



Seminar zum Praktikum

**„Quantitative Bestimmung von anorganischen Arznei-, Hilfs- und
Schadstoffen“**

im 2. Fachsemester Pharmazie

III. Komplexometrie

IV. Photometrie

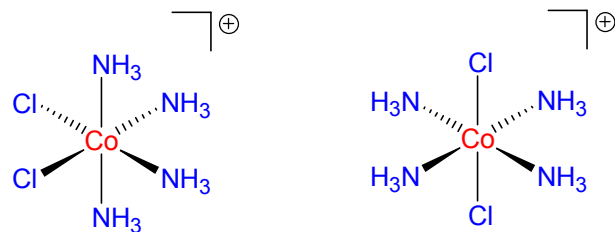
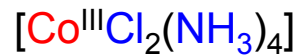
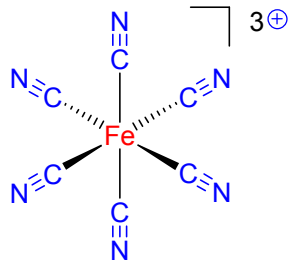
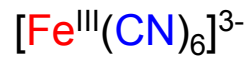
Do, 24.4.2008

Komplexometrie

Komplexe/Koordinationsverbindungen:

zentrales Metallatom + Liganden

Donor-Akzeptor-Bindung



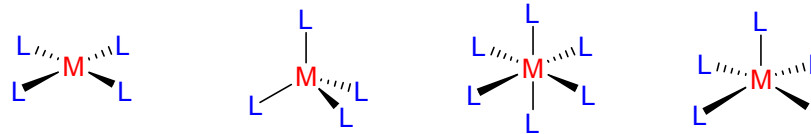
Komplexometrie

Komplexe/Koordinationsverbindungen:

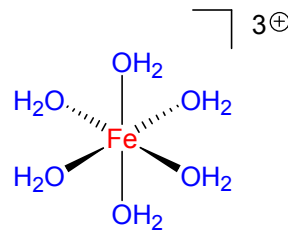
zentrales Metallatom + Liganden

Koordinationszahl: Zahl der Liganden pro zentralem Metallion

meisten 4 oder 6 (Kupfer auch 5)

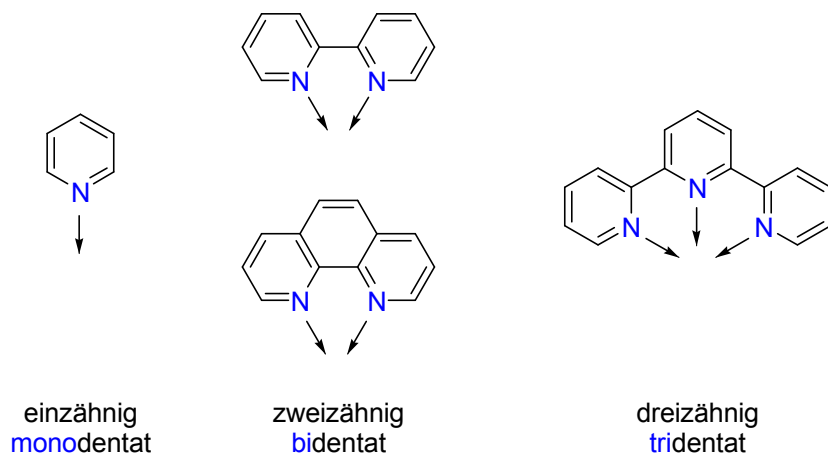


Eisen(III)chlorid-Hexahydrat $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} \Rightarrow [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 3 \text{Cl}^-$!!!!!



Komplexometrie

Mehrzählige Liganden/**Chelatliganden***

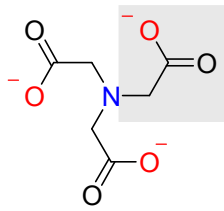


besonders stabile bei fünf- oder sechsgliedrigen Ringsystemen

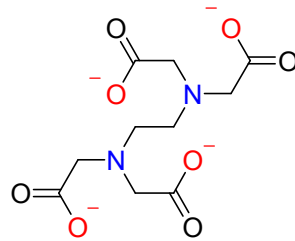
* chele (χηελε) \Rightarrow gr. Schere, Klaue

Komplexometrie

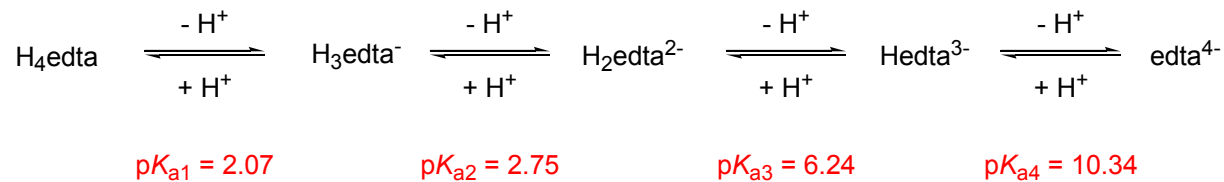
Chelatliganden:



nta³⁻
nitrilotriacetic acid



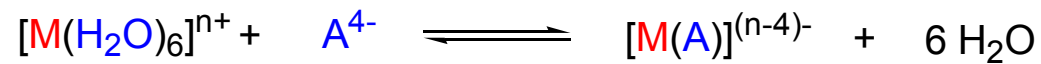
edta⁴⁻
ethylenediaminetetraacetic acid



⇒ Dinatrium-EDTA (Titriplex III®) ⇒ beim Titrieren Pufferlösungen verwenden!!!

Komplexometrie

Komplexbildungskonstante:



$$K = \frac{[MA^{(n-4)-}] \cdot [H_2O]^6}{[M(H_2O)_6^{n+}] \cdot [A^{4-}]} = \frac{[MA^{(n-4)-}]}{[M(H_2O)_6^{n+}] \cdot [A^{4-}]}$$

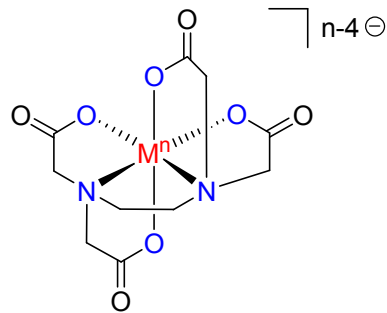
$$pK = +\log K$$

entropisch bevorzugt (Gibbs-Helmholtz-Gleichung, $\Delta S > 0$):

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

Komplexometrie

EDTA-Metallkomplexe:



mit nahezu allen zwei- und dreiwertigen Kationen

1:1-Komplexe

sechsfach koordiniert

wasserlöslich und nicht oder nur wenig gefärbt

pseudooktaedrisch

4x O + 2x N Koordinationsumgebung

Stickstoff-Atome in cis-Position



Komplexometrie

Komplexbildungskonstanten pK für EDTA

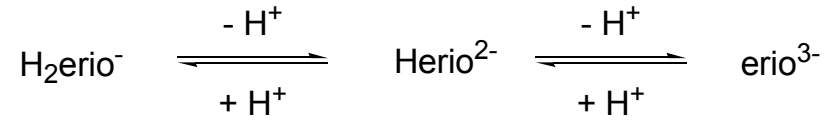
Cr^{3+}	23.0	Al^{3+}	16.1
Mn^{2+}	14.0	Ca^{2+}	10.7
Fe^{2+}	14.3	Sr^{2+}	8.6
Fe^{3+}	25.1	Ba^{2+}	7.8
Co^{2+}	16.3	Mg^{2+}	8.7
Ni^{2+}	18.6	Pb^{2+}	18.0
Cu^{2+}	18.8	Cd^{2+}	16.5
Zn^{2+}	16.5	$\text{Na}^+/\text{K}^+/\text{Li}^+$	< 2.8

Komplexometrie

Metallindikatoren

sind Komplexbildner, aber

- mit Bindungskonstanten kleiner als die des Titranten in der Maßlösung
- anderer Farbe des Komplexes als des freien Indikators
- intensivere Farbe als die des Titrant-Metall-Komplexes



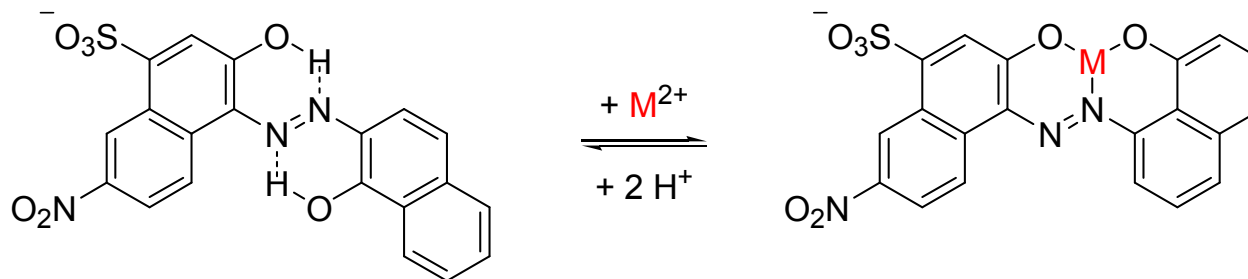
$$pK_{a1} = 6.3$$

$$pK_{a2} = 11.5$$

weinrot

tiefblau

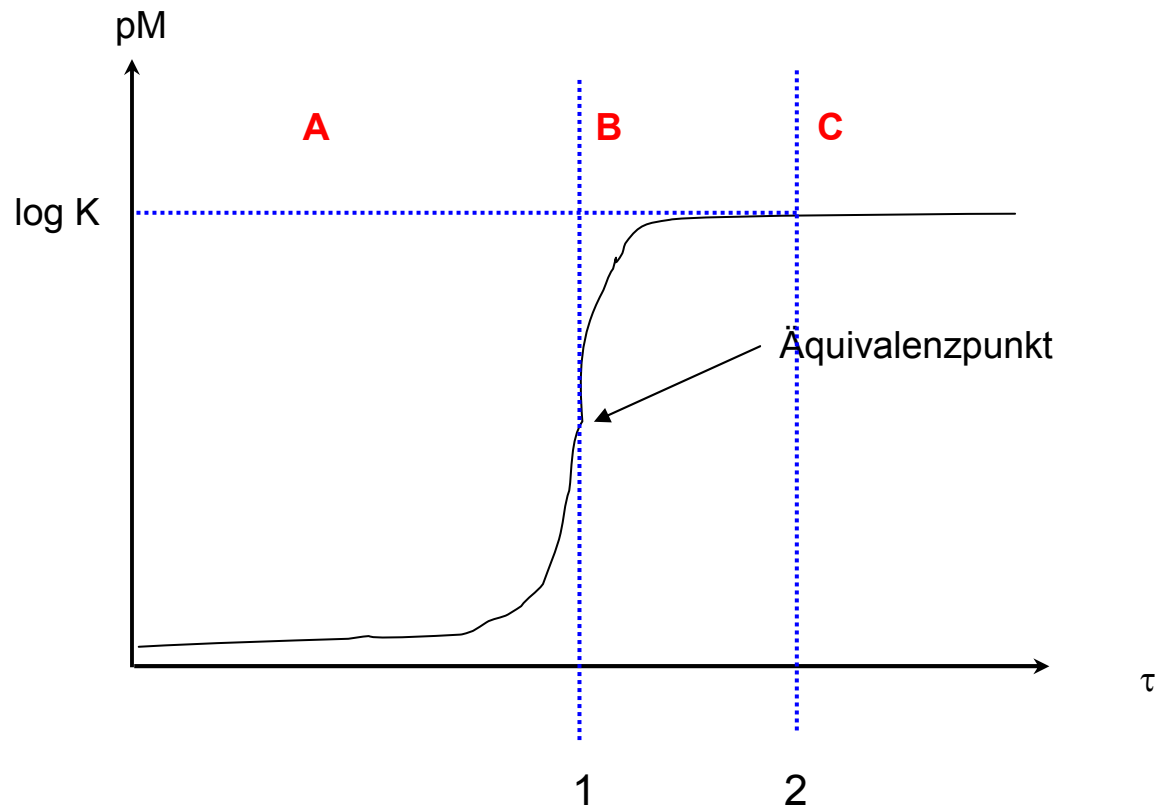
orange



Eriochromschwarz T (Erio T)

Komplexometrie

Titrationkurve



$$\tau < 1: pM = -\log c_0 - \log(1 - \tau)$$

$$\tau = 1: pM = -\frac{1}{2}(\log c_0 - \log K)$$

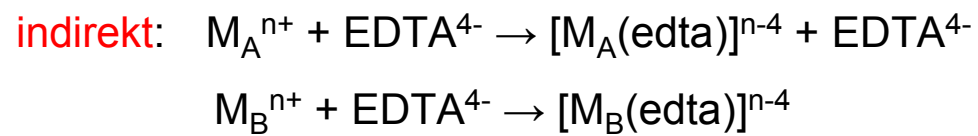
$$\tau > 1: pM = \log K + \log(\tau - 1)$$

$$c_0 = c(M)$$



Komplexometrie

direkte vs. indirekte Titration

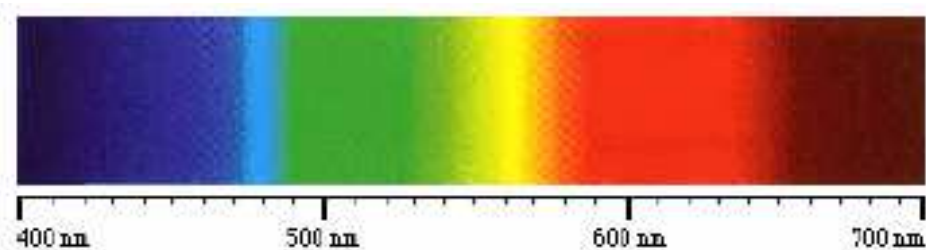


M_B : zum Beispiel Zink

Photometrie

Farben

Wellenlänge in nm	absorbierte Farbe	beobachtete Farbe
< 400	ultraviolett	
400	violett	gelbgrün
450	blau	gelb
500	blaugrün	rot
550	grün	purpur
600	gelb	blau
650	orangerot	blaugrün
700	rot	blaugrün
750	dunkelrot	blaugrün
> 750	infrarot	



Photometrie

Lambert-Beer'sches Gesetz

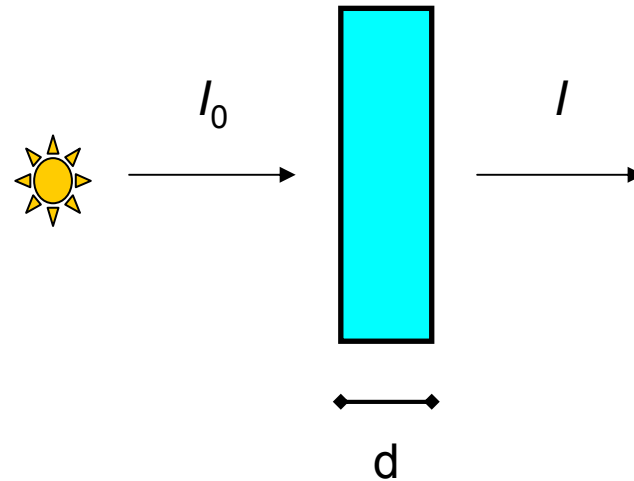
$$T = \frac{I}{I_0}$$

$$\ln \frac{I}{I_0} = -k \cdot d \Leftrightarrow \frac{I}{I_0} = e^{-k \cdot d}$$

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \log \frac{1}{T} = \varepsilon_{\lambda} \cdot c \cdot d$$

$$I = I_0 \Rightarrow A = 0$$

$$I = 0.01 \cdot I_0 \Rightarrow A = 2$$



T : Transmission (Durchlässigkeit)

A : Absorption

d : Schichtdicke

c : Konzentration

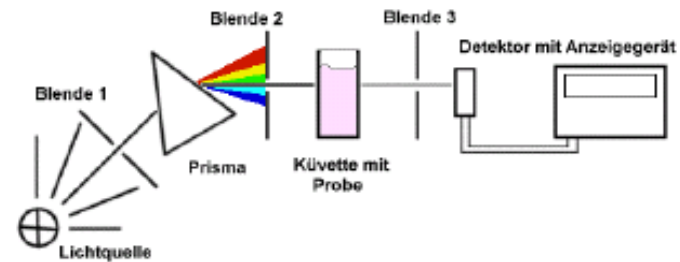
ε_{λ} : molarer dekadischer Extinktionskoeffizient

Einheit: $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

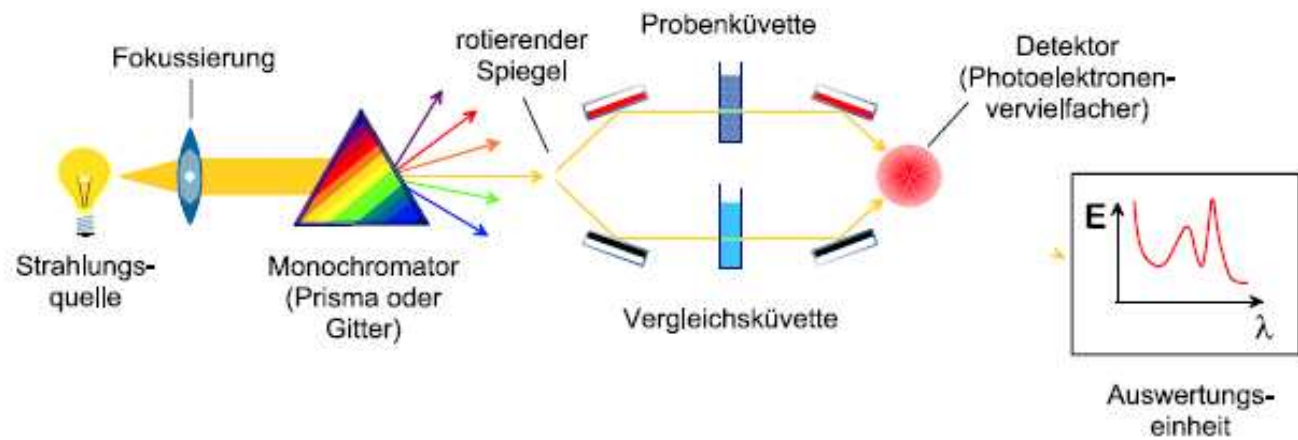
Photometrie

Photometer

Einstrahlgerät

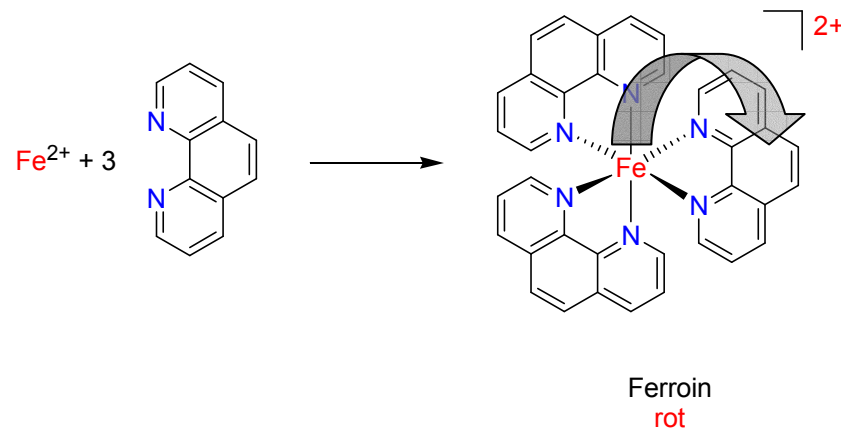


Zweistrahlergerät

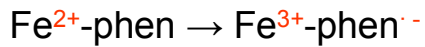


Photometrie

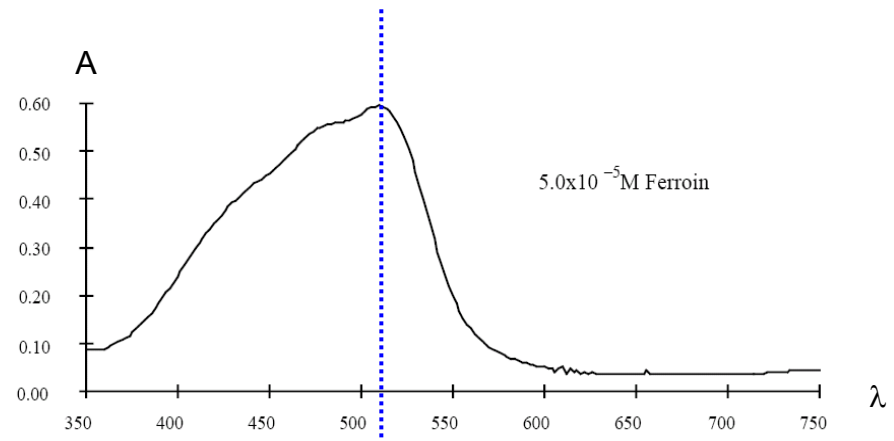
Farbige Metallkomplexe



Metal-zu-Ligand-Charge Transfer (MLCT)



- \Rightarrow große Änderung des Dipolmomentes
- \Rightarrow starke Absorption ($\epsilon_{510} \sim 11000 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)





Nächstes Mal:

15.05.2007

⇒ Sicherheitsbelehrung
⇒ Redox-Titrationen