

3. Seminar: Komplexometrische Bestimmung von Mangan mit katalytischer Endpunktsindikation

LA-AGP 2018

Katharina Köhler

Gliederung

Einleitung

Theorie

Komplexe

2. Quantitative Analyse

Durchführung

Sonstiges

Literatur

Gliederung

Einleitung

Theorie

Komplexe

2. Quantitative Analyse

Durchführung

Sonstiges

Literatur

Einleitung

Aus dem ersten Seminar bekannt:

- ✓ Ziel
- ✓ Methoden
- ✓ Prinzipien
- ✓ Voraussetzungen

Klassifizierung

Die Titrationsen lassen sich anhand verschiedenen Aspekte klassifizieren:

1. Reaktionstyp
 - Säure-Base-Titration (Alkalimetrie, Acidimetrie)
 - Fällungstitration
 - **Komplexbildungstitration**
 - Redoxtitration
2. Endpunkterkennung
 - **chemischer Indikator**
 - physikalischer Indikator
3. Titrationsart
 - Direkte Titration
 - **Inverse Titration**
 - Indirekte Titration
 - Rücktitration

Gliederung

Einleitung

Theorie

Komplexe

2. Quantitative Analyse

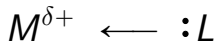
Durchführung

Sonstiges

Literatur

Allgemein

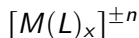
- ▶ Ein Komplex besteht aus einem Zentralatom und Liganden, welche an das Zentralatom angelagert sind.
- ▶ Liganden (Moleküle oder Ionen) verfügen über mindestens ein freies Elektronenpaar (Lewis-Base).
- ▶ Das Zentralatom ist vorwiegend eine Übergangsmetall-Ion oder -Atom (Lewis-Säure).
- ▶ Die Bindung zwischen Zentralatom und Liganden kann als dative Bindung im Sinne eines Lewis-Säure-Base-Addukts beschrieben werden.



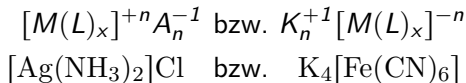
- ▶ die Art der Bindung bewegt sich zwischen weitgehend ionisch und weitgehend kovalent.

Schreibweise

- ▶ In der Summenformel von Komplexen werden Zentralatom und Liganden in Eckige Klammern geschrieben.



- ▶ Kation kommt vor Anion.



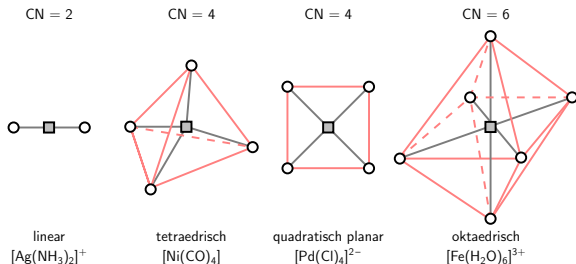
Nomenklatur

- ▶ Das **Kation** wird immer zuerst genannt.
 $K_4[Fe(CN)_6]$ **Kalium**-hexacyanidoferrat(II)
- ▶ Im Komplex werden zuerst die **Liganden**, zuletzt das **Zentralatom** genannt.
 $K_4[Fe(CN)_6]$ Kalium-hexacyanidoferrat(II)
- ▶ Kationische Komplexe enden auf *-at*.
- ▶ Die Oxidationszahl des Zentralatoms folgt in römischen Zahlen unmittelbar auf das Zentralatom.

- ▶ Enthält der Komplex unterschiedliche Liganden, werden sie in alphabetischer Reihenfolge genannt.
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ Triammintrichlorido-cobalt(III)
- ▶ Anionische Liganden enden auf *-ido*.
- ▶ Neutrale Liganden erhalten keine Endung. Ausnahmen:
 - ▶ H_2O Aqua
 - ▶ NH_3 Ammin
 - ▶ CO Carbonyl
 - ▶ NO Nitrosyl

Struktur

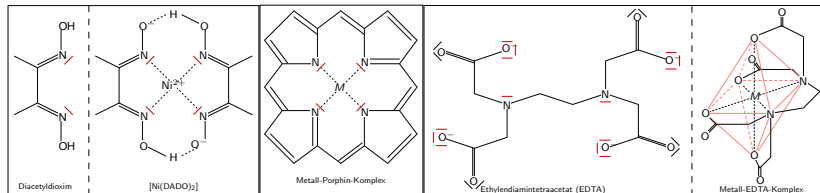
- Die Anzahl der Liganden entspricht der Koordinationszahl (CN). Die am häufigsten auftretenden CN sind 2, 4 und 6.
- Die Liganden koordinieren das Zentralatom derart, dass die Ligand-Ligand-Abstoßung möglichst gering ist. Daraus ergeben sich entsprechende Koordinationspolyeder (KP).



Chelat-Liganden

(griech. für Kresschere)

- Die bisher gezeigten Liganden koordinierten nur einfach an das Zentralatom = einzähnige Liganden.
- Mehrzähnige (2-6) Liganden sind Moleküle, die mit mehreren ihrer Atome an das Zentralatom binden können.

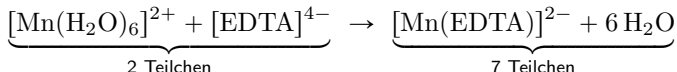


Chelat-Effekt

- ▶ Chelatkomplexe sind stabiler als analoge Komplexe mit einzähnigen Liganden.

Begründung:

1. Thermodynamisch: Entropiezunahme.



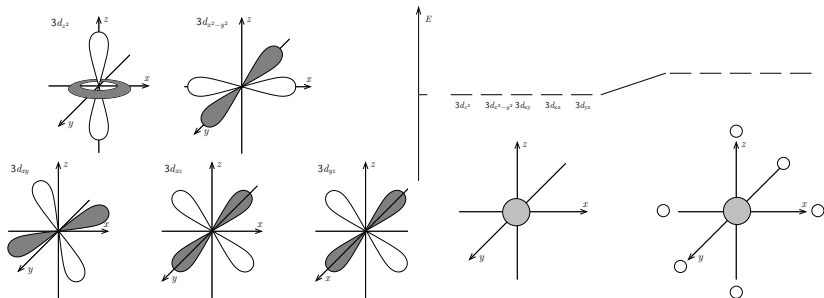
2. Kinetik: Es müssen mehrere Bindungen gebrochen werden um einen Liganden zu entfernen. Wahrscheinlichkeit für sofortigen Rekombination höher als für Dissoziation.

Bindung

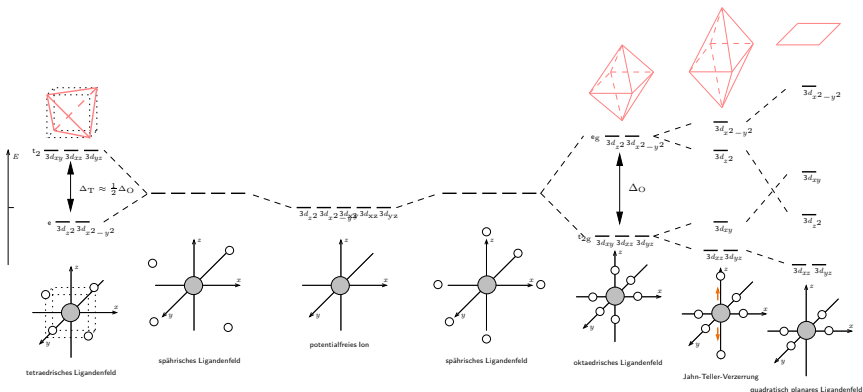
- ▶ Kristallfeld-Theorie
- ▶ Ligandenfeld-Theorie (um kovalente Wechselwirkungen erweiterte Kristallfeld-Theorie)
- ▶ Molekülorbital-Theorie (noch detaillierter, bindende nicht-bindende und antibindende Zustände)

Kristallfeld-Theorie

- ▶ Elektrostatischen Wechselwirkung zwischen der positiven Ladung des Zentralatoms (-Ions) und den negativen Ladungen der Elektronenpaare der Liganden.
- ▶ Zentralatom ist häufig ein Übergangsmetallion, dieses verfügt über d -Orbitale.
- ▶ Elektrisches Feld der Ligandensphäre bewirkt eine energetische Anhebung der d -Orbitale des Zentralatoms. . .



- ▶ Verschiedene Aufspaltungsmuster in Abhängigkeit von der Ligandensphäre.
- ▶ Jahn-Teller-Effekt: Absenkung der Niveaus durch Aufhebung der Entartung \Rightarrow Energieminimierung.



Gliederung

Einleitung

Theorie

Komplexe

2. Quantitative Analyse

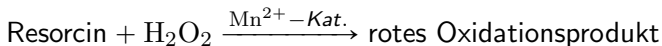
Durchführung

Sonstiges

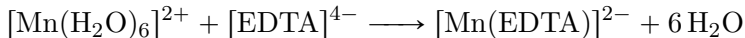
Literatur

Bestimmung von Mn mit katalytischer Endpunktsindikation

- ▶ Inverse Titration:
Maßlösung (EDTA, $c = 0.02 \text{ mol/L}$) wird vorgelegt, die Probelösung befindet sich in der Bürette.
- ▶ Wässrige Resocin-Lösung wird mit H_2O_2 und Mn^{2+} -Ionen als Katalysator zu intensiv rot gefärbtem Oxidationsprodukt überführt.

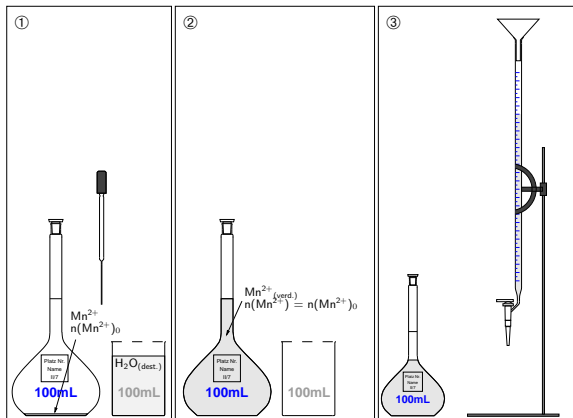


- ▶ Reaktion wird unterdrückt wenn Mn^{2+} durch EDTA komplexiert wird.



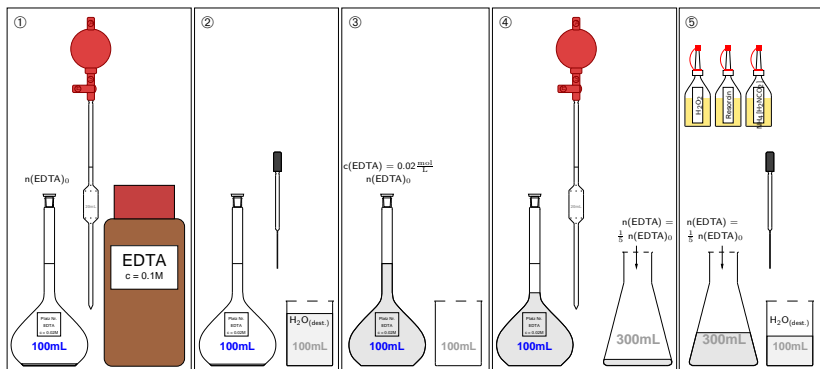
Vorbereitung: Probelösung

sauberen, beschrifteten 100 mL Messkolben mit Stopfen am Vorabend des Versuchs beim Assistenten abgeben. Sonst keine Durchführung möglich!



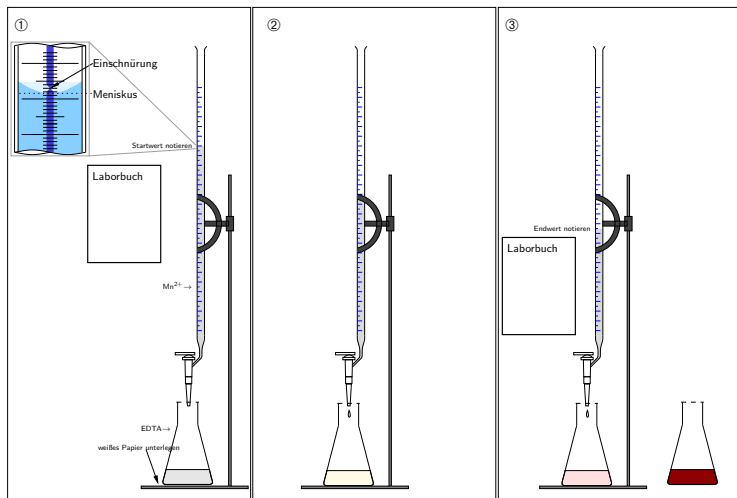
① Messkolben mit $V(Mn^{2+})=$ unbekannt und $n(Mn^{2+})_0$ wird vom Assistenten ausgegeben; ② Messkolben bis zur Marke mit $H_2O_{(dest.)}$ auffüllen, schütteln; ③ Teil der Probelösung in Bürette überführen.

Vorbereitung: EDTA



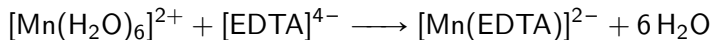
① 20 mL (Vollpipette) der ausstehenden EDTA-Maßlösung ($c=0.1 \text{ mol/L}$) in einen Messkolben (100 mL) überführen; ② Messkolben bis zur Marke mit $\text{H}_2\text{O}_{(\text{dest.})}$ auffüllen, schütteln; ③ diese verdünnte EDTA-Maßlösung hat nun eine Konzentration von $c=0.02 \text{ mol/L}$; ④ 20 mL (Vollpipette) dieser EDTA-Maßlösung ($c=0.02 \text{ mol/L}$) in Erlenmeyerkolben überführen; Maßlösung auf ca. 100 mL mit $\text{H}_2\text{O}_{(\text{dest.})}$ auffüllen, H_2O_2 , Resorcin und $\text{NH}_4[\text{NH}_2\text{CO}_2]$ zugeben (pH=8-10).

Titration



① Startwert notieren; ② Lösung ist "Weißweinfarben"; ③ am Endpunkt (Endwert aufschreiben) "Roséfarben". schlägt nach der Titration schnell in "Rotweinfarben" um.

Auswertung



▸ Gegeben:

▸ Gesucht:

$$M(\text{Mn}) = 54.94 \text{ g/mol}$$

$$m(\text{Mn}) = ? \text{ mg}$$

$$c(\text{EDTA}) = 0.02 \text{ mol/L}$$

$$V(\text{EDTA}) = 20 \text{ mL}$$

▸ Gemessen:

$$V(\text{Mn}^{2+})_{\emptyset} = X \text{ mL}$$

- ▶ Am Umschlagspunkt gilt:

$$n(\text{EDTA}) = n(\text{Mn}^{2+})$$

- ▶ mit $n = c \cdot V$ kann die Stoffmenge der vorgelegten EDTA-Maßlösung berechnet werden:

$$n(\text{EDTA}) = c(\text{EDTA}) \cdot V(\text{EDTA})$$

$$n(\text{EDTA}) = n(\text{Mn}^{2+})$$

$$\begin{aligned} n(\text{Mn}^{2+}) &= 0.02 \text{ mol/L} \cdot 20 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 0.4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \\ &= 0.4 \text{ mmol.} \end{aligned}$$

- ▶ \Rightarrow 0.4 mmol Mangan befanden sich in X mL

$$c(\text{Mn}^{2+}) = \frac{0.4 \text{ mmol}}{X \text{ mL}}$$

- ▶ \Rightarrow pro 100 mL sind somit

$$n(\text{Mn}^{2+})_{\text{gesamt}} = \frac{0.4}{X} \frac{\text{mmol}}{\text{mL}} \cdot 100 \text{ mL} = \frac{40}{X} \text{ mmol}$$

enthalten.

- ▶ mit $m = M \cdot n$ kann die gesuchte Masse $m(\text{Mn})$ bestimmt werden:

$$m(\text{Mn}^{2+}) = M(\text{Mn}) \cdot n(\text{Mn}^{2+})_{\text{gesamt}}$$

Gliederung

Einleitung

Theorie

Komplexe

2. Quantitative Analyse

Durchführung

Sonstiges

Literatur

- ▶ Ausgabebereich $m(\text{Mn})$: 150 – 200 mg
↳ berechnet $V(\text{Mn})_{\min}$ und $V(\text{Mn})_{\max}$.
- ▶ Falls der Endpunkt schlecht zu erkennen sein sollte, kann das H_2O_2 auch erst kurz vor Erreichen des Endpunkts zugegeben werden (bzw. ab Erreichen von $V(\text{Mn})_{\min}$).
- ▶ Es muss noch ein Titer t in die Auswertung und Berechnung von $V(\text{Mn})_{\min}$ und $V(\text{Mn})_{\max}$ einbezogen werden ($t \cdot V(\text{Mn}^{2+})_{\emptyset}$).

$$t = 1.004$$

Gliederung

Einleitung

Theorie

 Komplexe

2. Quantitative Analyse

 Durchführung

Sonstiges

Literatur

Literatur

- ▶ Praktikumsskript
Homepage
- ▶ Schweda, Eberhard, Gerhart Jander, Ewald Blasius.
Jander/Blasius Anorganische Chemie. 16., völlig neu bearb.
Aufl. Stuttgart: Hirzel, 2012.
- ▶ Jander, Gerhart, Karl Friedrich Jahr. *Massanalyse: Theorie
Und Praxis Der Klassischen Und Elektrochemischen
Titrierverfahren*. 8., durchges. und erg. Aufl. Berlin: de
Gruyter, 1959.
- ▶ Küster-Thiel, *Rechentafeln für die Chemische Analytik*, Walter
de Gruyter. Berlin New York, 1982
- ▶ AC Lehrbücher
z.B. Riedel, HoWi