

Wilhelm-Löhe-Schule Nürnberg

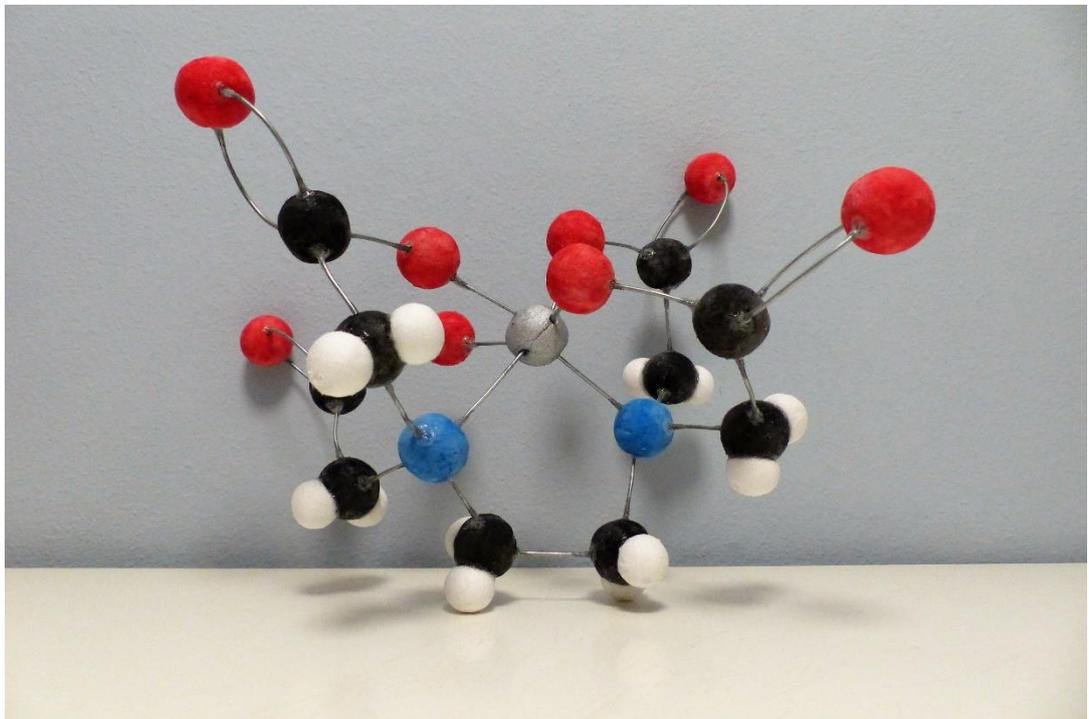
Seminararbeit

im Rahmen des Wissenschaftspropädeutischen Seminars

Leitfach Chemie

Thema:

Komplexometrie



Verfasserin: Hannah Kristen

Formblatt

Inhaltsverzeichnis

1 Theoretischer Teil	5
1.1 Einleitung	5
1.2 Die Bestimmung der Cyanide nach Justus von Liebig	5
1.3 Grundlagen der Komplextheorie	6
1.3.1 Aufbau und räumliche Struktur von Komplexen	6
1.3.2 Bindungsverhältnisse in Komplexen- Die Ligandenfeldtheorie	7
1.3.3 Chelate und ihre Bedeutung	10
1.3.4 Die Komplexstabilität	12
1.3.4.1 Übersicht	12
1.3.4.2 Die thermodynamische Stabilität	13
1.3.4.3 Die kinetische Stabilität	14
1.3.5 Eigenschaften von Komplexen	15
1.3.5.1 Farbigkeit von Komplexverbindungen	15
1.3.5.2 Magnetismus von Komplexverbindungen	16
1.3.6 Nomenklatur von Komplexverbindungen	16
1.3.6.1 Aufstellung von Komplexformeln	16
1.3.6.2 Bestimmung des Namens	16
1.4 Bedeutung und Anwendung von Komplexen	17
1.4.1 Biologische Bedeutung	17
1.4.2 Technische Anwendung	18
1.4.3 Medizinische Anwendung	19
1.5 Die komplexometrische Titration	20
1.5.1 Titrationsprinzip	20
1.5.1.1 Die direkte Titration	20
1.5.1.2 Die indirekte Titration	21
1.5.2 EDTA	21
1.5.3 Der pH-Wert	22
1.5.4 Metallindikatoren	23
2 Experimenteller Teil	24
2.1 Die Bestimmung der Gesamthärte von Leitungswasser	24
2.1.1 Allgemeines	24

2.1.2 Praktische Durchführung	24
2.2 Die Bestimmung des Calcium-Gehalts von Mineralwasser	26
2.3 Die Bestimmung des Aluminiumgehalts von Deodorant	27
2.4 Die Bestimmung des Magnesiumgehalts einer Nahrungs- Ergänzungsmittel-Lösung	29
3 Fazit	30
4 Literaturverzeichnis	31
5 Anhänge	33
5.2 Tabellen pK-Werte und lg α_H-Werte	34
5.1 Auszug der Wasseranalyse der N-ERGIE	35
6 Anlage	36

1 Theoretischer Teil

1.1 Einleitung

Wesentliche Voraussetzung für die Eignung einer Reaktion zur maßanalytischen Bestimmung einer Ionenart ist die sprunghafte Abnahme der Konzentration ebendieser im Äquivalenzpunkt.¹ Das Ziel, eine Reaktion zu finden, die zur weitgehenden Verminderung der Konzentration des zu bestimmenden Ions führt- im Idealfall $c_{\text{Ion}} \approx 0$ werden lässt- wird bei den Oxidations- Reduktionsanalysen durch Überführung in eine andere Wertigkeitsstufe und bei den Methoden der Fällungsanalyse durch Ausfällung als schwerlösliche Verbindung erreicht. Doch die Herabsetzung einer Ionenart gelingt noch auf einem anderen Weg, nämlich durch die Überführung in einen beständigen Komplex.

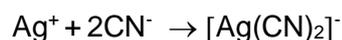
Die einfache Komplexbildung ist aufgrund von nicht erfüllten, noch genauer zu erörternden maßanalytischen Grundbedingungen nur in Sonderfällen brauchbar (siehe Punkt 1.3.3). Die Bestimmung der Cyanide nach J. v. Liebig (siehe Punkt 1.2) blieb daher lange Zeit die einzige Verwendung von komplexbildenden Reaktionen zur Maßanalyse, welche aber aufgrund ihrer Endpunktsanzeige zu den Fällungsanalysen gehört.²

Ihre große Bedeutung erreichten die komplexbildenden Titrations erst nach der Auffindung geeigneter organischer Verbindungen, die sogenannte Chelatkomplexe mit Metallionen bilden.³

Im ersten Teil dieser Seminararbeit soll auf die Grundlagen der Komplextheorie, insbesondere der Chelatometrie, die Komplexbildungs-Titration und die Bedeutung von Komplexen eingegangen werden. Der zweite Teil bezieht sich auf die experimentelle Ausführung der komplexometrischen Titration. Sie soll die Bestimmung des Metallionen-Anteils einer Lösung zum Ziel haben und Reaktionsprinzip, Beobachtung, Auswertung und eventuelle Fehleranalyse aufgreifen.

1.2 Die Bestimmung der Cyanide nach Justus von Liebig^{4,2}

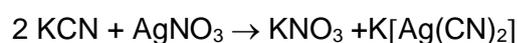
Ein klassisches Beispiel für eine komplexbildende Reaktion ist die Bestimmung der Cyanide nach J. v. Liebig. Hierbei wird eine Alkalicyanidlösung tropfenweise mit Silbernitrat versetzt, wobei der auftretende weiße Niederschlag von Silbercyanid umgehend wieder verschwindet, da es mit dem überschüssigen Alkalicyanid zu dem löslichen, stark komplexen Alkalidicyanoargentat(I) zusammentritt:



Sind sämtliche Cyanidionen in dieser Weise gebunden, erkennt man den Endpunkt der Titration am Auftreten einer bleibenden Trübung durch Fällung von Silbercyanid:



Die Gesamtreaktion, hier am Beispiel der Analyse von Kaliumcyanid:



¹ Quelle: B2, Seite 235

² Quelle: B1, Seite 318

³ Quelle: B2, Seite 233

⁴ Quelle: B2, Seite 234

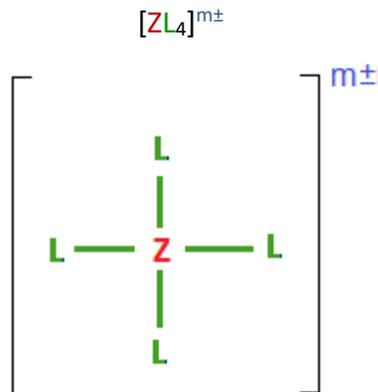
ist somit quantitativ zu Ende verlaufen und für die Berechnung ist maßgebend, dass ein Mol Ag^+ zwei Mole CN^- anzeigt.

1.3 Grundlagen der Komplextheorie

1.3.1 Aufbau und räumliche Struktur von Komplexen

Unter Komplexen (von lat. *complectere* = *umarmen, umklammern*) versteht man allgemein alle Teilchen der Form $[\text{ZL}_n]^{m\pm}$, in denen an ein ungeladenes oder geladenes Zentralatom Z eines oder mehrere ungeladene oder geladene, ein- oder mehratomige Liganden L der Anzahl n (im Beispiel n = 4) angelagert sind.

Bsp.:



Bei den **Zentralteilchen** handelt es sich meist um positiv geladene Metall-Ionen der Nebengruppen, also Übergangsmetalle. Es gibt aber auch einige sehr bedeutende Komplexe mit als Zentralteilchen fungierenden Ionen der Hauptgruppenmetalle oder sogar ungeladenen Metallatomen.

Beispiele:

Kationische Zentralionen	Neutrale Zentralteilchen
Cu^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+}	Fe^0 , Cr^0 , Ni^0

Die Zahl der direkt an das Zentralteilchen gebundenen Atome nennt man **Koordinationszahl** (von lat. *coordinare* = *beordnen*). Sie kann zwischen 2 und 12 liegen, jedoch kommt 4 und 6 am häufigsten vor⁵.

Es gibt sowohl anorganische, als auch organische **Liganden**. Oft sind organische Liganden mehrzählig, das heißt sie können gleichzeitig mehrere Bindungen zu einem Zentralteilchen ausbilden (siehe Punkt 1.3.3).⁶

Beispiele:

	Anorganische Liganden	Organische Liganden
Einzählig	Ionen: F^- , Cl^- , Br^- , CN^- Moleküle: H_2O , NH_3	Amine: $\text{R}-\text{NH}_2$
Mehrzählig		Ethylendiamin (zweizählig): $\text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{C}-\text{NH}_2$ $\quad \quad \quad \text{H}_2 \quad \quad \text{H}_2$

⁵ Quelle: I8

⁶ Quelle: I9

Die Liganden ordnen sich in der Form eines symmetrischen Körpers um das Zentralteilchen, sodass die geringste Abstoßung der Liganden untereinander und die größtmögliche Anziehung durch das Zentralteilchen gewährleistet werden. Sowohl die Art des Zentralions als auch die Art der Liganden beeinflussen den **räumlichen Bau** von Komplexen.^{7,8}

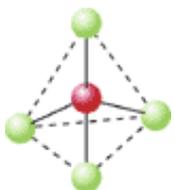
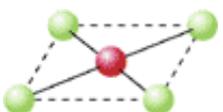
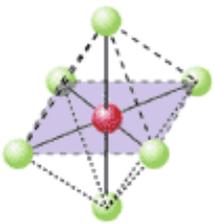
Koordinationszahl	Räumlicher Bau	Beispiel	
		Komplexe mit gleichen Liganden	Komplexe mit gleichem Zentralteilchen
2	 linear	$[\text{CuCl}_2]^-$	
4	 tetraedrisch	$[\text{NiCl}_4]^{2-}$	$[\text{NiCl}_4]^{2-}$
	 quadratisch-planar	$[\text{CuCl}_4]^{2-}$	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$
6	 oktaedrisch	$[\text{PtCl}_6]^{2+}$	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$

Abb. 1 Der räumliche Bau von Komplexen⁹

1.3.2 Bindungsverhältnisse in Komplexen- Die Ligandenfeldtheorie^{10,11,12}

Bei Nichtmetallverbindungen wie Methan kommt die Bindung zwischen Wasserstoff und Kohlenstoff dadurch zustande, dass jedes der Atome ein Valenzelektron für das Bindungselektronenpaar bereitstellt. Diese Bindung nennt man kovalente Bindung.

Nach der **Valence Bond (VB) Theory** (Valenzstrukturtheorie) überlappen sich dabei die beiden Orbitale, in denen sich die Elektronen ursprünglich befanden, und es entstehen Molekülorbitale¹³.

⁷ Quelle: I10

⁸ Quelle: I11

⁹ Quelle der Grafiken: I10

¹⁰ Quelle: I15

¹¹ Quelle: I16

¹² Quelle: I17

¹³ Die Molekülorbitaltheorie ist eine weitere, genauere Theorie, mit der die Komplexbindung beschrieben werden kann. Diese Betrachtung ist jedoch aufgrund der Vielzahl der beteiligten Orbitale sehr anspruchsvoll und mit hohem Rechenaufwand verbunden.

Diese Theorie ist auch auf Komplexverbindungen anwendbar, allerdings stammt das Bindungselektronenpaar hier komplett vom jeweiligen Liganden. Wenn ein Ligand also zwei Elektronen liefert, und n die Anzahl der bindenden Liganden ist, dann bekommt das Zentralatom $n \cdot 2$ Elektronen, die es irgendwo unterbringen muss. Zur Unterbringung stehen die leeren Außenorbitale des Zentralatoms zur Verfügung. Diese Bindungsart wird auch als dative oder **koordinative Bindung** bezeichnet. Zentralteilchen sind demnach Ionen oder Atome mit freien Orbitalen, d.h. Elektronenpaarakzeptoren. Liganden sind Ionen oder Moleküle mit nicht bindenden Elektronenpaaren, d.h. Elektronenpaardonatoren. Sie können daher auch als Lewis-Basen betrachtet werden, die im Sinne einer Lewis-Säure-Base-Reaktion mit dem Zentralteilchen als Lewis-Säure wechselwirken.

Als Weiterentwicklung der VB-Theorie gilt die **Kristallfeldtheorie**, die von reinen elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den Liganden und dem Zentralteilchen ausgeht, und welche durch die **Ligandenfeldtheorie** erweitert wird. Hier werden nur die Valenzelektronen des Komplexzentrums quantenmechanisch behandelt und nicht auch das Elektronensystem der Liganden.

Die Zentralteilchen in Komplexen sind normalerweise Nebengruppenelemente, bei denen ihre Valenzelektronen hauptsächlich die fünf **d-Niveaus** besetzen. Die **Orbitale** der d-Elektronen haben hier unterschiedliche Geometrien.

In einem kartesischen Koordinatensystem sind zwei der fünf d-Orbitale ($d_{(x^2-y^2)}$, d_{z^2}) entlang der Achsen und drei der Orbitale (d_{yz} , d_{xy} , d_{xz}) entlang der Raumdiagonalen ausgerichtet. Die fünf d-Orbitale weisen die gleiche Energie auf. Man sagt, sie sind entartet.

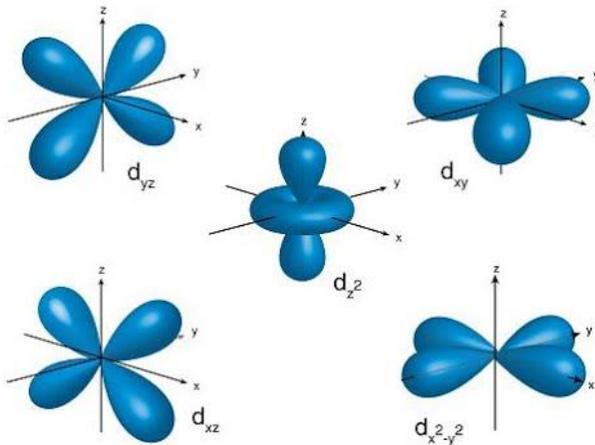


Abb. 2 Die fünf d-Orbitale $d_{(x^2-y^2)}$, d_{z^2} , d_{yz} , d_{xy} , d_{xz} im kartesischen Koordinatensystem ¹⁴

Die Liganden werden modellhaft als punktförmige negative Ladungen betrachtet, zwischen denen eine elektrostatische Abstoßung wirkt, weswegen die Liganden sich dem Zentralteilchen des Komplexes nur bei maximaler Entfernung untereinander annähern können. Bei sechs Liganden entspricht diese Annäherung den Spitzen eines Oktaeders und erfolgt somit auf den Achsen des kartesischen Koordinatensystems.

Es wird deswegen zu einer stärkeren Wechselwirkung der negativ geladenen Liganden mit den Orbitalen auf den Achsen kommen, als mit den Orbitalen, deren Ausrichtung zwischen den Achsen des Koordinatensystems erfolgt. Im oktaedrischen **Ligandenfeld** bilden sich daher aus den entarteten fünf d-Orbitalen zwei Gruppen von Energieniveaus.

Die drei Orbitale d_{yz} , d_{xy} und d_{xz} , die als t_{2g} -Orbitale bezeichnet werden, sind energetisch abgesenkt, also stabilisiert. Die zwei Orbitale $d_{(x^2-y^2)}$ und d_{z^2} , die e_g -Orbitale, werden dagegen energetisch angehoben, also destabilisiert.

¹⁴ Quelle der Grafik: I14

Die Energiedifferenz zwischen den beiden Gruppen von Orbitalen ist die Ligandenfeldaufspaltung Δ , die von der Ladung des Zentralteilchens und von der Art der Liganden abhängt.

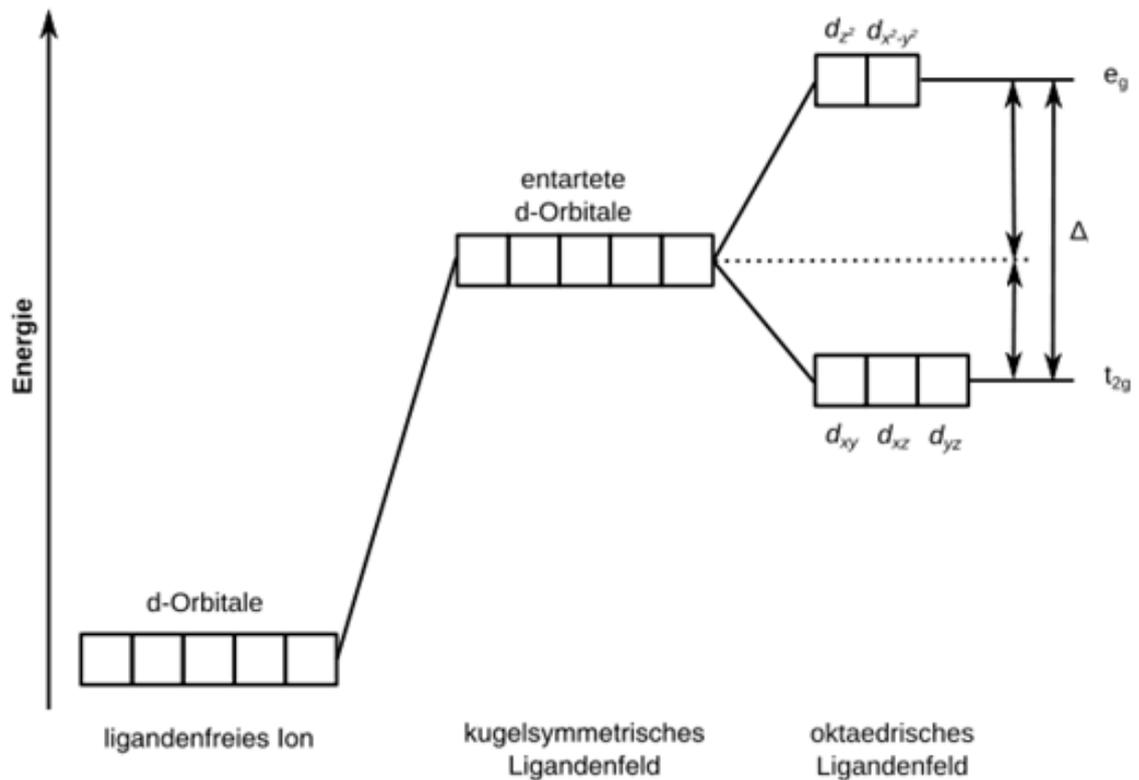


Abb. 3 Energieniveaudiagramm der d-Orbitale eines Komplexzentrums im oktaedrischen Feld¹⁵

Bei der Besetzung der d-Orbitale im oktaedrischen Ligandenfeld werden zuerst die drei niedriger gelegenen t_{2g} -Orbitale mit je einem Elektron besetzt. Ein viertes Elektron wird bei kleiner Ligandenfeldaufspaltung in eines der e_g -Orbitale eingeordnet, da dies energetisch günstiger ist. Ist Δ in einem starken Ligandenfeld hoch, so wird dagegen das vierte Elektron in eines der t_{2g} -Orbitale eingeordnet, welches dann doppelt besetzt ist.¹⁶ Es liegen also nur zwei statt vier ungepaarte Elektronen vor.

Bei 4-7 Elektronen in den d-Niveaus der Metallionen können je nach der Stärke des Ligandenfeldes Komplexe mit einer unterschiedlichen Anzahl von ungepaarten Elektronen entstehen. Komplexe, die über eine größtmögliche Zahl von ungepaarten Elektronen verfügen, werden **high-spin-Komplexe** genannt. Liegt die Elektronenkonfiguration mit der geringstmöglichen Zahl von ungepaarten Elektronen vor, so werden die entsprechenden Komplexe **low-spin-Komplexe** genannt.

Bei Komplexen, die nicht oktaedrisch aufgebaut sind, funktioniert die Ligandenfeldtheorie analog zum oben beschriebenen. Je nach räumlichem Bau des Komplexes sind es unterschiedliche d-Orbitale, denen sich die Liganden besonders stark nähern.

Mithilfe dieser Theorien kann man unter anderem die optischen und magnetischen Eigenschaften von Komplexen erklären (siehe Punkt 1.3.5) und Aussagen über die Stabilität einer Komplexverbindung machen (siehe Punkt 1.3.4).

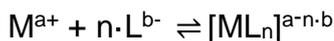
¹⁵ Quelle der Abbildung (Anpassungen durch den Verfasser): I18

¹⁶ Die doppelte Besetzung eines Orbitals erfolgt unter der sog. Spinpaarung. Damit ein Orbital doppelt besetzt wird, muss die Spinpaarungsenergie aufgewendet werden.

1.3.3 Chelate und ihre Bedeutung

Komplexe mit mehrzähligen Liganden nennt man **Chelate** oder Chelatkomplexe (von griech. *chelae* = *Krebsscheren*), da sie sich wie Scheren um die Zentralteilchen legen. Chelatliganden erhalten ihre besondere Bedeutung für die Komplexbildungs-Titrationsen daher, dass nur bei der Chelatkomplex-Bildung die maßanalytischen Grundbedingungen, nämlich das Vorliegen einer eindeutigen und vollständigen Reaktion sowie einer zuverlässigen Indikation des Endpunktes, erfüllt sind. Bei einzähligen Liganden tritt im Allgemeinen kein genügend großer Sprung in der komplexometrischen Titrationskurve auf (siehe Grafik 4 a, S.11), was als Folge und Erklärung der Nicht-Erfüllung dieser Grundbedingungen zu sehen ist.

Um dies genauer zu erläutern, sollen die folgenden Konstanten angeführt werden. Zuerst lässt sich die stattfindende Umsetzung allgemein formulieren¹⁷ zu



Aus dem Massenwirkungsgesetz¹⁸ ergibt sich die Stabilitätskonstante oder auch **Komplexbildungskonstante K_β** der Komplexe:

$$K_\beta = \frac{c([ML_n]^{a-n \cdot b})}{c(M^{a+}) \cdot c^n(L^{b-})}$$

Je größer K_β , desto stabiler der Komplex.

Oft besitzt K_β sehr große Werte. Deshalb ist es üblich, sie im logarithmischen Maß anzugeben:

$$pK = \log K_\beta$$

Statt der Metallionenkonzentration wird der „**Metallionenexponent**“ (B2, S.236) pM angegeben:

$$pM = -\log c(M^{n+}) \quad [19,20]$$

Betrachtet man nun die Bildung eines Kupferionen-Komplexes bei der Titration mit dem einzähligen Liganden Ammoniak (Abb. 4 a, S. 11) im Vergleich zur Komplexbildung mit dem vierzähligen Liganden Triethyltetramin (Abb. 4 b, S. 11) und stellt den Metallionenexponenten der $[Cu^{2+}]$ in Abhängigkeit des Verbrauches V oder der Gesamtkonzentration C^* an Maßlösung grafisch dar, so fällt auf, dass sich die Konzentration an freien Metallionen bei Abb. 4 a nicht sprunghaft, sondern stetig ändert. Bei Abb. 4 b hingegen beobachtet man einen steilen Abfall der Titrationskurve im Äquivalenzpunkt.²¹

¹⁷ Hier wird von einem positiv geladenen Metall-Ion M als Zentralteilchen ausgegangen. Der Exponent $m \pm$ aus Punkt 1.3.1 wird ersetzt durch die Formulierung $a-n \cdot b$.

¹⁸ „Bei gegebener Temperatur und Druck ist der Quotient aus dem Produkt der Konzentrationen der Reaktionsprodukte und dem Produkt der Konzentrationen der Ausgangsstoffe eine Konstante K.“ (I12)

¹⁹ Quelle: B1, S. 320

²⁰ Quelle: B3, S. 154

²¹ Quelle: B3, S. 155

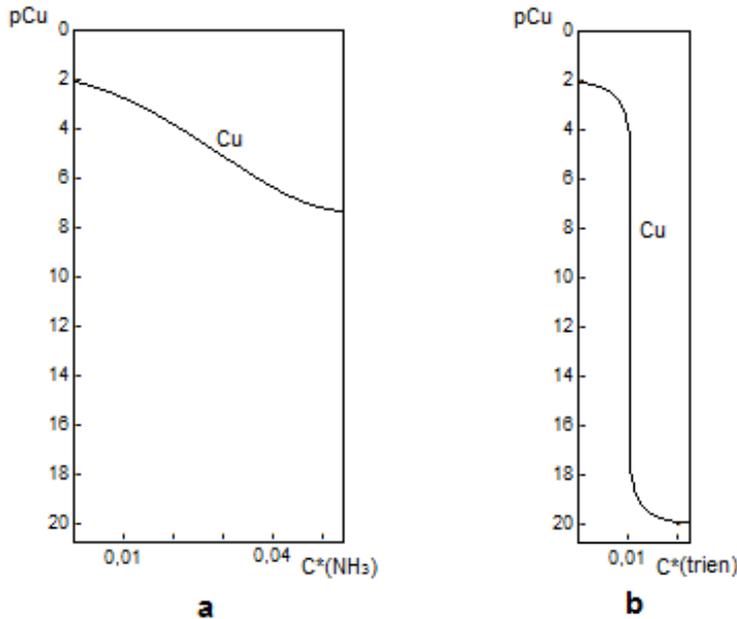
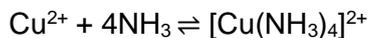


Abb. 4 a Titrationskurve
Cu²⁺ mit NH₃

Abb. 4 b Titrationskurve
Cu²⁺ mit
Triethyltetramin
(trien) ²²

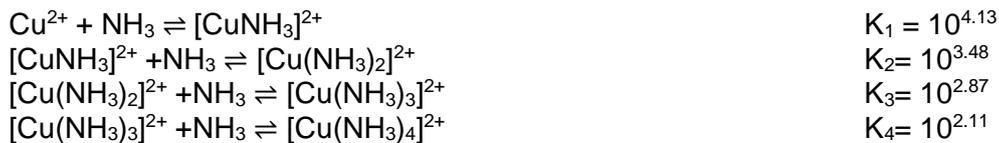
Die Ursache liegt darin, dass die einzähnigen Liganden nicht auf einmal, sondern nach und nach an das Metallion gebunden werden.

Bei der Bildung des [Cu(NH₃)₄]²⁺ Komplexes gemäß der Gleichung



sollte aufgrund des Wertes der Komplexbildungskonstanten $K_\beta = 10^{12,59}$, der sich durch Multiplikation der Komplexbildungskonstanten K_i der Teilreaktionen berechnen lässt, ein deutlicher Sprung beim Äquivalenzpunkt Cu : NH₃ = 1:4 zu erkennen sein.

Die Reaktion erfolgt aber schrittweise nach dem Schema



und da die Komplexbildungskonstanten K_1 bis K_4 der Teilreaktionen nicht weit genug auseinander liegen, kann kein Wert K_1 bis K_3 gegenüber einem Wert K_4 vernachlässigt werden. Ebenso ist deswegen kein Sprung zwischen den einzelnen Molverhältnissen Cu : NH₃ = 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 zu erwarten. ^{23, 24}

Wie diese Betrachtung zeigt, ist eine Komplexbildungsreaktion zur maßanalytischen Bestimmung eines Ions nur dann anwendbar, wenn es gelingt, die Bildung von Zwischenstufen auszuschalten und damit die maßanalytischen Grundbedingungen zu erfüllen. Wie in Abb. 4 b erkennbar, ist dies durch den Ersatz der einzähnigen Liganden mit einem mehrzähnigen Chelatliganden, bei dem die Koordination in einem Schritt erfolgt, möglich.

²² Die Abbildungen wurden nach B3, S.155 mit Microsoft Paint erstellt

²³ Quelle: B2, S.235 ff.

²⁴ Quelle: I13

1.3.4 Die Komplexstabilität

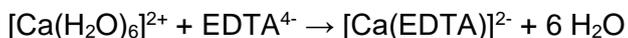
1.3.4.1 Übersicht

Die Komplexstabilität hängt von vielen Faktoren ab. Die folgende Übersicht wird in den Punkten 1.3.4.2 bis 1.3.4.4 genauer erläutert.

- Chelatkomplexe sind stabiler als vergleichbare Komplexe mit einzähnigen Liganden
- Die Stabilität von Chelatkomplexen hängt unter anderem von der Anzahl ihrer Chelatringer ab
- In einer Lösung wird der Ligand, der einen stabileren Komplex mit den enthaltenen Metallionen bildet, die anderen Liganden in der Komplexverbindung ersetzen
- Die Komplexbildungskonstante K_{β} ist ein Maß für die thermodynamische Stabilität
- Low-spin Komplexe sind stabiler als High-spin Komplexe
- Komplexe aus einer harten Säure und einer harten Base oder Komplexe aus einer weichen Säure und einer weichen Base sind stabil
- Die kinetische Stabilität wird durch die Geschwindigkeit der Ligandenaustauschreaktion beschrieben
- Kinetisch stabile Komplexe müssen nicht thermodynamisch stabil sein und umgekehrt

1.3.4.2 Chelateffekt und Ligandenaustauschreaktionen

Chelatkomplexe sind stabiler als vergleichbare Komplexe mit einzähnigen Liganden. Aufgrund dieser Erscheinung, die **Chelateffekt** genannt wird, wird bei der **Ligandenaustauschreaktion** ein Chelatligand die einzähnigen Liganden in einer Komplexverbindung ersetzen. Dieses Phänomen ist besonders bei Aquakomplexen, also hydratisierten Metallionen mit einer festgelegten Anzahl von Wassermolekülen, zu beobachten. Im Beispiel ersetzt der sechszählige Chelatligand EDTA die sechs Wassermoleküle, welche dadurch frei werden:



Auch wenn nur einzählige Liganden in einer Lösung vorliegen, bildet sich immer der stabilere Komplex durch Ligandenaustauschreaktionen.²⁵

Für den Chelateffekt lassen sich folgende Ursachen anführen:

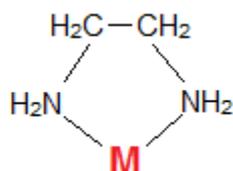
Ist bei einer Komplexbildung das erste Atom eines Chelatliganden bereits am Zentralteilchen gebunden, begünstigt das die Bindung der anderen Bindungsstellen dieses Liganden. Ist ein solcher Chelatligand nun mehrfach an das Zentralteilchen gebunden, wirken insgesamt höhere Bindungskräfte zwischen Zentralteilchen und Ligand.

Bei einer Ligandenaustauschreaktion müssten außerdem erst alle Bindungen des Chelatliganden gleichzeitig abgespalten werden, um ihn gegen einen anderen Liganden auszutauschen. Bei einzähligen Liganden erfolgt dies schon bei der Spaltung einer Bindung.

²⁵ Quelle: I19

Vor allem ist die bevorzugte Bildung von Chelatkomplexen auf einen **Entropieeffekt** zurückzuführen. Da durch den Ersatz mit einem mehrzähligen Liganden die verdrängten einzähligen Liganden frei werden, befinden sich mehr Teilchen in der Lösung, als vor der Austauschreaktion. Es entsteht ein Zustand mit geringerer Ordnung und höherer Entropie.²⁶

Die unterschiedlich hohe Stabilität von Chelatkomplexen ist durch die entstehenden **Chelatringe** zu erklären. Dabei sind Sechs- und Fünfringe, wie beim Ethylendiamin an einem Metallion, besonders stabil:



Die Komplexstabilität wird von der Zahl der Chelatringe bestimmt. So steigert jeder Chelatring die Stabilität von beispielsweise EDTA-Komplexen etwa um den 100-fachen Wert.²⁷

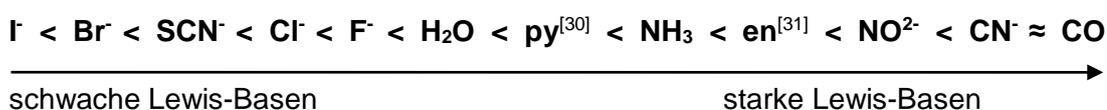
1.3.4.3 Die thermodynamische Stabilität

Die thermodynamische Stabilität wird durch die Komplexbildungskonstante K_{β} beschrieben. Je größer diese ist, desto stabiler ist der Komplex (siehe Punkt 1.3.3). Die Komplexdissoziation stellt die Umkehrung der Komplexbildung dar, dementsprechend ist die **Dissoziationskonstante** K_{Diss} der Kehrwert der Komplexbildungskonstante.²⁸

$$K_{\text{Diss}} = \frac{c(\text{M}^{a+}) \cdot c^n(\text{L}^{b-})}{c([\text{ML}_n]^{a-n \cdot b})} = \frac{1}{K_{\beta}}$$

Die thermodynamische Stabilität hängt stark von der **Lewis-Basizität** des Liganden ab, da diese Ursache für die Ausbildung eines High-spin oder Low-spin Komplexes ist (siehe Punkt 1.3.2). Low-spin Komplexe sind dabei stabiler als High-spin Komplexe. Die **spektrochemische Reihe** der Liganden zeigt auf, wie stark unterschiedliche Liganden in der Lage sind, eine Ligandenfeldaufspaltung Δ an identischen Metallzentren hervorzurufen. Die in der Reihe links stehenden Liganden erzeugen eine schwache Ligandenfeldaufspaltung und können als schwache Lewis-Base angesehen werden. Je weiter rechts die Liganden stehen, desto größer ist ihre erzeugte Ligandenfeldaufspaltung; dementsprechend können die Liganden auf der rechten Seite im Verhältnis zu den links stehenden als starke Lewis-Basen gesehen werden. Als Kriterien für die Anordnung lassen sich die Elektronegativität und Größe der Liganden nennen; außerdem spielen Elemente der Molekülorbitaltheorie eine Rolle.²⁹

Spektrochemische Reihe ausgewählter Liganden:



²⁶ Quelle: I20

²⁷ Quelle: B1, S.321

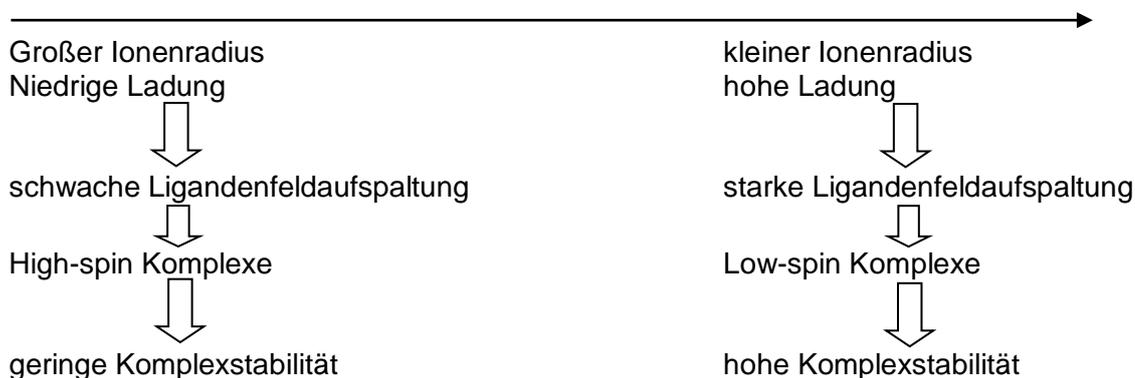
²⁸ Quelle: I21

²⁹ Quelle: I22

³⁰ py steht als Abkürzung für den Liganden Pyridyl

³¹ en steht als Abkürzung für Ethylendiamin

Die Ligandenfeldaufspaltung hängt auch vom Metallkation ab. Je kleiner der Radius von Ionen gleicher Ladung und je höher die Ladung des Metallkations, desto höher ist auch die Aufspaltung und desto eher bilden sich Low-spin Komplexe:



Ein weiteres Kriterium für die thermodynamische Stabilität von Komplexen lässt sich durch ein Säure-Base Konzept beschreiben: Nach dem **HSAB (Hard and Soft Acids and Bases) Konzept** werden Liganden, nach Lewis also Basen, in harte und weiche Basen eingeteilt, ebenso die zentralen Metallkationen in harte und weiche Säuren. Harte Basen zeichnen sich durch fest gebundene Valenzelektronen, geringe Polarisierbarkeit, hohe Elektronegativität und hohe Ladungsdichte aus, weiche Basen durch gegenteilige Eigenschaften. Harte Säuren weisen eine hohe Ladungsdichte, schlechte Polarisierbarkeit und geringe Elektronegativität auf, weiche Säuren das Gegenteil.

Nach dem HSAB Konzept sind nur Komplexe aus einer harten Säure und einer harten Base oder Komplexe aus einer weichen Säure und einer weichen Base stabil, nicht aber weich-hart-Komplexe.³³

1.3.4.4 Die kinetische Stabilität³⁴

Die kinetische Stabilität wird durch die **Geschwindigkeit der Ligandenaustauschreaktion** (siehe Punkt 1.3.4.2) beschrieben. Sie hängt von der Koordinationszahl des Zentralions, von Größe und Art der Liganden und von der Änderung der Ligandenfeldaufspaltung mit der Geometrieänderung im Übergangszustand ab. Kinetisch besonders stabil sind oktaedrische Komplexe mit großen Liganden.

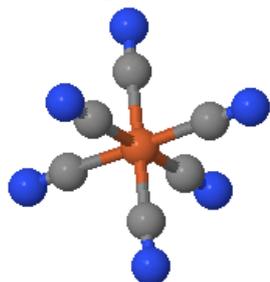


Abb. 5 Modell des Hexacyanoferrat(II) ³⁵

³² Quelle: I23

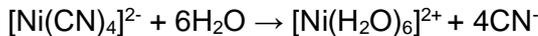
³³ Quelle: I24

³⁴ Quelle: I21

³⁵ Quelle der Grafik: I25

Bei Hexacyanoferrat(II) ist das Zentralion beispielsweise durch die sechsfache Koordination und die Größe der Liganden räumlich hervorragend vor dem Angriff anderer Liganden abgeschirmt. Da das Cyanidion als Ligand eine starke Ligandenfeldaufspaltung hervorruft, ist Hexacyanoferrat(II) nicht nur kinetisch, sondern auch thermodynamisch stabil.

Ein thermodynamisch stabiler Komplex muss aber nicht auch kinetisch stabil sein und umgekehrt, wie das folgende Beispiel zeigt:



Auch hier bewirken die Cyanid-Liganden eine thermodynamische Stabilität. Der Nickel(II)-Tetracyanokomplex tauscht in Lösung trotzdem sehr schnell Cyanid-Ionen aus, da er kinetisch instabil ist.

Im Fall einer thermodynamisch begünstigten Ligandenaustauschreaktion, bei der die kinetische Stabilität allerdings hoch ist, kann die Reaktion wenn überhaupt nur sehr langsam ablaufen.

Kinetisch stabil sind auch Chelatkomplexe, weil sie über voluminöse Liganden verfügen und mehrere Bindungen des Liganden zum Zentralion gleichzeitig gelöst werden müssten, damit Komplexdissoziation stattfindet und ein Ligandenaustausch möglich wird (siehe Chelateffekt, Punkt 1.3.4.2).

1.3.5 Eigenschaften von Komplexen

1.3.5.1 Farbigkeit von Komplexverbindungen³⁶

Auffallend an Komplexverbindungen ist, dass sie einer Lösung eine spezifische Farbe geben, und dass sich diese bei einem Ligandenwechsel verändert.

Dieses Phänomen kann man mit der Ligandenfeldtheorie (siehe Punkt 1.3.2) erklären. Die Lösung, in der sich die Komplexverbindungen befinden, absorbiert einen bestimmten Wellenlängenbereich des weißen Lichts, mit dem sie durchstrahlt wird. Man sieht dann die entsprechende Komplementärfarbe. Durch das absorbierte Licht werden die Elektronen des Komplexes in ein höheres Energieniveau angehoben. Dabei handelt es sich um die Elektronen der energetisch abgesenkten t_{2g} -Orbitale, die in die energetisch angehobenen e_g -Orbitale wechseln. Die Energiedifferenz zwischen den t_{2g} -Orbitalen und den e_g -Orbitalen bei der Ligandenfeldaufspaltung liegt etwa im Bereich der Energie des sichtbaren Lichts und ist für eine Farbe spezifisch. Man kann daher die **Lichtabsorption** mit der **Anregung von Elektronen aus den t_{2g} -Orbitalen in die e_g -Orbitale** erklären. Da die Liganden einen Einfluss auf die Größe der Aufspaltung haben, ändert sich mit einem Ligandenwechsel zwangsläufig auch die Farbe.

In der Erforschung neuer Verbindungen lässt sich durch die Farbigkeit ungefähr die Größe der Ligandenfeldaufspaltung angeben.

³⁶ Quelle: I26

1.3.5.2 Magnetismus von Komplexverbindungen

Je nach ihrem Verhalten im magnetischen Feld zählt man Komplexe entweder zu den **diamagnetischen**, oder zu den **paramagnetischen** Stoffen.

Diamagnetische Stoffe werden von einem Magnetfeld abgestoßen, paramagnetische werden angezogen.

Das liegt daran, dass diamagnetische Stoffe kein permanentes **magnetisches Moment** aufweisen, paramagnetische Stoffe allerdings schon. Ein magnetisches Moment entsteht durch den Eigendrehimpuls von Elektronen (Elektronenspin).³⁷

Liegen zwei Elektronen gepaart in einem Orbital vor, so unterscheiden sie sich im Spin.

Das heißt, Elektron 1 wird die magnetische Spinquantenzahl $+\frac{1}{2}$ zugewiesen, Elektron 2 die Spinquantenzahl $-\frac{1}{2}$.^[38] Die beiden Elektronen drehen sich also antiparallel zueinander, Elektron 1 links herum und Elektron 2 rechts herum. Dadurch heben sich ihre magnetischen Momente gegenseitig auf.

Liegen die Elektronen ungepaart vor, befindet sich also nur ein Elektron in jedem Orbital, so entsteht ein magnetisches Moment. Dieses magnetische Moment wird mit zunehmender Anzahl an ungepaarten Elektronen größer.³⁹

Nach der Ligandenfeldtheorie werden bei Low-spin Komplexen die energetisch tiefer gelegenen t_{2g} -Orbitale doppelt mit Elektronen besetzt, da dies energetisch günstiger ist. Hier heben sich die magnetischen Momente auf. Low-spin Komplexe sind also diamagnetisch.

Bei High-spin Komplexen werden zuerst die energetisch angehobenen e_g -Orbitale je mit einem Elektron besetzt, bevor Orbitale doppelt besetzt werden. High-spin Komplexe sind paramagnetisch.

Auch durch das Verhalten im magnetischen Feld lässt sich also die Größe der Ligandenfeldaufspaltung abschätzen.

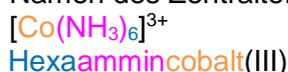
1.3.6 Nomenklatur von Komplexverbindungen^{40,41}

1.3.6.1 Aufstellung von Komplexformeln

1. Das **Kation** steht in der Formel immer vor dem **Anion** und Komplexe werden in **eckigen Klammern** geschrieben, z. B. $K_4[Fe(CN)_6]$
2. Das **Zentralatom** steht in der Formel an erster Stelle, z. B. $[Fe(CN)_6]^{4-}$
3. Liganden werden (im Gegensatz zu früheren Empfehlungen), unabhängig von ihrer Ladung alphabetisch aufgeführt⁴², z.B. $[Fe(CN)_5NO]$, denn -cyano- vor -nitrosyl-
4. Molekulare Komplexliganden sowie Abkürzungen stehen in **runden Klammern**, z.B. $[CoCl_2(en)_2]$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$

1.3.6.2 Bestimmung des Namens

1. Die Liganden und ihr Präfix stehen in alphabetischer Reihenfolge vor dem Namen des Zentralteilchens, z.B.



³⁷ Quelle: I27

³⁸ Quelle: I28

³⁹ Quelle: I29

⁴⁰ Quelle: B3, S.153 f.

⁴¹ Quelle: I16

⁴² Quelle: I30

2. a) Die Oxidationszahl des Zentralatoms wird als römische Ziffern (z. B. I, II) angegeben oder
 b) Die Ladungszahl der Koordinationseinheit wird als arabische Ziffern mit Ladung (z. B. 3+) angegeben
 hierbei jeweils hinter dem Namen z.B.
 $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$
 Tetrachloroplatinat(II) Pentacyanonickelat(3-)
3. Bei kationischen Zentralteilchen wird der deutsche Name des Elements angegeben, bei anionischen der Stamm des lateinischen Namens mit der Endung **-at**, z.B.
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ $[\text{PtCl}_4]^{2-}$
 Hexaammincobalt(III) Tetrachloroplatinat(II)
4. Neutrale Liganden werden mit ihrem üblichen Namen bezeichnet
 Ausnahmen: H_2O = aqua
 NH_3 = ammin
 CO = carbonyl
 NO = nitrosyl
- z.B.
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$
 Hexaammincobalt(III)
 Anionische Liganden erhalten die Endung **-o**, z..B.
 $[\text{PtCl}_4]^{2-}$
 Tetrachloroplatinat(II)
5. In oktaedrischen und planaren Komplexen unterscheidet man *cis*- und *trans*-Isomere

1.4 Bedeutung und Anwendung von Komplexen

1.4.1 Biologische Bedeutung

Metallionen spielen in der Natur eine entscheidende Rolle. Alkalimetallionen liegen größtenteils als freie, hydratisierte Ionen vor; das Vorkommen anderer Metallionen im Organismus beschränkt sich fast ausschließlich auf das in der Gestalt verschiedener Metallkomplexe. Sowohl katalytisch nicht aktive Proteine als auch **Enzyme** können Komplexe enthalten. Als Liganden wirken hier vor allem polare Aminosäure-Seitenketten aus den Proteinen, an die das Metall gebunden ist.⁴³

Fast ein Drittel der Enzyme im menschlichen Körper erfordern die Anwesenheit von Metallionen, um katalytische Aktivität zu entfalten. Diese Enzyme werden als Metalloenzyme bezeichnet, zu denen zum Beispiel die Peptidasen gehören, die die Peptidbindung zwischen einzelnen Aminosäuren lösen können⁴⁴.

Ein wichtiger Vertreter der Metalloproteine ist das Häm im **Hämoglobin**.

Hämoglobin bindet in den roten Blutkörperchen der Wirbeltiere Sauerstoff und verleiht ihnen ihre rote Farbe. Er besteht aus vier Globinen, also Sauerstoff-bindenden Proteinen als Untereinheiten, an die je ein Eisen-II-Komplex, das Häm *b*, als prosthetische Gruppe gebunden ist. Bei der Häm-Scheibe wirkt ein Eisen(II)-Ion als Zentralteilchen, um das ein ebenes Porphyrin-Gerüst als Chelat-Ligand mit vier Bindungsstellen angelegt ist. Durch die fünfte Bindungsstelle wird das Eisen-Ion über die Aminosäure Histidin mit dem Protein verbunden.

⁴³ Quelle: I31

⁴⁴ Quelle: I34

An der freien, sechsten Bindungsstelle des oktaedrischen Eisenkomplexes kann sich nun ein Sauerstoffmolekül anlagern.⁴⁵

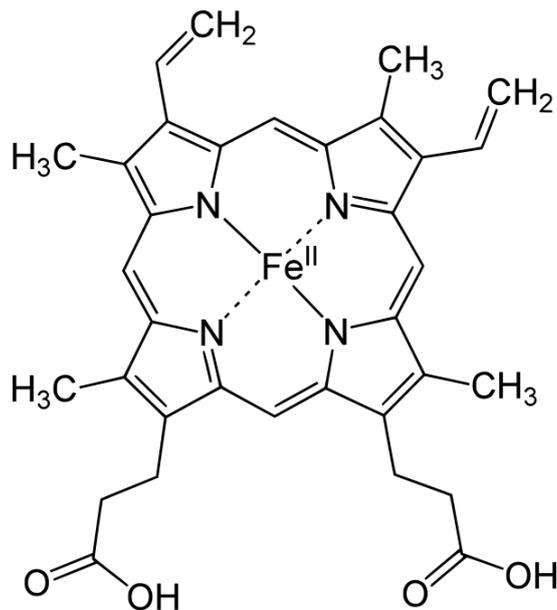


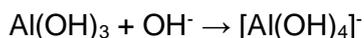
Abb. 6 Strukturformel des Häm *b*⁴⁶

Eine bedeutsame Komplexverbindung der Pflanzenwelt ist das **Chlorophyll**, welches mit dem Häm eng verwandt ist. Es verleiht den Blättern grüner Pflanzen und fotosynthetisch aktiven Algen und Cyanobakterien die charakteristische Grünfärbung. Mit Hilfe von Chlorophyll wird die Lichtenergie des Sonnenlichts absorbiert, weswegen es eine Schlüsselstellung bei der Fotosynthese einnimmt. Es handelt sich um einen Magnesiumkomplex mit einem Magnesium-Ion als Zentralteilchen und einem Porphyrin-Gerüst als vierzähligen Liganden.⁴⁷

1.4.2 Technische Anwendung

Komplexe finden in vielen chemischen Reaktionen Anwendung als Katalysatoren. Diverse Komplexbildner dienen als Lebensmittelzusatzstoffe, als Additiv in der Wasch- und Reinigungsmittelindustrie sowie in der chemischen Analytik. Phthalocyanin-Komplexe werden in CDs als Speichermedium verwendet.⁴⁸

Ein technisches Verfahren zu **Gewinnung reiner Metalle** basiert auf der Löslichkeit von Metallkomplexen: um beispielsweise aus Bauxit, einem in der Natur vorkommenden Gemisch aus Aluminiumoxid und Eisen(III)-oxid, Silicium- und Titanverbindungen reines Aluminium zu gewinnen, wird dieses zunächst pulverisiert und mit konzentrierter Natronlauge versetzt. Dadurch bildet sich der wasserlösliche Komplex Tetrahydroxoaluminat.



Es löst sich lediglich das Aluminiumoxid, da nur hier das Gleichgewicht ganz auf der Seite des Komplexes liegt. Beim Eisen ist es genau anders herum.⁴⁹

⁴⁵ Quelle: I32

⁴⁶ Quelle der Abbildung: I40

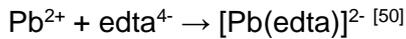
⁴⁷ Quelle: I33

⁴⁸ Quelle: I30

⁴⁹ Quelle: I35

1.4.3 Medizinische Anwendung

Ein sofort einleuchtendes Beispiel für die Anwendung der Komplexbildung in der Medizin ist die Behandlung von **Schwermetallvergiftungen**, auch Chelat-Therapie genannt. Bei einer Bleivergiftung wird dem Patienten beispielsweise eine EDTA-Lösung injiziert. Im Körper bildet sich daraufhin der stabile Blei-EDTA-Komplex, der später über den Urin ausgeschieden wird.



Auf einem ähnlichen Prinzip beruht die Behandlung der Krankheit „**Morbus Wilson**“, bei der aufgrund eines genetisch bedingten Mangels an Caeruloplasmin, einem Transportprotein für Kupferionen, die Cu^{2+} -Ausscheidung über die Gallenwege gestört ist. Leberschäden und Schäden am Nervensystem sind die Folge.

Die Behandlung erfolgt über die orale Einnahme von Komplexbildnern wie D-Penicillamin, die die Ausscheidung der Kupfer-Ionen über die Nieren erleichtern.⁵¹

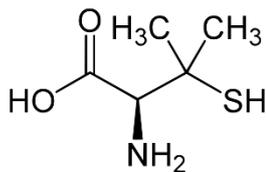


Abb. 7 D-Penicillamin⁵²

Seit fast 40 Jahren gehören Platinkomplexe als Wirkstoffe in der **Krebstherapie** zu den bekanntesten Tumorthapeutika. Dabei behindert beispielsweise „cis-Platin“ die Zellteilung, indem es, nach der Injektion und dem Eindringen durch die Zellwände verschiedener Organe und des Tumors, an die Stickstoffatome der Nucleobasen, meist zwei benachbarte Guanosinnucleotide in der DNA, bindet und einen Knick im Polymer-Strang erzeugt.

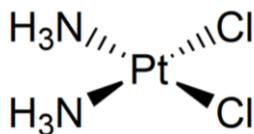


Abb. 8 Cisplatin

Eines der größten Probleme ist hier neben der fehlenden Selektivität für Tumorzellen und dem Auftreten von schweren Nebenwirkungen die geringe Wasserlöslichkeit.⁵³

⁵⁰ Quelle: I36

⁵¹ Quelle: I38

⁵² Quelle der Abbildung: I39

⁵³ Quelle: I37

1.5 Die komplexometrische Titration

1.5.1 Titrationsprinzip

1.5.1.1 Die direkte Titration

Die komplexometrischen Titrations beruhen auf **kontrollierten Ligandenaustauschreaktionen**. Zu der auf ein bestimmtes Metall zu untersuchenden Probelösung wird ein komplexbildender Indikator gegeben, der mit einigen der vorhandenen Metallionen einen farbigen Komplex bildet. Titriert man nun tropfenweise mit der Maßlösung, so bilden die Chelatliganden dieser zuerst Komplexe mit den freien Metallionen in der Probelösung. Schließlich wird der Indikator-Komplex zerstört, da die Liganden der Maßlösung einen stabileren Chelatkomplex mit dem Metallion bilden- die Liganden werden also ausgetauscht und der Indikator wird frei. Dabei erfolgt der Umschlag in die Farbe des freien Metallindikators am Äquivalenzpunkt.⁵⁴

Benötigte **Arbeitsgeräte** sind 100-ml-Messkolben, 20-ml-Pipetten, 300-ml-Weithals-Erlenmeyerkolben oder hohe Bechergläser und eine Bürette. Des Weiteren eine Präzisionswaage und pH-Papier oder ein pH-Meter. Ein Magnetrührer ist von Vorteil.

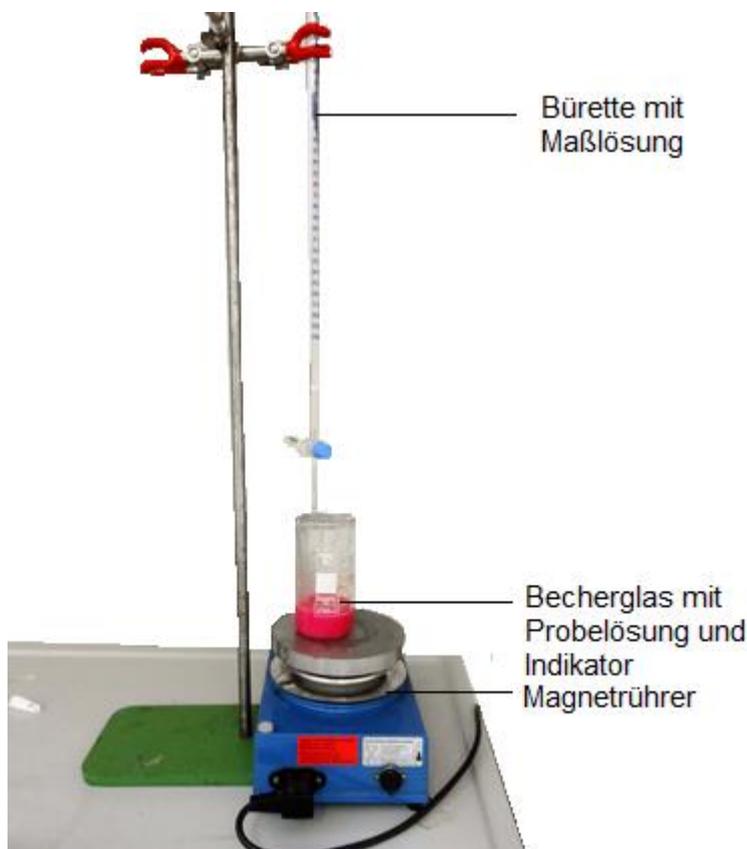


Bild 1 Titration

⁵⁴ Quelle: B1, S.320

1.5.1.2 Die indirekte Titration

Ist es nicht möglich, einen für die Titration nötigen pH-Wert einzustellen, ohne dass Metallhydroxide ausfallen, oder fehlt ein geeigneter Indikator, wählt man meist die Methode der indirekten Titration. Zu der Probelösung wird eine bestimmte Menge einer Maßlösung, meist EDTA-Lösung bekannter Konzentration in geringem Überschuss zugegeben, sodass alle Metall-Ionen von EDTA komplexiert vorliegen. Die Ausfällung von Metallhydroxiden wird so verhindert. Anschließend wird ein geeigneter Indikator zugegeben, der dann frei in der Lösung vorliegt. Das überschüssige EDTA wird mit einer Zink- oder Magnesiumlösung bekannter Konzentration zurücktitriert. Hierbei bildet sich zunächst der stabilere Zink- oder Magnesium-EDTA-Komplex, während der Indikator weiterhin frei in Lösung vorliegt. Sobald alles EDTA reagiert hat, wird im Äquivalenzpunkt der Metall-Indikator-Komplex gebildet, und es kommt zum Farbumschlag des Indikators.⁵⁵

1.5.2 EDTA

Einen besonderen Stellenwert in der Komplexometrie nehmen die Komplexe ein. Unter diesem Sammelbegriff versteht man Aminopolycarbonsäuren, von denen das Dinatriumsalz der **Ethyldiamintetraessigsäure** (Komplexon III), kurz EDTA oder $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$, die weitaus größte Bedeutung hat. Es dissoziiert in wässriger Lösung hauptsächlich nach



EDTA komplexiert insbesondere zweiwertige Ionen und bildet mit sechs koordinativen Bindungen einen oktaedrischen Komplex. Die hydrophilen Sauerstoffatome sind dabei nach außen gerichtet, worauf die gute Wasserlöslichkeit von EDTA-Komplexen beruht. Bei den komplexometrischen Titrationen ist das Stoffmengenverhältnis Metallion zu EDTA im gebildeten Komplex unabhängig von der Kationenladung stets 1:1.

Vor der Komplexbildung entsteht die sogenannte Betainstruktur durch eine intramolekulare Umlagerung statt, bei der die H^+ -Ionen der beiden nicht neutralisierten Carboxylgruppen an die Stickstoffatome wandern. Diese werden bei der Komplexbildung frei.⁵⁷

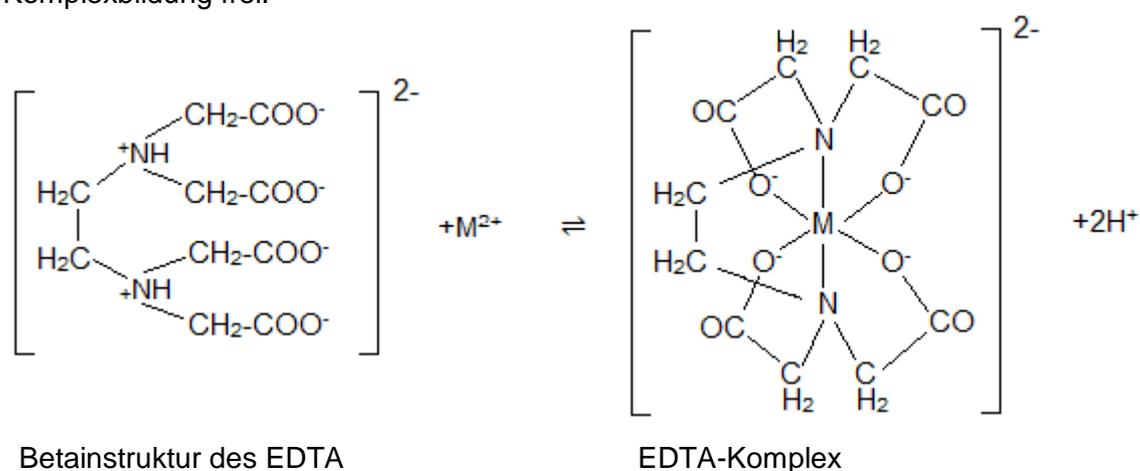


Abb. 9 Schematische Darstellung der Bildung eines EDTA-Komplexes

⁵⁵ Quelle: I41

⁵⁶ Der Einfachheit halber bezeichnet man die dissoziierten Formen des $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ auch als EDTA

⁵⁷ Quelle: B1, S.321 f.

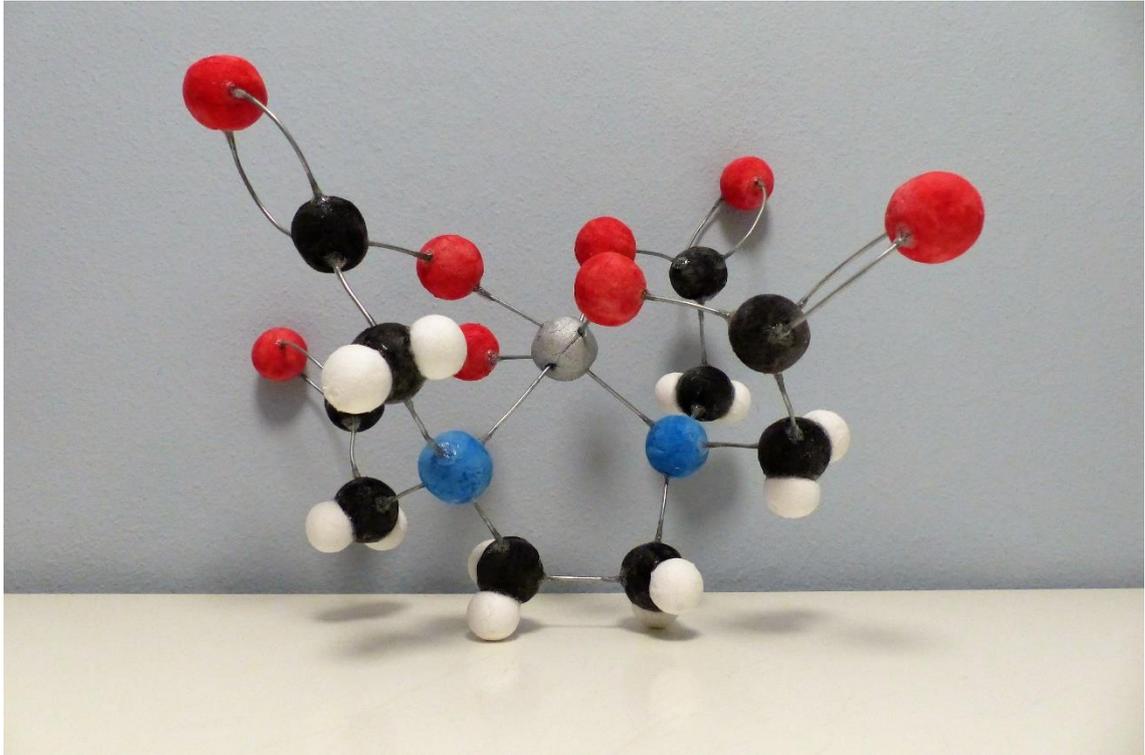
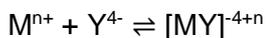


Bild 2 Modell eines EDTA-Komplexes (siehe hierzu Punkt 6)

1.5.3 Der pH-Wert

Die sorgfältige **Einstellung und Einhaltung des pH-Wertes** ist für eine komplexometrische Titration unerlässlich. Das liegt daran, dass die Komplexstabilität von EDTA-Komplexen stark pH-abhängig ist.

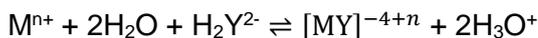
Damit EDTA einen Komplex bilden kann, müssen die Protonen abdissoziieren für die Reaktion



Die Stabilität des Komplexes wäre also mit

$K_{\beta} = \frac{c([MY]^{-4+n})}{c(M^{n+}) \cdot c(Y^{4-})}$ gegeben. Da aber bei sinkenden pH-Werten der Dissoziationsgrad von EDTA abnimmt, fällt auch die Komplexstabilität ab. Man kann sagen, dass, je niedriger der pH-Wert, desto mehr konkurrieren Protonen und Metall-Ionen um die Ligand-Anbindung.

Eine realistischere Formulierung der Komplexbildung wäre also beispielsweise gegeben durch



Mit der Stabilitätskonstante $K_{\beta} = \frac{c([MY]^{-4+n}) \cdot c(H_3O^+)^2}{c(M^{n+}) \cdot c(H_2Y^{2-})}$

Auf diese Art sind alle Dissoziationsstufen (im Beispiel H_2Y^{2-} als häufigste Dissoziationsstufe) zu beachten.⁵⁸

⁵⁸ Quelle: I13

Dies findet durch den pH-abhängigen Wasserstoffkoeffizienten α_H Berücksichtigung. Die **effektive Stabilität** pK' ist:

$$pK' = pK - \lg \alpha_H$$

Stellt man $\lg \alpha_H$ als Funktion des pH-Wertes dar, entspricht beispielsweise der pH-Wert 12 dem Wasserstoffkoeffizienten $\lg \alpha_H = 0,03$ und $pH = 8$ entspricht $\lg \alpha_H = 2,27$. Allgemein setzen komplexometrische Titrationen effektive Komplexstabilitäten von $pK' > 7$ voraus.

Hat man also den pK -Wert gegeben, kann man den benötigten pH-Wert berechnen.

Beispiel: Bei der Magnesiumbestimmung beträgt der pK -Wert 8,69.

$$pK' = pK - \lg \alpha_H \quad \Rightarrow \quad 7 = 8,69 - 1,69$$

Aus der Tabelle der $\lg \alpha_H$ als Funktion des pH-Wertes⁵⁹ folgt, dass der pH-Wert größer als 8,5 sein muss.⁶⁰

Da bei der Komplexbildung Wasserstoffionen frei werden, müssen diese mit einem **Puffer** abgefangen werden, um Änderungen des pH-Wertes zu verhindern. Die Wirkung eines Puffers beruht auf der Umsetzung der durch eine Säure oder Base zugeführten Oxoniumionen bzw. der Hydroxidionen zu schwachen Säuren bzw. Basen, die selbst nur wenig zur Bildung von H_3O^+ bzw. OH^- -Ionen neigen.

1.5.4 Metallindikatoren⁶¹

Indikatoren bilden farbige, weniger stabile Komplexe mit dem zu bestimmenden Metallion als der Ligand, der zur Titration verwendet wird. Die wichtigsten Indikatoren sind unter anderem das Eriochromschwarz T (Erio T), Murexid und Metallpftalein.

Erio T ist ein Azofarbstoff:

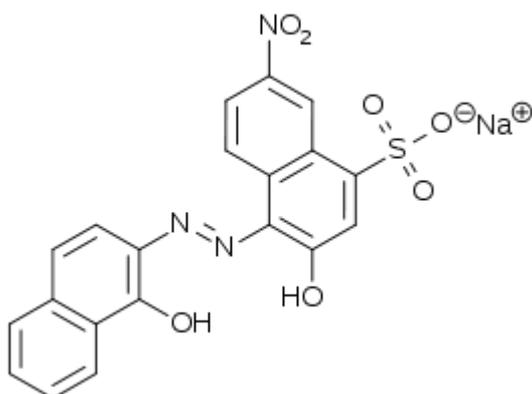


Abb. 10 Erio T ⁶²

Als eine Folge der stufenweisen Deprotonierung des Erio T als dreibasige Säure H_3X treten in den einzelnen pH-Gebieten folgende Farben auf:

H_2X^-	rot	bei $pH < 6$
HX^{2-}	blau	bei $pH \ 7-11$
X^{3-}	gelborange	bei $pH > 12$

Sie verändern sich, sobald sich ein Komplex bildet.

⁵⁹ Siehe Anhang 5.1

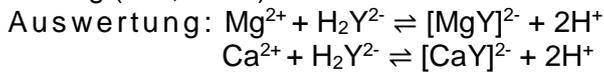
⁶⁰ Quelle: B1, 322 f.

⁶¹ Quelle: B1, S.323 f.

⁶² Quelle der Abbildung: I42

100ml der Lösung werden mit 2ml Pufferlösung und einer Spatelspitze Indikator-Kochsalzgemisch (Verhältnis 1:300) versetzt und mit Maßlösung bis zum Umschlag von Rot nach Blau, bis zum Verschwinden der letzten rötlichen Nuance, titriert.

Ergebnis: Es wurde mit 50ml 0,01-molarer EDTA-Lösung titriert, ohne einen Umschlag zu erzielen. Erst nach der Titration mit 0,1-molarer EDTA-Lösung wurde der Umschlagspunkt erreicht. Dabei betrug der Verbrauch an Maßlösung 4ml. Der Gesamtverbrauch betrug also 90ml EDTA-Lösung ($c=0,01 \text{ mol/l}$) oder 9ml EDTA-Lösung ($c=0,1 \text{ mol/l}$).



1ml 0,01-molarer EDTA-Lösung entspricht einer Gesamthärte von 0,02mval in 100ml oder 0,2mval im Liter.

90ml $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ ($c=0,01 \text{ mol/l}$) entspricht also 18 mval oder 9mmol Erdalkali-Ionen pro Liter, was eine Gesamthärte von 50,4°dH ergibt.

Einem Auszug der Wasseranalyse der N-ERGIE vom 25.02.2016 zufolge⁶⁹ beträgt die Gesamthärte des Trinkwassers im Nürnberger Netzgebiet Nord 14,5°dH oder 2,59mmol/l und liegt somit an der Grenze zu Härtebereich „hart“.⁷⁰

Fehleranalyse: Da der Versuch nur einmal ausgeführt wurde, ist ein Verfahrensfehler nicht auszuschließen. Wahrscheinlicher ist jedoch, dass der um das fast Dreieinhalb-fache erhöhte Wert der im Schullabor gemessenen Wasserhärte im Gegensatz zur tatsächlichen Durchschnitts-Wasserhärte im Nürnberger Norden durch die Verunreinigung des Leitungswassers im Schullabor zustande gekommen ist. Zu der Tatsache, dass die Leitungen dort im Gegensatz zu familiären Haushalten generell weniger genutzt werden, kommt hinzu, dass das Wasser durch die vorangegangenen Sommerferien fünf Wochen lang in den Leitungen stand. Hierdurch konnte sich Calcium in Form von ausgefälltem Calciumcarbonat anlagern, welches beim Gebrauch der Leitungen zum Abfüllen der Analyselösung ebendiese verfälschte. Weitere außerdem störende Ionen wie Eisen-, Aluminium-, Blei-, Nickel-, oder Kupfer-Ionen sind laut N-ERGIE in einer Gesamtkonzentration von unter 0,068 mg/l vorhanden, wobei aber auch hier durch zweiwertige Kupfer-Ionen aus dem Rohrmaterial zu hohe Härtewerte hätten vorgetäuscht worden sein können.



Bild 3 Farbton der Analyselösung vor der Titration



Bild 4 Farbton der Analyselösung nach der Titration

⁶⁹ Siehe Anhang 5.2

⁷⁰ Quelle: 16

2.2 Die Bestimmung des Calcium-Gehalts von Mineralwasser⁷¹

Reaktionsprinzip: Calciumionen können in stark alkalischer Lösung direkt komplexometrisch mit Calconcarbonsäure als Indikator titriert werden. Calconcarbonsäure ist ein dem Erio T ähnlicher Azofarbstoff, der oberhalb pH=12 mit Ca²⁺, nicht aber mit Mg²⁺ violettrote Farbstoffkomplexe bildet.

Reagenzien: Indikator: 0,1g Calconcarbonsäure und 10g NaCl staubfein verrieben.

Pufferlösung: 2ml 2 mol/l HCl, 12ml 2 mol/l NaOH. Maßlösung: 0,01 mol/l Na₂H₂Y.

Arbeitsvorschrift: 20ml der Analyselösung mit dest. Wasser auf 100ml auffüllen. HCl, danach NaOH-Lösung hinzufügen und mit H₂O auf 200ml auffüllen (pH=13-14). Nach Zusatz von 100mg Indikator mit Maßlösung von Rot nach rein Blau titrieren.

Ergebnis: Der Versuch wurde zweimal mit verschiedenen konzentrierten Maßlösungen ausgeführt. Bei der Titration mit 0,01-molarer EDTA-Lösung (im Folgenden Versuch 1 genannt) betrug der Verbrauch derselben 53,2ml. Als mit 0,1-molarer EDTA-Lösung titriert wurde (im Folgenden Versuch 2 genannt), wurde der Umschlagspunkt nach einem Verbrauch von 4,9ml erreicht.

Auswertung: $\text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{Y}^{2-} \rightleftharpoons [\text{CaY}]^{2-} + 2\text{H}^+$

1ml 0,1-molarer EDTA-Lösung entspricht 0,1mmol Ca²⁺ bzw. 4,008mg Ca.

53,2ml 0,01-molarer EDTA-Lösung entspricht also 21,32256mg Ca in 20ml, bzw. 1066,128mg in 1l (Versuch 1). 4,9 ml 0,1-molarer EDTA-Lösung entspricht 19,6302mg Ca in 20ml oder 981,96mg in 1l (Versuch 2).

Es wurde Mineralwasser aus der Bonaris Quelle als Analyselösung verwendet. Einem Auszug aus der Analyse des SGS INSTITUT FRESENIUS GmbH, Taunusstein, vom 13. April 2010, abgedruckt auf dem Flaschenetikett, zufolge, beträgt der Calciumionengehalt des Mineralwassers 288 mg/l.

Fehleranalyse: Da der Versuch zweimal mit einem sehr ähnlichen Ergebnis ausgeführt wurde, ist ein Verfahrensfehler unwahrscheinlich. Auch störende Ionen wie Pb²⁺ oder Sr²⁺ sind in Mineralwasser nicht enthalten. Da das enthaltene Mg²⁺ bei pH > 13 nicht mit EDTA reagiert, sondern als Hydroxid ausfällt, ist allerdings ein schleppender Umschlag durch Mitreißen von Ca²⁺ bei der Fällung des Mg(OH)₂ möglich. Insgesamt sind bis zu 1,0mmol Mg²⁺ ohne negativen Einfluss auf die Ca²⁺-Titration und es wird im Gegenteil durch Oberflächenadsorption des Ca-Farbstoffkomplexes an Mg(OH)₂ ein mehr roter Farbton und ein schärferer Umschlagspunkt erreicht. Die Analyselösung enthielt nur etwa 1mg Mg; somit kann auch ein Analysefehler durch einen schleppenden Umschlag ausgeschlossen werden, obwohl sich hierdurch wahrscheinlich ohnehin keine Abweichung von circa 700mg im Liter ergeben hätte. Am wahrscheinlichsten ist in Anbetracht des gerade Beschriebenen eine Fehleranalyse durch verunreinigte Reagenzien. Da Versuch 1 und 2 unmittelbar hintereinander mit denselben Reagenzien durchgeführt wurden, erklärt dies auch das ähnliche Ergebnis. Verunreinigungen in Chemikalien können zum Beispiel durch benutzte und nicht gesäuberte Spatel oder Pipetten zustande kommen, von denen nicht benötigte, nun aber verunreinigte Reste in den Reagenzien-Behälter zurück entleert wurden. Ebenso kann destilliertes Wasser durch Umfüllen in Spritzflaschen mit einem benutzten Trichter verunreinigt werden.

⁷¹Quelle der Versuchsanleitung (Anpassungen durch den Verfasser): B1, Seite 325f.

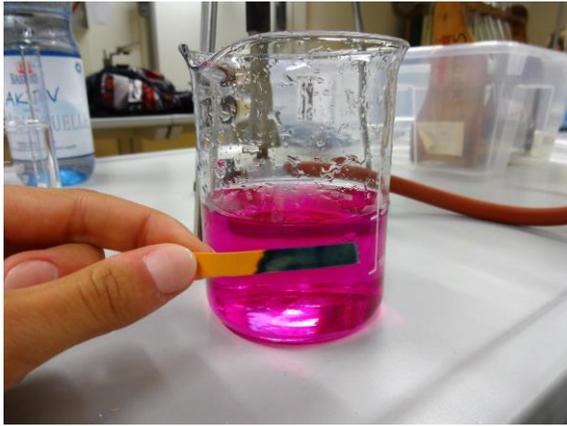


Bild 5 Farbton der Analyselösung vor der Titration und pH-Papier

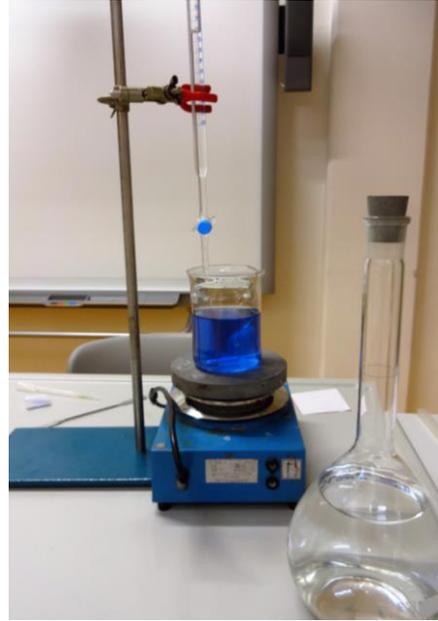


Bild 6 Farbton der Analyselösung nach der Titration

2.3 Die Bestimmung des Aluminiumgehalts von Deodorant⁷²

Reaktionsprinzip: Aluminiumionen werden komplexometrisch durch Rücktitration mit Zinksulfat-Lösung und Xylenolorange als Indikator bestimmt.

Reagenzien: Indikator: 0,1g Xylenolorange und 10g KNO_3 staubfein verrieben.
Pufferlösung: 2ml 2 mol/l HCl. Maßlösung: 50ml 0,1 mol/l $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$, 0,1 mol/l ZnSO_4

Arbeitsvorschrift: 20 ml der Aluminiumsalzlösung werden abpipettiert, mit EDTA-Lösung versetzt, mit Salzsäure kurz aufgekocht und 10 Minuten auf dem siedenden Wasserbad gehalten ($\text{pH} = 5-6$). Nach dem Abkühlen wird nach Zugabe von einer Spatelspitze Xylenolorange-Indikator-Verreibung mit Zinksulfat-Lösung bis zum scharf erfolgenden Umschlag von Gelb nach Rot titriert.

Ergebnis: Der Versuch wurde zweimal mit verschiedenen Deodorants durchgeführt. Bei dem Balea Anti-Transpirant Extra Dry war die mit EDTA versetzte und zur Titration vorbereitete Analyselösung von Beginn an rot und nicht etwa gelb, wie in der Versuchsanleitung beschrieben. Die Farbe veränderte sich während der Titration nicht. Bei dem Rexona shower fresh Anti-transpirant wurde die doppelte Menge an HCl zugesetzt. Der Farbumschlag der nun gelben Analyselösung nach Rot erfolgte nur schleppend, wobei ein orange-roter Farbton nach dem Verbrauch von 4,9ml Zinksulfat-Lösung erreicht wurde. Der endgültige, durch Übertitration festgestellte rote Farbton wurde nach dem Verbrauch von etwa 6ml Zinksulfat-Lösung erreicht.

Auswertung: 1ml 0,1-molarer EDTA-Lösung entspricht 0,1mmol Al^{3+} bzw. 2,7mg Al. Hierbei ist zu beachten, dass die Differenz von $V_{\text{EDTA}(\text{vorgelegt})}$ und $V_{\text{EDTA}(\text{rücktitriert})}$ gemeint ist. $V_{\text{EDTA}(\text{rücktitriert})}$ entspricht dabei V_{ZnSO_4} .

Rechnet man also mit einem Volumen von 6ml verbrauchter Zinksulfat-Lösung, ergibt sich, dass 44ml EDTA-Lösung zur Komplexbildung mit Aluminiumionen eingesetzt wurden. Dies entspricht 118,8mg Al in 20ml Analyse-Lösung, was auch dem Flüssigkeitsgehalt des Deodorants entspricht. Ein tatsächlicher Analysewert zu Vergleichszwecken konnte auch nach einem Anruf bei Unilever Deutschland⁷³ nicht in Erfahrung gebracht werden.

⁷²Quelle der Versuchsanleitung (Anpassungen durch den Verfasser): 17

⁷³ Tel: 0800-000 4776

Fehleranalyse: Bei Versuch „Balea“ wurde der pH-Wert zu basisch eingestellt. Nachdem nachträglich 2ml HCl zur bereits titrierten Analyselösung gegeben wurde, änderte sich die Farbe von Gelb nach Rot. Daraufhin konnte Versuch „Rexona“ erfolgreich durchgeführt werden. Allerdings erfolgte der Umschlag entgegen der Angabe in der Versuchsanleitung- nur schleppend. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass sich das Deodorant, im Gegensatz zu einer reinen Aluminiumchloridlösung, wegen Polaritätsunterschieden nicht in der EDTA-Lösung löst, sondern einen Klumpen bildet. Man kann davon ausgehen, dass dies, oder sonstige nicht genauer untersuchte Inhaltsstoffe des Deodorants die Titration verzögern oder verfälschen, auch wenn als störend angegebene Ionen⁷⁴ wie Cu^{2+} oder Bi^{2+} nicht als Inhaltsstoffe gelistet sind.



Bild 7 Abfüllen des Rexona Deodorants unter Abkühlung aufgrund des Freiwerdens von Butan und Propan



Bild 8 Farbton der Analyselösung (Versuch „Balea“)



Bild 9 Farbton der Analyselösung (Versuch „Rexona“) vor der Titration



Bild 10 Farbton der Analyselösung (Versuch „Rexona“) nach der Titration

⁷⁴ Quelle: B1, S. 326

2.4 Die Bestimmung des Magnesiumgehalts einer Nahrungsergänzungsmittel-Lösung⁷⁵

Reaktionsprinzip: Magnesium-Ionen können in alkalischer Lösung direkt komplexometrisch mit Erio-T als Indikator titriert werden.

Reagenzien: Indikator: 0,1g Erio-T und 10g NaCl staubfein verrieben. Pufferlösung : 2ml 13,5 mol/l NH³, 2ml 2 mol/l HCl. Maßlösung: 0,1 mol/l Na₂H₂Y.

Arbeitsvorschrift: 20ml der Analyselösung neutralisieren, dann mit dest. Wasser auf ca. 100ml auffüllen. HCl, danach NH₃ hinzufügen und mit H₂O auf 200ml auffüllen (pH = 10,3-10,5). Nach Zusatz von 100mg Indikator mit Maßlösung von Rot nach rein Blau titrieren.

Ergebnis: Der Versuch wurde zweimal durchgeführt. Dabei wurden die 20ml jeweils aus der gleichen Lösung abpipettiert. Trotz Einstellung des exakten pH-Werts mit dem pH-Meter nahm die zuerst zu titrierende Analyselösung (im Folgenden Versuch 1 genannt) nach Zugabe der angegebenen Menge Indikator-Verreibung nur eine schwache Rotfärbung an. Die Farbe änderte sich bei der Titration nicht. Bei der danach zu titrierenden Analyselösung (im Folgenden Versuch 2 genannt) wurde die dreifache Menge an Indikator-Verreibung zugegeben, woraufhin der Farbumschlag bei der Titration nach dem Verbrauch von 5,5ml Maßlösung erfolgte.

Auswertung: $\text{Mg}^{2+} + \text{H}_2\text{Y}^{2-} \rightleftharpoons [\text{MgY}]^{2-} + 2\text{H}^+$

1ml 0,1-molarer EDTA-Lösung entspricht 0,1mmol Mg²⁺ bzw. 2,45mg Mg.

5,5ml 0,1-molarer EDTA-Lösung entspricht also 13,48mg Ca in 20ml.

Es wurden 2 Tabletten des Nahrungsergänzungsmittels „Magnesium“ von „DAS gesunde PLUS“ in 500ml Wasser gelöst. Laut Packungsaufschrift ergibt dies 375mg Magnesium⁷⁶. 20ml dieser Lösung enthalten daher 15mg Mg.

Fehleranalyse: Da die Erio-T Verreibung aus dem Versuch zur Bestimmung der Wasserhärte (siehe Punkt 2.1) verwendet wurde, musste zur Bestimmung des Magnesiumgehalts das Dreifache der angegebenen Menge des Indikators zur Analyselösung gegeben werden, da hier mit einem Verreibungs-Verhältnis von 1:100 gerechnet wird, anstatt mit einem Verhältnis von 1:300. Durch Nichtbeachtung dessen wurde bei Versuch 1 zu wenig Indikator zugegeben, woraufhin die Titration fehlschlug.



Bild 11 Farbton der Analyselösung vor der Titration



Bild 12 Farbton der Analyselösung nach der Titration

⁷⁵ Quelle der Versuchsanleitung (Anpassungen durch den Verfasser): B1, S.325

⁷⁶ Entspricht 100% der empfohlenen Tagesdosis.

3 Fazit

Die Komplexometrie ist ein sehr komplexes Thema. Diese Arbeit umfasst nur einen Bruchteil dessen, was der Komplextheorie zugrunde liegt- und dennoch wurde mir ein Einblick in ein Gebiet der Chemie ermöglicht, das unglaublich viel zu bieten hat. Umso erstaunlicher ist es, wie wenig Eingang die Komplexometrie in den bayrischen Chemieunterricht findet. Allein die Tatsache, dass kaum ein Schüler auf die Frage „Was ist ein Komplex?“ richtig antworten würde, ist doch aufgrund der Häufigkeit und Wichtigkeit ihres Vorkommens, sowohl in biologischen, als auch in chemischen Vorgängen, sehr verwunderlich. Eine Theorie wie die der Ligandenfeldaufspaltung ermöglicht ganz neue Räume des Verständnisses- nicht nur für Bindungen, sondern auch für Phänomene, die mit bloßem Auge zu beobachten sind. Warum wird ein Stoff in ein Magnetfeld hinein gezogen, ein anderer aber abgestoßen? Das ist etwas Neues, etwas Sichtbares, etwas das vielleicht nicht unmittelbar Einfluss auf jemandes Leben nimmt, ihn aber dennoch nicht mehr loslässt, wenn er einmal in die Welt der Orbitale eingestiegen ist. Etwas so Kleines, das plötzlich ganz groß erscheint, wenn man erkennt, wie alles ineinander greift. Die Komplexometrie ist Theorie die fasziniert, und Theorie die mehr verdient hat als die bloße Erwähnung im Nebensatz des Lehrers.

Besonders in der Medizin haben Komplexe ein großes Potential, das es auszubauen gilt. In der Krebsforschung macht man große Fortschritte mithilfe von cis-Platin und bei schweren Belastungen durch Schwermetallionen sind Ergebnisse beim therapierenden Einsatz von Chelatbildnern deutlich schneller nachweisbar, als bei jeglichen Alternativmethoden.

Aus der chemischen Analyse sind Komplexbildner nicht mehr wegzudenken. Auch wenn bei den selbst durchgeführten Versuchen zwei von vieren zu keinem zufriedenstellenden Ergebnis gelangt sind, konnte beim Versucht zur Bestimmung des Magnesiumgehalts ein nahezu exakter Wert errechnet werden. Besonders die Bestimmung des Aluminiumgehalts von Deodorant war aufgrund aktueller Diskussionen in den Medien sehr interessant. Immer mehr Menschen steigen auf aluminiumsalzfreie Deos um- den Grund dafür direkt vor Augen zu haben ist aufregend.

Ich komme zu dem Schluss, dass sowohl die theoretische Arbeit, als auch das wissenschaftliche Experimentieren im Labor, als nützlich und wertvoll einzuschätzen sind. Besonders da ich erkannt habe, was man mit der molekular-medizinischen Forschung erreichen kann und wie viel es noch zu entdecken und auszubauen gilt, verstärkte sich mein Wunsch, ebendies zu meinem Beruf zu machen.



Bild 13 Ich im Schullabor am 06.09.2016

4 Literaturverzeichnis

Anmerkung zu Quellenangaben in den Fußnoten:

Die Quellenangaben in den Fußnoten beziehen sich auf den dem Verweis auf eine Fußnote vorangegangenen Absatz, Tabellen eingeschlossen, und auf unmittelbar nach dem Verweis eingefügte Beispiele und Tabellen. Bei Verweisen hinter einer Überschrift bezieht sich die Fußnote auf das gesamte Kapitel, sofern nicht anders angegeben.

Es wird zwischen Abbildungen und Bildern unterschieden. Quellen von Abbildungen sind in den Fußnoten angegeben. Bilder sind ausschließlich eigene.

Bücher

- B1: Einführung in das anorganisch-chemische Praktikum
von Gerhart Jander und Ewald Blasius
12. überarbeitete Ausgabe
S. Hirzel Verlag, Stuttgart 1984
- B2: Maßanalyse
Theorie und Praxis der klassischen und der elektrochemischen
Titrierverfahren
von Dr. Gerhart Jander und Dr. Karl Friedrich Jahr
13. unveränderte Auflage
Walter de Gruyter Verlag, Berlin, New York 1973
- B3: Grundlagen der quantitativen Analyse
von Udo R. Kunze
3., von Georg Schwedt neu bearbeitete Auflage
G. Thieme Verlag, Stuttgart 1990

Internetseiten

- I1: <http://www.gwkiefer.de/wp-content/uploads/2012/03/Trinkwasserhaerte.pdf>
aufgerufen am 20.09.2016
- I2: http://de.academic.ru/dic.nsf/dewiki/1446987/Val_%28Einheit%29
aufgerufen am 20.09.2016
- I3: http://www.chemieunterricht.de/dc2/haerte/hartt_02.htm
aufgerufen am 20.09.2016
- I4: <https://www.wvvgmbh.de/uploadfiles/74/274.pdf>
aufgerufen am 20.09.2016
- I5: <http://www.dvgw.de/wasser/informationen-fuer-verbraucher/wasserhaerte/>
aufgerufen am 20.09.2016
- I6: <https://www.n-ergie.de/privatkunden/produkte/wasser/analysewerte.html>
aufgerufen am 20.09.2016
- I7: <http://bibd.uni-giessen.de/gdoc/2001/uni/d010087/d010087e.pdf>
aufgerufen am 07.09.2016
- I8: <http://www.chemieunterricht.de/dc2/komplexe/aufbau.html>
aufgerufen am 22.10.2016
- I9: <https://www.lernhelfer.de/schuelerlexikon/chemie-abitur/artikel/organische-komplexbildner>
aufgerufen am 22.10.2016
- I10: <https://www.lernhelfer.de/schuelerlexikon/chemie-abitur/artikel/raeumlicher-bau-von-komplexen>
aufgerufen am 22.10.16
- I11: <http://www.chemieunterricht.de/dc2/komplexe/struktur.html#chelat>
aufgerufen am 22.10.2016

- I12: <https://www.lernhelfer.de/schuelerlexikon/chemie/artikel/Massenwirkungsgesetz>
aufgerufen am 29.10.2016
- I13: https://portal.uni-freiburg.de/janiak/Lehre/ac-pdf/vl11/at_download/file
aufgerufen am 29.10.2016
- I14: <https://i.ytimg.com/vi/C0OrfOaErKs/hqdefault.jpg>
aufgerufen am 30.10.2016
- I15: <https://www.lernhelfer.de/schuelerlexikon/chemie-abitur/artikel/die-ligandenfeldtheorie-am-beispiel-von-oktaedrischen>
aufgerufen am 30.10.2016
- I16: https://www.fh-muenster.de/fb1/downloads/personal/juestel/juestel/Anorganische_Chemie_II-Koordinationschemie.pdf
aufgerufen am 30.10.2016
- I17: <https://de.wikipedia.org/wiki/Valenzstrukturtheorie>
aufgerufen am 30.10.2016
- I18: https://de.wikipedia.org/wiki/Komplexchemie#/media/File:Oktaedrisches_Ligandenfeld.svg
aufgerufen am 30.10.2016
- I19: <http://flexikon.doccheck.com/de/Metallkomplex#Chelat-Effekt>
aufgerufen am 31.10.2016
- I20: <http://www.chemieunterricht.de/dc2/komplexe/cheleff.html>
aufgerufen am 31.10.2016
- I21: <https://www.lernhelfer.de/schuelerlexikon/chemie-abitur/artikel/stabilitaet-von-komplexen>
aufgerufen am 01.11.2016
- I22: https://de.wikipedia.org/wiki/Spektrochemische_Reihe
aufgerufen am 01.11.2016
- I23: <http://www.staff.uni-mainz.de/niemeyer/versuche2.pdf>
aufgerufen am 01.11.2016
- I24: http://daten.didaktikchemie.uni-bayreuth.de/umat/HSAB/HSAB_konzept.htm#3_Pearsons_S%C3%A4ure-Base-Konzept_-_das_HSAB-Konzept
aufgerufen am 01.11.2016
- I25: http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/6/ac/bibliothek/_vlu/kaliumhexacyanoferratii.vlu.html
aufgerufen am 01.11.2016
- I26: <https://www.lernhelfer.de/schuelerlexikon/chemie-abitur/artikel/eigenschaften-von-komplexverbindungen>
aufgerufen am 01.11.2016
- I27: <https://www.lernhelfer.de/schuelerlexikon/chemie-abitur/artikel/magnetismus-von-komplexverbindungen>
aufgerufen am 02.11.2016
- I28: http://daten.didaktikchemie.uni-bayreuth.de/umat/pse_atombau/pse_atombau.htm
aufgerufen am 02.11.2016
- I29: http://www.chemie-biologie.uni-siegen.de/ac/hjd/lehre/ss09/acii_seminar/marowski_2magnetismus_von_komplexverbindungen_korr_.pdf
aufgerufen am 02.11.2016
- I30: <https://de.wikipedia.org/wiki/Komplexchemie>
aufgerufen am 02.11.2016
- I31: <http://www2.chemie.uni-erlangen.de/projects/vsc/chemie-mediziner-neu/komplexe/biochemie.html>
aufgerufen am 02.11.2016
- I32: <http://www.chemieunterricht.de/dc2/komplexe/biologie.html>
aufgerufen am 02.11.2016

- I33: <http://www.spektrum.de/lexikon/biologie-kompakt/chlorophyll/2350>
aufgerufen am 02.11.2016
- I34: [http://flexikon.doccheck.com/de/Metallkomplex#
Bedeutung_von_Chelatkomplexen](http://flexikon.doccheck.com/de/Metallkomplex#Bedeutung_von_Chelatkomplexen)
aufgerufen am 02.11.2016
- I35: <http://www.chemieunterricht.de/dc2/komplexe/technik.html>
aufgerufen am 02.11.2016
- I36: <http://www.chemieunterricht.de/dc2/komplexe/medizin.html>
aufgerufen am 02.11.2016
- I37: [http://www.diss.fu-berlin.de/diss/servlets/MCRFileNodeServlet/
FUDISS_derivate_000000001270/04_kap3.pdf?hosts=](http://www.diss.fu-berlin.de/diss/servlets/MCRFileNodeServlet/FUDISS_derivate_000000001270/04_kap3.pdf?hosts=)
aufgerufen am 02.11.2016
- I38: [http://www2.chemie.uni-erlangen.de/projects/vsc/chemie-mediziner-
neu/komplexe/wilson.html](http://www2.chemie.uni-erlangen.de/projects/vsc/chemie-mediziner-neu/komplexe/wilson.html)
aufgerufen am 03.11.2016
- I39: <https://de.wikipedia.org/wiki/Penicillamin>
aufgerufen am 03.11.2016
- I40: <https://de.wikipedia.org/wiki/H%C3%A4moglobin>
aufgerufen am 03.11.2016
- I41: [https://www.lernhelfer.de/schuelerlexikon/chemie-
abitur/artikel/komplexometrie](https://www.lernhelfer.de/schuelerlexikon/chemie-abitur/artikel/komplexometrie)
aufgerufen am 03.11.2016
- I42: https://de.wikipedia.org/wiki/Eriochromschwarz_T
aufgerufen am 04.11.2016

5 Anhänge

Anhang 5.1: B1, S.323

Anhang 5.2: <https://www.n-ergie.de/privatkunden/produkte/wasser/analysewerte.html>
aufgerufen am 20.09.2016

5.1 Tabellen pK-Werte und $\lg \alpha_H$ -Werte

Tabelle XXX.
pK-Werte einiger Ionen

Ion	pK-Wert
Li ⁺	2,79
Na ⁺	1,66
K ⁺	1,1
Cs ⁺	0,9
Mg ²⁺	8,69
Ca ²⁺	10,70
Sr ²⁺	8,63
Ba ²⁺	7,76
Al ³⁺	16,13
Sc ³⁺	23,1
Y ³⁺	18,09
La ³⁺	15,50
Ce ³⁺	15,98
Gd ³⁺	17,37
Lu ³⁺	19,83
Mn ²⁺	13,79
Fe ²⁺	14,33
Fe ³⁺	25,1
Co ²⁺	16,31
Ni ²⁺	18,62
Cu ²⁺	18,80
Zn ²⁺	16,50
Cd ²⁺	16,46
Pb ²⁺	18,04
Hg ²⁺	21,80

Tabelle XXXI.
 $\lg \alpha_H$ als Funktion des
pH-Wertes

pH-Wert	$\lg \alpha_H$
12,0	0,03
11,0	0,07
10,5	0,20
10,0	0,45
9,5	0,83
9,0	1,28
8,5	1,77
8,0	2,27
7,5	2,78
7,0	3,32
6,5	3,92
6,0	4,65
5,5	5,51
5,0	6,45
4,5	7,43
4,0	8,44
3,5	9,48
3,0	10,60
2,5	11,89
2,0	13,44
1,5	15,22
1,0	17,13
0,5	19,10
0,0	21,09

5.2 Auszug der Wasseranalyse der N-ERGIE

Netzgebiet Nord - Analysewerte des Trinkwassers			
Bezeichnung	Maßeinheit	Gesetzlicher Grenzwert	Analysewerte des N-ERGIE Wassers*
Temperatur	° C	-	10,3
pH-Wert	-	6,5 bis 9,5	7,64
Leitfähigkeit	µS/cm bei 25°C	2.790	526
Carbonathärte	°dH	-	12,7
Hydrogencarbonat	mg/l	-	278
Calcium	mg/l	-	61
Magnesium	mg/l	-	26
Gesamthärte	°dH mmol/l	- -	14,5 2,59
Nitrat	mg/l	50	12
Fluorid	mg/l	1,5	<0,2
Chlorid	mg/l	250	21
Sulfat	mg/l	250	17
Natrium	mg/l	200	7,7
Kalium	mg/l	-	1,4
Kohlenstoff (org., gelöst)	mg/l	-	<0,40
Antimon	mg/l	0,0050	<0,001
Arsen	mg/l	0,010	<0,002
Benzo(a)pyren	mg/l	0,000010	<0,000002
Blei	mg/l	0,010	<0,003
Cadmium	mg/l	0,0030	<0,001
Kupfer	mg/l	2,0	<0,02
Nickel	mg/l	0,020	<0,005
Nitrit	mg/l	0,50	<0,02
Ammonium	mg/l	0,50	<0,10
Aluminium	mg/l	0,20	<0,03
Eisen	mg/l	0,200	<0,01
Mangan	mg/l	0,050	<0,01
Uran	mg/l	0,010	<0,002
Trihalogenmethane (Summe)	mg/l	0,050	nicht nachweisbar
Pflanzenschutzmittel- und Biozid-Wirkstoffe (Summe nach TrinkwV)	mg/l	0,00050	0,00011
Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe PAK (Summe nach TrinkwV)	mg/l	0,00010	nicht nachweisbar

* Auszug der Wasseranalyse Nord vom 25.02.2016; Netz 2 N, Schule Buchenbühl; -

6 Anlage

Der Seminararbeit beigefügt ist ein Modell eines EDTA-Liganden, der ein Metallion komplexiert. Es besteht aus farbigen Baumwollkugeln, deren Bindungen mit Draht sichtbar gemacht werden. Die Farben der Kugeln symbolisieren folgende Elemente:

Silber: Zentralteilchen (Metall)
Schwarz: Kohlenstoff
Weiß: Wasserstoff
Rot: Sauerstoff
Blau: Stickstoff

Ich erkläre hiermit, dass ich die Seminararbeit ohne fremde Hilfe angefertigt und nur die im Literaturverzeichnis angeführten Quellen und Hilfsmittel benützt habe.

.....,
Ort Datum Unterschrift des Verfassers