



Seminar zum Lehramtsgrundpraktikum

Dr. Magdalena Rusan

Anorganische Chemie – Teil 1

12.03.2024

Anorganische Chemie

Löslichkeiten von Salzgemischen

Student #	Substanz 1	Substanz 2	Substanz 3
A	Cu	LiCl	ZnSO ₄
B	Bi ₂ O ₃	ZnCl ₂	CaSO ₄
C	Sb ₂ O ₃	CuCl ₂	BaSO ₄
D	SnO ₂	FeCl ₃	K ₂ SO ₄
E	CoCO ₃	CaCl ₂	CuSO ₄
F	Zn	BaCl ₂	Bi(NO ₃) ₃
G	MnO ₂	CuCl ₂	(NH ₄) ₂ SO ₄

H	CaCO ₃	Bi ₂ O ₃	CoSO ₄
I	BaCO ₃	SnCl ₂	ZnSO ₄
J	Li ₂ CO ₃	FeCl ₃	MnSO ₄
K	Fe	LiCl	KCr(SO ₄) ₂
L	Fe ₂ O ₃	KCl	Al ₂ (SO ₄) ₃
M	Al ₂ O ₃	NH ₄ Cl	FeSO ₄
N	K ₂ CO ₃	CrCl ₃	Fe ₂ (SO ₄) ₃
O	(NH ₄) ₂ CO ₃	AlCl ₃	Cr ₂ O ₃
P	KMnO ₄	NH ₄ Cl	KI

Tabelle 3: Löslichkeit von Salzgemischen

Substanz-#	Wasser	6 M HCl	Konz. HNO ₃

- Löslichkeiten in H₂O, HCl und HNO₃
- Löslichkeitsprodukte: Bildung von schwerlöslichen Salzen, die ausfallen: Löslichkeitsprodukte aus Literatur vergleichen
- Redoxreaktionen
- Reaktion von Carbonaten mit Säure

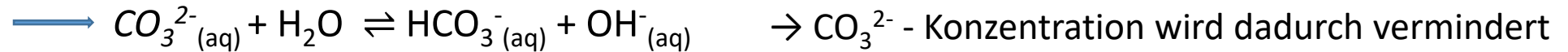
Löslichkeit und Löslichkeitsprodukt



Löslichkeit kann beeinflusst werden durch:

A) Folgereaktion

Manche Salze haben eine größere Löslichkeit in H_2O als nach dem Löslichkeitsprodukt zu erwarten wäre. Zum Beispiel: BaCO_3



→ Gleichgewicht wird dadurch „nach rechts verschoben“, d.h. CO_3^{2-} wird durch die Folgereaktion „verbraucht“



→ dadurch geht mehr BaCO_3 in Lösung bzw. BaCO_3 zeigt bessere Löslichkeit

Löslichkeit und Löslichkeitsprodukt

B) Salzeffekt

Zusatz eines Elektrolyten kann Löslichkeit eines Salzes erhöhen

z.B.:

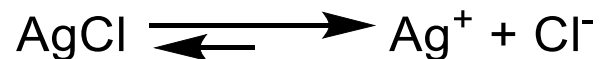
AgCl ist ca. 20 % in H₂O besser löslich, wenn 0,02 mol/L KNO₃ anwesend ist:

Grund: K⁺ - und NO₃⁻ - Ionen umgeben Ag⁺ - und Cl⁻ - Ionen in der Lösung, d.h. sie schirmen sie ab

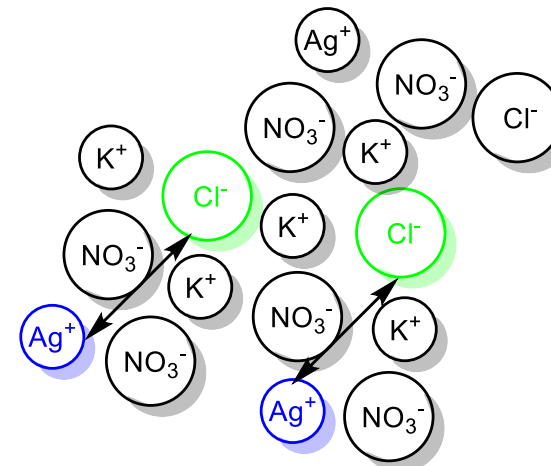
→ Ag⁺ und Cl⁻ können sich schlechter zu AgCl vereinen

→ damit können mehr Ag⁺ und Cl⁻ in Lösung bleiben als es nach dem Gleichgewicht für die Fällungsreaktion möglich wäre

→ dieses Gleichgewicht wird also „nach rechts verschoben“



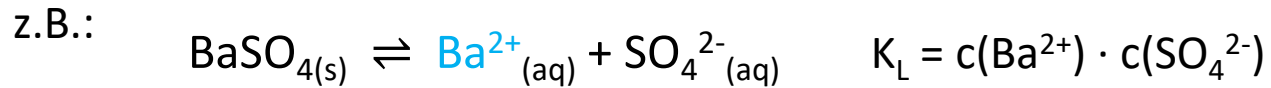
→ Hier zeigt sich, dass die Aktivität von Bedeutung ist statt der Konzentration der Ionen



Löslichkeit und Löslichkeitsprodukt

C) Fällungsreaktionen

Gleichionische Zusätze beeinflussen die Gleichgewichte:



→ dann wird Na_2SO_4 zur BaSO_4 -Lösung gegeben

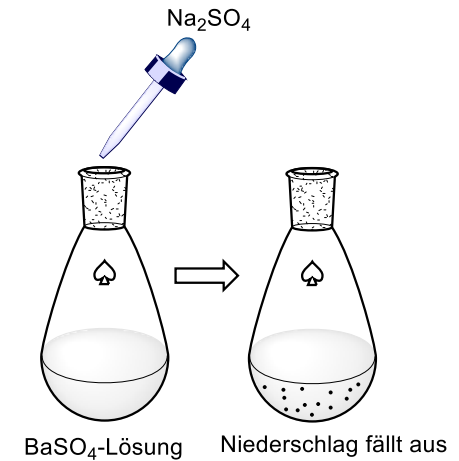
→ Gleichgewicht wird nach links verschoben, BaSO_4 ausfällt

Möchte man die Fällung verhindern, muss man dafür sorgen, dass das Ionenprodukt unter dem Wert von K_L bleibt

→ Konzentration einer der beteiligten Ionenarten muss klein gehalten werden

z.B. $\text{Mg}(\text{OH})_2$: will man die Fällung von $\text{Mg}(\text{OH})_2$ aus einer Mg^{2+} -Lösung, die zusätzlich NH_3 enthält, verhindern, so muss man dafür sorgen, dass die OH^- -Konzentration begrenzt wird

→ durch Zusatz von Ionen, die OH^- -Ionen „abfangen“: z.B. NH_4^+ -Ionen



Anorganische Chemie

Wasserglas

Als Wasserglas werden aus einer Schmelze erstarrte glasartige, also amorphe, wasserlösliche Natrium-, Kalium- und Lithiumsilicate oder ihre wässrigen Lösungen bezeichnet. Je nachdem, ob überwiegend Natrium-, Kalium- oder Lithiumsilicate enthalten sind, spricht man von Natronwasserglas, Kaliwasserglas oder Lithiumwasserglas.

Wasserglas (vor allem als Natriumsilicat) kann verwendet werden, um „magische Kristallgärten“ zu erzeugen. Dazu wird Wasserglas mit verschiedenen Metallsalzkristallen vermischt. In der Folge wachsen farbige, stängelartige Gebilde aus den Kristallen heraus. Chemisch gesehen ist dies eine Folge der Polymerisation der Natriumsilicationen unter Einfluss der als Lewissäuren dienenden Metallionen; die Farbe der Gebilde entsteht durch die Substitution der Natriumionen durch andere Metallionen. Die farbigen Fortsätze können sowohl stalaktit- als auch stalagmitähnlich sein, abhängig davon, ob die Kristalle nach unten sinken, oder auf der Oberfläche schweben. Dazu ist zu bemerken, dass die Gebilde nur ihrer Form nach grob an die angegebenen Tropfsteinformationen erinnern und dass die Verteilung (oben/unten) vertauscht ist. Das Wachstum dieser Strukturen nach oben entsteht dadurch, dass das Polymer wie eine semipermeable Membran wirkt, die die hochkonzentrierte Metallsalzlösung einschließt; das Wachstum entsteht dementsprechend durch ein kontinuierliches Aufreißen dieser Membran an der Stelle, wo sie am dünnsten ist (oben).

Anorganische Chemie



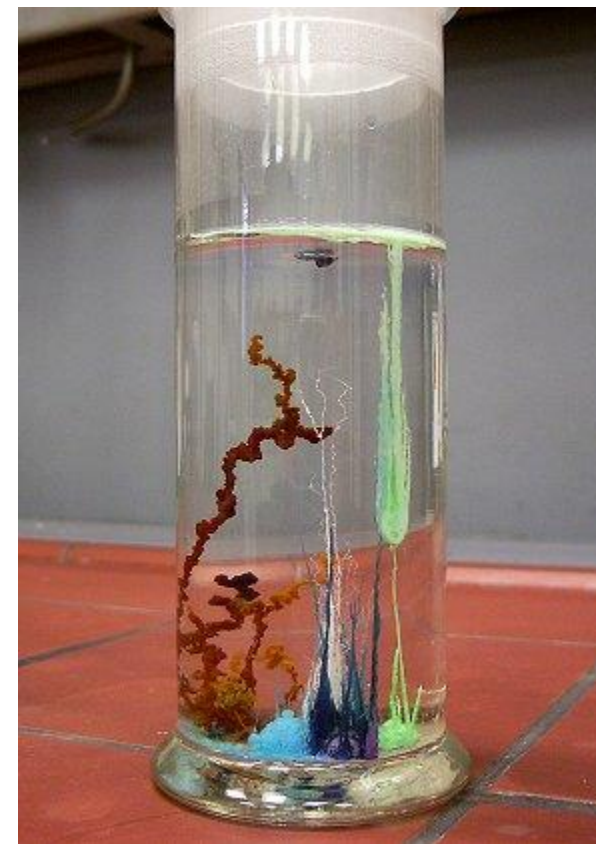
Herstellung: → auflösen von Sand in hochkonzentriertem Alkali: alkalische Lösung niedrigmolekularer Natriumpolysilikate

Kristallgarten

- Zugabe von kristallinen Übergangsmetallsalzen: wirken als Polymerisationskatalysatoren aufgrund ihrer Lewis-Acidität
- schwerlöslichen Metallpolysilikate entstehen, die sich als „schützende Haut“ um die Kristalle herum legen
- Haut wirkt als halbdurchlässige Membran → wegen des osmotischen Drucks werden Wassermoleküle nach innen durchgelassen, während die Metallionen nicht nach außen diffundieren können
 - Volumen im Inneren der Membran wird stetig vergrößert, bis Hülle reißt
 - an neuer Kontaktfläche des Metallsalzes mit dem Natronwasserglas bilden sich neue Polymere und der Prozess beginnt von neuem: der Kristallkeim „wächst“ wie eine Pflanze.

Anorganische Chemie

Die Wasserglas-Lösung enthält Silikat-Anionen, die mit den meisten Schwermetall-Kationen schwerlösliche Verbindungen bilden. Die eingeworfenen Salzkristalle beginnen sich aufzulösen, die dabei freigesetzten Kationen bilden sofort eine Silikatschicht um den Kristall, die nur für Wasser, nicht aber für Ionen durchlässig ist - es handelt sich also um eine semipermeable Membran. Da sich der Salzkristall weiter auflöst, diffundiert Wasser ein, wobei der Druck innerhalb der Silikat-Membran steigt. Die Membran reißt auf und es tritt ein kleiner Tropfen der Lösung aus. An der Grenzfläche bildet sich sofort eine neue Silikat-Membran und der Vorgang wiederholt sich. Das Wachstum erfolgt vor allem nach oben - dafür ist einerseits in den Kristallen eingeschlossene Luft verantwortlich, zum anderen auch die Schwerkraft, die dafür sorgt, daß die Membran an der Spitze am dünnsten ist. Je leichter das Salz löslich ist, umso schneller erfolgt das Wachstum, denn umso schneller steigt die Konzentration in der Lösung und es diffundiert damit schneller Wasser ein.

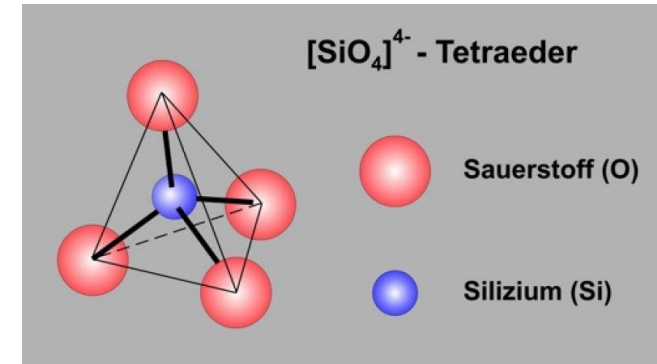
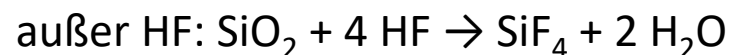




SiO₂ und Silikate

Siliziumdioxid SiO₂

- Polymerer, harter Festkörper mit hohem Schmelzpunkt
- Grundbaustein/Strukturmotiv: SiO₄ - Tetraeder
- Mehrere Modifikationen, die sich in der Anordnung der in der Struktur vorhandenen SiO₄-Tetraeder unterscheiden
- Am häufigsten Quarz (alle anderen metastabil bei Raumtemperatur)
- Chemisch widerstandsfähig gegenüber fast allen Säuren und Basen:



<https://www.gmg.ruhr-uni-bochum.de/hauptbaueinheit-der-silikate>



https://www.baua.de/DE/Angebote/Veranstaltungen/Dokumentationen/Gefahrstoffe/pdf/Grenzwert-Symposium-2017-6.pdf?__blob=publicationFile&v=2



Silikate

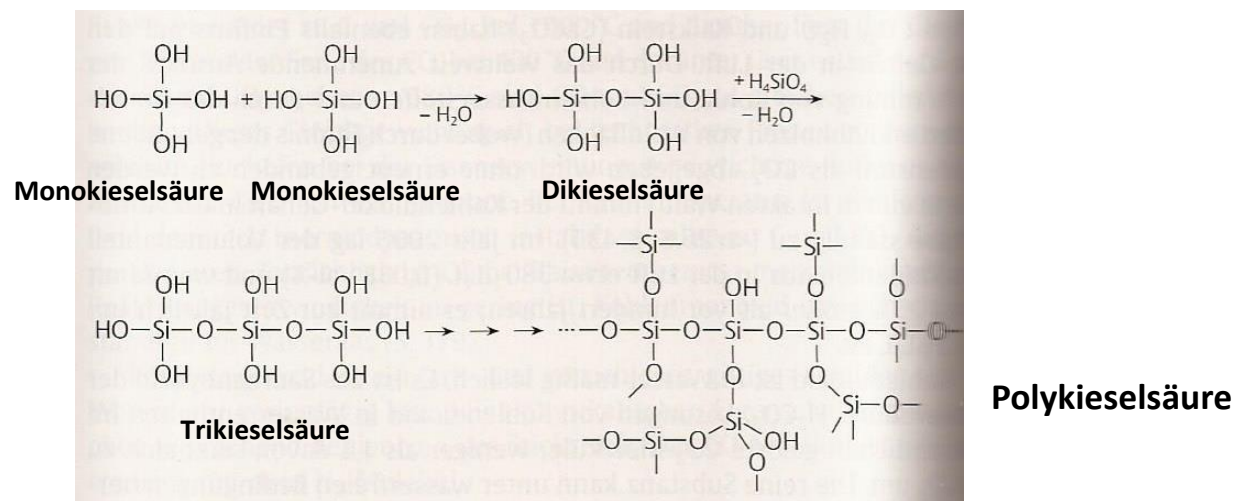
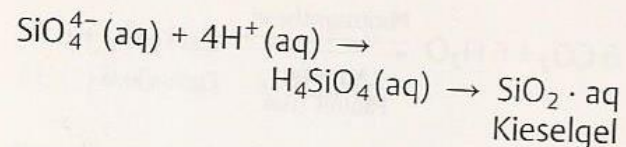
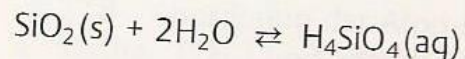
- Silikate sind wohl die größte Gruppe im Bereich der Minerale und haben eine reichhaltige Strukturchemie
- Erdkruste: > 90% besteht aus Silikaten; Erdmantel: besteht fast vollständig aus Silikaten
- Silikate sind die Salze der Kieselsäure ($\text{Si}(\text{OH})_4$) bzw. ihrer Kondensationsprodukte. Je nachdem wie viele Kieselsäuremoleküle kondensiert sind, entstehen unterschiedlich Silikatanionen, die wiederum mit unterschiedlichen Kationen in Verbindung treten können.

Kieselsäure: Kieselsäuren sind die Oxosäuren des Siliciums: $\text{H}_{2n+2}\text{Si}_n\text{O}_{3n+1}$ bzw. $\text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ hier kein Kristallwasser!

- Kieselsäuren: Sauerstoffsäuren des Siliziums
- Einfachste Kieselsäure: Monokieselsäure (Orthokieselsäure) $\text{Si}(\text{OH})_4$ oder auch H_4SiO_4
- schwache Säure ($\text{pK}_{a1} = 9.5$, $\text{pK}_{a2} = 11.7$) und neigt zur (Poly-)Kondensation

Anorganische Chemie

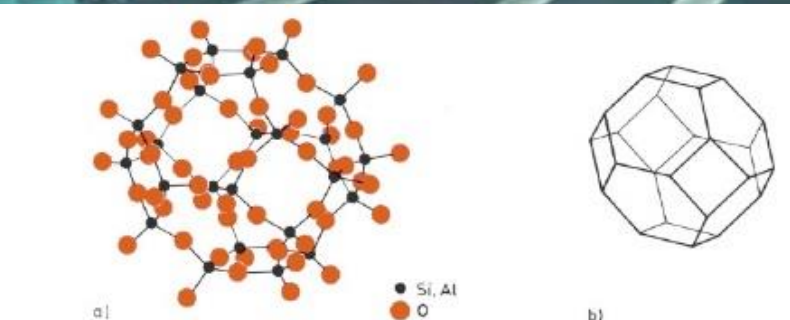
- Wasserabspaltungen \rightarrow Dikieselsäure (Pyrokieselsäure) $(\text{HO})_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{OH})_3$ und Trikieselsäure $(\text{HO})_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{OH})_2-\text{O}-\text{Si}(\text{OH})_3$
- Cyclische Kieselsäuren: z. B. Cyclotrikieselsäure und Cyclotetrakis Kieselsäure mit der allgemeinen Summenformel $[\text{Si}(\text{OH})_2-\text{O}]_n$.
- Polymere: Metakieselsäure $(\text{H}_2\text{SiO}_3, [-\text{Si}(\text{OH})_2-\text{O}]_n)$
- Kondensieren diese niedermolekularen Kieselsäuren weiter, bilden sich amorphe Kolloide (Kieselgel).
- Allgemeine Summenformel aller Kieselsäuren ist $\text{H}_{2n+2}\text{Si}_n\text{O}_{3n+1}$.
- Beim Erhitzen im Sodauszug bzw. im Soda- Pottasche-Aufschluss bilden sich Na-Salze der Ortho- und/oder Meta-Kieselsäure



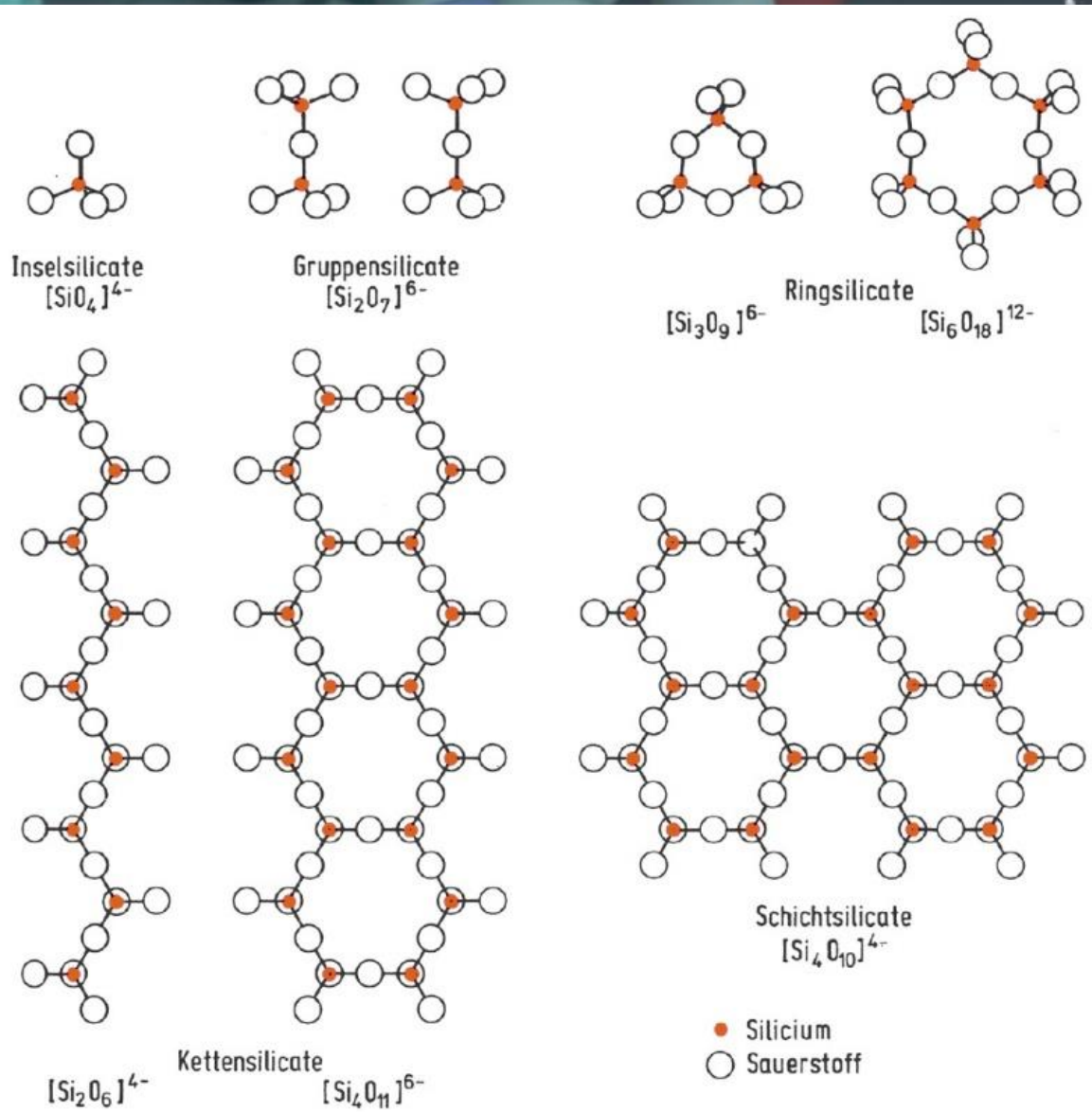


Silikate

- Silikate sind wohl die größte Gruppe im Bereich der Minerale und haben eine reichhaltige Strukturchemie
- Erdkruste: > 90% besteht aus Silikaten; Erdmantel: besteht fast vollständig aus Silikaten
- Silikate sind die Salze der Kieselsäure ($\text{Si}(\text{OH})_4$) bzw. ihrer Kondensationsprodukte. Je nachdem wie viele Kieselsäuremoleküle kondensiert sind, entstehen unterschiedlich Silikatanionen, die wiederum mit unterschiedlichen Kationen in Verbindung treten können.
- Inselsilikate $[\text{SiO}_4]^{4-}$: isolierte Tetraeder, die mit Kationen in Verbindung treten; z.B. Zirkon, Granat, Topas
- Gruppensilikate $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$: zwei über eine gemeinsame Ecke verknüpfte Tetraeder; seltenes Vorkommen; z.B. Thortveitit
- Ringsilikate $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$, $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$: Dreier- oder Secherring aus Tetraedern; z.B. Beryll (Beryll mit Chrom- und Vanadiumverunreinigung → Smaragd, mit Titan oder Eisen → Aquamarin)
- Kettensilikate $[\text{Si}_2\text{O}_6]^{4-}$, $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}$: Einer- oder Doppelketten aus Tetraedern; z.B. Spodumen
- Schichtsilikate $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$: Einzel- oder Doppelschichten aus eckenverknüpften Tetraedern, die durch Van-der-Waals Kräfte (→ weiche Tone), Kationen (→ mittelharte Verbindungen) oder direkt verbunden sind
- Gerüstsilikate: Strukturen aus dreidimensional-verknüpften SiO_4 -Tetraedern



Struktur	Hohlräume	Durchmesser des Käfigs in pm	Durchmesser der Kanäle in pm
Sodalith	β -Käfig	660	220
Zeolith A	α -Käfig	1140	420
Faujasit	Super-Käfig	1270	720



Anorganische Chemie

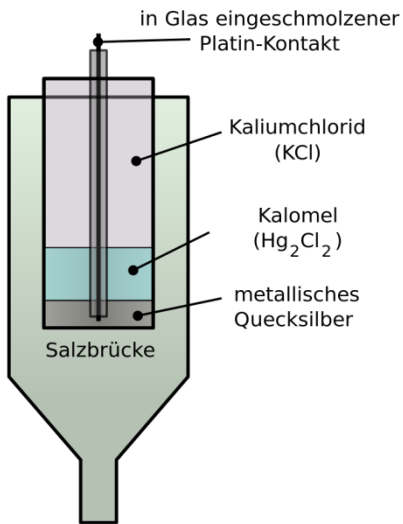


Elektrodenarten:

Elektrode 1. Art: z.B. Daniell-Element

Elektrode 2. Art: z.B. Kalomelelektrode

Gaselektroden



Metall/schwerlösliches Salz des Metalls und eine Lösung, die das Anion des schwerlöslichen Salzes enthält
z.B. Hg/Hg₂Cl₂/Cl⁻ Kalomelelektrode oder Ag/AgCl/Cl⁻ → häufige Bezugselektroden

Glaselektrode

ionenselektive Elektrode (Oxoniumionen) für pH 1-12

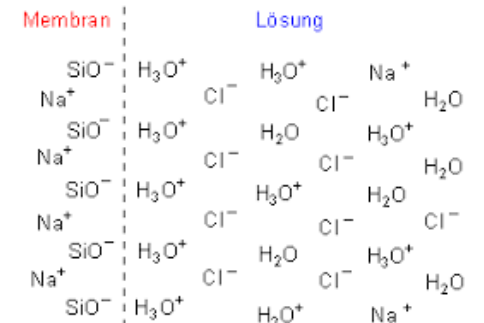
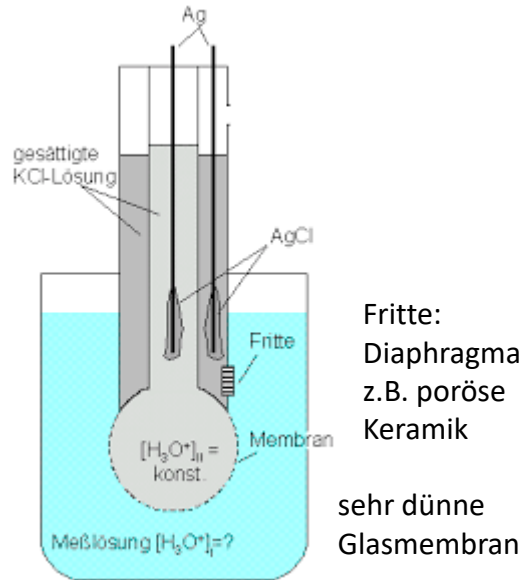
Aufbau (Einstabmesskette):

- dünnwandige Glaskugel mit Lösung von bekannten und konst. pH (Phosphatpuffer); pH = 7
- Innen- und Außenlösung mit zwei Ableitelektroden (z.B. Silber/Silberchlorid-Elektrode) mit konst. KCl-Konzentration
- Glaselektrode taucht in Probelösung mit unbekanntem pH

Wirkungsweise:

- Elektrodenpotentiale entgegengesetzt gleich → Potential der Zelle durch Potentialsprung an Glasmembran bestimmt
- Austausch von Oxonium- gegen Alkali-Ionen des Glases

Berechnung: $\Delta E = E^0 - 0.059V \cdot pH$

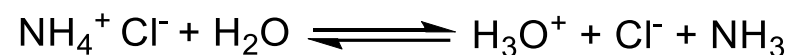




3. Salze aus einer schwachen Base mit einer starken Säure

z.B. NH_4Cl , AlCl_3 , FeCl_3

- werden durch die korrespondierende Säure der Base beeinflusst und reagieren in wässriger Lösung sauer

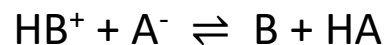


$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_s - \lg c_0)$$

4. Salze aus einer schwachen Säure mit einer schwachen Base

z.B. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, NH_4CN

- pH-Wert ist variabel und unabhängig von der Konzentration des Salzes



$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_s(\text{BH}^+) + \text{pK}_s(\text{HA}))$$



Ampholyte

Anorganische Chemie

Puffersysteme

Ein **Puffer** ist ein Stoffgemisch, dessen pH-Wert sich bei Zugabe einer Säure oder einer Base nur unwesentlich verändert.

Pufferlösungen enthalten eine Mischung aus einer **schwachen Säure** und ihrer **korrespondierenden Base**.

z.B. HOAc/OAc⁻

$$K_S = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad \longrightarrow \quad -\lg(K_S) = -\lg \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad \longrightarrow$$

$$-\lg(K_S) = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+] - \lg \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad \longrightarrow \quad \text{p}K_S = \text{pH} - \lg \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad \longrightarrow$$

$$\text{pH} = \text{p}K_S + \lg \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

=

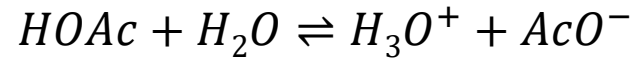
$$\text{pH} = \text{p}K_S - \lg \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

Henderson-Hasselbalch-Gleichung

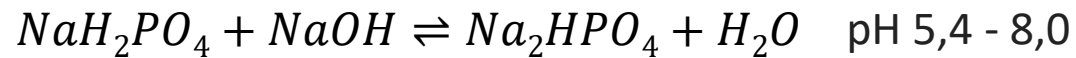
Anorganische Chemie



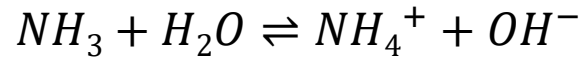
Beispiele:

Acetat-Puffer

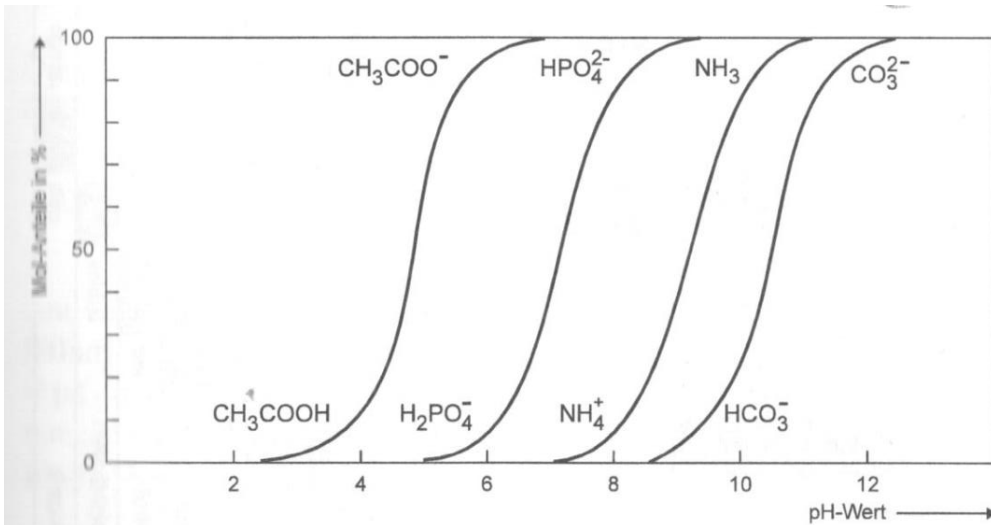
pH 3,7 - 5,7

Phosphat-Puffer

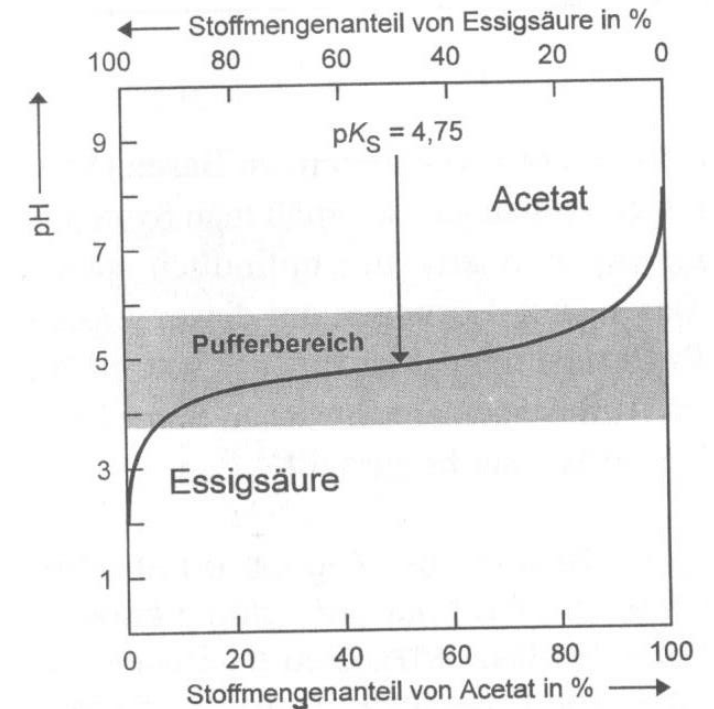
pH 5,4 - 8,0

Ammoniak-Puffer

pH 8,2 - 10,2



Verschiedene
Puffersysteme decken
bestimmte Arbeits-
bereiche von pH-Werten
ab (hier von pH = 4...11).





Sind die Konzentrationen $[HA]$ und $[A^-]$ gleich groß, so ist der pH-Wert gleich dem pK_s -Wert der Säure. Dieser pH-Wert stellt auch den Wendepunkt der Pufferungskurve dar.

Bei Zugabe von H^+ zum Puffersystem: Protonen reagieren mit korrespondierender Base zu undissoziierter Säure \rightarrow Protolysegleichgewicht verschiebt sich nach links, die Protonen werden durch A^- -Ionen gepuffert und pH-Wert nimmt nur minimal ab. Erst wenn $[A^-]/[HA]$ -Verhältnis von 1/10 unterschritten wird \rightarrow starke Abnahme des pH-Wertes bei weiterer H^+ -Zugabe.

Bei Zugabe von OH^- zum Puffersystem: OH^- -Ionen reagieren mit undissoziierter Säure HA zu A^- und H_2O \rightarrow beide Reaktionsprodukte tragen nicht zur pH-Änderung bei \rightarrow Protolysegleichgewicht verschiebt sich nach rechts, OH^- -Ionen werden von HA gepuffert. Erst wenn $[A^-]/[HA]$ -Verhältnis von 10 erreicht wird \rightarrow starke Zunahme des pH-Wertes bei weiterer OH^- -Zugabe.

Optimale Pufferwirkung bei: $[A^-]/[HA] = 1/1 \rightarrow pH = pK_s$

Pufferbereich liegt bei $pH = pK_s \pm 1$

Pufferkapazität: Menge an Säure bzw. Base, die von einem Puffer ohne wesentliche Änderung des pH-Wertes abgefangen werden kann.

Die Wirksamkeit eines Puffersystems nimmt mit seiner Konzentration zu.