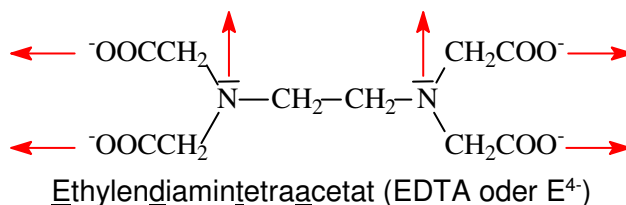


## Komplexometrie - Bestimmung der Gesamtwasserhärte ( $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ )

### Einführung:

Das in der Natur vorkommende Wasser, sowie Leitungs- und Brauchwasser enthalten neben gelösten Gasen eine Reihe gelöster anorganischer Salze und anderer Verbindungen unterschiedlichster Herkunft. Die für die Härte eines Wassers maßgebenden Bestandteile sind die Salze von Calcium und Magnesium, insbesondere die Hydrogencarbonate, Sulfate und Chloride, die man auch als Härtebildner bezeichnet. Für die komplexometrische Bestimmung des Gehaltes an  $\text{Ca}^{2+}$ - und  $\text{Mg}^{2+}$ -Ionen wird bevorzugt das gut lösliche Dinatriumsalz der Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA)  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{E}$  verwendet. Das handelsübliche Dihydrat ( $M = 372,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{E} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ) ist in der Regel formelrein und kann direkt eingewogen werden. Die Maßlösung ist in gut verschlossenen Polyethylenflaschen nahezu unbegrenzt haltbar.



Ethylenediaminetetraacetat ist ein sechszähliger Ligand und bildet mit zweiwertigen Kationen 1 : 1 Komplexe,  $[\text{MeE}]^{2-}$ .

Für die Komplexbildungsreaktion von zweiwertigen Kationen ( $\text{Me}^{2+}$ ) mit dem Dinatriumsalz der Ethylendiamintetraessigsäure gilt:



Bei dieser Reaktion entstehen Hydronium-Ionen. Da mit steigender  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Konzentration das Gleichgewicht nach der Seite der freien  $\text{M}^{2+}$ -Ionen verschoben wird, d.h. die Beständigkeit des Komplexes abnimmt, muss in Gegenwart eines Puffersystems ( $\text{NH}_3$ /Urotropin) bei  $\text{pH} = 10,2$  bis  $10,5$  gearbeitet werden.

Die Erkennung des Äquivalenzpunktes der chelatometrischen Titration von  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Mg}^{2+}$  erfolgt durch den Metallindikator Eriochromschwarz T. Im Versuch wird eine Indikatorpuffertablette der Firma Merck verwendet, die neben Urotropin und Eriochromschwarz T noch andere Farbstoffe enthält, um den Farbumschlag beim Äquivalenzpunkt von Rot nach Grün noch zu schärfen. Wird nur Erio T verwendet erfolgt der Farbumschlag von rot nach blau.

### Testatfragen:

1. Was ist ein Komplex? Definieren Sie die Begriffe Zentralteilchen und Liganden!
2. Was bedeutet Koordinationszahl? Was bedeutet Zähigkeit von Liganden? Was sind Chelatliganden?
3. Wie funktioniert der verwendete Indikator? Erläutern Sie die Komplexstabilität!
4.  $1^\circ\text{dH}$  ist definiert als  $10 \text{ mg/L CaO}$  ( $M = 56,08 \text{ g/mol}$ ). Wie viele mL der EDTA-Maßlösung mit  $0,01 \text{ mol/L}$  werden benötigt, um  $10 \text{ mg CaO}$  zu binden? Wie viel  $^\circ\text{dH}$  können mit  $1 \text{ mL}$  der EDTA-Maßlösung gebunden werden?

**Aufgabe:**

Es ist die Gesamthärte, d.h. die im Wasser enthaltene Gesamtmenge an Calcium- und Magnesiumsalzen, (umgerechnet auf CaO) in einer Wasserprobe zu bestimmen.

**Durchführung:**

Der Maßkolben mit der Analysenlösung ist bis zur Markierung mit VE-Wasser aufzufüllen und gut zu schütteln (über Kopf, 30 bis 40-Mal). Aus dem 500-mL-Maßkolben werden mit Hilfe einer Vollpipette 100 mL in einen Erlenmeyerkolben pipettiert. Anschließend wird eine Indikatorpuffertablette zugegeben. Nach sich die Indikatorpuffertablette vollständig aufgelöst hat, werden 5 mL Ammoniak (25 %) zugegeben, die Lösung verfärbt sich rot. Jetzt wird sofort mit der ausstehenden EDTA-Maßlösung ( $c = 0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) bis zum Farbumschlag nach grün titriert. Der Endpunkt ist erreicht, wenn der erste Tropfen EDTA-Maßlösung der Analysenlösung eine grüne Farbe verleiht und diese mindestens 60 s bestehen bleibt.

Es sind insgesamt 4 Titrationen durchzuführen, aus denen der Mittelwert errechnet wird. Die Angabe des Ergebnisses erfolgt in Grad deutscher Härte ( $^{\circ} \text{dH}^{\text{a}}$ ).

Verbrauch EDTA-Maßlösung [mL]
Titration 1
Titration 2
Titration 3
Titration 4
Durchschnittlicher Verbrauch an EDTA-Maßlösung [mL] $V =$

**Auswertung:**

$$c_{EDTA} = \frac{n_{EDTA}}{V_{EDTA}}$$

$$n_{EDTA} = n_{CaO}$$

$$c_{CaO} = \frac{n_{CaO}}{V_{Probe}}$$

$$\frac{c_{CaO}}{0,1783 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}}} = x \text{ [}^{\circ}\text{dH]}$$

- a) Von den vielen früher gebräuchlichen Einheiten zur Angabe der Wasserhärte darf eigentlich nur noch die Einheit  $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  verwendet werden. Die gängige Praxis ist es aber, neben den Härtebereichen noch  $^{\circ}\text{dH}$  anzugeben.  $1^{\circ}\text{dH}$  entspricht 10 mg/L Calciumoxid oder 0,1783 mmol/L Erdalkali-Ionen. Obwohl in wässriger Lösung kein Calciumoxid vorliegt, werden alle Härtebildner als Calciumoxid erfasst.

Härtebereich		$\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$	$1^{\circ}\text{dH}$
1	weich	0 – 1,3	0 – 7
2	mittelhart	1,3 – 2,5	7 – 14
3	hart	2,5 – 3,8	14 – 21
4	sehr hart	> 3,8	> 21

*Bestimmung der Kalkhärte: (nur für Chemiker!)*

Durch Zugabe von Natronlauge wird der pH-Wert der Lösung größer 12. Dadurch erfolgt die Komplexbildung mit EDTA nur noch durch  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen,  $\text{Mg}^{2+}$ -Ionen reagieren nicht. Dies ermöglicht die Bestimmung der Kalkhärte, die ausschließlich durch  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen entsteht.

100 mL der Analysenlösung werden mit 5 mL Natronlauge ( $c = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) versetzt. Anschließend erfolgt die Zugabe einer Spatelspitze einer Murexid-Natriumchlorid-Verreibung (1:100). Die Lösung verfärbt sich schwach rosa und wird mit EDTA-Maßlösung ( $c = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) bis zum Farbumschlag nach Blauviolett titriert. ACHTUNG: Der Umschlagpunkt ist schwierig zu erkennen. Die blauviolette Farbe intensiviert sich deutlich **nach** dem Umschlagpunkt.

Die Berechnung der Kalkhärte ist gleich der Berechnung der Gesamthärte