**Analyse einer Chromatlösung (5-10 mg/100 ml)****Geräte:**

Zeiss Spektralphotometer PM2A, Vollpipette (10 ml), 6 Messkolben (100 ml), 2 Küvetten, Mikrobürette, Papiertücher

**Chemikalien:**

Kaliumchromat ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ), verd. Natronlauge

**Durchführung:**

1. Stellen Sie fünf Standardlösungen und eine  $\text{CrO}_4^{2-}$  Probelösung her.
2. Messen Sie die Extinktion der Probelösung und der Standardlösungen bei 370 nm.
3. Erstellen Sie eine Kalibriergerade (Millimeterpapier/Computer) und bestimmen Sie graphisch und rechnerisch durch eine Ausgleichsgerade den Cr-Gehalt Ihrer Probe.

**Probelösung:** Die gelbe Analysenlösung wird mit 20 ml verd. NaOH und Wasser aufgefüllt.

**Stammlösungen:** Zur Aufstellung der Kalibriergeraden ist eine Stammlösung herzustellen, deren Gehalt 10 mg Cr in 100 ml betragen soll. Dazu wird  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  in stöchiometrischer Menge im Messkolben mit etwas Wasser gelöst und mit 20 ml verd. NaOH und Wasser bis zur Markierung aufgefüllt. Die weiteren vier Stammlösungen werden dadurch

hergestellt, dass mit Hilfe der Mikrobürette der ersten Stammlösung entsprechende Menge entnommen und auf 100 ml aufgefüllt werden.

Vor Durchführung und Auswertung der Messung erfolgt am Photometer eine Einweisung.

### Analyse einer Manganlösung (5-10 mg/100 ml)

#### **Geräte:**

Zeiss Spektralphotometer PM2A, 6 Bechergläser (250 bzw. 100 ml), Vollpipette (10 ml), 12 Messkolben (100 ml), 2 Küvetten, Papiertücher

#### **Chemikalien:**

Mangan(II)-sulfat-monohydrat, konz. Schwefelsäure, konz. Phosphorsäure, Natriumperiodat ( $\text{NaIO}_4$ )

#### **Durchführung:**

1. Stellen Sie Permanganat-Lösungen aus fünf Stammlösungen und einer Probelösung her.
2. Messen Sie die Extinktion der konzentriertesten Lösung zwischen 300-800 nm und bestimmen Sie das Extinktionsmaximum.
3. Messen Sie die Extinktion der Probelösung und der Stammlösungen bei der vorher bestimmten Wellenlänge.
4. Erstellen Sie eine Kalibriergerade (Millimeterpapier/Computer) und bestimmen Sie graphisch und rechnerisch durch eine Ausgleichsgerade den Mn-Gehalt Ihrer Probe.

#### **Probelösung:**

Die farblose Analysenlösung wird mit Wasser aufgefüllt. Davon werden mit der Vollpipette 10 ml in ein Becherglas pipettiert und mit Wasser auf etwa 50 ml verdünnt. Vorsichtig (!) werden 5 ml konz. Schwefelsäure und 5-10 ml konz. Phosphorsäure dazugegeben und mit etwa drei Spatelspitzen  $\text{NaIO}_4$  versetzt. Die Lösung wird zum Sieden erhitzt und bis zur Violettfärbung gekocht (nicht länger als 5-10 Minuten!). Nach dem Erkalten spült man in einen 100 ml Messkolben über und füllt mit Wasser auf.

#### **Stammlösungen:**

Zur Aufstellung der Kalibriergeraden sind fünf Stammlösungen herzustellen, deren Gehalt 5-10 mg Mn in 100 ml betragen soll. Dazu wird  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  in stöchiometrischer Menge in etwas Wasser in einem Becherglas gelöst und die Lösung wie oben beschrieben mit  $\text{NaIO}_4$  zu  $\text{MnO}_4^-$  umgesetzt. Die Permanganat-Lösung wird in einem Messkolben auf 100 ml aufgefüllt und nochmals um den Faktor 10 verdünnt (10 ml abpipettieren und auf 100 ml auffüllen).

Vor Durchführung und Auswertung der Messung erfolgt am Photometer eine Einweisung.

---

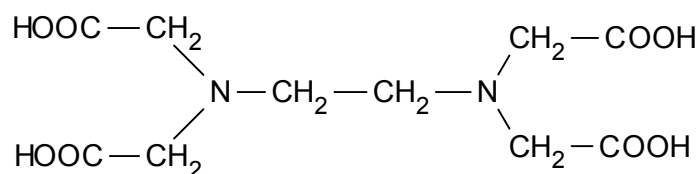
### 5.3 Komplexometrische Analysen

#### 13.-15. Halbtage

Genauso wie Säure-Base-Reaktionen die Grundlage quantitativer Analysen bilden können, ist dies auch bei Komplexreaktionen der Fall. Man spricht hier von *komplexometrischen Titrationsen*, mit denen vorwiegend Metall-Ionen quantitativ erfasst werden können.

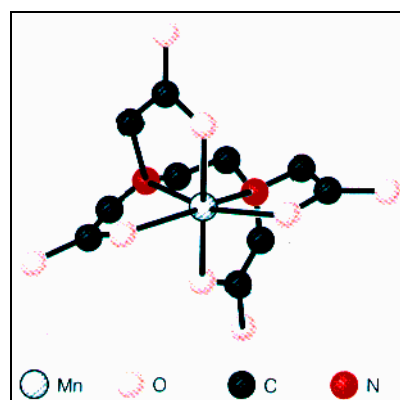
Das Prinzip dieser Methode beruht darauf, dass das Metall-Ion mit einem starken Komplexbildner zur Reaktion gebracht wird. Zur Endpunktbestimmung benutzt man Indikatoren, die mit den Metall-Ionen ebenfalls einen Komplex bilden. Da dieser jedoch schwächer ist, wird durch Titration des starken Komplexbildners allmählich der Indikator verdrängt. Metall-Indikator-Komplex und Indikator haben unterschiedliche Farben, was den Endpunkt der Titration sichtbar macht.

Der in der Praxis am häufigsten eingesetzte Komplexbildner (Ligand) ist das Dinatriumsalz der Ethylendiammintetraessigsäure:



Die Kurzbezeichnung ist *EDTA* bzw.  $H_4Y$  (oder  $H_2Y^{2-}$  für das Dinatriumsalz). Im Handel werden EDTA und seine Abkömmlinge unter den Namen *Komplexon®*, *Idranal®* und *Titriplex®* geführt.

EDTA besitzt gleich sechs koordinativ wirkende Atome: zwei Stickstoffatome der Aminogruppen und vier Sauerstoffatome der Carboxylgruppen. Dadurch kann sich das EDTA-Molekül wie eine Kresschere um das Metall-Ion gruppieren. Es gehört daher auch zu der Gruppe der *Chelatbildner* (griechisch: Kresschere). EDTA reagiert mit Kationen unabhängig von der Ionenladung immer im Verhältnis 1:1.



**Abb. 5.2** Komplexierung von  $Mn^{2+}$  durch EDTA.

Um das Durchführen von komplexometrischen Titrations zu üben, sollen Sie nun zunächst eine Lehranalyse durchführen und sich danach näher mit einem kleinen Projekt beschäftigen. Dabei können Sie zwischen den Themen „*Wasserhärte*“ und „*Mineralstoffe in Arznei- und Lebensmitteln*“ wählen.

Im Rahmen des ersten Themas werden Sie die Gesamthärte von Wasser bestimmen, nachdem Sie im Kapitel „Säure-Base-Reaktionen“ nur den Hydrogencarbonatgehalt ermittelt haben. Des weiteren sollen Sie sich eingehender mit dem Phänomen „Wasserhärte“ auseinandersetzen und Wege kennen lernen, wie man Wasserhärte zu verringern versucht. Dabei werden Sie unter anderem etwas über Zeolithe erfahren und deren Gehalt in Waschmitteln bestimmen.

Das zweite Thema beschäftigt sich zum einen mit der Analyse von Mineralstofftabletten und der Eisenbestimmung in Nutella. Zum anderen werden Sie essigsäure Tonerde herstellen und diese einer Qualitätskontrolle unterziehen.

Bevor Sie jedoch an den folgenden drei Praktikumstagen an ihrem Projekt arbeiten, informieren Sie sich bitte in der entsprechenden Fachliteratur (z.B. [20,21]) noch genauer über komplexometrische Titrations!

### 5.3.1 Durchführen einer Lehranalyse

Untersuchen Sie bitte zunächst eine Analysenlösung unbekannter Konzentration. Die Versuchsdurchführungen der dabei möglichen Metallsalzlösungen finden Sie auf den folgenden Seiten (nach [27]).



#### 1. Bestimmung von Magnesium

20 ml der Magnesiumsalzlösung werden abpipettiert und auf etwa 50 ml mit entmin. Wasser verdünnt. Darin wird zunächst eine Indikatorpuffertablette gelöst. Nach Zugabe von etwa 1 ml konz. Ammoniaklösung wird mit EDTA-Lösung ( $c = 0,1 \text{ mol/l}$ ) von Rot nach Grün titriert.

Genauere Informationen zu den Inhaltsstoffen von Indikatorpuffertabletten und deren Wirkungsweise finden Sie bei dem Projekt „*Wasserhärte*“ unter „*Bestimmung der Gesamthärte von Wasser*“.

#### 2. Bestimmung von Calcium

Siehe Magnesiumbestimmung!

### 3. Bestimmung von Aluminium

20 ml der Aluminiumsalzlösung werden abpipettiert, mit 50 ml EDTA-Lösung ( $c = 0,1 \text{ mol/l}$ ) versetzt, mit 2 ml verd. Salzsäure kurz aufgeköcht und 10 Minuten auf dem siedenden Wasserbad gehalten. Nach dem Abkühlen wird mit Natriumacetat auf einen pH-Wert von etwa 5-6 eingestellt und nach Zugabe von einer Spatelspitze Xylenorange-Indikator-Verreibung (1%ige Verreibung mit  $\text{KNO}_3$ ) mit Zinksulfat-Lösung ( $c = 0,1 \text{ mol/l}$ ) bis zum scharf erfolgenden Umschlag von Gelb nach Rot titriert.

### 4. Bestimmung von Zink

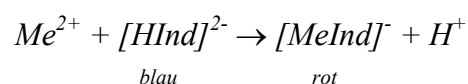
Siehe Magnesiumbestimmung!

#### 5.3.2 Projekt „Wasserhärte“

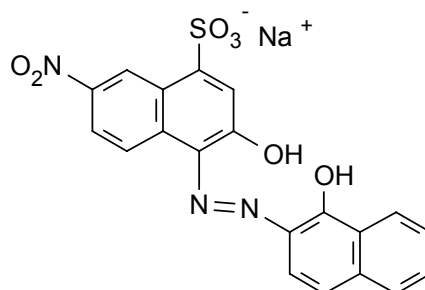
##### Bestimmung der Gesamthärte von Wasser

Mit Hilfe der Komplexometrie sind Sie nun in der Lage, neben dem Hydrogencarbonatgehalt in Wasser (s. Kapitel „Säure-Base-Reaktionen“) auch den Gehalt an  $\text{Ca}^{2+}$ - und  $\text{Mg}^{2+}$ -Ionen und somit die Gesamtwasserhärte zu ermitteln.

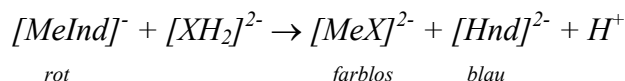
Die Summe der gelösten Erdalkalien wird dabei durch komplexometrische Titration mit EDTA ( $[\text{XH}_2]^{2-}$ ) bestimmt. Dazu wird die zu analysierende Lösung zunächst mit dem Indikator Eriochromschwarz T ( $[\text{HInd}]^{2-}$ ) versetzt. Dieser komplexiert die  $\text{Ca}^{2+}$ - bzw.  $\text{Mg}^{2+}$ -Ionen, wodurch eine rote Farbe entsteht:



Eriochromschwarz T hat folgende Formel:



Wird nun EDTA zu der Lösung titriert, verdrängt dieses den Indikator. Es entstehen nun ein farbloser Metall-EDTA-Komplex sowie wiederum der blaue Indikator.



Normalerweise müsste man einen Umschlag von Rot nach Blau beobachten. Da jedoch die verwendeten Indikator-Puffertabletten (*Erio-T-Puffertabletten*) zusätzlich den Säure-Base-Indikator Methylorange (bei pH = 10 gelb) enthalten, wird der Endpunkt der Titration durch den Umschlag von rotorange/rotbraun nach grün angezeigt<sup>1</sup>.



## 1. Bestimmung der Summe an Ca<sup>2+</sup> - und Mg<sup>2+</sup> -Ionen

### Geräte:

Erlenmeyerkolben (300 ml), Vollpipette (100 ml oder 50 ml), Brenner, Dreifuß, Keramiknetz, evtl. Magnetrührer mit Rührfisch, Bürette

### Chemikalien:

verd. Salzsäure (c = 2 mol/l), Indikator-Puffertablette, konz. Ammoniak (p.a), EDTA-Lösung (c = 0,01 mol/l)

### Durchführung:

*Analysieren Sie auch hier stets drei Ansätze, um das Ergebnis zu präzisieren.*

100 ml Leitungswasser (oder Mineralwasser) werden in einen 300-ml-Erlenmeyerkolben pipettiert. Um zunächst CO<sub>2</sub> bzw. Hydrogencarbonat zu entfernen, wird das Wasser mit 2-3 Tropfen verd. Salzsäure versetzt und dann eine Minute gekocht. Nach dem Abkühlen wird die Lösung zuerst mit einer Indikatortablette und anschließend mit 10 ml konz. Ammoniak versetzt. Danach wird mit EDTA-Lösung (c = 0,01 mol/l) bis zum scharfen Umschlag von rotorange nach grün titriert.

### Auswertung:

Die Gesamthärte wird als Ca<sup>2+</sup> bzw. CaO berechnet.

1 mol EDTA = 1 mol Ca<sup>2+</sup> = 1 mol CaO

Bei einer 100 ml Wasserprobe entspricht 1 ml EDTA (c = 0,01 mol/l) einem Gehalt von 0,1 mmol CaO/l = 0,56 °dH.

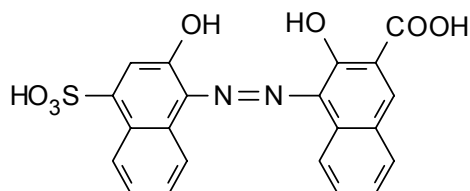
<sup>1</sup> Erio-T-Puffertabletten enthalten neben dem Komplexindikator Eriochromschwarz T und dem Säure-Base-Indikator Methylorange noch MgH<sub>2</sub>Y und Ammoniumchlorid. Letzteres bildet nach Zugabe von Ammoniak einen Puffer, der einen für den Metall-Indikator-Komplex günstigen pH-Wert von 10 gewährleistet.

**Hinweis:**

Die Entfernung des Hydrogencarbonats ist erforderlich, um einen scharfen Indikator-Umschlag zu erzielen. Sind im Leitungswasser Schwermetall-Ionen in titrierbarer Konzentration vorhanden, so macht sich dies in einem schleichenden Farbumschlag bei der Titration mit EDTA bemerkbar. In diesem Fall müssen die störenden Schwermetall-Ionen vor Zugabe des Indikators maskiert werden (s. Fachliteratur).

**2. Bestimmung des Calcium-Gehaltes**

Zur Bestimmung von Calcium neben Magnesium titriert man das Calcium im stark alkalischen Medium neben ausgefallenem Magnesiumhydroxid ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) mit EDTA. Als Indikator verwendet man Calconcarbonsäure (Beachten Sie die Ähnlichkeit mit Eriochromschwarz T!):



Selbst bei einem Verhältnis Calcium zu Magnesium von 1:12 sind die mit Calconcarbonsäure erzielten Ergebnisse noch sehr genau. Eine Adsorption von  $\text{Ca}^{2+}$  am  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Niederschlag ist bei dieser Methode nicht festzustellen.

**Geräte:**

Erlenmeyerkolben (300 ml), Vollpipette (100 ml oder 50 ml), Brenner, Dreifuß, Keramiknetz, evtl. Magnetrührer mit Rührfisch, Bürette

**Chemikalien:**

verd. Salzsäure ( $c = 2 \text{ mol/l}$ ), verd. Natronlauge ( $c = 2 \text{ mol/l}$ ), Calconcarbonsäure-Verreibung- oder Lösung, EDTA-Lösung ( $c = 0,01 \text{ mol/l}$ )

*Zur Herstellung der Calconcarbonsäure-Verreibung werden 10 mg Indikator mit ca. 1 g wasserfreiem Natriumsulfat im Mörser fein verrieben. Die Verreibung ist in einem verschlossenen Gefäß über längere Zeit haltbar. Als Indikatorlösung wird eine 0,4%ige methanolische Lösung verwendet, sie muss frisch bereitet werden.*

**Durchführung:**

100 ml Leitungswasser werden in einem Erlenmeyerkolben mit 2-3 Tropfen verd. Salzsäure angesäuert und eine Minute gekocht. Nach dem Abkühlen werden 4 ml Natronlauge ( $c = 2 \text{ mol/l}$ ) und eine Spatelspitze Calconcarbonsäure-Verreibung oder 4-5 Tropfen Calconcarbonsäure-Lösung zugegeben. Danach wird mit EDTA-Lösung ( $c = 0,01 \text{ mol/l}$ ) bis zum Umschlag von rotviolett nach reinblau titriert. Der Umschlagspunkt ist erreicht, wenn die Lösung hellblau ohne violetten Unterton geworden ist (ggf. eine austitrierte Lösung als Vergleichslösung verwenden). [27, 28]

**Auswertung:**

Siehe Gesamthärtebestimmung.

**Fragen und Aufgaben:**

1. Im Kapitel „Säure-Base-Reaktionen“ haben Sie mit Hilfe einer Säure-Base-Titration den Calciumgehalt von Eierschalen bestimmt. Skizzieren Sie kurz, wie das Calcium auch komplexometrisch ermittelt werden könnte.

**Komplexbildner in Waschmitteln****Exkurs****Waschmittel**

Das Waschen von Wäsche ist chemisch gesehen ein sehr komplexer Vorgang. So sollen mit Hilfe von Waschmitteln Reste von Speisefett und Schmieröl genauso gut entfernt werden wie Staub und Ruß oder Rotwein- und Blutflecken. Ein Meilenstein auf dem Weg zu unseren heutigen Waschmitteln war die Einführung von *Bleichsoda* im Jahre 1878. Es bestand aus Soda, also Natriumcarbonat, und Natriumsilicat und diente zum Einweichen der Wäsche und zum Enthärten des Wassers. 1907 kam mit *Persil* das erste Vollwaschmittel auf den Markt. Neben Seife, Soda und Natriumsilicat enthielt es als Bleichmittel Natriumperborat. Als erstes synthetisches Tensid wurde 1933 Natriummonoalkylsulfat im *Feinwaschmittel Fewa* angeboten. Nach dem zweiten Weltkrieg verdrängten anionische und nichtionische Tenside die Seife als waschaktiven Bestandteil der Waschmittel völlig<sup>1</sup>.

**Universalwaschmittel** enthalten heute *Enthärter*, *Bleichmittel*, *Enzyme* und *Weißtöner*. Als Hilfsstoffe dienen *Schaumregulatoren*, *Vergrauungsinhibitoren*, *Korrosionsinhibitoren* und *Parfümöle*. Natriumsulfat sorgt dafür, dass Pulverwaschmittel rieselfähig sind.

**Enthärter:**

Obwohl die Erdalkalisalze synthetischer Anionentenside leichter löslich sind als Kalkseife, behindern die  $\text{Ca}^{2+}$ - und die  $\text{Mg}^{2+}$ -Ionen des harten Wassers auch in diesem Fall die Waschwirkung. Zudem fällt, wie Sie bereits wissen, aus hydrogencarbonathaltigem Wasser beim Erhitzen Calciumcarbonat aus, das sich als *Kesselstein* auf den Heizstäben der Waschmaschine und auf der Wäsche ablagert. Washwasser muss daher enthärtet werden.

Über viele Jahre diente *Pentanatriumtriphosphat (PNT)* als Enthärter (s. Abb. 5.3). Es bildet mit Calcium einen stabilen, wasserlöslichen Komplex und maskiert es dadurch. Die Anwendung von PNT führte jedoch zu Problemen, da sich der Phosphatgehalt in den Abwässern stark erhöhte, was zu einer Eutrophierung in langsam fließenden und stehenden Gewässern und damit zu einem übermäßigen Algenwachstum führte.

<sup>1</sup> Tenside sind Substanzen, die die Oberflächenspannung von Wasser herabsetzen und dadurch den „Lösungsprozess“ des Schmutzes von der Faser beschleunigen. Früher wurden für diese Aufgabe Seifen benutzt (Alkalisalze von Fettsäuren). Da diese aber schwerlösliche Verbindungen mit den Calcium- und Magnesium-Ionen des Wassers bilden (so genannte Kalkseifen), wurden sie durch synthetische Tenside ersetzt. Im Bereich der Organischen Chemie werden Sie darüber mehr erfahren.

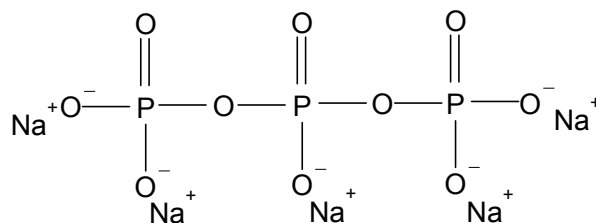


Abb. 5.3 Pentanatriumtriphosphat.

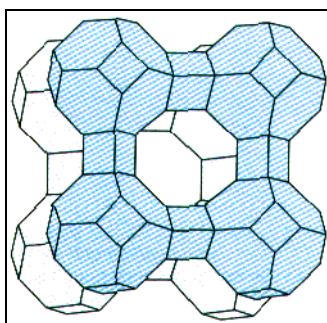
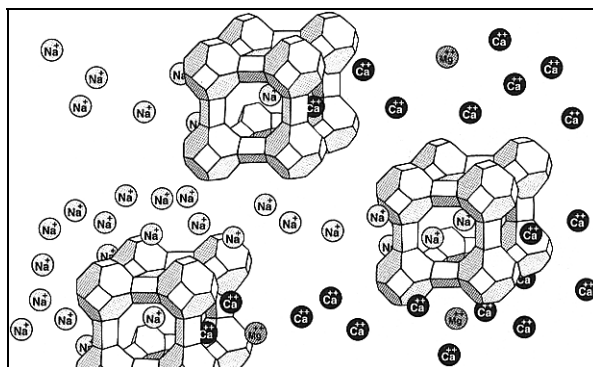


Abb. 5.4 Zeolith A: die  $\text{Si}^{4+}$ - und  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen befinden sich an den Eck-, die  $\text{O}^{2-}$ -Ionen an den Kantenmittelpunkten.

Weltweit wurden als Phosphatersatzstoffe spezielle Natriumalumosilicate, die *Zeolithe*, eingeführt. Als Enthärter ist besonders Zeolith A (Sasil) geeignet. Bei ihm bilden Si-, Al- und O-Atome bzw. -Ionen Kubooktaeder, die über ihre Quadratflächen miteinander verbunden sind. Im Innern der Würfel entsteht dadurch ein Hohlraum, in dem Ionen festgehalten werden können. Durch diese Eigenschaft können Zeolithe als Ionenaustauscher fungieren (s. Abb. 5.5). Zeolithe sind gesundheitlich und ökologisch unbedenklich. Im Gegensatz zu PNT haben sie jedoch kein Schmutztragevermögen. Waschmittel enthalten daher heute zusätzlich Polycarboxylate.

Abb. 5.5 Sasil ist so konstruiert, dass es Natrium-Ionen und Wasser-Moleküle ungehindert durch die „Fenster“ passieren lässt, jedoch die härtebildenden Calcium-Ionen bindet.



### Bleichmittel:

Zum Entfärben von Obstflecken und als Mittel gegen Faservergrauung enthalten Waschmittel *Natriumperborat*. Wie dieses Molekül wirkt, werden Sie im Kapitel „Redoxreaktionen“ erfahren.

### Enzyme:

Blutflecken, Kakao und andere Eiweißstoffe sind nur schwierig zu entfernen. Durch Zusatz von *Proteasen* werden die Makromoleküle gespalten und lassen sich dann problemlos auswaschen. *Amylasen* katalysieren die Hydrolyse von Polysacchariden, *Lipasen* bauen Fette ab.

**Weißtöner:**

Abbauprodukte farbiger Verunreinigungen absorbieren blaues Licht. Weiße Wäsche wird dadurch gelbstichig. Zum Ausgleich enthalten Waschmittel Weißtöner, die nach der Wäsche auf der Faser haften. Die Weißtöner-Moleküle nehmen UV-Licht aus dem Tageslicht auf und wandeln es durch Fluoreszenz in sichtbares, blaues Licht um. Weiße Wäsche erscheint dann in einem strahlenden Weiß.

**1. Wasserhärte und Komplexierung**Bildung von Kesselstein**Geräte:**

Becherglas (400 ml), 3 neuwertige Bechergläser (100 ml), Spatel, Glasstab, Brenner, Dreifuß, Keramiknetz

**Chemikalien:**

Mineralwasser, Pentanatriumtriphosphat, Zeolith A (alternativ „Calgon“)

**Durchführung:**

Man erhitzt in einem möglichst neuwertigen Becherglas 50 ml des Mineralwassers zum Sieden und setzt das Sieden einige Minuten fort. Auf dem Glas schlägt sich ein grau-weißer Niederschlag von Calciumcarbonat nieder, entstanden aus dem Hydrogencarbonat nach folgender Reaktion:



Führt man denselben Versuch noch einmal durch, aber unter vorherigem Zusatz von etwas Pentanatriumtriphosphat bzw. Zeolith A, so bleibt die Bildung des Niederschlages aus; die Calcium-Ionen werden komplexgebunden in Lösung gehalten. (Da Zeolith A nicht wasserlöslich und dadurch stets ein weißer Niederschlag zu sehen ist, sollte die Lösung nach kurzem Aufkochen zunächst filtriert werden. Danach kann weiter zum Sieden erhitzt werden.)

Komplexierung von Calcium durch Triphosphat**Geräte:**

Reagenzgläser mit Stopfen, Spatel, Tropfpipette

**Chemikalien:**

Natriumcarbonat, Calciumchlorid, Pentanatriumtriphosphat

**Durchführung:**

In den Reagenzgläsern werden Lösungen von Natriumcarbonat und Calciumchlorid hergestellt. Die Natriumcarbonat-Lösung wird auf zwei Reagenzgläser verteilt. Zu einem Teil wird etwas Pentanatriumtriphosphat gegeben und die Lösung geschüttelt. Danach werden zu beiden Lösungen zwei Tropfen Calciumchlorid-Lösung gegeben. Es entsteht ein weißer Niederschlag, der sich jedoch in der Lösung mit Pentanatriumtriphosphat durch Schütteln sofort wieder löst.

**2. Bestimmung der Austauschkapazität von Zeolith A**

Wie viel Calcium Zeolith A aufnehmen kann, lässt sich folgendermaßen ermitteln: Eine definierte Portion des Zeoliths wird mit einem definierten Überschuss  $\text{CaCl}_2$  zur Reaktion gebracht. Nach Filtration wird die vom Zeolith nicht aufgenommene Menge Calcium durch komplexometrische Titration bestimmt. Die aufgenommene Menge Calcium kann dann berechnet und es kann abgeschätzt werden, wie viel Zeolith ungefähr für einen Waschvorgang erforderlich ist.

**Geräte:**

Dreifuß, Brenner, Keramiknetz, Messkolben (500 ml), 3 Erlenmeyerkolben (300 ml), Messzylinder (100 ml), Trichter, Halterung und Filterpapier, Bürette (50 ml), Vollpipette (20 ml), Peleusball

**Chemikalien:**

Zeolith A,  $\text{CaCl}_2$ -Lösung (1,5 g  $\text{CaCl}_2$  oder 3 g  $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  zu 500 ml lösen), EDTA-Lösung ( $c = 0,01 \text{ mol/l}$ ), 2-3%ige  $\text{NH}_3$ -Lösung, Indikatorpuffertabletten, entmin. Wasser

**Durchführung:**Blindversuch:

20 ml  $\text{CaCl}_2$ -Lösung werden mit 80 ml entmin. Wasser verdünnt und mit 10 ml Ammoniak-Lösung und 2 Indikatorpuffertabletten versetzt. Nach deren Auflösen wird unter ständigem Umschwenken des Kolbens von Rot nach Grün titriert.

Hauptversuch:

20 ml  $\text{CaCl}_2$ -Lösung werden mit 80 ml entmin. Wasser verdünnt und mit etwa 150 mg genau eingewogenem pulverförmigem Zeolith A versetzt. Die Suspension wird kurz aufgeköcht und nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur filtriert. Der Filtrückstand wird mit wenig Wasser gewaschen und das Filtrat mit 10 ml Ammoniak-Lösung und einer Indikatorpuffertablette versetzt. Nach deren Auflösen wird mit 0,01 molarer EDTA Maßlösung von Rot nach Grün titriert. [29]

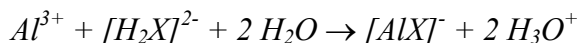
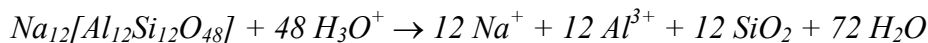
**Auswertung:**

1 ml 0,01 molare EDTA-Lösung zeigt 0,4008 mg Ca an. Daraus folgt:

$$\text{Aufnahmekap. (in mg Ca/g Zeolith A)} = \frac{(\text{Verbrauch ml}_{\text{Blindversuch}} - \text{Verbrauch ml}_{\text{Hauptversuch}}) \cdot 0,4008}{\text{Einwaage (g)}_{\text{Zeolith}}}$$

### 3. Titrimetrische Bestimmung des SASIL-Anteils in Waschmitteln

Durch Säureaufschluss werden die im SASIL gebundenen Aluminium-Ionen ( $\text{Al}^{3+}$ ) freigesetzt und durch Zugabe des Komplexbildners EDTA ( $\text{H}_2\text{X}^{2-}$ ) im Überschuss irreversibel komplexgebunden.



Der nicht verbrauchte Anteil an Komplexbildner wird mit Zink-Ionen ( $\text{Zn}^{2+}$ ) unter Verwendung des Metallindikators Xylenorange titrimetrisch ermittelt. Dabei geht das Zink zunächst einen Komplex mit dem übrigen EDTA ein. Ist davon nichts mehr vorhanden, bildet sich ein rötlicher Zinkkomplex mit Xylenorange.

Die Bestimmung von Aluminium bzw. von SASIL erfolgt somit insgesamt über eine Rücktitration. Dies ist nötig, da Aluminium mit EDTA nicht schnell genug reagiert. Eine direkte Titration würde daher keine genauen Ergebnisse liefern.

#### Geräte:

2 Bechergläser (600 ml), Saugflasche, Büchnertrichter, 2 Uhrgläser, 3 Erlenmeyerkolben (300 ml), Glastrichter, Rundfilter, 2 Vollpipetten (100 ml), Messkolben (1000 ml), Bürette (50 ml), Messpipette (5 ml und 10 ml), Rührfisch, Magnetrührer

#### Chemikalien:

phosphatfreies, zeolithhaltiges Waschmittel, Aktivkohle, Natriumacetat, Indikatorpapier, Salzsäure (konz. Salzsäure im Verhältnis 1:3 mit Wasser vermischt), EDTA-Lösung ( $c = 0,1 \text{ mol/l}$ ), Zinksulfat-Lösung ( $c = 0,1 \text{ mol/l}$ ), Xylenorange (1%ige Verreibung mit  $\text{KNO}_3$ )

#### Durchführung:

2-3 g genau eingewogenes zeolithhaltiges Waschmittel werden in einem Becherglas (600 ml) mit 3 g Aktivkohle, 25 ml entionisiertem Wasser und 25 ml Salzsäure zehn Minuten gekocht. Sollte die Flüssigkeit vorzeitig verdampfen, werden noch etwas Salzsäure und Wasser hinzugegeben. Nach dem Abkühlen wird die Mischung mittels eines Büchnertrichters filtriert und die klare Lösung quantitativ in ein Becherglas (600 ml) überführt. Dazu pipettiert man 100 ml EDTA-Lösung ( $c = 0,1 \text{ mol/l}$ ) und kocht diese Mischung wiederum zehn Minuten. Die abgekühlte Lösung wird mit festem Natriumacetat versetzt, um einen pH-Wert zwischen 4 und 5 einzustellen. Anschließend fügt man 10 ml Acetatpuffer (hat die andere Gruppe bereits hergestellt) zu. Dann überführt man die Mischung quantitativ in einen Messkolben (1000 ml), füllt bis zur Marke auf und mischt gut durch. Zur Titration pipettiert man dreimal jeweils 100 ml der Probe, gibt je eine Spatelspitze Xylenorange-Verreibung zu und titriert mit Zinksulfat-Lösung ( $c = 0,1 \text{ mol/l}$ ) bis zum Umschlag von Weingelb nach Rot. [30]

#### Auswertung:

Die durch die Aluminium-Ionen verbrauchte Komplexonmenge ergibt sich aus der Differenz „Komplexon (gesamt) – Komplexon (Rücktitration)“.

1 ml Komplexon-Lösung ( $c = 0,1 \text{ mol/l}$ ) zeigt 2,698 mg Aluminium an. Da der Massenanteil  $w(\text{Al})$  im kristallwasserfreien SASIL 19% beträgt, entspricht 1 ml Komplexon-Lösung gleichzeitig 14,2 mg SASIL.

**Beispiel:**

2,8 g Waschpulver werden nach entsprechender Behandlung zu 1 Liter gelöst. Eine 100-ml-Probe dieser Lösung verbraucht bei der Rücktitration 5,1 ml Zinksulfat-Lösung ( $c = 0,1$  mol/l). Somit beläuft sich der durch Aluminium verursachte Komplexon-Verbrauch auf  $10 \text{ ml} - 5,1 \text{ ml} = 4,9 \text{ ml}$  pro 100 ml bzw. 49 ml pro 1000 ml Analysenlösung. In den 2,8 g Waschpulver sind somit  $49 \cdot 14,2 \text{ mg} = 695,8 \text{ mg}$  SASIL enthalten ( $w(\text{SASIL}) = 25\%$ ).

---

**5.3.3 Projekt: „Mineralstoffe in Arznei- und Lebensmitteln“**

Mineralstoffe spielen bei allen Lebensvorgängen eine wichtige Rolle. Aus der Sicht des Chemikers handelt es sich dabei um Bestandteile von Salzen, das heißt um Ionen. Auch wenn man üblicherweise von den Mineralstoffen „Eisen“, „Magnesium“ oder „Calcium“ spricht, so sind doch immer die entsprechenden Ionen, also  $\text{Fe}^{2+}$ - bzw.  $\text{Fe}^{3+}$ -,  $\text{Mg}^{2+}$ - oder  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen gemeint.

Der Organismus kann der Nahrung die Mineralstoffe nur in Ionenform entziehen. Diese werden dann in den Körperflüssigkeiten zu dem Ort ihrer Funktion transportiert. Entsprechend ihren Aufgaben liegen die Mineralstoffe dann in unterschiedlichen Formen vor:

- komplexgebunden (z.B.  $\text{Fe}^{2+}$  im Hämoglobin),
- als schwerlösliche Salze (z.B. als Hydroxylapatit,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$  in Knochen oder Zähnen)
- oder gelöst als Ionen (z.B.  $\text{Cl}^-$  in der Körperflüssigkeit).

**1. Bestimmung von Calcium und Magnesium in Mineralstofftabletten**

Führen Sie die komplexometrische Titration sowohl in Makro- als auch in Halbmikrotechnik (HM) durch.

Sie sollten jeweils drei Ansätze titrieren, um das Ergebnis zu präzisieren.

**Geräte:**

Becherglas (100 ml), Messkolben (250 ml), Brenner, Dreifuß, Keramiknetz, Trichter, Filterpapier, Vollpipette (50 ml) mit Peleusball oder Tuberkulinspritze (1 ml), Erlenmeyerkolben (300 ml, HM: 50 ml), Pasteurpipette mit Gummihütchen, Bürette (50 ml) oder Tuberkulinspritze (1 ml) mit Kanüle, Spatel

**Chemikalien:**

calcium- und magnesiumhaltige Mineralstofftabletten (z.B. Kneipp Magnesium + Calcium, 63 mg Magnesium und 106 mg Calcium), verd. Salzsäure, verd. Natronlauge, konz. Salpetersäure, konz. Ammoniak-Lösung, Wasserstoffperoxid-Lösung (30%ig), Indikatorpuffertabletten, Calconcarbonsäure (1%ige Verreibung mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), EDTA-Lösung ( $c = 0,1$  mol/l), dest. Wasser

**Durchführung:**

Eine calcium- und magnesiumhaltige Tablette wird in etwa 50 ml Wasser gelöst, dem 10 Tropfen Salzsäure zugesetzt sind. (Falls die Lösung durch Bindemittel- und/oder Vitaminzusatz stark getrübt ist, werden 5 ml  $\text{HNO}_3$  und 5 ml  $\text{H}_2\text{O}_2$  zugegeben, um die Zuschläge oxidativ zu zerstören. Nach kurzem Kochen unter dem Abzug wird filtriert. Eine verbleibende Resttrübe stört bei der folgenden Titration nicht.) Die Lösung wird in den Messkolben gespült und dieser bis zum Eichstrich mit Wasser aufgefüllt. Nach dem Umschütteln werden der Lösung mit Hilfe der Vollpipette 50 ml (HM: 2 ml) entnommen und in den Erlenmeyerkolben gegeben. Es wird mit etwa 50 ml (HM: 10 ml) Wasser verdünnt und mit 2 ml (HM: 0,2 ml)  $\text{NH}_3$ -Lösung versetzt. (Falls die Lösung zuvor mit  $\text{HNO}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$  oxidativ behandelt wurde, muss mehr  $\text{NH}_3$  zugesetzt werden.) Dann werden zwei Indikatorpuffertablette (HM:  $\frac{1}{2}$  Indikatorpuffertablette) zugegeben. Nachdem sich diese aufgelöst hat, wird mit EDTA-Maßlösung bis zum Farbumschlag von Rot nach Grün titriert.

Anschließend wird eine Calcium-Einzelbestimmung durchgeführt. Dazu wird die aliquotierte Mineralstofflösung mit Wasser verdünnt und durch Zutropfen von Natronlauge auf pH 12-13 gebracht, um das Magnesium als Hydroxid auszufällen. Dann wird eine Spatelspitze Calconcarbonsäure-Verreibung zugegeben und mit EDTA-Lösung bis zum Farbumschlag von Rotviolett nach Reinblau titriert.

Nähere Informationen zur Indikatorpuffertabletten und den Calconcarbonsäure finden Sie bei dem Projekt „Wasserhärte“ unter „Bestimmung der Gesamthärte von Wasser“.

1 ml EDTA-Lösung ( $c = 0,1 \text{ mol/l}$ ) zeigt 4.008 mg Ca und 2,413 mg Mg an. [31]

**Hinweis:**

Es sollten möglichst keine Brausetabletten verwendet werden, da in ihnen Citronensäure enthalten ist, die das Magnesium komplexiert und dadurch eine Fällung des Hydroxids verhindert. Ein Umschlagspunkt ist hier nur schlecht zu erkennen.

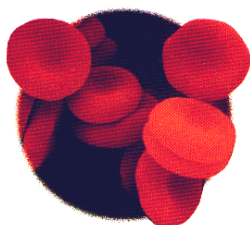
**Fragen und Aufgaben:**

1. Bestätigen Sie durch entsprechende Rechnungen, dass 1 ml EDTA-Lösung ( $c = 0,1 \text{ mol/l}$ ) 4.008 mg Ca und 2,413 mg Mg anzeigt.
2. Vergleichen Sie das Ergebnis der Makro- mit dem der Halbmikrotechnik.

## 2. Eisenbestimmung in Nutella

### Exkurs

#### Eisen als essentielles Spurenelement



Der menschliche Körper enthält 4-5 g Eisen. Der Hauptteil davon (73%) ist im Blutfarbstoff Hämoglobin gebunden und dient dort der Sauerstoffbindung. Wird unserem Körper nicht ausreichend Eisen zugeführt, so verringert sich die Menge des Hämoglobins im Blut. Die Zellen werden dadurch nur noch mangelhaft mit Sauerstoff versorgt. Als Folge davon müssen die Zellen ihren Energieumsatz herabsetzen. Deswegen sind die Symptome dieser Krankheit, die man als Anämie bezeichnet, Schwächegefühl und Müdigkeit.

Aber auch Pflanzen benötigen Eisen, da dieses Element Bestandteil eines Enzyms ist, das bei der Synthese von Chlorophyll mitwirkt. Das Chlorophyll wiederum ist ein grünes Pigment, das zur Photosynthese der Pflanze unentbehrlich ist. Eisenmangel in der Ernährung einer Pflanze bemerkt man in der Regel zuerst daran, dass die jungen Blätter eine gelbe Farbe annehmen. Man bezeichnet diese Krankheit als Eisen-Chlorose. Sie tritt häufig auf, wenn bestimmte Bodenbedingungen die Verfügbarkeit des Eisens herabsetzen.

Eisen ist meistens im Boden vorhanden, doch es kann z.B. in einer unlöslichen Form vorliegen, so dass es der Pflanze nicht als Nährstoff zur Verfügung steht. Das Eisen liegt im Boden in den Oxidationsstufen +3 und +2 vor, je nachdem, in welchem Ausmaß der Sauerstoff in die Erdoberfläche eindringen und das Eisen oxidieren kann. Pflanzen können sowohl  $\text{Fe}^{2+}$ - als auch  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen verwenden, doch unter den normalen Bodenbedingungen (pH in der Umgebung von 7) bilden die  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen Verbindungen, die schwerer löslich als die der  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen sind. In einem typischen Boden, in dem der pH-Wert höher als drei ist, fallen  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen als  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  aus.  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen bilden hingegen erst bei einem pH-Wert von über sechs einen Niederschlag aus  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . Pflanzen, die auf alkalischen Böden wachsen, leiden deswegen oft unter Eisenmangel. Dieser Mangel kann nicht einfach dadurch behoben werden, dass man Eisensalze auf den Boden gibt, weil die daraus freigesetzten Eisen-Ionen sofort wieder als Hydroxide ausfallen. In der Landwirtschaft ist es daher üblich, in einem solchen Fall das Eisen in Form eines Komplexes, z.B.  $[\text{FeEDTA}]^{2-}$ , zuzugeben. Das Eisen kann dann nicht mehr ausgefällt werden und steht der Pflanze somit zur Verfügung. Befindet sich der Chelat-Komplex erst einmal in der Pflanze, so kann das Eisen daraus nach Bedarf freigesetzt werden.

Alle lebenden Zellen benötigen Eisen, auch Bakterien. Dies macht sich der Abwehrmechanismus unseres Körpers zu nutze, indem er die Eisenversorgung der Bakterien behindert.

Die Mikroorganismen versuchen, das von ihnen benötigte Eisen mit Hilfe hochwirksamer, chelatbildender Liganden unserem Körper zu entziehen. Auf der anderen Seite hält unser Körper das Eisen ebenfalls durch starke Komplexbindungen fest. Unterstützt werden kann er dabei durch Medikamente, die chelatbildende Liganden enthalten. Wissenschaftliche Untersuchungen haben ergeben, dass die Chelatbildung in den Bakterien bei erhöhten Temperaturen unterdrückt wird. Deswegen ist Fieber eine Abwehrmaßnahme unseres Körpers gegen eingedrungene Bakterien. [32]

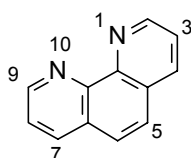
In Tabelle 5.1 finden Sie aufgelistet, wie viel Eisen in verschiedenen Lebensmitteln enthalten ist:

Nahrungsmittel	Eisengehalte (mg Fe/100 g)
Rohes Obst	0,5-1
Rohes Gemüse	0,5-2
Spinat	3-4
Weißer Bohnen	6
Schnittlauch	11
Pilze	1-6
Bierhefe	17,3
Eier	2,5
Fisch	1-3
Fleisch	2-5
Rinderleber	6,5
Weizenkeime	9,4
Kakao	12,5

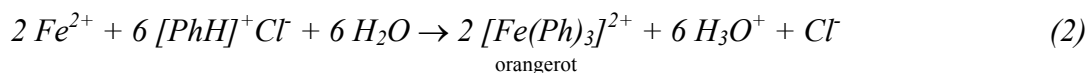
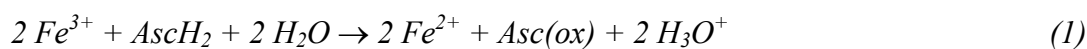
Tab. 5.1 Eisengehalte in Nahrungsmitteln.

### Quantitative Eisenbestimmung

Die Bestimmung des Eisengehaltes des jeweiligen Probenmaterials erfolgt photometrisch. Eisen(II)-Ionen ( $\text{Fe}^{2+}$ ) bilden mit 1,10-Phenanthrolin

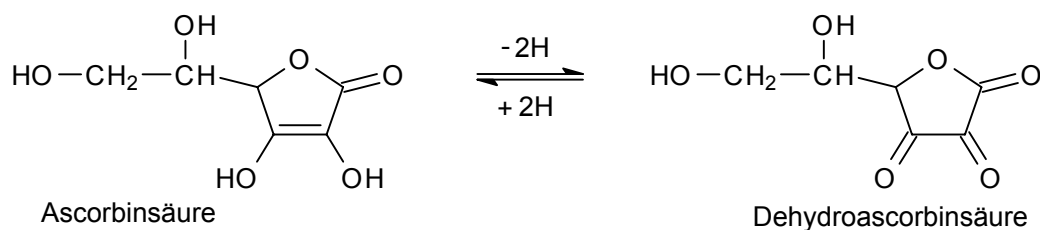


in wässriger Lösung einen orangeroten Komplex, der im pH-Bereich von 2,5-9 beständig ist und Licht der Wellenlänge von 546 nm absorbiert. Das bei der Aufarbeitung des Probenmaterials anfallende Eisen(III) ( $\text{Fe}^{3+}$ ) muss daher vor der Komplexbildung zunächst durch ein geeignetes Reduktionsmittel, z.B. Ascorbinsäure, zu Eisen(II) reduziert werden. Mittels eines Acetat-Puffers stellt man in der Reaktionslösung den pH-Wert auf den optimalen Bereich (pH = 4,5) ein.



(Ascorbinsäure =  $\text{AscH}_2$ , Dehydroascorbinsäure =  $\text{Asc(ox)}$ , 1,10-Phenanthrolinhydrochlorid =  $[\text{PhH}]^+\text{Cl}^-$ , 1,10-Phenanthrolin-Eisen(II)-Komplex-Ion =  $[\text{Fe(Ph)}_3]^{2+}$ )

Die Oxidation der Ascorbinsäure wird durch die folgende Gleichung veranschaulicht:



### Geräte:

Analysenwaage, Photometer, 2 Quarzküvetten ( $d = 1 \text{ cm}$ ), Kunststoffspatel, Dreifuß, Tondreieck, Bunsenbrenner, Tontiegel (mittlere Größe, glasiert), Trichter, Papierfilter, Messkolben (250 ml), 11 Messkolben (100 ml), Vollpipetten (1 x 50 ml, 2 x 10 ml, 1 x 5 ml), Eppendorfpipette (1 ml) oder Messpipette (2 ml)

### Chemikalien:

Nussnugatcreme oder Kakaopulver, Eisenpulver, verd. Schwefelsäure ( $c = 1 \text{ mol/l}$ ), konz. Salzsäure, Natronlauge ( $c = 1 \text{ mol/l}$ ), Essigsäure (96%ig), Ascorbinsäure ( $\text{C}_5\text{O}_6\text{H}_8$ , 10%ig), 1,10 Phenanthrolinhydrochlorid ( $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{HCl}$ , 0,5%ig), entmin. Wasser

### Durchführung:

#### Herstellung der Eisen(II)-Stammlösung:

Zu 100 mg Fe-Pulver gibt man 3 ml verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und füllt mit entmin. Wasser auf 100 ml auf (1 mg  $\text{Fe}^{2+}$  pro 1 ml Lösung).

#### Herstellung der Acetatpufferlösung ( $\text{pH} = 4,5$ ):

130 ml Natronlauge ( $c = 1 \text{ mol/l}$ ) und 15 ml Essigsäure (96%ig) werden mit entmin. Wasser auf 250 ml aufgefüllt.

#### Aufarbeitung des Probematerials:

Etwa 8 g Probematerial (Einwaage notieren) werden in einem mittelgroßen glasierten Porzellantiegel eingewogen und auf einem Dreifuß mit Tondreieck mit dem Bunsenbrenner verascht. Die Veraschung beginnt man zunächst mit kleiner Brennerflamme, danach entzündet man den Rückstand und glüht anschließend solange, bis die erhaltene Asche fast farblos und an der Tiegelinnenwand kein Rußbelag mehr vorhanden ist. Nach Erkalten nimmt man die Asche in 20 ml konz. Salzsäure auf, engt mit dem Bunsenbrenner fast bis zur Trockne ein (1-2 ml) und filtriert die aufgearbeitete Probe in einen Messkolben (100 ml). Porzellantiegel und Filter werden sorgfältig mit entmin. Wasser gewaschen. Das Gesamtvolumen an Waschflüssigkeit sollte etwa 70 ml betragen. Durch Zusatz von festem Natriumacetat (5-6 g) wird die salzsaure Probelösung im Messkolben auf  $\text{pH} = 5$  abgepuffert. Die Einstellung des  $\text{pH}$ -Wertes wird kontrolliert und der Messkolben abschließend bis zur Marke mit entmin. Wasser aufgefüllt.

#### Erstellung des photometrischen Eichdiagramms:

Zunächst muss die Eisen(II)-Stammlösung verdünnt werden. Dazu pipettiert man 10 ml in einen Messkolben (100 ml) und füllt mit entmin. Wasser auf. Von dieser Lösung pipettiert man nun 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5 ml in je einen Messkolben (100 ml) und gibt jeweils 5 ml der Ascorbinsäure-Lösung und 20 ml der Acetatpuffer-Lösung dazu. Nach 5 Minuten fügt man 10 ml Phenanthrolin-Lösung zu und füllt die Mischung nach einer Reaktionszeit von 20

Minuten mit entmin. Wasser auf 100 ml auf. Gleichzeitig wird eine Vergleichslösung für den „Blindwert“ aus Ascorbinsäure, Pufferlösung und Phenanthrolin-Lösung hergestellt. Die farbigen Standardproben werden in 1-cm-Quarzküvetten bei 546 nm gegen den Reagenzienblindwert photometriert. Das Eichdiagramm erhält man, indem man die im Einzelfall gemessene Extinktion gegen die Stoffmengenkonzentration an Eisen aufträgt. Es ergibt sich ein lineares Eichdiagramm.

*Gehaltsbestimmung des Eisens im Probenmaterial:*

Man pipettiert 50 ml der eisenhaltigen Probelösung in einen Messkolben (100 ml) und verfährt im Folgenden wie bei der Herstellung der Standardproben. Anschließend misst man die Extinktion bei 546 nm und bestimmt mit Hilfe des Eichdiagramms den Eisengehalt. Der Eisengehalt ist in mg pro 100 g Probenmaterial anzugeben. [33,34]

**Ergebnis eines repräsentativen Versuchs:**

Gemäß der Packungsangabe sollten in 100 g einer Nussnugatcreme 2,8 mg Eisen enthalten sein. Gefunden wurden 2,54 mg.

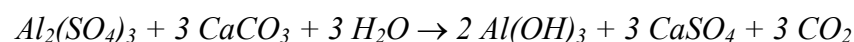
**Fragen und Aufgaben:**

1. Warum muss ein Kunststoffspatel benutzt werden und nicht ein gewöhnlicher?

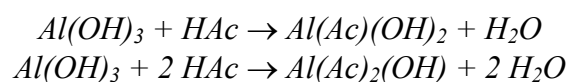
### 3. Essigsäure Tonerde – Herstellung und Qualitätskontrolle

Handelsübliche so genannte essigsäure Tonerde ist eine meistens mit Weinsäure stabilisierte Lösung von basischem Aluminiumacetat. Als Umschlag wird sie bei Prellungen und Verstauchungen und zur adstringierenden Wundbehandlung eingesetzt. Der adstringierende (zusammenziehende) Effekt beruht vermutlich auf einer Eiweißdenaturierung und –fällung. Dies hat eine entquellende, austrocknende und verschließende Wirkung zur Folge, was letztlich der Blutstillung, Entzündungshemmung und Schmerzlinderung dient.

Nach dem Deutschen Arzneibuch wird essigsäure Tonerde folgendermaßen hergestellt: Aus einer Aluminiumsulfat-Lösung wird durch Zugabe von Calciumcarbonat Aluminiumhydroxid und Calciumsulfat ausgefällt, gleichzeitig entweicht Kohlenstoffdioxid.



Das Aluminiumhydroxid wird dann mit einem Unterschuss Essigsäure zu basischem Aluminiumacetat gelöst:



Nach dem Abfiltrieren des unlöslichen Calciumsulfates wird dem Filtrat Weinsäure zugegeben, die die Aluminiumkationen komplexiert, so dass eine Hydrolyse der nur mäßig stabilen basischen Aluminiumacetate und die damit verbundene Fällung von Aluminiumhydroxid verhindert wird. Das fertige Produkt ist also eine Aluminiumacetat-tartrat-Lösung.

Der Herstellung eines Produkts folgt in der industriellen Fertigung stets eine Qualitätskontrolle. Dies soll im Praktikum nachempfunden werden. Dabei wird die

Gesamtacidität der Lösung durch alkalimetrische, der Aluminiumgehalt durch komplexometrische Titration (im üblichen Makro- oder im chemikaliensparenden Halbmikromaßstab) ermittelt.

**Geräte:**

Waage, Spatel, Mikrospatel, Magnetrührer und -stab, Becherglas (400 ml), dazu passendes Uhrglas, 2 Bechergläser (50 ml), 3 Erlenmeyerkolben (300 ml), 2 Erlenmeyerkolben (25 oder 50 ml), Messzylinder (100 ml), 2 Messkolben (100 ml), Schraubdeckelflasche (200 ml), Saugflasche, Büchnertrichter mit passendem Filterpapier, Dreifuß mit Keramiknetz, Brenner, Bürette oder Tuberkulinspritze (1 ml) mit Kanüle, Vollpipette (10 ml) mit Peleusball oder Tuberkulinspritze (1 ml), Pasteurpipette mit Gummihütchen

**Chemikalien:**

Aluminiumsulfat ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ ), Calciumcarbonat ( $\text{CaCO}_3$ ), Essigsäure (96%ig), Weinsäure, Natronlauge ( $c = 1 \text{ mol/l}$ ), EDTA-Lösung ( $c = 0,1 \text{ mol/l}$ ),  $\text{ZnSO}_4$ -Lösung ( $c = 0,1 \text{ mol/l}$ ), Phenolphthalein-Lösung, Xylenorange (1%ige Verreibung mit  $\text{KNO}_3$ ), entmin. Wasser

**Durchführung:***1. Herstellung der essigsauen Tonerde*

In einem Becherglas (400 ml) werden 30,0 g (Einwaage notieren)  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$  (45 mmol) in 135 ml entmin. Wasser gelöst. Unter magnetischem Rühren und innerhalb von 3 bis 5 Minuten werden 13,5 g  $\text{CaCO}_3$  (135 mmol) mit einem Spatel portionsweise zugegeben ( $\text{CO}_2$ -Entwicklung!). Das Becherglas wird mit einem Uhrglas zugedeckt und die resultierende Suspension 5 Minuten nachgerührt. Dann wird eine Mischung von 11,3 g 96%iger Essigsäure (180 mmol) und 25 ml entmin. Wasser mit einer Pasteurpipette innerhalb von 3 bis 5 Minuten zugetropft. Nach mindestens 15-minütigem Rühren wird über einen Büchnertrichter abgenutscht. Der Filtrückstand wird nicht nachgewaschen. Die Masse des Filtrates wird bestimmt; pro 100 g werden 3,5 g Weinsäure zugegeben.

*2. Bestimmung der Gesamtacidität*

10 ml (HM: 0,5 ml) der hergestellten essigsauen Tonerde werden mit einer Vollpipette (HM: Tuberkulinspritze) in einen Erlenmeyerkolben (300 ml, HM: 25 oder 50 ml) pipettiert und mit ca. 100 ml (HM: 5 ml) entmin. Wasser verdünnt. Nach Zugabe von 5 (HM: 1) Tropfen Phenolphthaleinlösung wird aus der Bürette (HM: Tuberkulinspritze) mit Natronlauge ( $c = 1 \text{ mol/l}$ ) bis zur Rosafärbung der resultierenden Suspension titriert.

Nach dem Deutschen Arzneibuch sollen 12,0 bis 14,0 ml (HM: 0,6 bis 0,7 ml) Maßlösung verbraucht werden.

*3. Bestimmung des Aluminiumgehaltes*

10 g der hergestellten essigsauen Tonerde werden im Messkolben zu 100 ml mit entmin. Wasser verdünnt. Von dieser Verdünnung werden 10 ml (HM: 1,0 ml) mit einer Vollpipette (HM: Tuberkulinspritze) in einem Erlenmeyerkolben (300 ml, HM: 25 oder 50 ml) pipettiert und mit ca. 100 ml (HM: 10 ml) entmin. Wasser verdünnt. Nach Zugabe von 20 ml (HM: 2 ml) Acetatpuffer (75 ml Natronlauge ( $c = 1 \text{ mol/l}$ ) und 6 ml 96%ige Essigsäure mischen und

im Messkolben mit entmin. Wasser auf ein Volumen von 100 ml auffüllen) und 10 ml (HM: 1,0 ml) EDTA-Lösung ( $c = 0,1 \text{ mol/l}$ ) wird kurz zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird eine Spatelspitze (HM: Mikrospatelspitze) Xylenorange-Verreibung zugegeben und das überschüssige EDTA mit  $\text{ZnSO}_4$ -Lösung ( $c = 0,1 \text{ mol/l}$ ) aus der Bürette (HM: Tuberkulinspritze) bis zum Farbumschlag von Weingelb nach Rot zurücktitriert.

*(Die Bestimmung des Aluminiums erfolgt über eine Rücktitration, d.h. Aluminium wird mit EDTA zur Reaktion gebracht und das überschüssige EDTA mit Zink bestimmt. Dies ist nötig, da Aluminium nicht schnell genug mit EDTA reagiert. Eine direkte Titration wäre daher ungenau.)*

1 ml EDTA-Lösung ( $c = 0,1 \text{ mol/l}$ ) zeigt 2,698 mg Aluminium an. Nach dem Deutschen Arzneibuch soll essigsäure Tonerde einen Massenanteil von 1,30 bis 1,45 % Aluminium aufweisen. Das Analyseergebnis erlaubt außerdem die Bestimmung der Ausbeute bezogen auf das anfangs eingewogene Aluminiumsulfat. [35]

**Ergebnis eines repräsentativen Versuchs:**

Gesamtacidität: 12,3 ml NaOH-Verbrauch

Aluminiumgehalt: 1,21 %

Ausbeute: 65 %

---