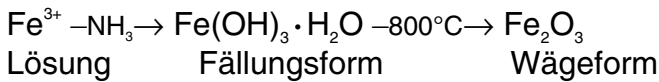


Quantitatives Grundpraktikum

Gravimetrie

Bei der Gravimetrie werden die zu bestimmenden Ionen oder Moleküle in eine schwerlösliche Verbindung (Fällungsform) überführt und abgeschieden, filtriert, gewaschen und durch Trocknen oder Glühen in die Wägeform gebracht.



Durch den Umrechnungsfaktor $[\lambda]$ kann man schnell von der Masse der Wägeform in die Masse des zu bestimmenden Elements umrechnen:

$$[\lambda] = (\text{stöchiometrischer Faktor} \cdot \text{molare Masse des Elements}) / (\text{molare Masse der Wägeform})$$
$$= (z \cdot M_{\text{Analyt}}) / (M_{\text{Wägeform}}) \qquad m = m(\text{Wägeform}) \cdot [\lambda]$$

→ je kleiner $[\lambda]$ ist, desto empfindlicher ist die Bestimmung

Beispiel für Aluminium:

Wenn mit Oxinat gefällt wird, entsteht ein Salz der Summenformel $\text{Al}(\text{Ox})_3$, dadurch ist $[\lambda]$ klein.

$$[\lambda] = 27 / 459,4 = 0,057$$

Phosphat lässt sich als $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ gut bestimmen ($31 / 1876 = 0,017$)

Das Löslichkeitsprodukt spielt eine wichtige Rolle in der Gravimetrie. Damit kann die Konzentrationen in gesättigten Lösungen bestimmt werden:

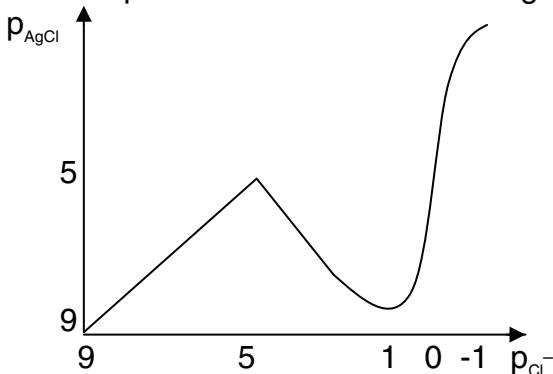
Das exaktere Löslichkeitsprodukt ist das thermodynamische L_p (L_p^a), welches die Aktivität (a) beachtet, wobei $a = f \cdot c$ ist. Bei schwer löslichen Elektrolyten und in Abwesenheit von Fremdionen ist $f \approx 1$ und somit $a \approx c$. In diesem Fall kann das stöchiometrische L_p (L_p^c) verwendet werden.

$$L_p^a = c(\text{A}^+) \cdot f_{\text{A}^+} \cdot c(\text{B}^-) \cdot f_{\text{B}^-}$$
$$= c(\text{A}^+) \cdot c(\text{B}^-) \cdot f^2$$

f_x ist der Aktivitäts-Koeffizient des Ions bei dieser Konzentration

$$L_p^c = c(\text{A}^+) \cdot c(\text{B}^-)$$

Ein Beispiel für die Löslichkeit von AgCl in Abhängigkeit der Chloridkonzentration:



p_x ist der negative dekadisch Logarithmus von $c(x)$. Demzufolge nimmt die Löslichkeit in Richtung hohe Chloridkonzentration zu und in Richtung niedrige hat sie bei 10^{-5} mol/L (genau $\sqrt{L_p}$) ein Maximum. Eine nahezu vollständige Fällung ist also bei $c(\text{Cl}^-) = 10^{-1}$ mol/L erreicht.

Der Fällungs-Grad α gibt an wieviel Prozent der Substanz ausgefallen sind:

$$\alpha = 100 \% - (C_E \cdot V_E) / (C_A \cdot V_A) \cdot 100 \% \quad \text{wobei der Index E für Endkonzentration}$$

α sollte größer 99,9 % sein und A für Anfangskonzentration steht

Bedingung einer Fällung:

Keimbildungsgeschwindigkeit < Kristallwachstumsgeschwindigkeit

damit einige große Kristalle wachsen und nicht viele kleine

→ dafür muss meistens im leichten Überschuss gearbeitet werden und bei hoher Anfangstemperatur, dann abkühlen lassen

Durch die Hoff'sche Reaktionsisobare kann die Temperatur für die Fällungsreaktions eingestellt werden:

$$\frac{d \ln(K)}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

Bei einer exothermen Reaktion ist $\Delta H < 0$ und somit $\ln K < 0$

→ das Gleichgewicht ist zugunsten der Edukte verschoben.

Bei einer endothermen Reaktion ist $\Delta H > 0$ und somit $\ln K > 0$

→ das Gleichgewicht ist zugunsten der Produkte verschoben.

Störungen:

Adsorption: Wenn die äußeren Ionen eines Kristalls genau die entgegengesetzte Ladung der Fällungsreagenz haben, dann kann es zu einer Adsorption am Kristall kommen.

Occlusion: Einschluss von Fremdstoffen/-ionen oder Solvens in den Kristall. Sehr ausgeprägt bei BaSO_4 . Dies kann verhindert werden durch langsames Fällen bei hoher Anfangstemperatur.

Inclusion: Es bilden sich Mischkristalle, wenn die Radien zweier Ionen ähnlich sind. Ein bekanntes Beispiel hierfür ist $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$ und $\text{Mg}(\text{K})\text{PO}_4$.

Kolloidbildung: Wenn die Teilchen zwischen 1 – 100 nm groß sind, können sich bei Zugabe der Fällungsreagenz viele nach außen geladene Teilchen bilden. Z. B. $[(\text{AgCl})\text{Cl}^-]$ oder $[(\text{AgCl})\text{Ag}^+]$. Durch Fällung aus „homogener Phase“ kann dies verhindert werden. D.h. die Fällungsreagenz wird unter Bedingung zugesetzt bei denen keine Fällung geschieht. Erst durch z.B. pH-Änderung fallen kompakte Kristalle aus.

Nachfällung: Bei langem Stehenlassen fällt z.B. bei der $\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4)$ -Fällung im Nachhinein $\text{Mg}(\text{C}_2\text{O}_4)$ aus, wenn man das Calciumoxalat länger in der Mutterlauge stehen lässt.

Wägetheorie

- Wägefehler: 1. Massenvergrößerung z. B. durch die Wasserhaut, Reaktion mit der Luftfeuchtigkeit und Verunreinigungen
2. scheinbare Gewichtsveränderungen durch das Auftreten von zusätzlichen Kräften wie z. B. Luftauftrieb und elektrische Kräfte

Das Gewicht der verdrängten Luft berechnet sich durch die Multiplikation des Volumens des Körpers mit dem Normalwert $1,2 \text{ mg/cm}^3$.

Quantitatives Grundpraktikum

Eine einschalige Analysenwaage ist vom Prinzip her eine Substitutionswaage. Die auf der Anzeige zu findenden Werte werden in dieser Reihenfolge zusammengesetzt aus: den angenommenen Gewichten, die Abweichung des Waagebalkens vom Gleichgewichtszustand und der Ausgleichung der Ungenauigkeit aufgrund von Abweichung der Skala.

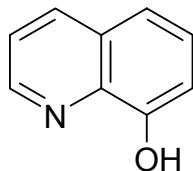
Fehlerquellen bei der Gravimetrie:

- Tiegel niemals mit den Fingern berühren
- Tiegel gegen einfallenden Schmutz sichern
- Identische Behandlung des Tiegels für Tara-Wägung
- Tiegel muss Raumtemperatur zur Wägung haben
- Gewichtskonstanz

Im Praktikum:

1. Eisen als Hydroxid gefällt und getrocknet und zum Oxid verascht.
2. Aluminium als Oxinat gefällt und getrocknet.
3. Sulfat wird als Bariumsulfat gefällt und geglüht.
4. Phosphat als Oxinium-12-molybdo-1-phosphat $\{(H_2Ox)_3[P(Mo_3O_{10})_4]\}$ gefällt und getrocknet.

Oxin:



Säure/Base-Titration

Das Ionenprodukt des Wassers: $K_w = c(H_3O^+) \cdot c(OH^-) = 1,0 \cdot 10^{-14}$ bei $22^\circ C$

Bei höheren Temperaturen nimmt die Dissoziation von Wasser zu, weil die Reaktion

$H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2 H_2O$ exotherm ist und nach Le Châteliers Prinzip das Reaktionsgleichgewicht der Temperaturerhöhung entgegenwirkt.

$$c(H_3O^+) = K_w / [OH^-]$$

Aktivitätskoeffizient

Der pH-Wert einer Lösung ist nie ganz exakt, wenn er nach $pH = -\lg[H^+]$ berechnet wird. Dies liegt daran, dass die Anionen und Kationen sich gegenseitig anziehen und damit ihre Aktivität beeinträchtigt wird. Die Aktivität wird in Abhängigkeit der Konzentration und dem

Aktivitätskoeffizient γ (auch f) berechnet:

$$a = \gamma \cdot c .$$

Der Koeffizient γ liegt zwischen 1 und 0 und ist bei hoher Konzentration nahe 0 und bei stark verdünnten Lösungen fast 1. Außerdem wird γ noch von der Ladung der Ionen beeinflusst. Wenn die Ionen höher geladen sind hemmen sie sich gegenseitig stärker und γ wird somit kleiner.

Pufferwirkung

Pufferlösungen bestehen aus einer schwachen Säure (Base) und einem Salz dieser schwachen Säure (Base). Der pH-Wert einer solchen Puffermischung berechnet sich wie folgt:

$$c(H^+) = K_s \cdot \frac{[Säure]}{[konj.Base]} \quad pH = pK_s - \lg\left(\frac{[Säure]}{[konj.Base]}\right) \quad \text{Henderson-Hasselbalch-Gleichung}$$

Abstumpfen saurer oder alkalische Lösungen

Hier muss auf die Pufferwirkung von der Säure/Base geachtet werden:

$$pH = pK_s - \lg\left(\frac{n(\text{Puffersäure}) - n(\text{zugegeb. Base})}{n(\text{konj. Pufferbase}) + n(\text{zugegeb. Base})}\right)$$

pH-Wert vor der Zugabe (schwache Säure): $pH = \frac{1}{2} \cdot (pK_s - \lg(c_0))$

Maßanalyse

Für die Titration ist die Gleichung $c = n / V$ von Bedeutung. Außerdem nutzt man das Verhältnis $n(\text{H}_3\text{O}^+) = n(\text{OH}^-)$ an dem neutralen Punkt. Dies muss aber nicht heißen, dass die Stoffmengen der Säure und Base gleich sind, denn es ist zu beachten, wenn mehrprotonige Säuren titriert werden, dass z. B. bei Schwefelsäure gegen Natronlauge am Neutralisationspunkt:

$$n(\text{Na}^+) = 2 \cdot n(\text{SO}_4^{2-}).$$

Denn wenn man die Molarität der Säure ausrechnen will muss man das Stoffmengenverhältnis der Moleküle beachten. Wenn hingegen die Normalität berechnet werden möchte, ist es egal wieviel wertig eine Säure/Base ist, denn die Normalität gibt an wieviel Mol Protonen in einem Liter sind.

Stark Säure gegen starke Base

$$\text{pH} = -\lg[c(\text{H}_3\text{O}^+)] \quad c(\text{H}_3\text{O}^+) = (n_{\text{alt}} - n_{\text{OH}^-}) / (V_{\text{alt}} + V_{\text{Titer}})$$

Am Neutralisationspunkt ist der pH-Wert 7, denn durch die Eigendissoziation des Wassers entsteht eine H_3O^+ -Konzentration von 10^{-7} mol/L, das einem pH von 7 entspricht.

Nach dem Neutralisationspunkt kann man mit dem pOH weiter rechnen.

Schwache Säure gegen starke Base

$$\text{pH} = \text{pK}_s - \lg[c(\text{Säure})/c(\text{konj. Base})] \quad \text{s. Puffergleichung}$$

Am Anfang ist das Verhältnis der Säure zur konjugierten Base natürlich komplett auf die Seite der Säure verschoben. Nach Zugabe der Base in einer Stoffmenge von z.B. einem Viertel der Menge an vorliegender Säure, ist das Verhältnis $c(\text{Säure})$ zu $c(\text{konj. Base})$ gleich 3 : 1.

Am Äquivalenzpunkt ist der pH-Wert durch die Menge der Vorliegenden konjugierten Base bestimmt:

$$\text{pOH} = \frac{1}{2} \cdot [\text{pK}_b - \lg(c(\text{konj. Base}))] \quad \text{pH} = 14 - \text{pOH} \quad c(\text{k.B.}) = n_0 / (V_0 + V_{\text{Titer}})$$

Nach dem Äquivalenzpunkt wird der pH-Wert nur noch durch die starke Base bestimmt (s.o.).

Mehrprotonige Säure

Bei einer mehrprotonigen Säure gibt es mehrere pK_{S_n} -Werte mit denen gerechnet wird. Der neue pK_{S_2} -Wert muss dann verwendet werden, wenn der Äquivalenzpunkt erreicht ist, wo $\text{pH} = \text{pK}_{\text{S}_1}$.

Wenn der pH-Wert 7 überschritten ist muss mit pK_b weiter gerechnet werden. Jedoch nicht den pK_b des folgenden pK_s verwenden, sondern des vorherigen.

Vorteilhaft ist es nur den Anfangs-pH-Wert, die Pufferpunkt und Äquivalenzpunkt zu bestimmen:

Beispiel: H_3PO_4

$$\text{Anfang: } [\text{H}^+] = -\frac{1}{2}\text{K}_{\text{S}_1} + \sqrt{\frac{1}{4}\text{K}_{\text{S}_1}^2 + \text{K}_{\text{S}_1}\text{C}_0}$$

Pufferpunkte: pK_{S_n}

$$\begin{aligned} \text{Äquivalenzpunkte: } & 1. \text{ pH} = \frac{1}{2} \cdot (\text{pK}_{\text{S}_2} - \lg\text{C}_0) \\ & 2. \text{ pH} = 14 - \frac{1}{2} \cdot (\text{pK}_{\text{B}_2} - \lg\text{C}_0) \end{aligned}$$

Zu beachten:

Bei Konzentrationen von 10^{-7} M HCl liegt nach $\text{pH} = -\lg(C_0)$ ein pH von 7 vor, aber hier muss man den pH-Wert durch eine quadratische Gleichung lösen:

$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14} \quad \begin{array}{l} [\text{H}^+] = [\text{H}^+]_{\text{H}_2\text{O}} - x + [\text{H}^+]_{\text{HCl}} \\ [\text{OH}^-] = [\text{OH}^-] - x \end{array}$$

$$10^{-14} = (2 \cdot 10^{-7} - x) \cdot (10^{-7} - x)$$

Durch umformen erhält man eine Gleichung wie: $x^2 - 3 \cdot 10^{-7}x + 10^{-14}$

Die Lösung einer solchen Gleichung geht über die pq-Formel: $x^2 + px + q$

$$x_{1,2} = -p/2 \pm \sqrt{p^2/4 - q}$$

Somit ist: $x = 0,382 \cdot 10^{-7}$ und die $[\text{H}^+] = 3 \cdot 10^{-7} - 0,382 \cdot 10^{-7}$

Fehlerquellen

Messgeräte: Vollpipette (bis zu 0,2%), Messkolben (0,07%), Bürette (0,04 mL = 1 Tropfen).

Fällungstitration

Für die Reaktion $m \text{A}^+ + n \text{B}^- \rightarrow \text{A}_m\text{B}_n \downarrow$ gilt:

$$L_p = c^m(\text{A}^+) \cdot c^n(\text{B}^-) \quad \rightarrow \quad c(\text{A}^+) = \sqrt{L_p / m^m n^n} \quad \text{p}L_p = -\lg(L_p)$$

Die Voraussetzung für eine Fällungstitration ist, dass L_p nicht zu hoch ist (bzw. der $\text{p}L_p$ nicht zu klein). Die Grenze liegt ungefähr bei $L_p = 10^{-10}$ ($\text{p}L_p = 10$) darüber ist die Löslichkeit zu hoch, als das eine Titration sinnvoll wäre. Weiterhin sollte rasch gefällt werden, damit keine Kolloidbildung erfolgt. Aufgrund der wenigen Indikatoren für solche Analysen, sind nur wenige Elemente so quantitativ zu bestimmen. Chlorid kann durch Fällung mit Silberkationen bestimmt werden (Mohr). Außerdem kann damit Bromid bestimmt werden (Fajans). Silber kann man mit Thiocyanat (Volhard) fällen.

Eine weitere Bedingung ist das Produkte definierter Stöchiometrie ausfallen. Es kann z.B. nicht mit S^{2-} gefällt werden, denn es bilden sich meist verschiedene Sulfide (MS , MS_2 , M_2S_3 ...).

Gleichioniger Zusatz

Beispiel: BaSO_4 zu Na_2SO_4 bekannter Konzentration

$L_p = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$ Die Sulfat-Konzentration wird als die des Natriumsulfats angesehen. Somit kann die Barium-Konzentration berechnet werden:

$$[\text{Ba}^{2+}] = L_p / [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$$

Fällung mit pH-Änderung

Beispiel: $\text{Mg}(\text{OH})_2$

$$L_p = [\text{OH}^-]^2 \cdot [\text{Mg}^{2+}] \quad \rightarrow \quad [\text{OH}^-]^2 = L_p / [\text{Mg}^{2+}] \quad K_w = [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}^+] \quad \rightarrow \quad [\text{OH}^-] = K_w / [\text{H}^+]$$

Einsetzen: $\frac{K_w^2}{[\text{H}^+]^2} = \frac{L_p}{[\text{Mg}^{2+}]}$ Folglich ist: $[\text{H}^+] = K_w \cdot \sqrt{[\text{Mg}^{2+}] / L_p}$

Wenn sich die pH-Werte bei denen zwei Metalle mit einer Base ausfallen stark unterscheiden können diese getrennt gefällt werden, indem gepuffert wird. Hierfür muss der pH-Wert über die Hasselbalch-Gleichung berechnet werden:

$$\text{pH} = \text{p}K_S - \lg([\text{Säure}] / [\text{konj. Base}]) \quad \text{oder} \quad \text{pH} = \text{p}K_S + \lg([\text{konj. Base}] / [\text{Säure}])$$

Quantitatives Grundpraktikum

Aus den Säure- bzw. Basenkonstanten kann auch die Konzentrationsverhältnisse im Puffer berechnet werden, indem die Gleichungen des Löslichkeitsprodukts und des Gleichgewichts ineinander überführt werden:

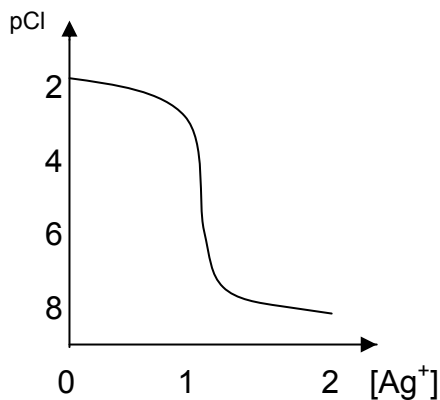
$$\text{Beispiel: } L_p = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 \quad K_b = ([\text{NH}_4^+][\text{OH}^-])/[\text{NH}_3] \quad \text{Somit: } [\text{NH}_4^+] = \sqrt{[\text{Mg}^{2+}]/L_p} \cdot K_b \cdot [\text{NH}_3]$$

Zwei Ionensorten

Bei bekannten Konzentrationen und Löslichkeitsprodukten kann berechnet werden, was zu erst ausfällt. Es muss lediglich bestimmt werden, bei welcher Konzentration welche Ionensorte beginnt auszufallen.: Beispiel: $[\text{Ag}^+] = L_p/[\text{Cl}^-]$ $[\text{Ag}^+] = \sqrt{L_p/[\text{CrO}_4^{2-}]}$

Titrationen werden bei Fällungsreaktionen immer durch Diagramme mit $-\lg$ (zu bestimmendes Ion) auf der y-Achse und Volumen des Titranten auf der x-Achse. Zum Beispiel pCl-AgNO₃-Diagramm (pCl = $-\lg[\text{Cl}^-]$) bei Chlorid nach Mohr. Es entstehen abfallende Kurven, wenn man die y-Achse andersherum beschriftet.

In jedem Punkt dieser Kurve muss $[\text{Cl}^-][\text{Ag}^+] = L_p$ sein.



Voraussetzung für einen solchen Konzentrationssprung am Äquivalenzpunkt ist ein ausreichend kleines Löslichkeitsprodukt. Es sollte für Salze eines stöchiometrischen Verhältnisses von 1:1 nicht größer $10^{-8} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ sein

Indikatoren

Wie schon gesagt, es gibt nicht viele Indikatoren. Hier ein paar Beispiele:

- Chromat (Mohr) Wichtig ist, dass der pH-Wert zwischen 6 und 8 ist. Darüber bildet sich Ag₂O und darunter Dichromat. Das Löslichkeitsprodukt des zu bestimmenden Anions mit Ag⁺ muss geringer sein als das von Ag₂CrO₄.
- Fluorescein/
Eosin (Fajans) Bei der Übertitration von Br⁻ mit Ag⁺ laden sich AgBr-Kolloide oberflächlich positiv auf. Dies führt zu einer Adsorption von Eosinanionen, wobei sich dabei die Elektronenhülle von Eosin deformiert. Dadurch ändert sich der Farbton des Indikators.
- Fe³⁺ (Volhard) Bei der Titration mit Thiocyanat können Eisen(III)-Kationen als Indikator dienen. Denn diese bilden mit SCN⁻ einen dunkelroten Komplex, sobald der Äquivalenzpunkt erreicht ist und SCN⁻ in Lösung bleibt.
- Trübungstitation Bei der Fällung von Fluoridionen mit Calcium ist kein Indikator von Nöten, denn CaF₂ bildet eine Trübung. Der Trübungsgrad kann mit einer Lichtquelle und einem Detektor bestimmt werden.

Im Praktikum

Chlorid nach Mohr mit Chromat als Indikator.

Komplexometrie

Die Anzahl der Liganden pro Zentralatom gibt die Koordinationzahl des Komplexes an.

Ligandenanzahl:

Einwertig	CN^- , Cl^-
Zweiwertig	Oxin
Sechswertig	EDTA
Mehrzählig	Chelat (=Schere) Die Zähigkeit der Komplexe = der Wertigkeit

Stabilitätskonstante

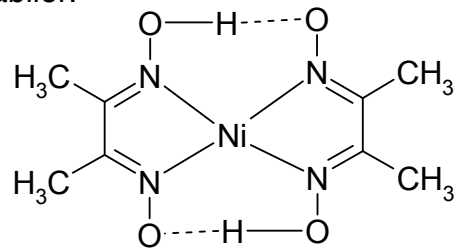
$$K_{\text{Stab}} = \frac{[\text{ML}]}{[\text{M}^{n+}][\text{L}^{m-}]} \quad \text{M}^{n+} + \text{L}^{m-} \rightleftharpoons [\text{ML}]^{n-m} \quad \text{p}K_{\text{M}} = + \lg(K_{\text{Stab}}) \quad M = \text{Metall}, L = \text{Ligand}$$

Es gibt auch die Dissoziationskonstante K_{Diss} , sie ist der Kehrwert der Stabilitätskonstante.

Wenn K_{M} klein ist, ist das Gleichgewicht auf die Seite der Edukte verschoben und der Komplex ist nicht sehr stabil. Es ist zu beachten, dass es um sehr große Zahlen geht und die Zehnerpotenzen gezählt werden müssen.

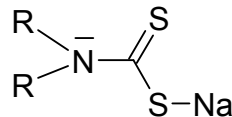
Faustregel: Pro Chelatring zwei Zehnerpotenzen höher, stabiler.

Beispiel: Nickel-diacetyldioxim-Komplex.
4 Ringe, also 8 Zehnerpotenzen höher



Die wichtigsten Chelatbildner teilen sich in zwei Gruppen auf:

Carbamate: Diethylamidodithiocarbamat
 $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$

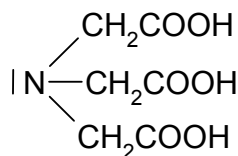


und

Iminodiessigsäure-Derivat:

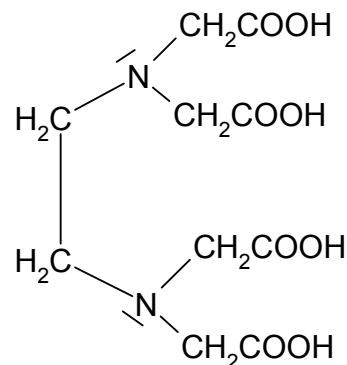
a) Nitrilotriessigsäure (NTA)

3- oder 4-zählig
1:1- oder 1:2-Komplexe



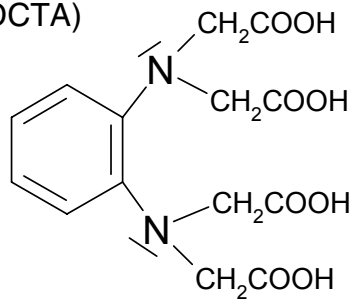
b) Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA)

6-zählig nur 1:1-Komplexe



c) Diaminocyclohexantetraessigsäure (DCTA)

stabilere komplexe als EDTA



Es lassen sich „ideale“ Komplexbildungskonstanten für die einzelnen Metallionen mit EDTA berechnen. Beispiele:

$$pK_{Fe^{2+}} = 14,3 \quad pK_{Ni} = 18,6 \quad pK_{Cu} = 18,8$$

„Real“ muss der pH-Wert beachtet werden, der mit dem Faktor $-\lg(\alpha_H)$ eingeht. Bei pH = 12 ist $\lg(\alpha_H)$ z.B. 0,03 bei pH = 0 ist er 21,09.

$pK' = pK_M - \lg(\alpha_H) = pK_M + \lg(\beta_A)$ statt α_H wird auch der Koeffizient β_A benutzt $\beta_A = \alpha_H^{-1}$
 β_A beschreibt die Konkurrenz zwischen H^+ und dem jeweiligen Analyt. Der Koeffizient ist nur von dem Chelatbildner abhängig, im AGP war das EDTA.
 Es sind weitere Faktoren β_x nötig, wenn andere Störionen vorhanden sind.

Der so resultierende pK' -Wert muss > 7 sein damit eine Titration möglich ist. Metallionen mit einem Wert < 3 stören die Titration nicht.
 Die Indikation wird durch einen weiteren Chelatbildner möglich, dessen Stabilitätskonstante mit dem Metallion kleiner ist als die des Chelatiters, z.B. Eriochromschwarz T. Es kann auch potentiometrisch der Äquivalenzpunkt bestimmt werden, z.B. singt das Potential bei der Titration von Fe^{3+} mit EDTA.

Im Praktikum

1. Trennung von Eisen und Zink

Auf pH = 9 einstellen, mit Thiocyanat versetzten und gegen EDTA von rot nach gelb titrieren. Dann auf pH = 4,6 einstellen und Eisen mit Ammoniumacetat fällen. Zink bei pH = 10 gegen EDTA mit Erio T als Indikator titrieren.

2. Trennung von Calcium und Magnesium

Auf pH= 10 mit NH_4Cl einstellen und erwärmen, mit EDTA bei Erio T als Indikator von rot nach blau titrieren, beide fallen aus. NaOH zugeben bis Magnesium komplett ausgefallen ist (ca. pH=12). Dann mit Calconcarbonsäure als Indikator titrieren und Calcium bestimmen. Magnesium ist die Differenz vom ersten und zweiten Versuch.

Redox Titration

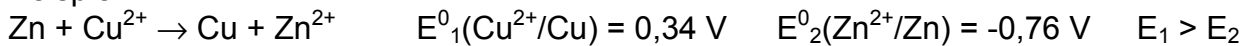
Nernst'sche Gleichung: $E = E^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln([Ox]/[Red])$ $E = E^0 + 0,05916/n \cdot \lg([Ox]/[Red])$
 $aA + bB \rightarrow cC + dD$ $\Delta E = \Delta E^0 + 0,05916/n \cdot \lg([C]^c \cdot [D]^d) / ([A]^a \cdot [B]^b)$

Es ist zu beachten das $\Delta E^0 = E^0(\text{Kathode}) - E^0(\text{Anode})$
 Der positive Pol ist immer das Element mit dem positiveren Potential.

Quantitatives Grundpraktikum

Man schaut sich also die Normalpotentiale an und prüft, welches positiver ist, dann bildet man die Differenz von beiden.

Beispiel:

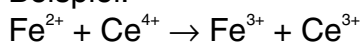


$$\Delta E^0 = E_1 - E_2 = 1,10 \text{ V} \quad \Delta E^0 > 0 \text{ Die Reaktion läuft freiwillig ab.}$$

$$\Delta E = 1,10 \text{ V} + 0,059 / 2 \cdot \lg([\text{Cu}^{2+}]/[\text{Zn}^{2+}])$$

Eine Titrationskurve lässt sich durch die Nernst'sche Gleichung beschreiben. Es wird von der Halbreaktion des zu bestimmenden Ions ausgegangen. Dann wird mit der Nernst'schen Gleichung gerechnet bis der Äquivalenzpunkt erreicht ist. Dort ist E durch die beiden Normalpotentiale gegeben.

Beispiel:



Startpunkt ist nicht definiert, da $c(\text{Fe}^{3+}) \rightarrow 0$ und $E = E^0 + 0,059 \cdot \lg(0/[\text{Fe}^{2+}]) \rightarrow -\infty$

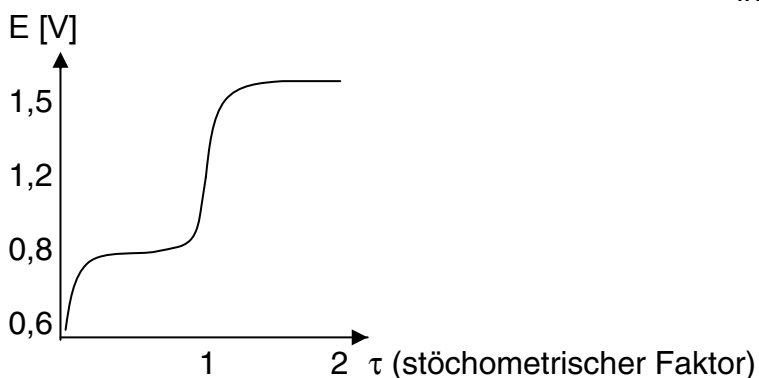
Nach x % reduzierten Umsatz: $E = E^0 + 0,059 \cdot \lg(x/(100-x))$

Im Pufferpunkt (x = 50): $E = E^0$

Im Äquivalenzpunkt :

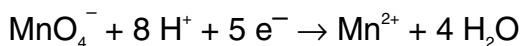
$$E = (n_1 E^0_1 + n_2 E^0_2) / (n_1 + n_2) \text{ V} = (0,77 + 1,61) / 2 = 1,19 \text{ V}$$

n = Anzahl der übertragenen Elektronen
in der jeweiligen Teilgleichung



pH-abhängige Redoxreaktion

Beispiel: Permanganat zu Mn^{2+} :



$$E = E^0 + 0,059/5 \cdot \lg([\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8 / [\text{Mn}^{2+}])$$

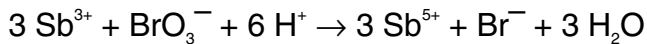
Die Protonen-Konzentration geht genauso ein wie die Konzentration der oxidierten und reduzierten Form von Mangan

Indikatoren

Neben der potentiometrischen Indikation ist auch eine mit Farbumschlag möglich. Z.B kann eine I-KI-Särke-Lösung verwendet werden, die sich aufgrund von der Umwandlung von Iod in Iodid entfärbt. Bei der Bromatometrie entfärbt, das sich bildende Bromid, organische Komplexe durch Bromierung dieser.

Im Praktikum

1. Bromatometrie



Die Bromidionen entfärben den Indikator Methylorange.

2. Iodometrie



Die Analyse wird mit KI-Lsg. versetzt, so dass CuI ausfällt. Das dabei entstandene Iod kann durch Titrieren mit Thiosulfat-Lsg. bestimmt werden.

Elektrogravimetrie

Theorie

Die Elektrogravimetrie basiert auf der Elektrolyse und nutzt die quantitative Abscheidung eines Metallkations an der einer Kathode als reduziertes Metall oder an der Anode als schwerlösliches Oxid. Die Coulometrie ist mit der E-Gravi verwandt und ist eine Art Titration mit Elektronen.

Polarisationsspannung ΔE : Differenz der Potentiale an den Elektroden. Sie ist der angelegten Spannung entgegengesetzt. $\Delta E = E_{A(\text{node})} - E_{K(\text{athode})}$

Konzentrationspolarisation U_P : Während der Elektrolyse ändert sich das Potential der Elektroden je nach dem wie groß die Konzentration in der Elektrolyse-Lösung ist. Z.B. wird das Potential der Kupferkathode in einer CuSO_4 -Lsg. mit der Zeit negativer und so ΔE größer.

Ohm'scher Widerstand U_R : Betrachtet man die Elektrolyseapparatur als geschlossenen Stromkreis, so stellt die Elektrolyse eine elektrische Widerstand dar.

Überspannung des Wasserstoffs η : Protonen werden nicht bei der theoretisch berechneten Potential an der Anode zu Wasserstoff reduziert, sondern bei höheren. Dies nennt man Überspannung. In der Praxis heißt das, es können auch unedlere Metalle als die von der Spannungsreihe unter Wasserstoff stehenden elektrogravimetrisch bestimmt werden.

Zur Abscheidung eines Ions notwendige Badspannung: $U = \Delta E + U_P + U_R + \eta$

Die Badspannung wird auch Zersetzungsspannung genannt, weil es die Spannung ab welcher Metalle an der Platinelektrode abgeschieden werden bzw. allgemein der Elektrolyt „zersetzt“ wird.

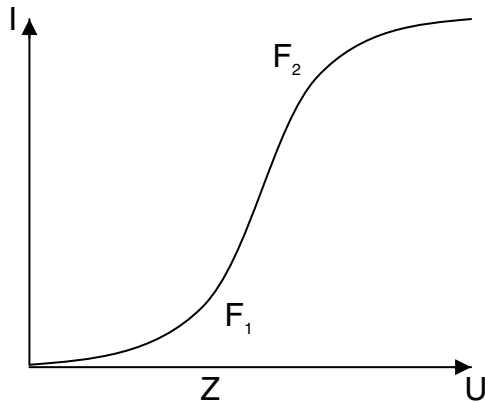
Platinelektroden:

Abscheidung an der Kathode: Edelmetalle, Cu, Ni, Co, Zn, Cd

Bei Zn, Ni und Co muss in alkalische Lösung gearbeitet werden weil sie unedler als H_2 sind.

Abscheidung an der Anode: Mn und Pb als Oxide: $\text{Pb}^{2+} + 2 \text{O}^{2-} \rightarrow \text{PbO}_2 + 2 \text{e}^-$
 Br^- als AgBr an einer Silberanode

Strom-Spannungs-Kurve



Z: Zersetzungsspannung
 $F_1 - F_2 =$ Fällungsbereich

Bestimmung der Zersetzungsspannung

Die Zersetzungsspannung wird u.a. von dem Potential der Halbzellen bestimmt, also durch die Differenz der Potentiale der Elektroden. Diese lässt sich durch die Nernst'sche Gleichung bestimmen:

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \cdot \ln\left(\frac{[Ox]}{[Red]}\right)$$

mit z: Übertragenen Elektronen

und [Ox, Red]: oxidierte bzw. reduzierte Form des Elements

Vor- und Nachteile

Vorteile: - kommt ohne Kalibrierung aus
 - es können mehrere Analysen gleichzeitig gemacht werden

Nachteile: - kleinste Fehler verfälschen stark das Ergebnis (Trockenzeit, zu niedrige Badtemperatur, zu kurze Elektrolyse)

Im Praktikum

CuSO₄-Lösung
 Zugabe von H₂SO₄ als Leitelektrolyt
 Spannung: 2,5 – 3 V
 Badtemperatur: 40 – 50 °C

Konduktometrie

Theorie

Die konduktometrische Titration ist eine maßanalytische Leitfähigkeitstitration, bei der nach jedem Reagenzzusatz der Ohm'sche Widerstand der Analyselösung gemessen wird. Nachteil der Methode ist, dass keine Fremdionen anwesend sein dürfen, da sie die Leitfähigkeit verfälschen.

Leitfähigkeit: $\lambda = \frac{1}{R}$

Leitfähigkeit von starken Elektrolyten bei kleiner Konzentration:

$$\lambda = \lambda_m^0 - a \cdot \sqrt{c}$$

Kohlrauschs Quadratwurzelgesetz

λ_m^0 = molare Grenzleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung
 a hängt von der Stöchiometrie des Elektrolyten ab (AB, AB₂ ...)

$$\lambda_m^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0$$

$$\lambda_{+/-}^0 = u_{+/-} / z_{+/-} \cdot F$$

λ_m^0 ist die Summe der Ionenäquivalenzleitfähigkeiten

$$u_{+/-} = w_{+/-} / E = z_{+/-} \cdot e / W$$

$u_{+/-}$ ist die Ionenbeweglichkeit

Wanderungsgeschwindigkeit:

$$w_{+/-} = \frac{z_{+/-} \cdot e \cdot E}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r_s}$$

z = Ladung der Ionen e = Elementarladung E = Feldstärke

η = Viskosität r_s = Radius des Teilchen $6\pi\eta r_s$ = hydrodyn. Widerstand (W)

Quantitatives Grundpraktikum

Bei höherer Temperatur steigt die Leitfähigkeit, weil die Viskosität abnimmt: ~2,5% pro °C.

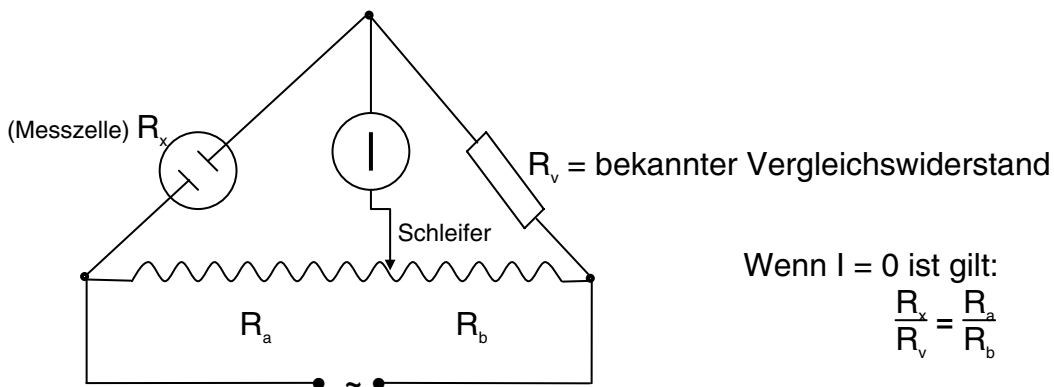
Weil die Leitfähigkeit linear von der Konzentration abhängt, ist eine Verdünnung während der Titration zu vermeiden und möglichst mit einer Mikrobürett und einem konzentriertem Titer zu arbeiten.

Die Leitfähigkeit hängt ebenfalls von der Beweglichkeit der Ionen ab, die mit zunehmender Größe des Ions steigt, weil die Hydrathülle dann kleiner wird. OH⁻ und H⁺ haben eine besonders hohe Leitfähigkeit, weil Wasser diese Ionen gut transportieren kann:

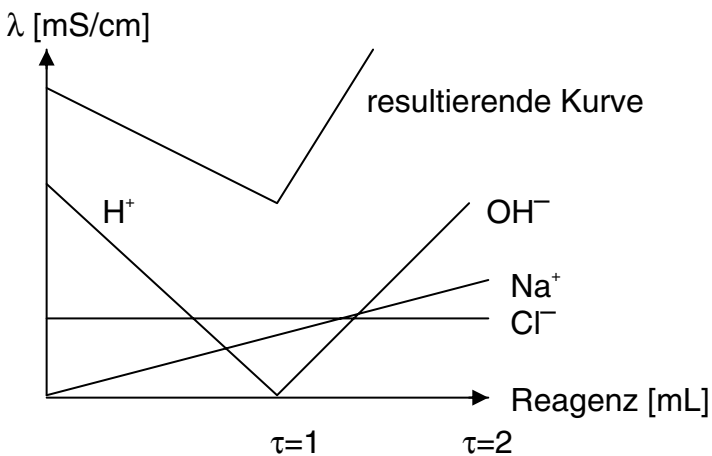
$$\lambda_{+}^{\circ}: \text{H}^{+} = 350, \text{Na}^{+} = 50, \text{NH}_4^{+} = 73$$

$$\lambda_{-}^{\circ}: \text{OH}^{-} = 199, \text{Cl}^{-} = 76, \text{SO}_4^{2-} = 80, \text{HCO}_3^{-} = 45 \quad \text{jeweils cm}^2/\Omega\text{mol}$$

Wheatstone'sche Brücke

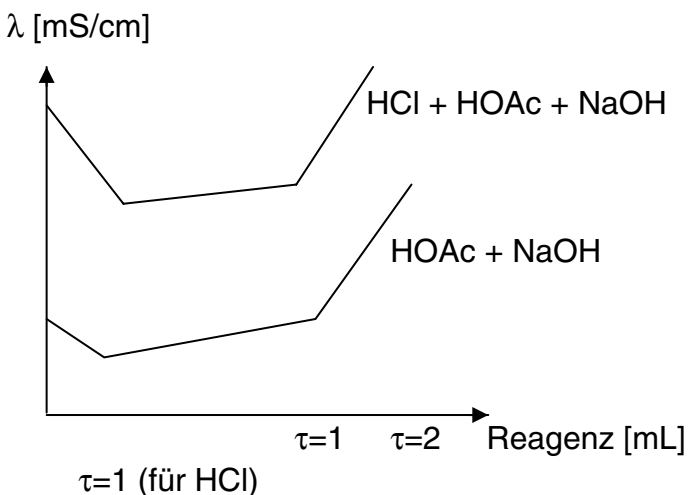


Titrationen



Während der Titration von HCl mit NaOH nimmt [H⁺] ab und ab dem Äquivalenzpunkt [OH⁻] zu. [Cl⁻] ist konstant und [Na⁺] nimmt stetig zu.

τ = stöchiometrische Anteil des Titors



untere Kurve:

Anfangs entsteht durch Zugabe von NaOH ein NaAc-Puffer der die dissoziierten H⁺-Ionen wegpuffert und die Kurve fällt. Dann entsteht durch weitere Zugabe das stark dissoziierte NaAc-Salz, die Kurve steigt. Ab dem ÄP ist OH⁻ Überschuss.

obere Kurve:

Kombination aus dem Kurvenverlauf im oberen Koordinatensystem und der unteren Kurve im unteren Koordinatensystem.

Vor- und Nachteile

Vorteile: - Titration von Analyten für die es keinen Indikator gibt ist dadurch möglich
- auch in trüben Lösungen möglich

Nachteile: - qualitative Information muss von zweiter Methode kommen
- es dürfen keinerlei Fremdionen anwesend sein

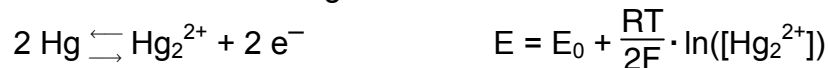
Potentiometrie

Theorie

Die potentiometrische Titration ist eine maßanalytische Methode, bei der der Potentialverlauf in Abhängigkeit von Reagenzzusatz aufgenommen wird. Dies funktioniert indem man die Differenz des Potentials einer Indikatorelektrode und einer Bezugselektrode misst. Die Indikatorelektrode spricht auf die Konzentration der Analyselösung an und verändert dabei sein Potential. Die Bezugselektrode hat durchweg eine konstantes Potential. Die Elektroden sind für Analyselösungen verschieden.

pH-Messung, wie bei Phosphat

Die Bezugselektrode ist meist eine Kalomelektrode, die aus Quecksilber, Quecksilber-1-Chlorid und gesättigter Kaliumchlorid-Lösung besteht. Das Hg und das Hg₂Cl₂ ist in einem Stab, der in die KCl-Lösung getaucht wird. Das Potential dieser Elektrode ist durch die Nernst'sche Gleichung gegeben, die von dieser Reaktion abhängt:



Die Hg₂²⁺-Ionenkonzentration hängt aber von der Cl⁻-Konzentration durch das Löslichkeitsprodukt wie folgt ab, dadurch lässt sich die Nernst'sche Gleichung umformen:

$$L_P = [\text{Hg}_2^{2+}] \cdot [\text{Cl}^-]^2 \quad \rightarrow \quad E = E_0 + \frac{RT}{2F} \cdot \ln\left(\frac{L_P}{[\text{Cl}^-]^2}\right) = E_0 + \frac{RT}{F} \cdot \ln\left(\frac{\sqrt{L_P}}{[\text{Cl}^-]}\right)$$

Das Potential ist also von der Konzentration der KCl-Lösung abhängig und kann so genau eingestellt werden.

Die Indikatorelektrode ist eine Glaselektrode, die eine ionenselektive Membran enthält. Diese Membran ist eine Silicatschicht, die Protonen absorbieren kann. Je nachdem wie groß die H⁺-Ionen-Konzentration ist können in die Membran mehr oder weniger eindiffundieren. An der Innenseite der Glaselektrode ist Konzentration konstant und somit auch die Zahl der absorbierten Protonen. An der Außenseite ist sie immer proportional zur aktuellen Konzentration.

Die nun gemessenen Potentialdifferenz zwischen den Elektroden ist nur abhängig von der Protonenkonzentration in der Analyselösung, da alle anderen Konzentrationen konstant sind.

Die Potentialänderung berechnet sich durch die übliche Nernst'sche Gleichung:

$$E = \frac{RT}{F} \cdot \ln\left(\frac{[\text{H}^+]_{\text{Lsg.}}}{[\text{H}^+]_{\text{Gel.}}}\right) \quad [\text{H}^+]_{\text{Gel.}} = \text{konst.} \rightarrow \quad E = E' + 0,0592 \cdot \lg([\text{H}^+]_{\text{Lsg.}})$$

argentometrische Titration

Die Bezugselektrode ist hier ein Silberstab, der in eine KCl-Lösung mit einem AgCl-Bodensatz getaucht ist. Die Elektrodenreaktion ist: AgCl + e⁻ ⇌ Ag + Cl⁻ oder Ag ⇌ Ag⁺ + e⁻. Das dadurch entstehende Potential ist konstant.

Diese Elektrode ist mit einem „Stromschlüssel“ mit der Analyselösung verbunden. Dieser Schlüssel kann ein Glasrohr mit einer Leitlösung wie NH₄NO₃ sein, das an beiden Enden mit Glasfritten (durchlässige Membran) verschlossen ist. Es kann aber auch ein Leitsalz sein, das in beide Lösungen taucht und aus nahezu beliebiger Substanz ist, z.B. KCl oder KNO₃.

Die Indikatorelektrode ist ein Silberstab, der direkt in die Analyselösung getaucht ist.

Quantitatives Grundpraktikum

Die Potentialänderung hängt jetzt nur von der Änderung der Ag^+ -Konzentration in der Analyselösung ab und ist durch folgende Gleichung gegeben:

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \cdot \ln\left(\frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}]}\right) \quad [\text{Ag}]=1 \rightarrow E = E_0 + 0,0592 \cdot \lg([\text{Ag}^+])$$

Vor- und Nachteile

Vorteile:

- Titration von Analyten für die es keinen Indikator gibt ist dadurch möglich
- auch in trüben Lösungen möglich

Nachteile:

- es dürfen keinerlei Fremdionen anwesend sein

Photometrie

Theorie

Die Photometrie nutzt die Schwächung der Intensität des Lichtes beim Durchgang durch eine Probe, die bestimmte Wellenlängen des Lichtes absorbiert. Dafür wird das Licht durch einen Monochromator in seine Spektralfarben zerlegt und nur eine bestimmte Wellenlänge durch die Analyselösung in der Küvette gestrahlt. Die Stärke dieses Lichtes vorher und nachher wird ins Verhältnis gesetzt.

Die Intensitätsabnahme ist proportional zur Schichtdicke:

$$-dI/I = k \cdot c \cdot d \quad \text{Durch Integrieren: } -\ln(I/I_0) = k \cdot c \cdot d \quad k: \text{Proportionalitätsfaktor}$$

Durch Einführen des dekadischen Logarithmus und weglassen des Minuszeichens:

$$\lg(I_0/I) = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad E = \lg(I_0/I) \quad \text{Extinktion (Intensität vorher, } I_0 \text{ und nachher, } I)$$

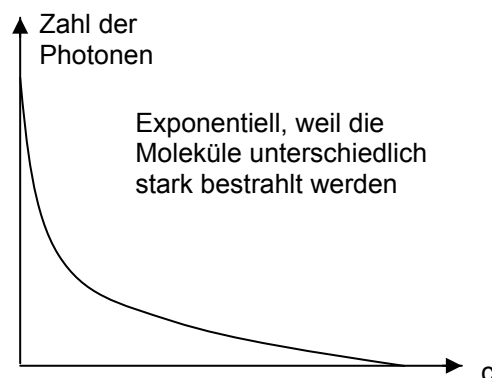
Labert-Beer-Gesetz:

$$E(\lambda) = \varepsilon(\lambda) \cdot c \cdot d \\ = \lg(I_0/I)$$

$E(\lambda)$ = Extinktion, gemessen bei der Wellenlänge λ
 $\varepsilon(\lambda)$ = molarer dekadischer Extinktionskoeffizient der absorbierenden Spezies und bei der Wellenlänge λ
 c = Stoffmengenkonzentration der absorbierenden Spezies ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)
 d = Länge des Lichtweges durch die Küvette mit der Probe

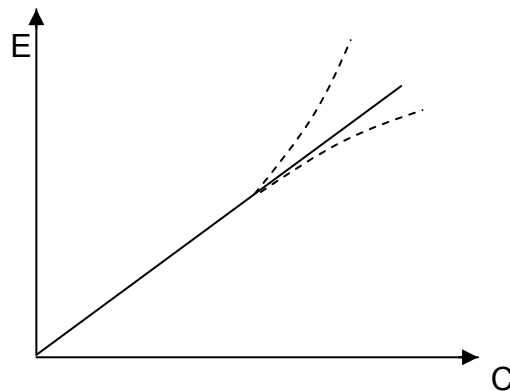
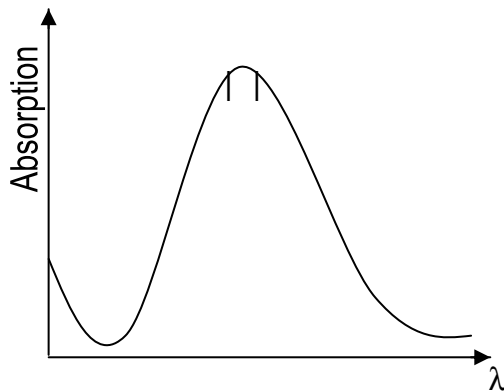
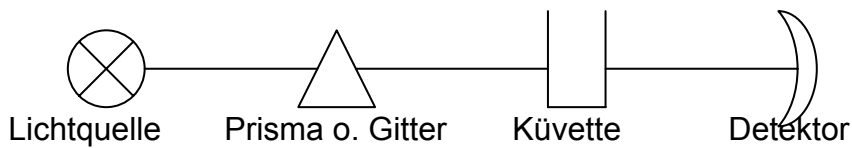
Wenn die Intensitäten bekannt sind kann daraus die Konzentration berechnet werden oder wenn verschiedene Eichproben gemessen wurden, kann über eine Eichgerade jede Konzentration in Abhängigkeit der Intensität berechnet werden.

λ [nm]	Farbe des Lichts	Komplementär
380-435	violett	gelbgrün
435-480	blau	gelb
480-490	grünblau	Orange
490-500	blaugrün	rot
500-560	grün	Purpur
560-580	gelbgrün	Violett
580-595	gelb	blau
595-650	orange	Grünblau
650-780	rot	blau



Quantitatives Grundpraktikum

Im Molekül werden bei dem Absorptionsvorgang Zentralionbanden (Übergangsmetalle), Elektronenübergangsbanden (Charge-Transfer) oder Banden des organischen Chelatbildners genutzt. Dabei muss die Energiedifferenz der zwei Orbitale in denen das Elektron springt der Energie der Wellenlänge entsprechen.



Der markierte Bereich im linken Diagramm ist für die Bestimmung am Besten, weil dort die Differenz der Wellenlängen des absorbierten Lichtes nicht so groß ist. Dadurch ist die Extinktion genauer und damit der Extinktionskoeffizient $\epsilon(\lambda)$ genauer.

Das rechte Diagramm zeigt eine Gerade, die nach dem ermitteln der Standardlösungen entsteht. Nun kann die Konzentration aus der Extinktion ermittelt werden. Bei einer solchen Gerade entstehen Schwankungen, wenn Komplexe schwach dissoziieren oder keine monochromatisches Licht durch die Küvette strömt.

Vor- und Nachteile

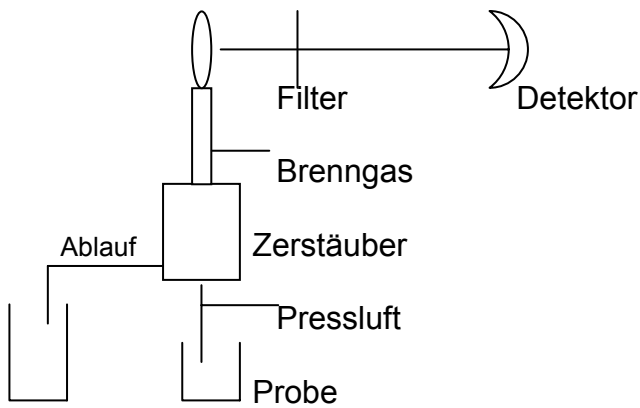
Vorteile: - Schnelligkeit
- hohe Empfindlichkeit

Nachteile: - Kalibrieren
- nur für geringe Konzentration möglich
(WW zwischen den Ionen)

Flammenphotometrie

Die Atomemissionsspektromie im Allgemeinen und auch in der Flammenphotometrie im Besonderen beruht auf der Grundlage, dass Alkali- und Erdalkalimetallsalze zuerst thermisch homolytisch gespalten werden und beim weiteren Erhitzen ein Teil der Atome in einen elektronisch energiereicheren Zustand überführt wird. Fallen die Elektronen der Atome in ihren Grundzustand zurück, geben sie die Energie in Form von Lichtquanten definierter Wellenlänge in den Raum ab. Speziell in einem niedrigen Konzentrationsbereich ist die Zahl der angeregten Atome direkt proportional zur Intensität des ausgesandten Lichts.

Die Apparatur arbeitet wie folgt: Die Probe wird über einen Schlauch angesaugt und mit Pressluft in einem Zerstäuberraum versprüht. Die Tröpfchen treffen auf eine Aufprallkugel und werden noch mal fein verteilt. Dahinter ist eine Verwirbelungseinheit, welche die Partikel mit Gas und Luft mischt. Der direkt darüber liegende Brenner zieht dieses Gemisch mit in die Flamme, wo das in der Lösung enthaltene Salz zersetzt und das Metall angeregt wird. Das Licht wird filtriert und die Intensität über einen Detektor in elektrischen Strom überführt.



Vor- und Nachteile

- | | |
|--|---|
| <p>Vorteile:</p> <ul style="list-style-type: none"> - quantitative Bestimmung für Natrium und Kalium möglich - gleichzeitige qualitative Aussage | <p>Nachteile:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Kalibrierung - nur kleine Konzentrationen - bei hoher Temperatur: Ionisierung |
|--|---|

Ionenchromatographie

Theorie

Das Verfahren hat seine Ursache in der unterschiedlichen Bindungsfestigkeit der Ionen an Ionenaustauschern. Der Austauscher ist die stationäre Phase an der die Analyselösung (mobile Phase) vorbei fließt. Er besteht aus organischen Polymerverbindungen mit Sulfonsäuregruppen für den Kationen- und Ammoniumgruppen für den Anionenaustausch. Der Analyt fließt nun mit einem Eluent (NaHCO_3 , Na_2CO_3 , HClO_4) gemischt unter Druck durch die Apparatur und an der stationären Phase vorbei. Dort konkurriert er mit den Eluent-Ionen um die Plätze am Ionenaustauscher. Je nach dem wie lange die Analytionen in der stationären Phase waren sind sie jetzt weiter hinten oder vorne „eingeordnet“. Die Lösung fließt nun durch einen Suppressor, der die Aufgabe hat die Leitfähigkeit des Eluenten zu vermindern, damit er bei der Analyse nicht stört. Dies funktioniert durch einen weiteren starken Ionenaustauscher. Die Hydrogencarbonationen werden durch H^+ zu CO_2 und Wasser überführt und Na^+ gegen H^+ ausgetauscht. Nach dem Suppressor kommt der Detektor, welcher die Leitfähigkeit der Lösung überprüft. Somit wird eine kontinuierlicher Kurvenverlauf gebildet, der davon abhängig ist wann welches Ionen an dem Detektor vorbei fließt.

Die Auswertung erfolgt dadurch, dass die enthaltenen Ionen nach ihrer Stabilität in der stationären Phase sortiert werden und dementsprechend im Kurvenverlauf vorne oder hinten zu finden sind. Auch die Stärke der Leitfähigkeit kann verraten um welche Ionen es sich handeln muss. Durch Standardlösungen werden Kalibriergeraden erstellt.

Mann kann über den Verteilungskoeffizienten berechnen wie stark eine Substanz durch die stationäre Phase zurückgehalten wird:

$$D_A = \frac{[A]_S}{[A]_M} \quad [A] = \text{Konzentration Analyt in der (S)taionären oder (M)obilen Phase}$$

Je größer sich die Koeffizienten der zu untersuchenden Ionen unterscheiden, desto besser sind sie zu trennen. Genauer wird die Berechnung, wenn dabei die Volumina der stationären und mobilen Phase noch ins Verhältnis gesetzt werden. Der Retentionsfaktor:

$$k' = D_A \cdot \frac{V_S}{V_M} = \frac{t_S}{t_M} \quad \text{Ideal ist der Quotient 2 - 5}$$

Quantitatives Grundpraktikum

Der Selektivitätskoeffizient gibt an, ob zwei Stoffe getrennt werden können oder nicht:

$$\alpha = \frac{t_{s2}}{t_{s1}} = \frac{k'_2}{k'_1}$$

t_s ist die Nettoretentionszeit, welches die reale Verweilzeit eines Stoffes auf der stationären Phase ist; sie berechnet sich wie folgt:

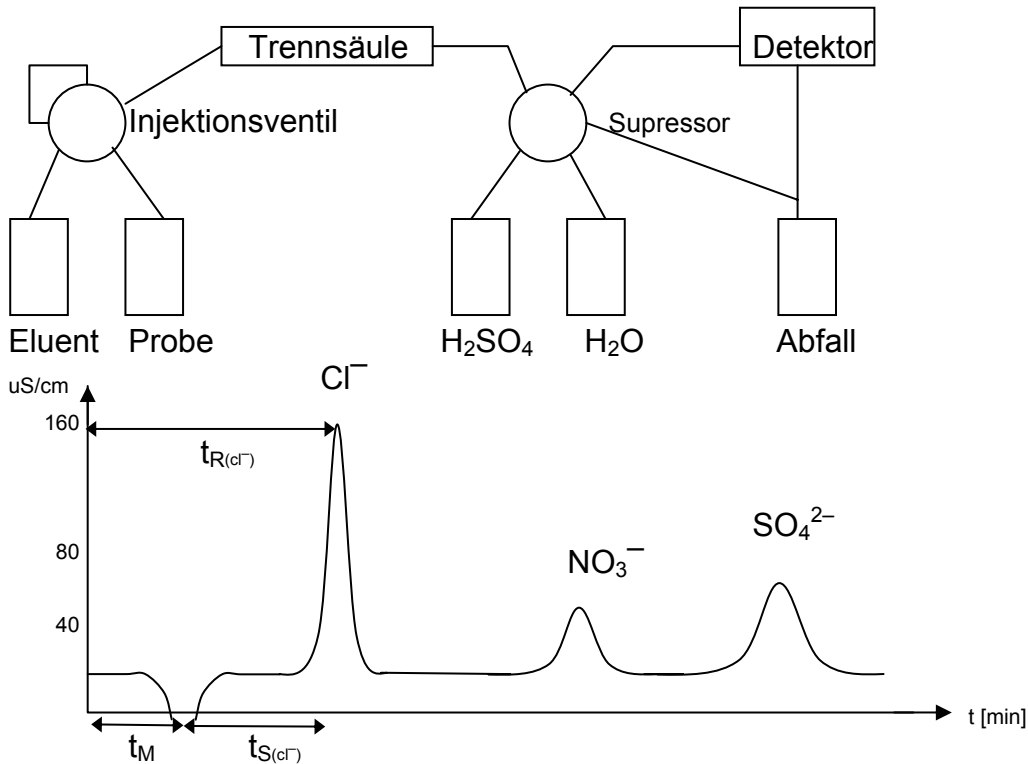
mit $k'_2 > k'_1$

$$t_s = t_R - t_M$$

t_R : ist die Gesamtzeit in der Trennsäule

t_M : ist die Totzeit, die Durchflusszeit ohne Wechselwirkung mit der stationären Phase

Der Koeffizient sollte 1,5 anstreben.



Vor- und Nachteile

Vorteile:

- gleichzeitige qualitative Aussage über Ionen möglich
- Trennung der Ionen

Nachteile:

- Kalibrierung
- nur kleine Konzentrationen