

# Analytik I

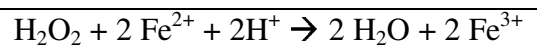
Grundlagen // Definitionen // Gravimetrie

## Gravimetrie

### Am Beispiel der **Fe – Bestimmung**

Durch **Vorbehandlung** wird alles Fe in  $\text{Fe}^{3+}$  umgewandelt, da ja in der zu untersuchenden Probe auch Fe in der Oxidationsstufe +II ( $\text{Fe}^{2+}$ ) auftreten kann:

Oxidation in saurer Lösung mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  oder  $\text{HNO}_3^-$ :

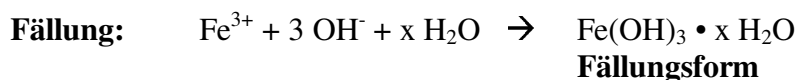
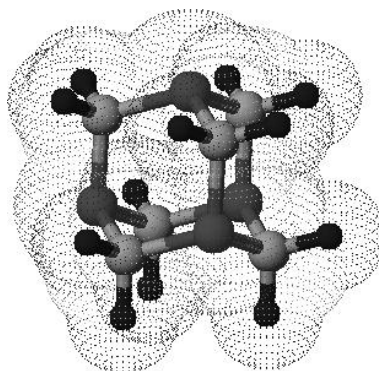
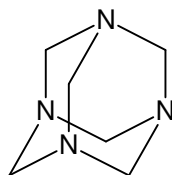


Die Ausfällung von  $\text{Fe}^{3+}$  erfolgt als Hydroxid, hierzu wird die  $\text{H}^+$  - Konzentration herabgesetzt (d.h. der pH – Wert erhöht).

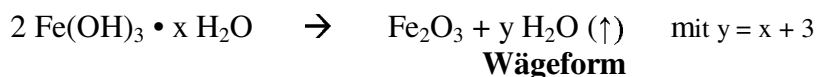
Das kann z.B. erfolgen gemäß:

1.  $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$
2.  $\text{Na}^+\text{Ac}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Na}^+ + \text{HAc}$
3.  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 + 6 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 6 \text{HCHO} + 4 \text{NH}_3$  (wie 1.)

Hexamethylentetramin („Urotropin“):



**Glühen bei 600 – 700°C:**



Äquivalente**Äquivalentzahl:**

$$\frac{1}{Z^*} \quad \text{mit: } Z^* = y = x$$

**Äquivalentteilchen:**

$$\frac{1}{x} B^{x-} \quad \text{bzw.: } \frac{1}{y} A^{y+}$$

**Äquivalentbeziehung:**

$$\frac{1}{y} A^{y+} + \frac{1}{x} B^{x-}$$

**Stoffmenge von Äquivalenten:**

$$n\left(\frac{1}{Z^*} X\right) = Z^* \cdot n(X)$$

**Säure – Base – Äquivalent:** Ein gedachtes Teilchen gibt bei einer Säure – Base – Reaktion 1 Proton ab bzw. bindet es, die Äquivalentzahl ist die Anzahl von  $H^+$  oder  $OH^-$ , die umgesetzt werden.

**Redox – Äquivalent:**

Das gedachte Teilchen nimmt bei der Redoxreaktion ein Elektron auf (Reduktion) oder gibt eines ab (Oxidation),  $Z^*$  ist der Betrag der Differenz der Oxidationszahl vor und nach der Reaktion.

**Ionen – Äquivalent:**

Ist das gedachte Teilchen ein Ionen, so ist das Ionen – Äquivalent der Bruchteil des Ions  $1 / Z^*$ , wobei  $Z^*$  den Betrag der Ladung des Ions darstellt.

**Molare Masse M:**

$$M(X) = \frac{m}{n(X)} = \frac{\text{Masse}}{\text{Stoffmenge (Molzahl)}} \quad \text{in } \left[ \frac{\text{kg}}{\text{mol}} \right]$$

**Grammäquivalent:**

$$M(eq) = M\left(\frac{1}{Z^*} X\right) = \frac{1}{Z^*} \cdot M(X) \quad \text{in } [g]$$

z.B.:  $M(\frac{1}{2} H_2SO_4) = 49 \text{ g / mol}$ **Moläquivalent:**

$$n(eq) = n\left(\frac{1}{Z^*} X\right) = Z^* \cdot n(X) \quad \text{in } [mol]$$

z.B.:  $n(H_2SO_4) = 0,1 \text{ mol} \rightarrow n(\frac{1}{2} H_2SO_4) = 0,2 \text{ mol}$ **Äquivalentkonzentration:**

$$c(eq) = c\left(\frac{1}{Z^*} X\right) = Z^* \cdot c(X) \quad \text{in } \left[ \frac{\text{mol}}{l} \right]$$

z.B.:  $c(KMnO_4) = 0,04 \text{ mol/l} \rightarrow c(\frac{1}{5} KMnO_4) = 0,2 \text{ mol / l}$ 

Auch „Normallösungen“, Maßlösung der Äquivalentlösung.

Gehalt von Lösungen:**Anteil:****Massenanteil:**

$$\omega_i = \frac{m_i}{\sum_i m_i} = \frac{m_i}{m} \quad \text{in} \quad \left[ \frac{g}{kg} \right]$$

**Stoffmengenanteil:**

$$X_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} \quad \text{in} \quad \left[ \frac{mol}{mol} \right] \quad \text{auch „Molenbruch“}$$

**Volumenanteil:**

$$\varphi_i = \frac{v_i}{\sum_i v_i} = \frac{v_i}{v_0} \quad \text{in} \quad \left[ \frac{l}{l} \right]$$

 $V_0 = \text{Volumen vor der Mischung} = \text{Gesamtvolumen bei idealen Mischungen}$ Konzentration:**Massenkonzentration:**

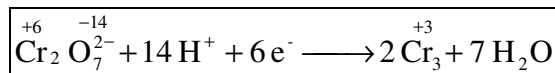
$$\beta_i = \frac{m_i}{V} \quad \text{in} \quad \left[ \frac{g}{l} \right]$$

**Stoffmengenkonzentration:**

$$c_i = \frac{n_i}{V} \quad \text{in} \quad \left[ \frac{mol}{l} \right] \quad \text{mit } n_i = c_i \cdot V$$

**Volumenkonzentration:**

$$\sigma_i = \frac{V_i}{V} = \varphi_i \quad \text{bei idealen Mischungen}$$

Beispiel:**Redoxreaktion:**

Redoxäquivalent

$$Z^* = 2 \cdot 3 = 6 \text{ M}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 294,184 \text{ g/mol} \quad c\left(\frac{1}{6} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right) = 1 \frac{\text{mol}}{l} \quad (1N)$$

$$\beta_i = \frac{m_i}{V} = \frac{n_i \cdot M_i}{V_i} = c_M \cdot M_i \quad M \cdot n = m \quad c = \frac{n}{V}$$

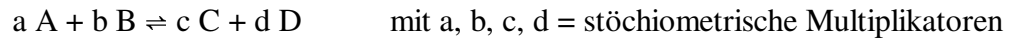
$$\beta\left(\frac{1}{6} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right) = c\left(\frac{1}{6} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right) \cdot M\left(\frac{1}{6} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right) \\ = 1 \text{ mol/l} \cdot 49,031 \text{ g/mol} = \underline{49,031 \text{ g/l}}$$

Ionenäquivalent

**Ionenreaktion (Fällung):**  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 2 \text{Ba}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{BaCrO}_4 (\text{s}) + 2 \text{H}^+$ 

$$Z^* = 2 \cdot 2 = 4 \quad \text{Ionenäquivalent – Konzentration: } c\left(\frac{1}{4} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right)$$

$$c\left(\frac{1}{4} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right) = \frac{294,184 \text{ g}}{4 \text{ l}} = 1N$$

Massenwirkungsgesetz (MWG)Allgemein gilt:

$$K_c = \frac{c_{\text{Produkte}}}{c_{\text{Reaktanden}}} = \frac{c_C^c \cdot c_D^d}{c_A^a \cdot c_B^b}$$

MWG<sub>c</sub> (Guldberg / Waage, empirisch 1867)

$K_c$  hängt von der Temperatur ab. Ist  $K \gg 1$ , liegt das Gleichgewicht auf der Seite der Produkte, ist  $K \ll 1$  auf der Seite der Edukte.

Für Gasreaktionen gilt adäquat:

$$K_p = \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b}$$

MWG<sub>p</sub>Homogene Gleichgewichte:

Alle Reaktionsteilnehmer sind in der gleichen Phase vorhanden (tauchen daher auch alle im MWG auf):

Beispiel:  $3 \text{H}_2 (\text{g}) + \text{N}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3 (\text{g})$ 

$$K_c = \frac{c_{\text{NH}_3}^2}{c_{\text{H}_2}^3 \cdot c_{\text{N}_2}} \quad \text{bzw.} \quad K_p = \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{H}_2}^3 \cdot p_{\text{N}_2}}$$

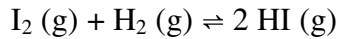
Heterogene Gleichgewichte:

Die Reaktionsteilnehmer treten in mehreren Phasen (fest, gasförmig oder flüssig) auf: Da feste Stoffe keine veränderlichen Konzentrationen haben, sind ihre Mengen für das Gleichgewicht unerheblich, daher treten im MWG keine Konzentrationsglieder für feste reine Phasen auf (s).

Beispiele:  $K_c = \frac{c_{\text{CO}_2}}{c_{\text{O}_2}}$  gilt für  $\text{C} (\text{s}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2 (\text{g})$

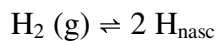
$K_p = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}}$  gilt für  $\text{C} (\text{s}) + \text{CO}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{CO} (\text{g})$

$p_{\text{CO}_2} = K_p$  gilt für  $\text{CaCO}_3 (\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO} (\text{s}) + \text{CO}_2 (\text{g})$

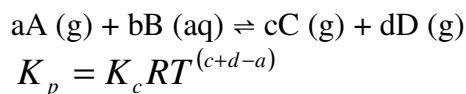
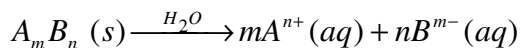
**Zusammenhang zwischen  $K_p$  und  $K_c$ :**a) für  $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$  mit  $a + b = c + d$  gilt  $K_p = K_c$ 

$$p_{H_2} = \frac{n_{H_2}}{V} RT = c_{H_2} \cdot RT \quad p_{I_2} = c_{I_2} \cdot RT \quad p_{HI} = c_{HI} \cdot RT$$

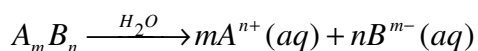
$$K_p = \frac{p_{HI}^2}{p_{I_2} \cdot p_{H_2}} = \frac{c_{HI}^2 \cdot (RT)^2}{c_{I_2} RT \cdot c_{H_2} RT} = K_c$$

b) für  $aA \rightleftharpoons bB$  mit  $a \neq b$ 

$$K_c = \frac{c_H^2}{c_{H_2}} \quad K_p = \frac{p_H^2}{p_{H_2}} = \frac{c_H^2 (RT)^2}{c_{H_2} (RT)} = K_c \cdot RT$$

c) **für alle Fälle gilt:****Das Löslichkeitsprodukt****Lösen eines schwerlöslichen Stoffes**MWG:

$$K_c = \frac{c(A)^m \cdot c(B)^n}{c(AB) (s)}$$

LP:

$$K_L = c(A^{n+})^m \cdot c(B^{m-})^n$$

$$L = \sqrt[m+n]{\frac{K_L}{m^m \cdot n^n}}$$

$$p_{ges} = p_a + p_b + p_c + \dots$$

$$p_a V = n_a RT \quad p_b V = n_b RT \dots$$

$$p_a = n_a \frac{RT}{V} \quad p_{a+b} = (n_a + n_b) \frac{RT}{V}$$

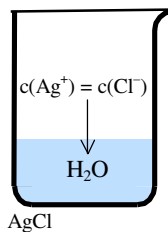
$$\Rightarrow p_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} p \quad \Rightarrow p_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} p$$

$$\text{Quotient} : \frac{n_A}{n_A + n_B} = x(A), \text{ Stoffmengenanteil}$$

Typische Anwendungsaufgaben:**Wie groß ist die Löslichkeit L von AgCl**a) **in reinem Wasser**b) **in KCl – Lsg. mit  $c(\text{KCl}) = 10^{-3} \text{ mol/l}$  ?****ad a)**  $c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-) = K_L = 1,1 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2 / \text{l}^2$ 

$$L = \sqrt{K_L} = \sqrt{10^{-10} \frac{\text{mol}^2}{\text{l}^2}} = 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{l}} \quad M(\text{AgCl}) = 143 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$L_M(\text{AgCl}) = L \cdot M(\text{AgCl}) = 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot 143 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 1,43 \cdot 10^{-3} \frac{\text{g}}{\text{l}} = \underline{\underline{1,43 \frac{\text{mg}}{\text{l}}}}$$

**ad b)**

$$L = c(\text{Ag}^+) = \frac{K_L}{c(\text{Cl}^-)} \quad c(\text{Cl}^-) = c(\text{Cl}^-)_{\text{AgCl}} + c(\text{Cl}^-)_{\text{KCl}}$$

$$\approx \cancel{10^{-5}} + 10^{-3}$$

vernachlässigt

$$L = \frac{K_L}{10^{-3} \text{ mol/l}} = \frac{10^{-10} \text{ mol}^2 / \text{l}}{10^{-3} \text{ mol/l}} = 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

*Das entspricht nicht den realen Bedingungen, da sich durch Hydratation Aggregate bilden können.*

**Wie viel mg  $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$  sind in 150 ml  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $25^\circ\text{C}$  löslich?**AB<sub>2</sub> – Verbindung →

$$L = \sqrt[3]{\frac{K_L}{1^1 \cdot 2^2}} = \sqrt[3]{\frac{1,57 \cdot 10^{-9} \text{ mol}^3}{4 \text{ l}^3}} = \sqrt[3]{0,3925 \cdot 10^{-9}} = 0,73 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

$$M(\text{Ba}(\text{IO}_3)_2) = 487,13 \cdot 10^3 \frac{\text{mg}}{\text{mol}}$$

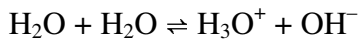
$$L_M(X) = L(X) \cdot M(X) = 487,13 \cdot 10^3 \frac{\text{mg}}{\text{mol}} \cdot 0,73 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{l}} = \underline{\underline{355,6 \frac{\text{mg}}{\text{l}}}}$$

$$\frac{1000 \text{ ml}}{355,6 \text{ mg}} = \frac{150 \text{ ml}}{x} \quad x = \frac{355,6 \text{ mg} \cdot 150 \text{ ml}}{1000 \text{ ml}} = \underline{\underline{53,3 \text{ mg}}}$$

**pH – Wert – Ionenprodukt des Wassers**

Der pH – Wert ist der negative dekadische Logarithmus der Wasserstoffionenkonzentration. ( $H_3O^+$ -Aktivität)

$$pH = -\log\left(\frac{c_{H_3O^+}}{1 \text{ mol} \cdot l^{-1}}\right)$$



nach MWG gilt:

$$\frac{c_{H_3O^+} \cdot c_{HO^-}}{c_{H_2O}^2} = K_c \Rightarrow c_{H_3O^+} \cdot c_{HO^-} = c_{H_2O}^2 \cdot K_c = K_W = 1,0 \cdot 10^{-14} \frac{\text{mol}^2}{l^2}$$

mit:  $pH + pOH = 14$

für reines Wasser:  $c_{H_3O^+} = c_{HO^-} = \sqrt{K_W} = 10^{-7} \frac{\text{mol}}{l}$

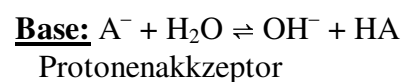
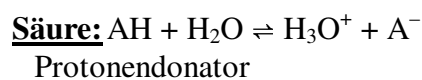
$$c(OH^-) = \frac{K_W}{c(H^+)} \quad c(H^+) = \frac{K_W}{c(OH^-)}$$

Beispiel:

$$c_{H_3O^+} = 10^{-2} \quad (pH = 2)$$

$$\frac{K_W}{c_{H_3O^+}} = \frac{10^{-14}}{10^{-2}} = c_{HO^-} = 10^{-10} \frac{\text{mol}}{l}$$

Für Säuren und Basen gilt:



$$K_S = \frac{c_{H_3O^+} \cdot c_{A^-}}{c_{AH}}$$

$$pK_S = -\log K_S$$

$$K_B = \frac{c_{OH^-} \cdot c_{HA}}{c_{A^-}}$$

$$pK_B = -\log K_B$$

$$K_S \cdot K_B = \frac{c_{H_3O^+} \cdot c_{A^-}}{c_{AH}} \cdot \frac{c_{OH^-} \cdot c_{HA}}{c_{A^-}} = c_{H_3O^+} \cdot c_{OH^-} = K_W$$

$$K_B = \frac{K_W}{K_S}$$

$$pK_S + pK_B = 14 = pK_W$$

Aktivitäten:

$$a = f \cdot c \quad \text{mit } 0 \leq f \leq 1 \text{ für } c \rightarrow 0 \text{ geht } f \rightarrow 1$$

Für Aktivitäten gelten Gesetze, wie MWG, Lösl. Pr. streng.

$$\text{Ionenstärke: } I = \frac{1}{2} (c_A \cdot z_A^2 + c_B \cdot z_B^2 + c_C \cdot z_C^2 + \dots) = \frac{1}{2} \sum_i c_i \cdot z_i^2$$

Mit A, B, C, Ionen und  $Z_A, Z_B, Z_C$ , entspr. Ladungen

Beispiele: KCl – Lsg. mit  $c = 0,02 \text{ mol/l}$   
 $I = \frac{1}{2} [0,02 \cdot 1^2 + 0,02 \cdot (-1)^2] = \underline{0,02}$

BaCl<sub>2</sub> – Lsg. mit  $c = 0,01 \text{ mol/l}$   
 $I = \frac{1}{2} [0,01 \cdot 2^2 + 0,02 \cdot (-1)^2] = \frac{1}{2} [0,04 + 0,02] = \underline{0,03}$

MgSO<sub>4</sub> – Lsg. mit  $c = 0,01 \text{ mol/l}$   
 $I = \frac{1}{2} [0,01 \cdot 2^2 + 0,01 \cdot (-2)^2] = \frac{1}{2} [0,04 + 0,04] = \underline{0,04}$

Debye – Hückel – Gesetzmäßigkeit:

nach Peter Debye (1884 – 1966) und Erich Hückel (1895 – 1973)

niedrige Ionenstärke:

$$I \leq 0,01 \Rightarrow \log y_i = -\frac{1}{2} z_i^2 \cdot \sqrt{I}$$

höhere Ionenstärke:

$$I \leq 0,1 \Rightarrow \log y_i = -\frac{1}{2} \cdot \frac{z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

(mit  $y_i$ , Aktivitätskoeffizient)

Beispiel: MgSO<sub>4</sub> – Lsg. mit  $c = 0,01 \text{ mol/l}$  und  $I = 0,04$

$$\log y_{Mg^{2+}} = \log y_{SO_4^{2-}} = \frac{-0,5 \cdot 2^2 \cdot \sqrt{0,04}}{1 + \sqrt{0,04}} = -\frac{0,4}{1,2} = -0,33$$

$$y_{Mg^{2+}} = y_{SO_4^{2-}} = \underline{0,468}$$

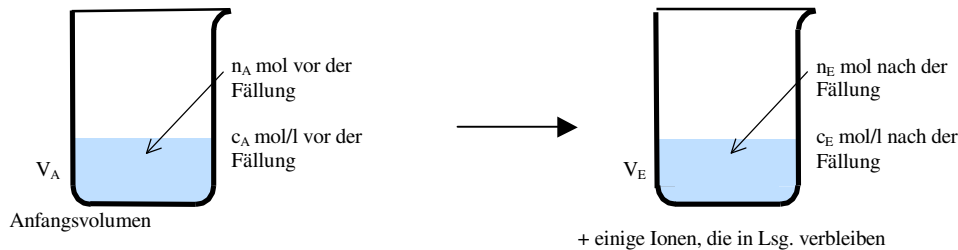
$$\log \frac{1}{n} = \log 1 - \log n = -\log n$$

Bedenke:

$$Z = \frac{1}{10^x} = \frac{1}{\log x} = -\log x \quad 10^{\log x} = x \Leftrightarrow \log x := 10^x$$

Fällungen:

Der **Fällungsgrad**  $\varphi$  erlaubt es, das Ausmaß einer Fällung abzuschätzen.



$$\frac{\varphi}{100\%} = \frac{n_A - n_E}{n_A} = \frac{\text{ausgefallene Stoffmenge}}{\text{ursprüngliche Stoffmenge}}$$

$$\Rightarrow \varphi = \left(1 - \frac{n_E}{n_A}\right) \cdot 100\%$$

$$c = \frac{\text{mol}}{\text{l}} = \frac{n \text{ mol}}{V \text{ l}} \quad n = c \cdot V$$

$$n_A = c_A \cdot V_A \quad n_E = c_E \cdot V_E$$

$$\varphi = \left(1 - \frac{c_E \cdot V_E}{c_A \cdot V_A}\right) \cdot 100\%$$

als vollständige Fällung könnte

vollst. Fällung :=  $\lim \rho = 100$

$$\Rightarrow \lim \left(1 - \frac{n_E}{n_A}\right) \cdot 100\% = 100\%$$

keine mathematische Lösung, daher gibt es keine 100%ige Fällungen!

$$\text{Quantitative Fällung} := \left\{ \exists \varphi \in \forall \varphi \mid 100\% - x\% < \varphi \right\}$$

Bei der quantitativen Fällung existiert ein Fällungsgrad aus der Menge aller möglichen Fällungsgrade, für den gilt, dass die Differenz von 100% und Genauigkeitsfaktor den (im Experiment gemessenen) Fällungsgrad nicht überschreitet.

$$\text{Genauigkeitsfaktor } x := \frac{a \cdot 100\%}{m_A}$$

mit  $a$  = Wägegenauigkeit,  
 $m_A$  = theoretische Ausfällung  
 $m_A = M \cdot n_A$   
 $= M \cdot c_A \cdot V_A$

**Bestimmung von  $Ba^{2+}$  durch Ausfällen von  $BaSO_4$  mit  $K_L(BaSO_4) = 10^{-10} \text{ mol}^2/l^2$   
Durch Zugabe von  $Na_2SO_4$  – Lsg. der Konzentration  $c = 10^{-2} \text{ mol}^2/l^2$**

1.) Wann beginnt die Fällung?

Immer dann, wenn das Löslichkeitsprodukt überschritten wird:

$$K_L(BaSO_4) = c(Ba^{2+}) \cdot c(SO_4^{2-}) = 10^{-10} \frac{\text{mol}^2}{l^2}$$

$$c_A(\text{Barium}) = 0,01 \frac{\text{mol}}{l} = 10^{-2} \frac{\text{mol}}{l}$$

$$c(SO_4^{2-}) = \frac{K_L}{c(Ba^{2+})} = \frac{10^{-10} \text{ mol}^2/l}{10^{-2} l^2 \text{ mol}} \geq 10^{-8} \frac{\text{mol}}{l}$$

2.) Wie viel ml  $Na_2SO_4$  – Lsg. sind das?

$$\begin{aligned} n(SO_4^{2-}) &= V(Na_2SO_4) \cdot c(Na_2SO_4) \\ &= V(SO_4^{2-}) \cdot c(SO_4^{2-}) \end{aligned}$$

$$V(Na_2SO_4) = \frac{n(SO_4^{2-})}{c(Na_2SO_4)} = \frac{10^{-9} \text{ mol}}{10^{-2} \text{ mol/l}} = 10^{-7} l = 10^{-4} \text{ ml}$$

Bei (Faustregel): 30 Tropfen  $\rightarrow$  ca. 1 ml  
1 Tropfen  $\rightarrow$  ca. 0,03 ml

3.) Wie groß ist der Fällungsgrad?

$$\begin{aligned} V_A &= 100 \text{ ml} & V_E &= 200 \text{ ml (gleiche Menge BaSO}_4) \\ c_A &= 10^{-2} \text{ mol/l} & c_E(Ba^{2+}) &= c_E(SO_4^{2-}) = \sqrt{K_L} = \sqrt{10^{-10} \text{ mol}^2/l^2} = \underline{\underline{10^{-5} \text{ mol/l}}} \end{aligned}$$

Es ergibt sich bei Zusatz der gleichen Menge  $Na_2SO_4$  – Lsg.:

$$\begin{aligned} \varphi &= \left( 1 - \frac{10^{-5} \text{ mol/l} \cdot 2 \cdot 10^{-1} l}{10^{-2} \text{ mol/l} \cdot 1 \cdot 10^{-1} l} \right) \cdot 100 \% = \left( 1 - \frac{10^{-6}}{10^{-3}} \right) \cdot 100 \% \\ &= 100 - 2 \cdot 10^{-1} = 100 - 0,2 = \underline{\underline{99,8 \% \text{ als Fällungsgrad}}} \end{aligned}$$

4.) Haben wir damit ein analytisches Ergebnis erzielt?

$$\begin{aligned} M(BaSO_4) &= 233 \text{ g/mol, Anfang: Ba}^{2+} \text{ in der Lsg.} \\ c_A \cdot V_A &= n_A = 10^{-2} \text{ mol/l} \cdot 10^{-1} l = 10^{-3} \text{ mol Ba}^{2+} \end{aligned}$$

Wenn alles  $Ba^{2+}$  gefällt würde, wäre die theoretische Auswaage:  
 $10^{-3} \text{ mol} \cdot 233 \text{ g/mol} = 233 \cdot 10^{-3} \text{ g} = 233 \text{ mg}$

$$\frac{0,1 \text{ mg Wägegenauigkeit}}{233 \text{ mg theoretische Auswaage}} \cdot 100 \% = \underline{\underline{0,04 \%}}$$

**Facit:** Wir müssen unter 0,04 % kommen.

5.) Was wäre, wenn wir 1 ml dieser Lsg. im Überschuss zugäben?

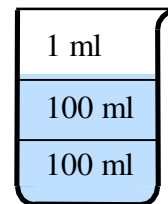
$$c(\text{SO}_4^{2-})_{\text{gesamt}} = 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{l}} + \frac{10^{-3} \text{l} \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}}{0,201 \text{l}} = 10^{-5} + \frac{10^{-5}}{0,2} = \underline{\underline{6 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{l}}}}$$

aus BaSO<sub>4</sub> – Niederschlag Vereinfachung

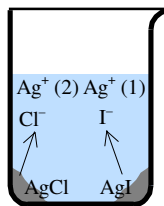
$$c(\text{Ba}^{2+}) = \frac{KL}{c(\text{SO}_4^{2-})_{\text{gesamt}}} = \frac{10^{-10} \text{ mol}^2 / \text{l}^2}{6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}} = \frac{1}{6} \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{l}} = c_E'$$

$$\varphi = \left( 1 - \frac{c_E' \cdot V_E}{c_A \cdot V_A} \right) \cdot 100\% = \left( 1 - \frac{1/6 \cdot 10^{-5} \cdot 2 \cdot 10^{-1}}{10^{-2} \cdot 10^{-1}} \right) \cdot 100\% = \left( 1 - \frac{1}{3} \cdot 10^{-3} \right) \cdot 100\%$$

$$= 100 - 0,03 = \underline{\underline{99,97\%}}$$

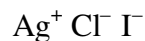


### Gleichzeitige Fällung zweier Niederschläge („Trennung“)



$$c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-) = K_L(\text{AgCl}) = 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{l}^2$$

$$c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{I}^-) = K_L(\text{AgI}) = 10^{-16} \text{ mol}^2/\text{l}^2$$



$$\text{Gleichgewicht: } c(\text{Ag}^+)_{\text{aus AgCl}} = c(\text{Ag}^+)_{\text{aus AgI}}$$

$$\frac{K_L(\text{AgCl})}{c(\text{Cl}^-)} = \frac{K_L(\text{AgI})}{c(\text{I}^-)} \Rightarrow \frac{10^{-10}}{c(\text{Cl}^-)} = \frac{10^{-16}}{c(\text{I}^-)} \Rightarrow \frac{c(\text{I}^-)}{c(\text{Cl}^-)} = \frac{10^{-16}}{10^{-10}} = \underline{\underline{10^{-6}}}$$

Ist eine quantitative Fällung des I<sup>-</sup> von Cl<sup>-</sup> möglich?

Vorgelegt werden 100 ml einer Lösung mit

$$c_A(\text{I}^-) = 0,1 \text{ mol/l} = 10^{-1} \text{ mol/l} \quad c_A(\text{Cl}^-) = 0,1 \text{ mol/l} = 10^{-1} \text{ mol/l}$$

Reagenzlg.: AgNO<sub>3</sub> mit c<sub>A</sub>(Ag<sup>+</sup>) = 0,1 mol/l = 10<sup>-1</sup> mol/l

Endkonzentrationen:

$$\frac{c(\text{I}^-)}{c(\text{Cl}^-)} = \frac{c_E(\text{I}^-)}{10^{-1} \text{ mol/l}} = 10^{-6}$$

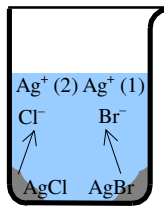
Für c<sub>E</sub>(I<sup>-</sup>) muss gelten:

$$c_E(\text{I}^-) = 10^{-6} \cdot 10^{-1} = 10^{-7} \text{ mol/l}$$

Zur Ausfällung sind ca. 100 ml der Ag<sup>+</sup> – Lösung nötig:

$$V_E = V_A + 100 \text{ ml} = 2 V_A = 200 \text{ ml} = 2 \cdot 10^{-1} \text{ l}$$

$$\varphi = \left( 1 - \frac{c_E \cdot V_E}{c_A \cdot V_A} \right) \cdot 100\% = \left( 1 - \frac{2 \cdot 10^{-8}}{10^{-2}} \right) \cdot 100\% = 100 - 2 \cdot 10^{-4} = \underline{\underline{99,9998\%}}$$



$$c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Br}^-) = K_L(\text{AgBr}) = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^2/\text{l}^2$$

$$c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-) = K_L(\text{AgCl}) = 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{l}^2$$



$$\text{Gleichgewicht: } c(\text{Ag}^+)_{\text{aus AgCl}} = c(\text{Ag}^+)_{\text{aus AgBr}}$$

$$\frac{K_L(\text{AgCl})}{c(\text{Cl}^-)} = \frac{K_L(\text{AgBr})}{c(\text{Br}^-)} \Rightarrow \frac{10^{-10}}{c(\text{Cl}^-)} = \frac{5 \cdot 10^{-3}}{c(\text{Br}^-)} \Rightarrow \frac{c(\text{Cl}^-)}{c(\text{Br}^-)} = \frac{10^{-10}}{5 \cdot 10^{-3}} = \underline{\underline{2 \cdot 10^{-8}}}$$

Ist eine quantitative Fällung des  $\text{Cl}^-$  von  $\text{Br}^-$  möglich?

Vorgelegt werden 100 ml einer Lösung mit

$$c_A(\text{Br}^-) = 0,1 \text{ mol/l} = 10^{-1} \text{ mol/l} \quad c_A(\text{Cl}^-) = 0,1 \text{ mol/l} = 10^{-1} \text{ mol/l}$$

Reagenzlg.:  $\text{AgNO}_3$  mit  $c_A(\text{Ag}^+) = 0,1 \text{ mol/l} = 10^{-1} \text{ mol/l}$

Endkonzentrationen:

$$\text{Für } c_E(\text{Cl}^-) \text{ muss gelten: } \frac{c(\text{Cl}^-)}{c(\text{Br}^-)} = \frac{c_E(\text{Cl}^-)}{10^{-1} \text{ mol/l}} = 2 \cdot 10^{-8}$$

$$c_E(\text{Cl}^-) = 2 \cdot 10^{-8} \cdot 10^{-1} = 2 \cdot 10^{-9} \text{ mol/l}$$

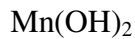
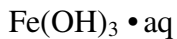
Zur Ausfällung sind ca. 100 ml der  $\text{Ag}^+$  - Lösung nötig:

$$V_E = V_A + 100 \text{ ml} = 2 V_A = 200 \text{ ml} = 2 \cdot 10^{-1} \text{ l}$$

$$\varphi = \left( 1 - \frac{c_E \cdot V_E}{c_A \cdot V_A} \right) \cdot 100\% = \left( 1 - \frac{2 \cdot 10^{-1} \cdot 2 \cdot 10^{-9}}{10^{-2}} \right) \cdot 100\% = \underline{\underline{99,999996\%}}$$

### Zusammenfassung des Rechenweges:

- mit dem Löslichkeitsprodukt das Verhältnis der Ionen berechnen (Quotient so wählen, dass  $Q(X)$  möglichst klein)
- $c_A$  und  $c_E$  der vorgelegten Lsg. ermitteln
- $c_E$  des Ions mit der kleineren Löslichkeit  $K_L$  ermitteln
- Endvolumen bestimmen
- Fällungsgrad berechnen

Fällung von Hydroxiden

pH – abhängige Fällung:  $c(\text{Fe}^{3+}) \cdot c(\text{OH}^-)^3 = K_L [\text{Fe}(\text{OH})_3] = 10^{-37,4} \text{ mol}^4/\text{l}^4$   
 $c(\text{Mn}^{2+}) \cdot c(\text{OH}^-)^2 = K_L [\text{Mn}(\text{OH})_2] = 10^{-14,2} \text{ mol}^3/\text{l}^3$

**Bei welchem pH – Wert muss man die Fällung vornehmen, um eine Trennung zu erreichen ?**

$$c(\text{OH}^-) = \frac{K_w}{c(\text{H}^+)} = \frac{10^{-14}}{c(\text{H}^+)}$$

$$c(\text{OH}^-) = \frac{K_w}{c(\text{H}^+)} = \frac{10^{-14}}{c(\text{H}^+)}$$

$$c(\text{Fe}^{3+}) \cdot \left( \frac{10^{-14}}{c(\text{H}^+)} \right)^3 = K_L$$

$$c(\text{Mn}^{2+}) \cdot \left( \frac{10^{-14}}{c(\text{H}^+)} \right)^2 = K_L$$

$$c(\text{Fe}^{3+}) \cdot \frac{10^{-42}}{c(\text{H}^+)^3} = 10^{-37,4}$$

$$c(\text{Mn}^{2+}) \cdot \frac{10^{-28}}{c(\text{H}^+)^2} = 10^{-14,2}$$

$$c(\text{Fe}^{3+}) = 10^{4,6} \cdot c(\text{H}^+)^3$$

$$c(\text{Mn}^{2+}) = 10^{13,8} \cdot c(\text{H}^+)^2$$

$$\log c(\text{Fe}^{3+}) = \log 10^{4,6} + 3 \cdot \log c(\text{H}^+)$$

$$\log c(\text{Mn}^{2+}) = \log 10^{13,8} + 2 \cdot \log c(\text{H}^+)$$

$$-\log c(\text{Fe}^{3+}) = -4,6 - 3 \cdot \log c(\text{H}^+)$$

$$-\log c(\text{Mn}^{2+}) = -13,8 - 2 \cdot \log c(\text{H}^+)$$

$$\text{mit } \log c(\text{H}^+) = -\text{pH}$$

$$\text{mit } \log c(\text{H}^+) = -\text{pH}$$

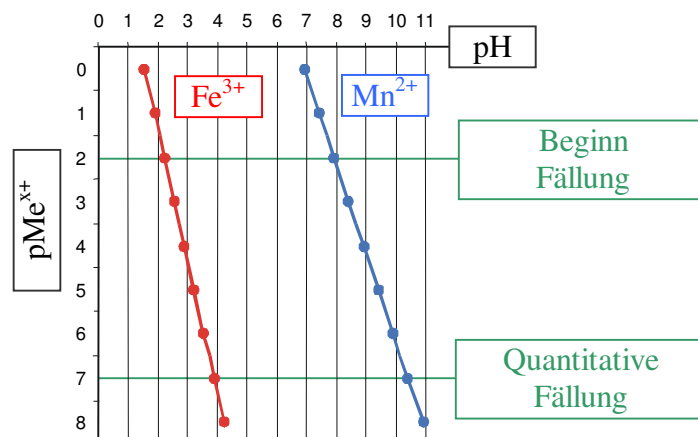
$$\underline{\underline{\text{pFe}^{3+} = -4,6 + 3 \cdot \text{pH}}}$$

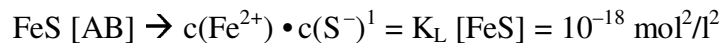
$$\underline{\underline{\text{pMn}^{2+} = -13,8 + 2 \cdot \text{pH}}}$$

Erstellen eines Fällungsdiagrammes:

Eine Gerade wird durch 2 Punkte gegeben

$\text{pFe}^{3+} = 0$ 3 pH = 4,6 pH = 1,53	$\text{pMn}^{2+} = 0$ 2 pH = 13,8 pH = 6,9	$M(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 107 \text{ g/mol}$ ca. 1 g Auswaage $0,1 \text{ mg} / 1000 \text{ mg} = 10^{-4}$
$\text{pFe}^{3+} = 5$ $-4,6 + 3 \text{ pH} = 5$ pH = 3,2	$\text{pMn}^{2+} = 5$ 2 pH = 13,8 pH = 9,4	$c_A = 10^{-2} \text{ mol/l Mn}^{2+}$ <b>Beginn der Fällung:</b> pH = 7,9 <b>quantitative Fällung:</b> $c_E = 10^{-7} \text{ mol/l Mn}^{2+}$ pH = 10,4



**Wie groß muss der pH – Wert sein, damit aus einer Lsg. von  $Fe^{2+}$  FeS ausfällt?**

$$\frac{c(H^+) \cdot c(A^-)}{c(AH)} = K_s \Rightarrow \frac{c(H^+)^2 \cdot c(S^{2-})}{c(H_2S)} = K_s = 10^{-20} \frac{\text{mol}^2}{l^2}$$

$$\text{mit } c(H_2S) = 10^{-1} \text{ mol/l} :$$

$$\frac{c(H^+)^2 \cdot c(S^{2-})}{10^{-1}} = K_s = 10^{-20} \Rightarrow \frac{10^{-21}}{c(H^+)^2} = c(S^{2-})$$

$$c(Fe^{3+}) \cdot \frac{10^{-21}}{c(H^+)^2} = K_L = 10^{-18}$$

$$c(Fe^{3+}) = \frac{10^{-18}}{10^{-21}} \cdot c(H^+)^2$$

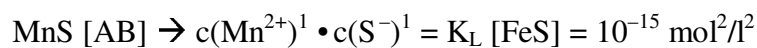
$$\log c(Fe^{2+}) = 3 + 2 \log c(H^+)$$

$$pFe^{2+} = -3 + 2 \cdot pH$$

$$c_A = 10^{-2} \text{ mol/l} \quad pFe^{2+} = 2$$

$$2 = -3 + 2pH \quad \underline{\underline{p = 2,5}}$$

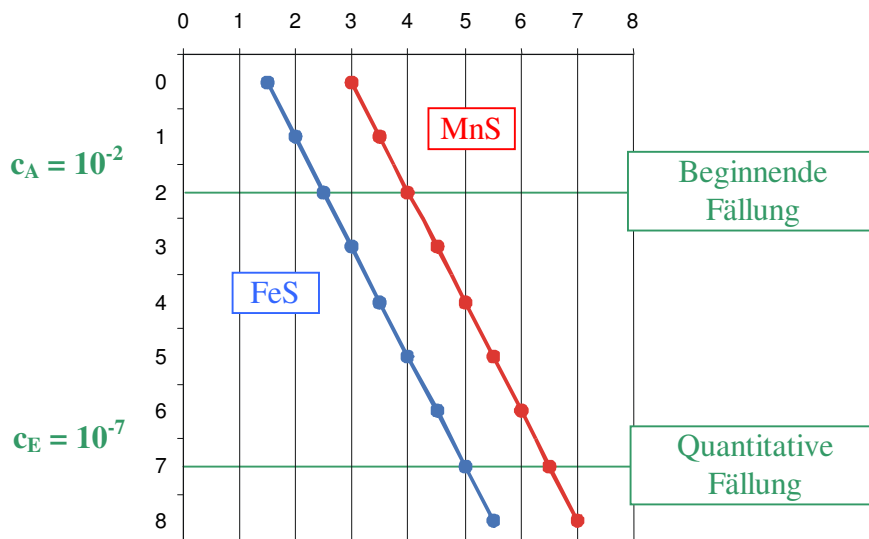
Bei  $pH \geq 2,5$  kann das Eisen als Sulfid ausfallen.

**Erstellung der  $pMn^{2+}$  – Gleichung für MnS**

$$c(Mn^{2+}) \cdot \frac{10^{-21}}{c(H^+)^2} = K_L = 10^{-15}$$

$$c(Mn^{2+}) = \frac{10^{-15}}{10^{-21}} \cdot c(H^+)^2 = 10^6 \cdot c(H^+)^2$$

$$pMn^{2+} = -6 + 2 \cdot pH$$



**Ab wann beginnt die MnS – Fällung?**

$$p(\text{Mn}^{2+}) = 2 \rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2} [p(\text{Mn}^{2+}) + 6] \rightarrow \frac{1}{2} [2 + 6] = 4$$

**Wie viel FeS ist dann schon ausgefallen?**

$$\text{pH} = 4 \rightarrow \text{pFe}^{2+} = -3 + 2 \cdot \text{pH} = -3 + 2 \cdot 4 = 5 \rightarrow \text{cFe}^{2+} = 10^{-5}$$

**Wie groß ist der entspr. Fällungsgrad FeS?**

$$\varphi = \left(1 - \frac{c_E \cdot V_E}{c_A \cdot V_A}\right) \cdot 100\% = \left(1 - \frac{10^{-5} \cdot V_E}{10^{-2} \cdot V_A}\right) \cdot 100\% = \underline{\underline{99,9\%}}$$

$V_E \approx V_A$

**Wie groß ist der entspr. Fällungsgrad MnS?**

$$p(\text{Mn}^{2+}) = -6 + 2 \text{ pH} = -6 + 8 = 2 \rightarrow \text{c}(\text{Mn}^{2+}) = 10^{-2} \text{ mol/l}$$

**Gehen wir einen kleinen Wenig über dem pH Wert von 4:**

$$\text{pH}(\text{Mn}^{2+}) = 4,1$$

**Dann wären schon  $\text{cFe}^{2+} = 10^{-5,2}$  FeS ausgefallen:**

$$\text{pH} = 4,1 \rightarrow \text{pFe}^{2+} = -3 + 2 \cdot \text{pH} = -3 + 2 \cdot 4,1 = 5,2 \rightarrow \text{cFe}^{2+} = 10^{-5,2}$$

**Der entspr. Fällungsgrad FeS wäre dann:**

$$\varphi = \left(1 - \frac{c_E \cdot V_E}{c_A \cdot V_A}\right) \cdot 100\% = \left(1 - \frac{10^{-5,2} \cdot V_E}{10^{-2} \cdot V_A}\right) \cdot 100\% = \underline{\underline{99,94\%}}$$

$V_E \approx V_A$

**Es wären aber dann schon 37% MnS ausgefallen:**

$$p(\text{Mn}^{2+}) = -6 + 2 \text{ pH} = -6 + 8,2 = 2,2 \rightarrow \text{c}(\text{Mn}^{2+}) = 10^{-2,2} \text{ mol/l} = \underline{\underline{0,631 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}}}$$

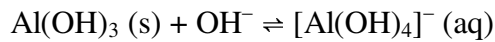
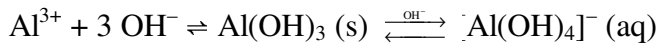
Also sind dann noch  $0,631 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$  in der Lösung

$$c_A = 10^{-2} \quad 10^{-2} - 0,631 \cdot 10^{-2} \rightarrow 37\% \text{ des } \text{Mn}^{2+} \text{ sind ausgefallen}$$

**Facit:**

Wir sehen also, dass das hier nicht zur quantitativen Bestimmung von  $\text{Fe}^{2+}$  geeignet ist. Man kann sich mit einer Umfällung Abhilfe schaffen:

Man löst dabei nochmals auf und fällt wieder, der Vorteil, langsam sinkt der MnS – Gehalt und man nähert sich dem FeS – Gehalt.

**Die Fällung von Aluminiumhydroxid:****Fällung von  $p\text{Al}^* = p[\text{Al(OH)}_4]^-$** 

$$\frac{c([\text{Al(OH)}_4]^-)}{c(\text{Al(OH)}_3) \cdot c(\text{OH}^-)} = K \approx 1$$

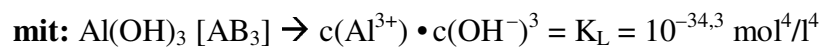
Da  $\text{Al(OH)}_3$  fest, nicht berücksichtigt.

$$c([\text{Al(OH)}_4]^-) = c(\text{OH}^-) = \frac{10^{-14}}{c(\text{H}^+)} \quad (K_w)$$

$$p(\text{Al}^*) = -\log \frac{10^{-14}}{c(\text{H}^+)} = 14 - pH$$

$$p\text{Al}^* = 2 \rightarrow pH = 14$$

$$p\text{Al}^* = 7 \rightarrow pH = 7$$

**Fällung von  $\text{Al(OH)}_3$** 

$$c(\text{OH}^-) = \frac{K_w}{c(\text{H}^+)} = \frac{10^{-14}}{c(\text{H}^+)}$$

$$c(\text{Al}^{3+}) \cdot \left( \frac{10^{-14}}{c(\text{H}^+)} \right)^3 = K_L$$

$$c(\text{Al}^{3+}) \cdot \frac{10^{-42}}{c(\text{H}^+)^3} = 10^{-34,3}$$

$$c(\text{Al}^{3+}) = 10^{7,7} \cdot c(\text{H}^+)^3$$

$$\log c(\text{Al}^{3+}) = \log 10^{7,7} + 3 \cdot \log c(\text{H}^+)$$

$$-\log c(\text{Al}^{3+}) = -7,7 - 3 \cdot \log c(\text{H}^+)$$

$$\text{mit } \log c(\text{H}^+) = -pH$$

$$\underline{\underline{p\text{Al}^{3+} = -7,7 + 3 \cdot pH}}$$

$$p\text{Al}^{3+} = 2$$

$$9,7 = 3 \text{ pH}$$

$$pH = \underline{\underline{3,2}}$$

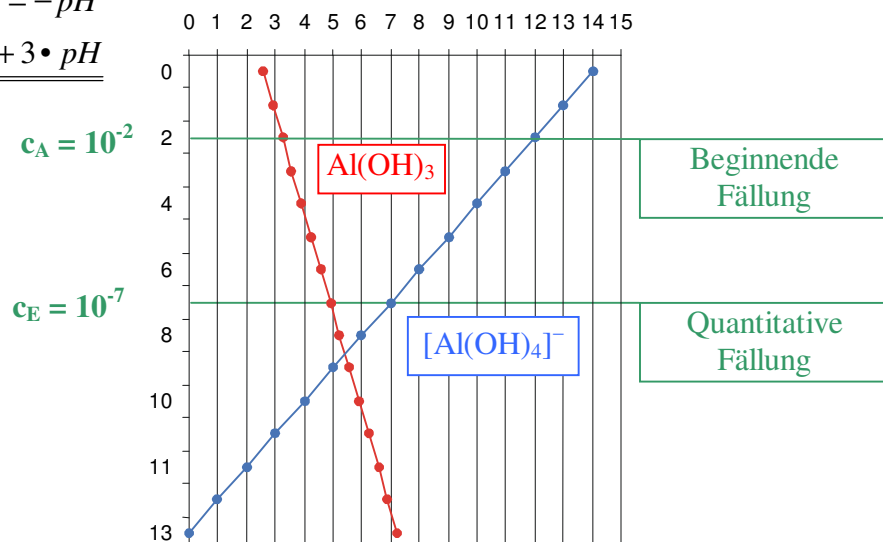
Ab pH = 3,2 beginnt die Fällung.

$$p\text{Al}^{3+} = 7$$

$$14,7 = 3 \text{ pH}$$

$$pH = \underline{\underline{4,9}}$$

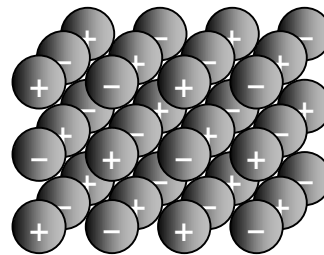
qualitative Fällung  $10^{-7}$  mol/l ab  
pH = 4,9



## Bildung von Niederschlägen

AgCl – Niederschlag, kristallin

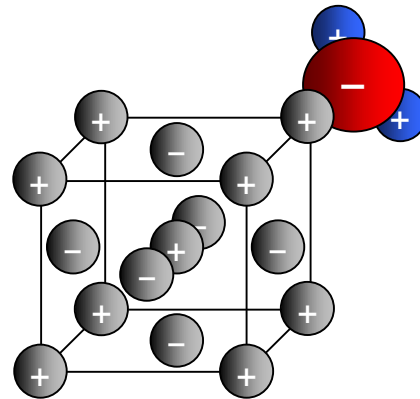
Keim: 



### Keimkristallwachstum

Es lagern sich zunehmend Ionen entgegengesetzter Ladung an, der Kristall beginnt zu wachsen.

Innerhalb des Kristalls sind die Ladungen gut ausgeglichen, daher in einer stabilen Lage. An den Rändern und Ecken des Kristalls können sich z.B. polare Wasserteilchen anlagern und gut angreifen. Dort haben die Kristallionen eine höhere Energie, da sich die Anziehungskräfte nicht gänzlich ausgleichen können.

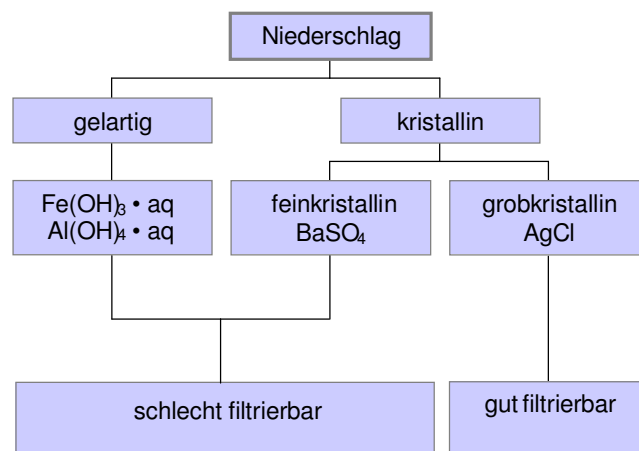


### Verunreinigungen

- bei gelartigen Niederschlägen  
→ Adsorption
- bei feinkristallinen / grobkristallinen Niederschlägen  
→ Einschluss

Es tritt eine hohe Keimbildung bei Übersättigung ein (kleine Kristalle, feinkristallin)

### Arten von Niederschlägen



### Grobe Kristalle erhält man durch Reduktion der Keimbildung:

- verd. Lsg.
- langsames Zutropfen und Umrühren
- Fällung in der Wärme

### Prozesse im Anschluss an eine Fällung

- Teilchenwachstum (Löslichkeit kleiner Teilchen ist höher, da nicht so gesättigte Anziehungskräfte und eine größere Oberfläche vorliegen)
- Rekristallisation (längeres Stehenlassen 1 – 2 h)



**Dendriten** (gr. Dendron = Baum), auch „Skelettkristalle“; **können gut Adsorbieren**

Fällung aus homogener Lösung (PFHS – Methode)

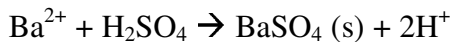
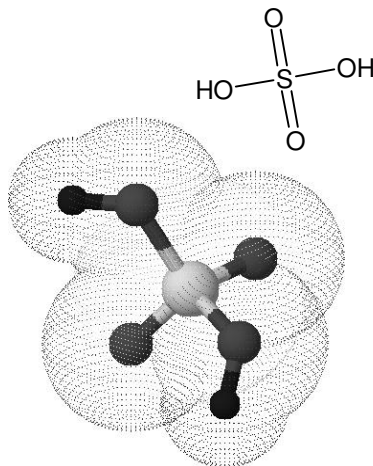
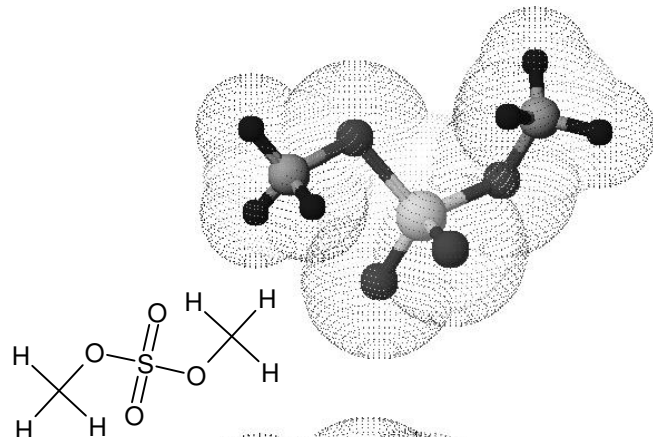
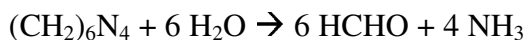
Bei Fällung aus homogener Lösung / Systemen wird das Fällungsreagenz in gebundener Form beigegeben, es wird es durch Wärmezufuhr (oder Katalyse etc.) durch Hydrolyse freigesetzt, dabei setzt die Fällung dann ein, wenn das Fällungsmittel in seiner Mindestkonzentration vorliegt. Es kommt zu einer Keimbildung, die dann das Kristallwachstum nach sich zieht. Da aber die Konzentration des Fällungsreagenzes insgesamt klein bleibt, kommt es nicht zur Ausbildung weiterer Keime („Primärteilchen“), so dass grobkörnige Niederschläge entstehen.

**Vorteile:** Grobkörnige Niederschläge sind gut filtrierbar und auch auswaschbar. Der homogen gefällte Niederschlag, der meistens recht voluminös ist, neigt aufgrund seiner geringeren Oberfläche nicht besonders zur Adsorption von Fremdpartikeln. In Folge des langsamen Kristallwachstums ist dabei die Okklusion (= Einschluss von Fremdstoffen in Hohlräumen der auskristallisierenden Niederschläge) eingeschränkt.

Zusammengefasst ist die Fällung aus homogener Lösung also ein Fällungsverfahren, bei dem u.a. eine Übersättigung umgangen wird und dadurch ein wesentlich genaueres Analyseergebnis erzielt werden kann.

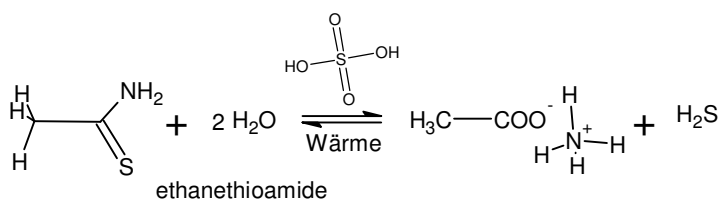
Zusammenfassung:

- Fällungsreagenz in gebundener Form mit der Lösung versetzt,
- beim Vermischen (Erwärmen, Katalyse, Hydrolyse, etc.) freigesetzt,
- ergibt grobkörnigen Niederschlag (gut filtrierbar, gut auswaschbar, weniger adsorbierte Fremdpartikel etc.)

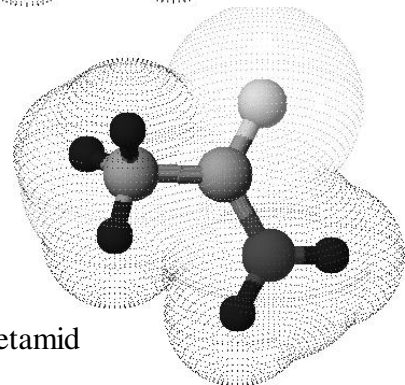
SchwefelsäureDimethylsulfat (schwergiftig, beim Einatmen bildet sich durch Hydrolyse  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in der Lunge)Urotropin (Hexamethylentetramin)

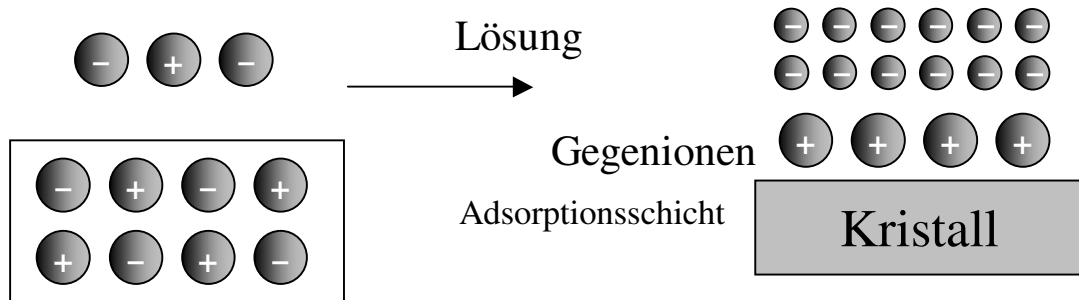
Thioacetamid (ein Essigsäurederivat)

$\text{CH}_3\text{COOH}$  Essigsäure  
 $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})\text{S}$  Thio-Essigsäure  
 $\text{CH}_3\text{C}(\text{NH}_2)\text{S}$  Thio-Essigsäureamid,  
 Thioacetamid

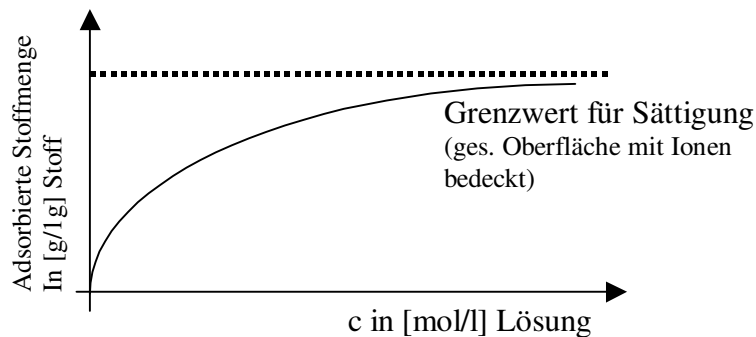


Acetamid



Die Adsorptionsschicht bei Niederschlägen

## FREUNDLICHsche Adsorptionsisotherme



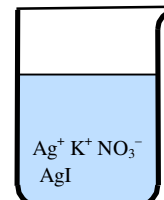
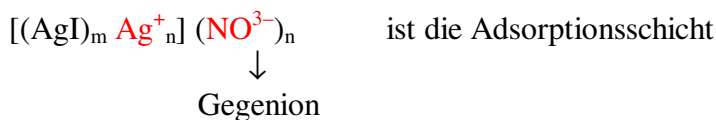
$$x = \alpha \cdot c^\beta \quad \beta < 1$$

$$\text{z.B.: } \beta = \frac{1}{2} \Rightarrow x = \alpha \cdot c^{\frac{1}{2}}$$

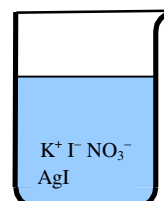
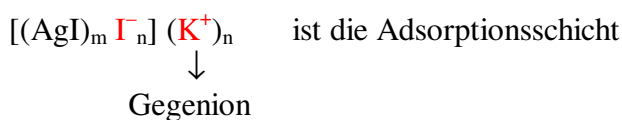
c soll auf  $\frac{1}{4}$  abnehmen :

$$x' = \alpha \left( \frac{c}{4} \right)^{\frac{1}{2}} = \alpha \cdot \frac{c^{\frac{1}{2}}}{2} = \frac{1}{2} x$$

Iodidbestimmung als AgI durch Versetzen einer AgI – Lösung mit einem  $\text{AgNO}_3$  – Überschuss:



Silberbestimmung als AgI durch Versetzen einer  $\text{AgNO}_3$  – Lösung mit einem AgI – Überschuss:

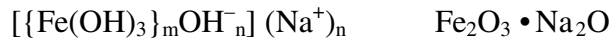


**Maßnahmen gegen Adsorptionsfehler**

1. Erzeugung grobkörniger Niederschläge
2. Fällern mit einem Reagenz, das sich leicht entfernen lässt, oder:  
Umwandlung der Oberflächenverbindung in eine leicht entfernbare

**Bestimmung von Fe<sup>3+</sup> durch Fällung mit OH<sup>-</sup> – als Fe(OH)<sub>3</sub> (→ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)**

a) aus salzsaurer Lösung mit NaOH



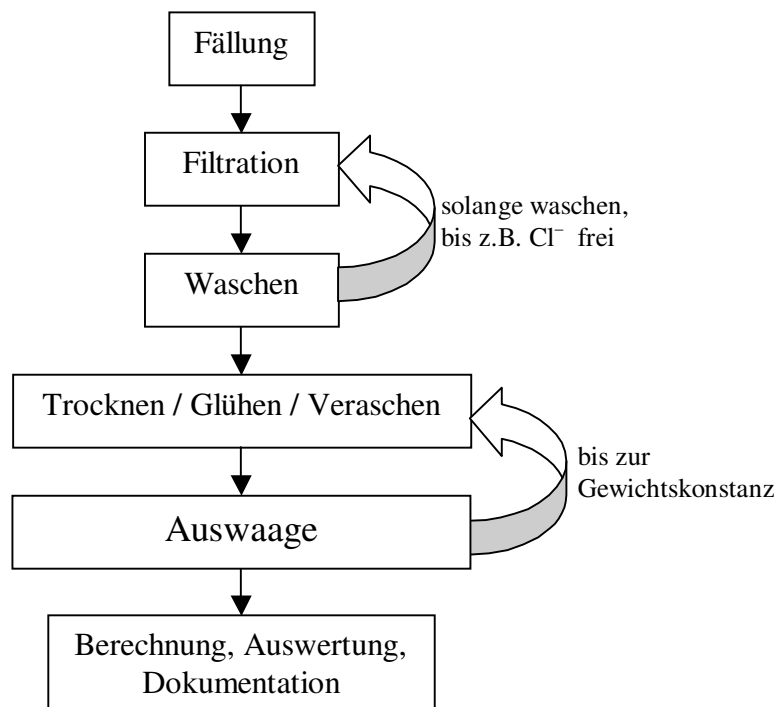
Na<sup>+</sup> wird „mitgerissen“ und mit ausgewogen.

b) Aus HCl – saurer Lösung mit NH<sub>3</sub> (etwa mit Urotropin):



$[(\text{AgI})_m \text{I}^-]_n (\text{K}^+)_n$  Waschen mit NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> – Lsg., Ziel: NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ↑  
→  $[(\text{AgI})_m \text{I}^-]_n (\text{NH}_4^+)_n$  NH<sub>4</sub>I sublimiert

mit verd. HNO<sub>3</sub>; H<sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> →  $[(\text{AgI})_m \text{I}^-]_n (\text{H}^+)_n$  HI ↑

**Schema einer Gravimetrie / Grundoperationen:**

## Gravimetrie allgem.:

Die Gravimetrie ist ein Verfahren der quantitativen chemischen Analyse, bei dem durch Wägung die Masse einer unbekanntes Stoffmenge ermittelt werden kann.

Man löst den Stoff entsprechend in einem geeigneten Lösungsmittel und fällt anschließend mit einem geeigneten **Fällungsreagenz**. Dieses muss eine isolierbare Verbindung sein, die eine definierte stöchiometrische Zusammensetzung aufweist und einen möglichst kleinen **analytischen Faktor** aufweist.

Der **analytische Faktor** ist das Verhältnis  $n M(X)$  des zu fällenden Anteils und  $M(X_n Y)$  des Fällungsreagenzes (bzw. Wägeform):

$$F = \frac{m}{a} = \frac{n M(X)}{M(X_n Y)}$$

Man kann mit ihm mittels der Auswaage a den gesuchten Teil m ermitteln:

$$m = F \cdot a$$

Je kleiner der analytische Faktor ist, desto weniger wirken sich systematische Fehler (wie z.B. Wägeungenauigkeit u.a.) auf die zu bestimmende Masse m aus. Daher ist

der kleinste Faktor auch zu bevorzugen. Daher fällt man oft mit organischen Fällungsreagenzen, sie haben neben ihrer hohen Spezifikation auch ein großes Molekulgewicht, was wiederum einen kleinen analytischen Faktor bedeutet.

Eine gelungene Gravimetrie stellt bestimmte **Bedingungen an den Niederschlag:**

- ❖ der Niederschlag muss eine **schwerlösliche** und stabile Verbindung bekannter und definierter **stöchiometrischer** Zusammensetzung sein,
- ❖ er muss **spezifisch** sein (d.h. er darf keine anderen Bestandteile der Lösung mitausfällen, die sich aus dem Niederschlag nicht mehr entfernen lassen und bei der Wägung mitgerissen werden könnten),
- ❖ er muss **gut waschbar und filtrierbar** sein,
- ❖ er soll sich unkompliziert und reproduzierbar in eine **Wägeform** überführen lassen, die eine definierte Zusammensetzung aufweist und stabil ist,
- ❖ für den zu bestimmenden Faktor soll diese Wägeform einen **kleinen analytischen Faktor** aufweisen
- ❖ er sollte **wenig hygroskopisch** sein, sehr stark hygroskopische Niederschläge bewirken ein zu großen Wägfehler durch Mitwiegen des in das Kristallgitter eingebundenen Kristallwassers.

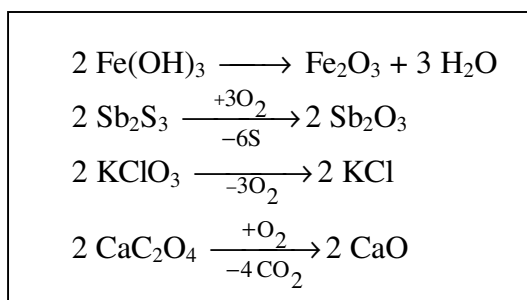
Nach der Fällung wird mit einem geeigneten Mittel filtriert, (s.u.) und anschließend gewaschen.

Der möglicherweise verunreinigte Niederschlag wird mehrmals mit wenig Flüssigkeit gewaschen damit

- mögliches Lösen von Teilen des Niederschlages verhindert wird und
  - am effektivsten bei der Fällung adsorbierte Fremdpartikel entfernt werden.
- Näheres dazu siehe unten.

Die Wägeform ist erforderlich, weil die direkte Fällungsform oftmals eine veränderliche Masse durch das Auftreten von eingebundenem Kristallwasser in das Kristallgitter aufweist. Daher muss die zur Auswaage ungeeignete Fällungsform in eine zur Auswaage geeignete Wägeform überführt werden. Das Mittel dieser Überführung ist meistens das Trocknen / Glühen.

**Beispiele** dieser Überführung von Fällungsform in ihre Wägeform seien:



**Auswertung:**

Wägeform  $\boxed{\text{A}_{v_A} \text{B}_{v_B}}$ ; Auswaage an Wägeform:  $\boxed{m_W}$ ; zu best. Masse an A:  $\boxed{m_A}$

Es gilt: 
$$m_A = m_W \cdot f = m_W \cdot \frac{v_A \cdot M_A}{M_W} \quad \text{mit} \quad f = \frac{v_A \cdot M_A}{M_W}$$

$\boxed{M_A}$  und  $\boxed{M_W}$  seien Molmassen von A und Wägeform W  
 $f$  sei der gravimetrische Faktor (oder auch: analytische Faktor)

**Empirische Faktoren** werden bestimmt, wenn die Zusammensetzung des entsprechenden Niederschlages nicht bekannt aber konstant ist. Man bestimmt den empirischen Faktor unter penibler Einhaltung der Analysenvorschriften und hält damit die Fällungsbedingungen genau ein. Mit Messreihen wird dann

$$f = \frac{M_A}{M_W} \text{ bestimmt.}$$

Der **Anteil  $p$  von A an der Masse  $m_E$  der eingewogenen Substanz E** ist:

$$p = \frac{m_A}{m_E} = \frac{f \cdot m_W}{m_E} \quad \text{Er ist meist von besonderem Interesse.}$$

Für den **relativen Fehler**  $F_{rel}$  dieses Anteils  $p$  gelte nach den Regeln der **Fehlerfortpflanzung**:

Es gelte

$$F_{rel}^2 = \left(\frac{d p}{p}\right)^2 = \left(\frac{d f}{f}\right)^2 + \left(\frac{d m_W}{m_W}\right)^2 + \left(\frac{d m_E}{m_E}\right)^2 \quad \text{mit } \left(\frac{d f}{f}\right)^2 \approx 0 \text{ sei sehr klein,}$$

$$\text{ergibt: } F_{rel} = \sqrt{\left(\frac{d m_W}{m_W}\right)^2 + \left(\frac{d m_E}{m_E}\right)^2}$$

$$\text{aus } p = \frac{m_A}{m_E} = \frac{f \cdot m_W}{m_E} \quad \text{folgt dann:} \quad \begin{aligned} m_A = p \cdot m_E &\Rightarrow m_E = \frac{m_A}{p}, \\ m_A = f \cdot m_W &\Rightarrow m_W = \frac{m_A}{f}, \end{aligned}$$

und  $dm_E \approx dm_W = dm$  (Die Wägefehler seien ungefähr gleich.);

$$\text{ergibt: } F_{rel} = \sqrt{\left(\frac{dm_W}{m_W}\right)^2 + \left(\frac{dm_E}{m_E}\right)^2} \Rightarrow F_{rel} = \sqrt{\left(\frac{dm}{m_A}\right)^2 \cdot f^2 + \left(\frac{dm}{m_A}\right)^2 \cdot p^2} \Leftrightarrow$$

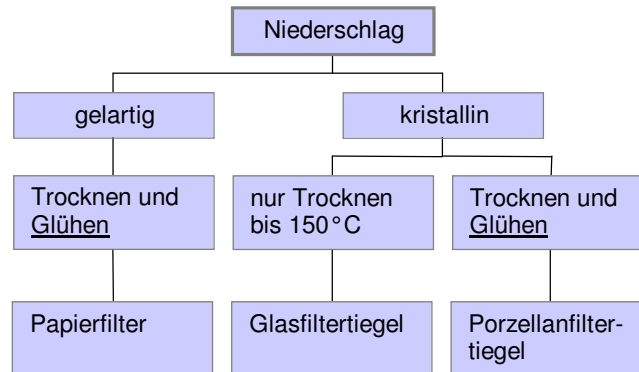
$$F_{rel} = \sqrt{\left(\frac{d m}{m_A}\right)^2 \cdot (f^2 + p^2)}$$

### Was bringt uns das?

Man sieht unter Berücksichtigung der Gleichung des relativen Fehlers, dass bestimmte **Genauigkeitskriterien** für eine Gravimetrie erfüllt sein müssen:

Man muss die Kriterien nun so günstig wählen, dass der relative Fehler **so klein wie möglich** bleibt, was bedeutet, dass

- **dm möglichst klein** ist (denn der Wägefehler steht im Quadrat des Zählers!)
- **mA möglichst groß** ist (steht im Quadrat des Nenners; Klartext: In Form von Einwaage  $m_E$  und Auswaage  $m_A$  sei die Masse  $m_A$  des gewogenen Elementes A möglichst groß zu wählen)
- **die Faktoren  $f$  und  $p$**  müssen in der eingewogenen Substanz **möglichst klein** sein.

**Gravimetrische Grundoperationen näher:****Filtrationen****Auswaschen von Niederschlägen**

a) Löslichkeit des Niederschlages zu groß

Abhilfe:

- Zusätze zur Waschflüssigkeit (d.s. Ionen unseres Nd.)  
Für  $\text{SO}_4^-$  – Salze  $\rightarrow$  konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (z.B. zum Auswaschen v.  $\text{Ba}_2\text{SO}_4$ )  
Für  $\text{Cl}^-$  – Salze  $\rightarrow$  konz.  $\text{HCl}$  (z.B. zum Auswaschen v.  $\text{AgCl}$ )
- Das Waschmittel wechseln  
z.B. organ. Lösungsmittel (EtOH zum Wasser)

b) Nd. Geht kolloidal in Waschflüssigkeit

*kolloidal*: Feinverteilung von Teilchen, die aber wegen ihrer elektrostatischen Abstoßungskräfte keine größeren Aggregate bilden.

Zugabe von geeigneten Salzen (können später wieder beseitigt werden), wie  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  oder  $\text{NH}_4\text{SO}_4$

c) Schlechte Löslichkeit von Verunreinigungen (z.B. Fällungsreagenz) in  $\text{H}_2\text{O}$ , z.B.  $\text{Ni}^{2+}$  in Diacetyldioxin

d) Reaktionen mit der Waschflüssigkeit, z.B. Hydrolyse

**Mehrmals mit wenig Flüssigkeit ist besser, als einmal mit viel.**

Geagenzlösung, die 10 mg Fällungsmittel / ml enthält

1 ml Fällungsflüssigkeit haftet am Niederschlag,  $\rightarrow$  10 mg Verunreinigungen

a)  $1 \cdot 100$  ml Waschflüssigkeit: Verteilung  $\frac{10 \text{ mg}}{101 \text{ ml}} \approx \frac{1}{10}$  haftet noch am Nd.

b)  $5 \cdot 20$  ml  $\rightarrow \frac{10 \text{ mg}}{21 \text{ ml}} \approx 0,5 \text{ mg}$   $\frac{0,5 \text{ mg}}{21 \text{ ml}} \approx 0,025 \text{ mg}$   $\frac{0,025 \text{ mg}}{21 \text{ ml}} \approx 0,00125 \text{ mg} \dots$

- dekantierendes Waschen
- heiße Waschflüssigkeit
- Prüfung des Filtrates auf verbleibende Ionen auf der Tüpfelplatte

**Wie ist dieser Sachverhalt allgemein zu betrachten?**

Für die **Fremdionenkonzentration**  $c_1$  (d.i. die Konzentration an störenden Ionen, die an dem Niederschlag noch haften und entsprechend zu entfernen seien) nach erstem Waschen gilt:

$$c_1 = \frac{v_m}{v_m + v_w} \cdot c_0$$

mit:  $v_w$  = Waschflüssigkeitsvolumen;  $v_m$  = Volumen der Mutterlauge;

Als **Mutterlauge** bezeichnet man die verbleibende Flüssigkeit eines entsprechenden Stoffes nach Auskristallisation aus seiner Lösung.

Für  $c_2$  (Fremdionenkonzentration nach zweitem Waschen) gilt dann:

$$c_2 = \frac{v_m}{v_m + v_w} \cdot c_1 = \frac{v_m}{v_m + v_w} \frac{v_m}{v_m + v_w} \cdot c_0 \Leftrightarrow c_2 = \left( \frac{v_m}{v_m + v_w} \right)^2 \cdot c_0$$

Für  $c_3$  (Fremdionenkonzentration nach drittem Waschen) gilt dann:

$$c_3 = \frac{v_m}{v_m + v_w} \cdot c_2 = \frac{v_m}{v_m + v_w} \frac{v_m}{v_m + v_w} \frac{v_m}{v_m + v_w} \cdot c_0 \Leftrightarrow c_3 = \left( \frac{v_m}{v_m + v_w} \right)^3 \cdot c_0$$

Allgemein gilt für die Fremdionenkonzentration  $c_n$  nach  $n$  – maligem Waschen:

$$c_n = \left( \frac{v_m}{v_m + v_w} \right)^n \cdot c_0$$

D.h. man kann ein Bildungsgesetz bezüglich der Anzahl an Waschvorgängen formulieren!

Man ist also in der Lage, einen „**Auswaschungsgrad**“ zu definieren:

Es gelte:  $\varphi := \frac{c_n}{c_0}$  daraus folgt:  $\varphi = \left( \frac{v_m}{v_m + v_w} \right)^n$

Aus dieser Formel erklärt sich die Wirksamkeit der Art des Waschens:

- **mehrmaliges Waschen** (exponentielles Wachstum,  $n$  steigt),
- um nicht unnötig Teile des Niederschlages wieder zu lösen, empfiehlt sich das Waschen mit **kleinen Volumina** (da man der Gleichung eher den Vorteil in einem großen  $v_w$  sieht, wodurch die Basis des Exponenten kleiner sein würde.),
- man würde selbst theoretisch **keine vollständige Entfernung** von Verunreinigungen erreichen, da der Limes gegen Null gehend nicht realisierbar sei.

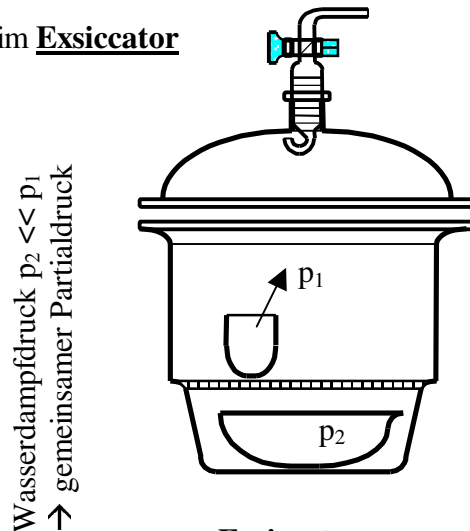
## Trocknen und Glühen

1. Trocknung 60 min, Abkühlen, Auswiegen
2. Trocknung 30 min, Abkühlen, Auswiegen, bei Gewichtsveränderung →
3. Trocknung bis zur Gewichtskonstanz

## Abkühlen

Der warme Tiegel hat auf der Waage einen Auftrieb.

Immer im Exsiccator



**Exsiccator**

## Trockenmittel:

absorbieren Wasser (*chemisch*)  
adsorbieren Wasser (*physikalisch*)

Silicagel – Trockenperlen ( $\text{SiO}_2$ )<sub>x</sub>  
mit Indikator (Cobaltsalze ändern ihre Farbe):

- trocken → blau
- feucht → rosa

Trockenmittel (Präparation):

- $\text{CaCl}_2$ , hygroscopisch, kann eine ganze Menge Wasser aufnehmen
- $\text{H}_2\text{SO}_4$ , konz.
- $\text{P}_4\text{O}_{10}$ , →  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , besonders gutes Trockenmittel, z.T. auf Kieselgur – Träger aufgetragen, aber gefährlich
- $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ , kann bis zur 6  $\text{H}_2\text{O}$  aufnehmen, Nachteil: ganz starkes Oxidationsmittel, brandfördernd bis explosiv

Tiegel genauso behandeln (Trocknen, Auswiegen etc.) wie die Probe

Warum hat ein warmer Tiegel einen Auftrieb?

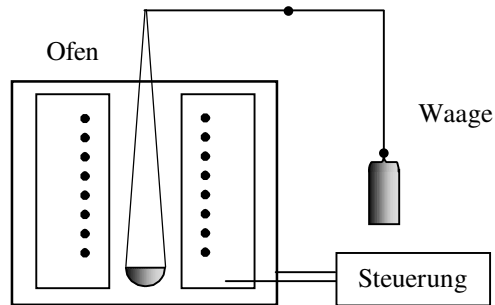
Es liegt das Gesetz des Archimedes vor, das besagt, dass der Auftrieb eine scheinbare Verringerung der Gewichtskraft ist.

Der Auftrieb ist der Gegenvektor (also umgekehrte Richtung) wie der Vektor der Gewichtskraft des Körpers.

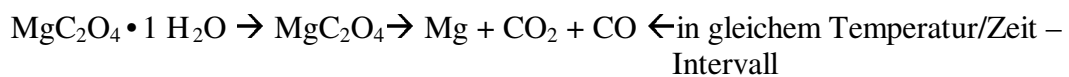
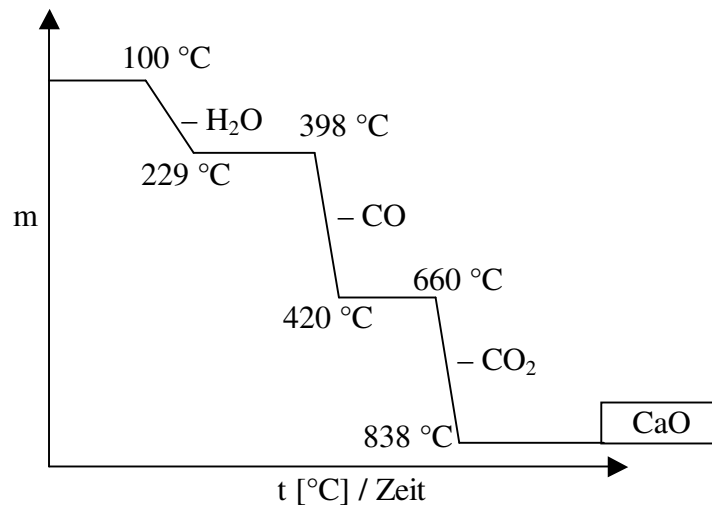
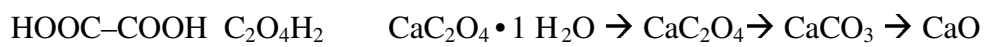
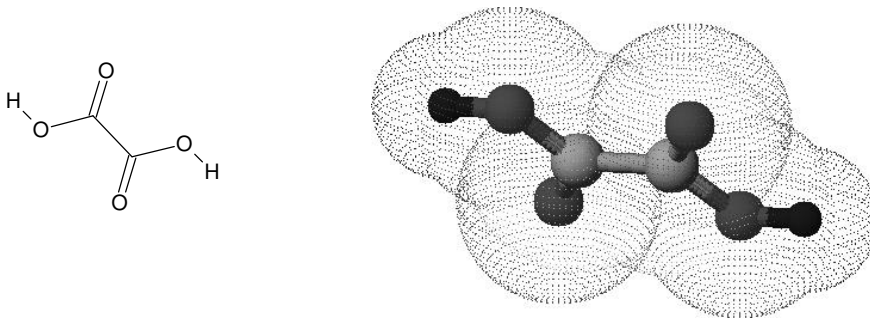
Dieses Phänomen hat insbesondere in flüssigen Systemen seine Bedeutung, da sich hierdurch das Schwimmen erklären lässt.

Es gilt also:  $|\vec{F}_A| = |\vec{F}_G|$   
 $F_G = m \cdot g = V \cdot \rho \cdot g$

Da der warme Tiegel nun ausgedehnt ist, weist er ein größeres Volumen auf. Folglich hat der warme Tiegel einen größeren Auftrieb.

Thermogravimetrie

## Masse – Temperatur/Zeit – Diagramm



Berechnung:

Analytischer Fehler F, Auswaage A, ges. Menge m

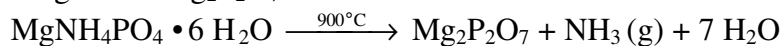
$$m = A \cdot F$$

theoretische Auswaage:	A
Fehler der Auswaage:	$\Delta A$
Praktische Auswaage:	$A + \Delta A$
Ergebnis:	$m = F(A + \Delta A)$ $= FA + F \cdot \Delta A$
Fehler:	$\Delta m = F \cdot \Delta A$

### Beispiel:

1. gravimetrische Mg – Bestimmung mit der Fällung in der Fällungsform  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

Wägeform:  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$



$M(\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7) = 222,55 \text{ g/mol}$

$$\text{In } 1 \text{ g } \text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 \text{ sind dann } \frac{2 \cdot \text{Mg}}{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7} = \frac{48,61}{222,55} = 0,2184 \text{ g Mg}$$

theoretische Auswaage:	A
Fehler der Auswaage:	$\Delta A$
Praktische Auswaage:	$A + \Delta A$
Ergebnis:	$m = F(A + \Delta A)$ $= FA + F \cdot \Delta A$
Fehler:	$\Delta m = F \cdot \Delta A$

2. Mg als Carbonat  $\text{MgCO}_3 \cdot \text{aq}$  als Fällungsform



$$F = \frac{1 \text{ Mg}}{\text{MgO}} = \frac{24,305}{40,304} = 0,6030 \quad \rightarrow \text{schlechter, als Methode 1}$$

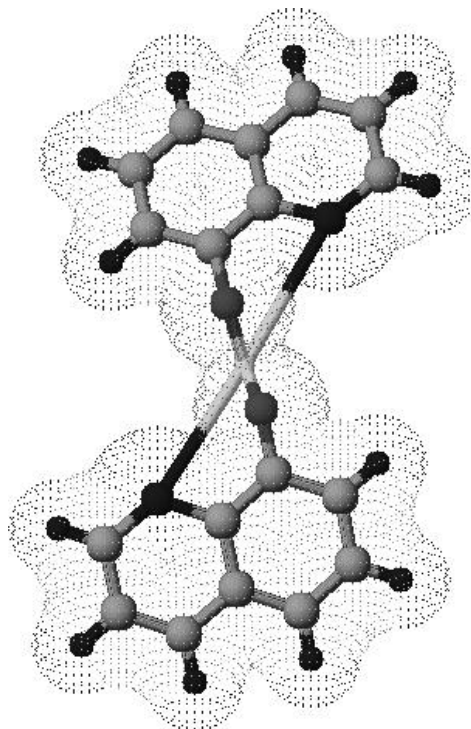
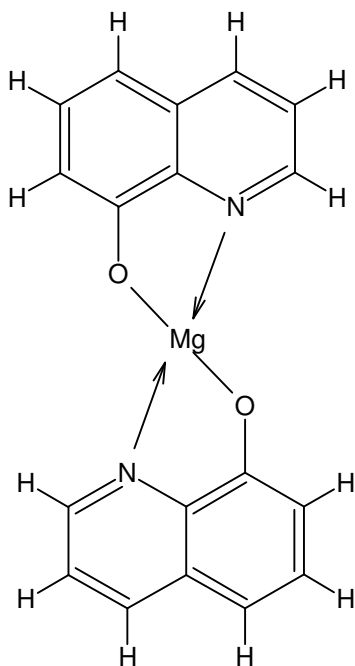
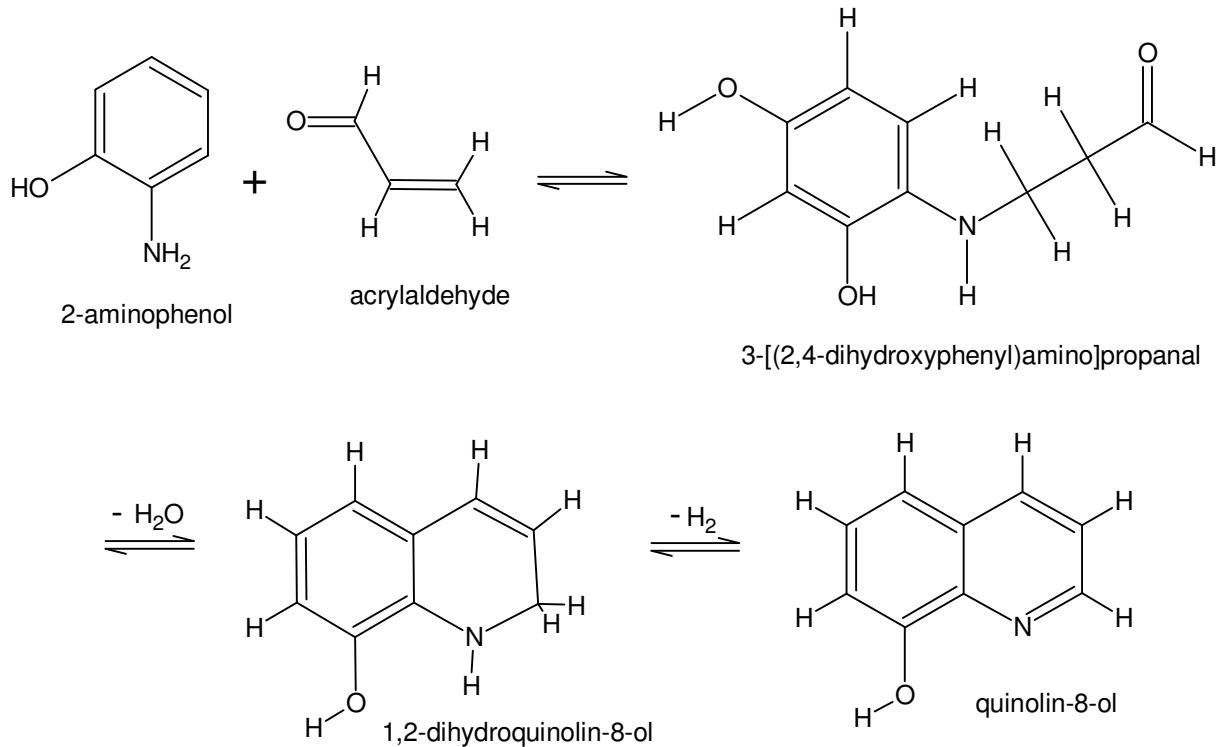
3.  $\text{Mg}^{2+}$  mit 8 – Hydroxychinolin ( $\rightarrow$ ,Oxin‘)  $M(\text{Mg}(\text{Ox})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 384,640$

$$F = \frac{1 \text{ Mg}}{\text{Mg - Oxinat}} = \frac{24,305}{348,640} = 0,06971 \quad \rightarrow \text{beste Methode}$$

[Exkurs: Oxinate

8 – Hydroxy – chinolin lässt sich nach der Skraubschen Synthese aus o – Aminophenol herstellen.

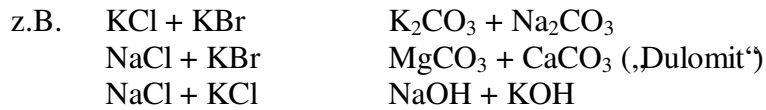
Es bildet mit Metallionen quantitativ fällbare **Innerkomplexe**, welche auch **Oxinate** genannt werden und spielt damit hier in der Analytik eine wichtige Rolle.



Magnesiumoxinat, Sauerstoff: rot, Wasserstoff blau, größere Stickstoffmoleküle: auch blau, dort sind koordinative Bindungen zum Magnesium vorhanden.

Oxinate sind die mit Metall – Ionen quantitativ fällbare Innerkomplexe. So reagieren zwei 8 – Hydroxy – chinolin der Summenformel  $C_8H_7NO$  („Oxin“) mit einem Metallkation zu diesem Innerkomplex oder „Oxinat“.

Die inneren Komplexe sind ein „Sonderfall“ der Chelatkomplexe (chela, lat. = Krebszähne), sie bestehen aus Komplexmolekülen, bei welchen die Ladung mehrzähliger Liganden kompensiert wird, sind daher also Nichtelektrolyte, bei denen der meist hydrophobe organische Rest die schlechte Löslichkeit bedingt. Oft weisen diese charakteristische Farben auf und sind daher und wegen der quantitativen Ausfällung für die analytische Chemie besonders wichtig.

Die „Indirekte“ Analyse (bes. für Gemische)

Das Gemisch aus NaCl und KCl wird **Hartsalz** genannt.

Probe vom Gewicht E = Einwaage

$$M(\text{NaCl}) = 58,448 \text{ g/mol}$$

$$M(\text{KCl}) = 74,557 \text{ g/mol}$$

$$M(\text{AgCl}) = 143,34 \text{ g/mol}$$

Für eine Probe aus reinem NaCl gilt:

$$\frac{M(\text{AgCl})}{M(\text{NaCl})} \cdot E = \frac{143,34}{58,448} \cdot E = 2,4524 \cdot E = f_1 \cdot E$$

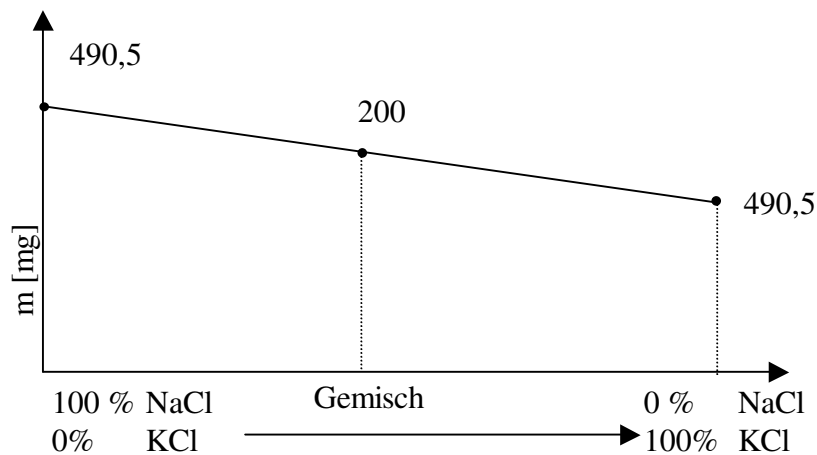
Für eine Probe aus reinem KCl gilt:

$$\frac{M(\text{AgCl})}{M(\text{KCl})} \cdot E = \frac{143,34}{74,557} \cdot E = 1,9226 \cdot E = f_2 \cdot E$$

**Einwaage** NaCl + KCl = E = 200 mg (Beispiel):

reines NaCl 490,5 mg

reines KCl 384,5 mg



**Berechnung der Zusammensetzung:**

$$x_{\text{NaCl}} + y_{\text{KCl}} = E \quad (\text{Einwaage}) \quad (1)$$

$$f_1 \cdot x_{\text{NaCl}} + f_2 \cdot y_{\text{KCl}} = A \quad (\text{Auswaage}) \quad (2) \quad \text{Auswaage nach der chem. Umsetzung}$$

$$f_{1\text{NaCl}} = \frac{M(\text{AgCl})}{M(\text{NaCl})} = \frac{143,34}{58,448} = \underline{2,4524}$$

$$f_{2\text{KCl}} = \frac{M(\text{AgCl})}{M(\text{KCl})} = \frac{143,34}{74,557} = \underline{1,9226}$$

$$x_{\text{NaCl}} + y_{\text{KCl}} = E \rightarrow x_{\text{NaCl}} = E - y_{\text{KCl}} \quad | \text{ in (2) } f_1 \cdot x_{\text{NaCl}} + f_2 \cdot y_{\text{KCl}} = A$$

$$f_1 \cdot (E - y_{\text{KCl}}) + f_2 \cdot y_{\text{KCl}} = A$$

$$f_1 \cdot E - f_1 \cdot y_{\text{KCl}} + f_2 \cdot y_{\text{KCl}} = A$$

$$-f_1 \cdot y_{\text{KCl}} + f_2 \cdot y_{\text{KCl}} = A - (f_1 \cdot E)$$

$$(f_2 - f_1) \cdot y_{\text{KCl}} = A - f_1 \cdot E$$

$$y_{\text{KCl}} = \frac{A - (f_1 \cdot E)}{f_2 - f_1}$$

$$x_{\text{NaCl}} + y_{\text{KCl}} = E \rightarrow y_{\text{KCl}} = E - x_{\text{NaCl}} \quad | \text{ in (2) } f_1 \cdot x_{\text{NaCl}} + f_2 \cdot y_{\text{KCl}} = A$$

$$f_1 \cdot x_{\text{NaCl}} + f_2 \cdot (E - x_{\text{NaCl}}) = A$$

$$f_1 \cdot x_{\text{NaCl}} + f_2 \cdot E - f_2 \cdot x_{\text{NaCl}} = A$$

$$f_1 \cdot x_{\text{NaCl}} - f_2 \cdot x_{\text{NaCl}} = A - (f_2 \cdot E)$$

$$(f_1 - f_2) \cdot x_{\text{NaCl}} = A - (f_2 \cdot E)$$

$$x_{\text{NaCl}} = \frac{A - (f_2 \cdot E)}{f_1 - f_2} \quad \text{wird klammern } -1 \text{ aus } \rightarrow \quad x_{\text{NaCl}} = \frac{-1 - A + (f_2 \cdot E)}{-1 - f_1 + f_2} = \frac{(f_2 \cdot E) - A}{f_2 - f_1}$$

2. Beispiel: Gemisch von KCl und KBr

$$x_{\text{KCl}} + y_{\text{KBr}} = E \quad (1)$$

„Abrauchen“ mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :



(Bemerkung: HBr könnte durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oxidiert werden, wir vernachlässigen diese Tatsache hier)

$$f_{1\text{KCl}} = \frac{M(\text{K}_2\text{SO}_4)}{2 \cdot M(\text{KCl})} = \frac{174,25}{2 \cdot 74,55} = 1,1687$$

$$f_{2\text{KBr}} = \frac{M(\text{K}_2\text{SO}_4)}{2 \cdot M(\text{KBr})} = \frac{174,25}{2 \cdot 119,00} = 0,7321$$

Für die Einwaage wurde ermittelt:  $E = 500 \text{ mg [x KCl + y KBr]}$

Für die Auswaage wurde ermittelt:  $A = 460 \text{ mg [K}_2\text{SO}_4]$

$$x_{\text{KCl}} + y_{\text{KBr}} = E \text{ (Einwaage)} \quad (1)$$

$$f_1 \cdot x_{\text{KCl}} + f_2 \cdot y_{\text{KBr}} = A \text{ (Auswaage an K}_2\text{SO}_4) \quad (2)$$

$$x_{\text{KCl}} = \frac{(f_2 \cdot E) - A}{f_2 - f_1} = \frac{500 \cdot 0,7321 - 460}{0,7321 - 1,1687} = 215,19 \text{ mg KCl}$$

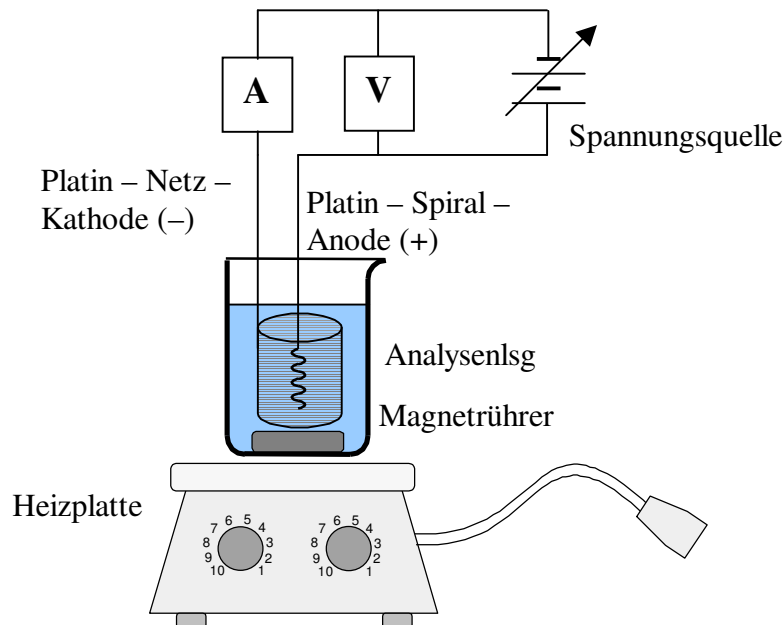
$$y_{\text{KBr}} = \frac{A - (f_1 \cdot E)}{f_2 - f_1} = \frac{460 - 1,1687 \cdot 500}{-0,4366} = 284,81 \text{ mg KBr}$$

$$\text{Probe: } x_{\text{KCl}} + y_{\text{KBr}} = E \rightarrow 215,19 \text{ mg} + 284,81 \text{ mg} = 500 \text{ mg} = E$$

Bei der Bestimmung von zwei Komponenten eines Gemisches benötigen wir eine chemische Umsetzung.

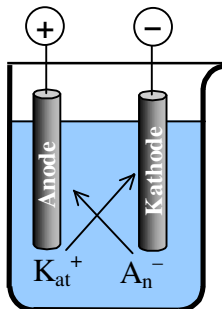
Müssen wir aber ein Gemisch mit 3 Komponenten ermitteln, so benötigen wir 2 chemische Umsetzungen. Dieser Fall ist komplizierter.

# Die Elektrogravimetrie



**Kationen**  $K_{at}^+$  (z.B.  $Cu^{2+}$ ) wandern zur Kathode (negativ) und werden dort reduziert.

**Anionen**  $A_n^-$  wandern zur Anode (positiv) und werden dort oxidiert.  
= (**anodische Oxidation**).



An der Anode wird meistens ein Gas abgeschieden, an der Kathode ein Metall, welches dann leicht auf dieser Kathode abgeschieden wird und durch Auswiegen dieser Elektrode dann quantitativ bestimmt werden kann. Man muss beachten dabei, dass die Kathode gesäubert, getrocknet vor der Elektrolyse ausgewogen wird, danach vorsichtig gesäubert und getrocknet und wiederum ausgewogen wird. Die Differenz ergibt das sich abgeschiedene Metall.

**Abscheidung von Metallen:** Cu, Ag, Au, Hg, Ni, Co, Zn, Sb, ...

**Galvanisieren:** Chrom über andere unedlere Metalle elektrolytisch überzogen, bzw. über mit Graphitstäuben elektrisch leitend gemachten Kunststoffen überzogen

**Ausnahmen:**  $Pb^{2+}$  als  $PbO_2$  an der Anode („Bleiakku“)  
 $Mn^{2+}$  als  $MnO_2$  an der Anode

**1. Faradaysches Gesetz:**

Die bei der Elektrolyse abgeschiedene Stoffmenge der Masse  $m$  ist proportional der durchflossenen Ladungsmenge  $Q$ :  $Q \sim m$

$$m = \frac{M}{Z} \cdot \frac{Q}{F}$$

$$\begin{aligned} 1 \text{ mol } e^- &= N_A \cdot e = 6,0225 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot e \\ &= 6,0225 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot 1,6021 \cdot 10^{-19} \text{ C} \quad [1 \text{ C} = 1 \text{ A} \cdot \text{s}] \\ &= 9,6487 \cdot 10^{-4} \text{ As/mol} = \mathbf{1 F} \quad [F = \text{Faraday}] \end{aligned}$$

**1 mol Elektronen = 1 F scheidet ab:**

- 1 mol  $\text{Me}^{1+}$  (z.B.  $\text{Ag}^+$ )
- $\frac{1}{2}$  mol  $\text{Me}^{2+}$  (z.B.  $\text{Cu}^{2+}$ )
- $\frac{1}{3}$  mol  $\text{Me}^{3+}$  (z.B.  $\text{Au}^{3+}$ )

**allgem.:**

$$\frac{1}{Z} \text{ mol Me}^{Z+}$$

$$N_A \cdot e^- = F \hat{=} \frac{M}{Z} = 1 \text{ Ionenäquivalent}$$

Eine beliebige Ladungsmenge  $Q$  scheidet ab:

$$m = \frac{M}{Z} \cdot \frac{Q}{F} \left[ \frac{\text{g/mol} \cdot \text{As}}{\text{As/mol}} = \text{g} \right]$$

z.B.  $\text{Ag}^+$   $M = 107,868$  mit  $Z = 1$

$$m = \frac{1 \text{ As} \cdot M}{Z \cdot F} = \frac{1 \text{ As} \cdot 107,868 \text{ g/mol}}{1 \cdot 96,487 \text{ As/mol}} = 1,1179 \cdot 10^{-3} \text{ g} = 1,1179 \text{ mg Ag}$$

**Geschichtliches:**

→ Couloumeter: Geräte zur Messung von Ladungen

Bild folgt

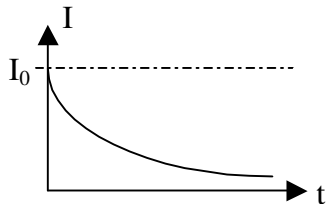
## 2. Faradaysches Gesetz

Die von gleicher Ladung  $Q$  abgeschiedenen Massen verhalten sich wie die molaren Massen ihrer Ionenäquivalente.

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{\frac{M_1}{Z_1}}{\frac{M_2}{Z_2}}$$

### Grundlegende Begriffe der Elektrizitätslehre:

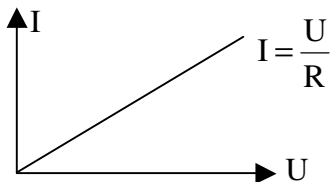
**Stromstärke**,  $I$  in [A], von Ampère



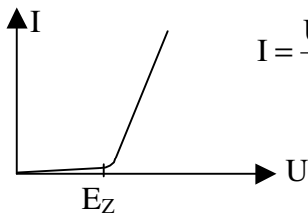
$$Q = \int_{t=0}^t I dt \quad \text{bei} \quad I = \text{const.} \rightarrow Q = I \cdot t$$

**Stromdichte**: Stromstärke  $I$  pro Flächeneinheit der Elektrode

Für den metallischen Leiter ergibt sich:



Für den elektrolytischen Leiter ergibt sich:



Mit:  $E_Z$  = Zersetzungsspannung

Es gelte:

$$\left. \begin{array}{l} E_Z = E_A - E_K \\ U = R \cdot I + E_Z \\ \quad = R \cdot I + E_A - E_K \end{array} \right\} \text{Klemmenspannung}$$

mit:  $E_A$  – Anodenspannung,  $E_K$  – Kathodenspannung

**Elektrochemischer Mechanismus**

Walter Nernst (1889): Lösungsdruck und Osmotischer Druck wirken einander entgegen.

<p style="text-align: center;"><b>A</b></p>	<p style="text-align: center;"><b>B</b></p>	<p style="text-align: center;"><b>C</b></p>	<p style="text-align: center;"><b>D</b></p>																																																	
<p>Oxidation und Reduktion</p>	<p>Lösungsdruck und osmotischer Druck</p>	<p>elektrochemische Doppelschicht</p>	<p>Elektrodenpotential</p>																																																	
<p>gemäß elektrochemischer Spannungsreihe</p> <p><b>Beispiele:</b></p> $\text{Zn} + \text{CuSO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{Cu}$ <p>davon:</p> <p><b>Reduktion:</b> <math>\text{Cu}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Cu}</math></p> <p><b>Oxidation:</b> <math>\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 e^-</math></p> <p><b>Redoxreaktion:</b> <math>\text{Cu}^{2+} (\text{aq}) + \text{Zn} (\text{s}) \rightarrow \text{Zn}^{2+} (\text{aq}) + \text{Cu} (\text{s})</math></p>	$\text{Me} \rightarrow \text{Me}^{2+} + 2 e^-$ <p>Die Tendenz, e<sup>-</sup> abzugeben, hängt vom entspr. Metall ab. Bei Metallen mit stärkerer Neigung dazu spricht man einen höheren Lösungsdruck (da sie ja in Lsg gehen) zu.</p> $\text{Me}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Me}$ <p>Die Tendenz eines Me, e<sup>-</sup> aufzunehmen, also wie oben zu reagieren, hängt von der Konzentration der Lösung (wie z.B. Salzsäurelsg) ab: Mit zunehmender Konzentration einer Lösung steigt deren osmotischer Druck. Der osmotische Druck ist eigentl. ein Maß für die Tendenz von Lösungen, sich zu verdünnen (bes. lebende Organismen)</p>	<p>Die in Lösung gehenden Kationen werden durch die elektrostatische Anziehung der im Me verbleibenden e<sup>-</sup> zurückgehalten. Dadurch bildet sich an der Grenzfläche eine elektrochemische Doppelschicht (Phasengrenzfläche zw. Me u. Elektrolytlösung).</p> <p>An dieser Doppelschicht tritt eine Potentialdifferenz auf.</p>	<p><b>Elektrodenpotential</b> (Galvanispannung) als Differenz der elektrischen Potentiale an beiden Phasen.</p> <p>An Phasengrenzen kommt es prinzipiell zu Potentialdifferenzen: Jedes Potential hat einen bestimmten Bezugspunkt zu einem anderem festgelegten Potential. Jede Phase hat ein eigenes elektrisches Potential Ψ:</p> $\Psi = \frac{W_{el}}{q}$ <p>Es handelt sich dabei um jene elektrische Arbeit, die umgesetzt wird, wenn die elektrische Ladung q von einem unendlich entfernten Punkt zu einem Punkt in der betreffenden Phase bewegt wird (langsam, nicht beschleunigt, ohne Fremdeinwirkung anderer Ladungen oder Stoffe).</p>																																																	
<p>Bedeutend ist die Differenz zw. elektr. Potential Me und der Elektrolytlösung (die Kationen dieses Metalls enthält) und die zw. der Phasengrenze auftritt.</p> <p>Die Potentialdifferenz heisst auch <b>Galvanispannung</b> oder kurz: <b>Elektrodenpotential</b> (ε).</p>	$\Psi_{Me^-} - \Psi_{Me^{2+}} = \Delta \Psi_{Me/Me^{2+}}$ $\Delta \Psi_{Me/Me^{2+}} = \epsilon_{Me/Me^{2+}}$	<p>Auch diese Potentialdifferenz ist nicht messbar. Eine quantitative Behandlung wird durch Vergleich der einzelnen Elektrodenpotentiale mit dem Elektrodenpotential einer Bezugs elektrode ermöglicht.</p>	<p style="text-align: right;">© Björn Schulz for more information see @: <a href="http://members.surfeu.de/home/bjoernschulz/Chemie.htm">http://members.surfeu.de/home/bjoernschulz/Chemie.htm</a></p>																																																	
<p style="text-align: center;"><b>Elektrochemische Spannungsreihe</b></p> <table border="1" style="width: 100%; text-align: center;"> <tr> <td>Cs</td><td>K</td><td>Ca</td><td>Na</td><td>Mg</td><td>Al</td><td>Mn</td><td>Cr</td><td>Zn</td><td>Fe</td><td>Ni</td><td>Sn</td><td>Pb</td><td>[H]</td><td>Cu</td><td>Ag</td><td>Pt</td><td>Au</td> </tr> <tr> <td colspan="10">unedlere Me / chemisch aktiv</td> <td colspan="8">edlere Me / chemisch passiv</td> </tr> </table> <p style="text-align: center;">→ Tendenz in Ionenzustand überzugehen nimmt ab</p> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; width: fit-content; margin: 0 auto;"> <p>Oxidationsmittel = edel Reduktionsmittel = unedel</p> </div>		Cs	K	Ca	Na	Mg	Al	Mn	Cr	Zn	Fe	Ni	Sn	Pb	[H]	Cu	Ag	Pt	Au	unedlere Me / chemisch aktiv										edlere Me / chemisch passiv								<table border="1" style="width: 100%; text-align: center;"> <tr> <td>unedleres Metall</td> <td>edleres Metall</td> </tr> <tr> <td>hoher Lösungsdruck</td> <td>niedriger Lösungsdruck</td> </tr> <tr> <td>Oxidation</td> <td>Reduktion</td> </tr> <tr> <td>Elektronenabgabe</td> <td>Elektronenaufnahme</td> </tr> <tr> <td>Reduktionsmittel</td> <td>Oxidationsmittel</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Entstehung von</td> </tr> <tr> <td>• Kationen</td> <td>• Anionen</td> </tr> </table> <p style="text-align: center;">→ e<sup>-</sup> →</p>	unedleres Metall	edleres Metall	hoher Lösungsdruck	niedriger Lösungsdruck	Oxidation	Reduktion	Elektronenabgabe	Elektronenaufnahme	Reduktionsmittel	Oxidationsmittel	Entstehung von		• Kationen	• Anionen
Cs	K	Ca	Na	Mg	Al	Mn	Cr	Zn	Fe	Ni	Sn	Pb	[H]	Cu	Ag	Pt	Au																																			
unedlere Me / chemisch aktiv										edlere Me / chemisch passiv																																										
unedleres Metall	edleres Metall																																																			
hoher Lösungsdruck	niedriger Lösungsdruck																																																			
Oxidation	Reduktion																																																			
Elektronenabgabe	Elektronenaufnahme																																																			
Reduktionsmittel	Oxidationsmittel																																																			
Entstehung von																																																				
• Kationen	• Anionen																																																			

Potentialdifferenzen bei verschiedenen Halbzellen, gemessen bei 1 molaren Salzlösungen und 25°C:

• Gold	Au	+ 1,50 Volt
• Platin	Pt	+ 0,86 Volt
• Silber	Ag	+ 0,80 Volt
• Quecksilber	Hg	+ 0,79 Volt
• Kohle	C	+ 0,74 Volt
• Kupfer	Cu	+ 0,34 Volt
• Wismut	Bi	+ 0,28 Volt
• Antimon	Sb	+ 0,14 Volt
• <b>Wasserstoff</b>	<b>H</b>	<b>0 (per definitionem)</b>
• Blei	Pb	- 0,13 Volt
• Zinn	Sn	- 0,14 Volt
• Nickel	Ni	- 0,23 Volt
• Kobalt	Co	- 0,29 Volt
• Kadmium	Cd	- 0,40 Volt
• Eisen	Fe	- 0,44 Volt
• Chrom	Cr	- 0,56 Volt
• Zink	Zn	- 0,76 Volt
• Mangan	Mn	- 1,10 Volt
• Aluminium	Al	- 1,67 Volt
• Magnesium	Mg	- 2,40 Volt
• Natrium	Na	- 2,71 Volt
• Kalium	K	- 2,92 Volt
• Lithium	Li	- 2,96 Volt

**Halbzelle:** Eine Halbzelle ist eine Elektrode, die in ihrem entsprechenden Elektrolyten eingetaucht ist.

**Normalwasserstoff-Halbzelle:**

Die Normalwasserstoff – Halbzelle (Normalwasserstoffelektrode) ist ein von H<sub>2</sub>-Gas mit dem Druck von 1013 mbar umspülte Pt-Elektrode, die in (1 molarer) Salzsäure eintaucht, bei einer Temperatur von 25 °C.

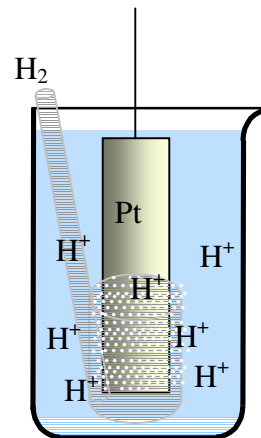
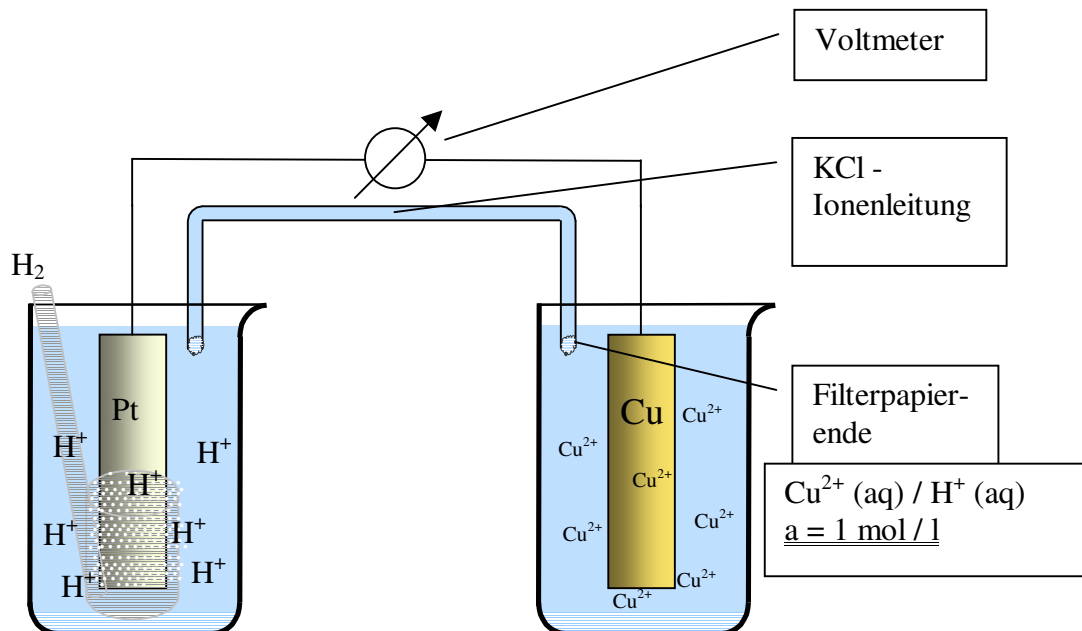
In dieser Spannungsreihe ist Gold das „edelste“ und Lithium das „unedelste“ Metall. Edelmetalle können nur schwer, unedle Metalle können dagegen leicht oxidiert werden. - Im äußeren Stromkreis eines Galvanischen Elementes fließt ein Elektronenstrom vom unedleren Metall zum edleren, wobei das unedlere abgetragen wird.

Schema einer H – Elektrode

Als Standardpotential gilt dabei diese Standard – Wasserstoff – Elektrode. Sie ist ein platinertes Pt – Blech, welches mit Wasserstoff umspült ist („metallisches  $H_2$ “)

Die Standardbedingungen seien dabei:

- 1,013 bar (1 atm)
- 25°C

Prinzip der Bestimmung relativer Redoxpotentiale:**Standard – Redoxpotentiale geben an:**

- positivere → edel
- negativere → unedel

Die Spannungsreihe der Metalle gibt an, was eigentlich edler / unedler ist, die positiveren (über dem H stehenden) seien edlen (Reduktionsmittel), die negativeren, unter dem H stehenden seien unedler (Oxidationsmittel)

Die Nernst – Gleichung

Für Potentiale gelte die NERNSTsche Gleichung:

$$E = E_0 + \frac{RT}{n \cdot F} \ln \frac{a(\text{Ox})}{a(\text{Red})}$$

Man hat sich dabei das Verhalten der Ionen ähnlich wie ideales Gas, bloß in der Lösung vorzustellen. Sie können sich unabhängig voneinander bewegen und verspüren keine wechselwirkenden Beziehungen. Somit erklärt sich das Auftauchen der **allgemeinen Gaskonstante R** mit  $R = 8,3143 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

T sei die absolute Temperatur in K:  $25^\circ\text{C} = 289,13 \text{ K}$

F ist die **Faraday – Konstante** mit  $F = 96487 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ , experimentell: 96553,678

$$F = N_A \cdot e = 6,022 \cdot 10^{23} \cdot 1,6022 \cdot 10^{-19} = 96483,12 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

n = Zahl der umgesetzten Elektronen

(  $\text{Me}^{Z+} + Z \text{e}^- \rightarrow \text{Me}^0 \rightarrow n = Z$  bei Metallionen; z.B.:  $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^0 \rightarrow n = 2$  )

Umrechnung der NERNSTschen Gleichung:

$$\ln x = \ln 10 \cdot \log x \quad \ln x = 2,3026 \cdot \log x$$

$$E = E_0 + \frac{8,3143 \cdot 298,13 \cdot 2,3026}{n \cdot 96487} \log \frac{a(\text{Ox})}{a(\text{Red})}$$

$$\underline{\underline{E = E_0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{a(\text{Ox})}{a(\text{Red})}}}$$

more information <http://members.surfeu.de/home/bjoernschulz/index.htm>

**Besondere Anwendungen**  $\text{Ox} + n e^- \rightarrow \text{Red} \quad E = E_0 + \frac{RT}{n \cdot F} \ln \frac{a(\text{Ox})}{a(\text{Red})}$

**Raumtemperatur:**  $E = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{a(\text{Ox})}{a(\text{Red})}$

**Für Aktivitäten gilt:**

Reine Feststoffe,  
Reine Flüssigkeit,  
Reines Lösungsmittel

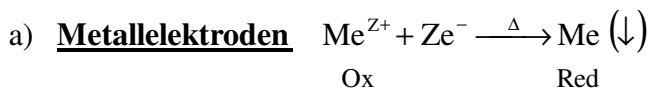
$$\left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \right\} a = 1$$

**Für Gase gilt:**  $a = p \quad a = \frac{p}{p_0} = \frac{p}{1,013 \text{ bar}}$

Unter Partialdruck eines Gases versteht man seinen Teildruck.

**Für Lösungen gilt:**  $a = f \cdot c$  mit  $f = \text{Aktivitätskoeffizient}$   $0 \leq f \leq 1$

$$A = f \cdot \frac{c}{1 \text{ mol/l}} \quad \text{dimensionslos durch Division mol/l}$$



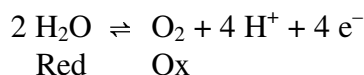
$$\begin{aligned} E &= E_{\text{Me}^{Z+}/\text{Me}}^0 + \frac{0,059}{Z} \log \frac{a(\text{Me}^{Z+})}{a(\text{Me}_{\text{fest}})} \quad | a \approx c \\ &= E_{\text{Me}^{Z+}/\text{Me}}^0 + \frac{0,059}{Z} + \log \frac{c(\text{Me}^{Z+})}{1} \quad | \text{feste Phase} \rightarrow a = 1 \\ &= \underline{\underline{E^0 + \frac{0,059}{Z} + \log c(\text{Me}^{Z+})}} \end{aligned}$$

z.B. für eine Kupferelektrode:  $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0,059}{2} + \log \frac{c(\text{Cu}^{2+})}{1}$

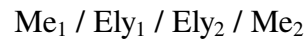
b) **Wasserstoffelektrode**

$$\begin{aligned} E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 &= 0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{c(\text{H}^{2+})^2}{p \text{H}_2} \quad | 2\text{H}^+ + 2e^- \xrightarrow{\Delta} \text{H}_2 \quad \text{gas} \approx 1 \text{ bar} \\ &= 0 + \frac{0,059}{2} \cdot 2 \log c(\text{H}^{2+}) \\ &= 0 + 0,059 \cdot \log c(\text{H}^{2+}) \\ &= \underline{\underline{-0,059 \cdot \text{pH}}} \end{aligned}$$

c) **Sauerstoffelektrode**



$$\begin{aligned} E &= E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 + \frac{0,059}{4} \log \frac{a(\text{O}_2) \cdot a(\text{H}^+)^4}{a(\text{H}_2\text{O})^2} \\ &= E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 + \frac{0,059}{4} + \log \frac{p(\text{O}_2) \cdot a(\text{H}^+)^4}{1} \quad | \text{reine Flüssigkeit} \rightarrow a = 1, p\text{O}_2 \approx 1 \text{ bar} \\ &= 1,23 + \frac{0,059}{4} \cdot 4 \log(\text{H}^+) \\ &= 1,23 + 0,059 \log(\text{H}^+) \\ &= \underline{\underline{1,23 - 0,059 \text{ pH}}} \end{aligned}$$

Galvanische Elemente:Das Daniell - Element**allgem.:**  $\text{Zn} / \text{ZnSO}_4 // \text{CuSO}_4 / \text{Cu}$ **galvanische Kette:**

**Reaktionen:** einfach:  $\overset{0}{\text{Zn}} + \overset{\text{II}}{\text{Cu}}\overset{-\text{II}}{\text{SO}_4} \rightarrow \overset{0}{\text{Cu}} + \overset{\text{II}}{\text{Zn}}\overset{-\text{II}}{\text{SO}_4}$   
Oxidation:  $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$   
Reduktion:  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s}) + \text{Zn}^{2+}(\text{aq})$   
Redoxreaktion:  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{Zn}(\text{s}) \rightarrow \text{Cu}(\text{s}) + \text{Zn}^{2+}(\text{aq})$   
 $\text{SO}_4^{2-}$ : spectator ions

2 Halbelemente (Metall in Metalllösung)

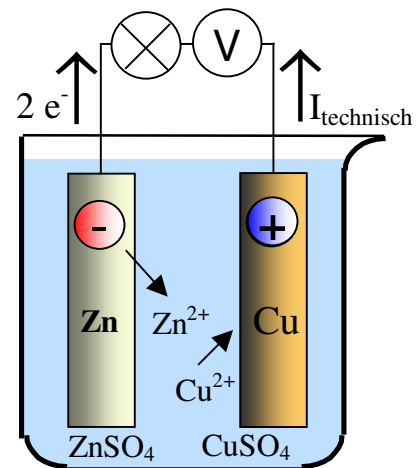
- a)  $\text{Zn} \rightarrow \text{e}^-$  - Überschuss, Minuspol, Anode  
 b)  $\text{Cu} \rightarrow \text{e}^-$  - Mangel, Pluspol, Kathode

- Anode, weil Anionen zur Anode wandern
- kathodische Reduktion
- anodische Oxidation

Geschichte: JOHN FREDERIC DANIELL

- 1836 als Weiterentwicklung des Volta-Elementes

- $\Delta\Psi_{\text{Zn/Cu}} = \varepsilon_{\text{Zn/Cu}} = \underline{1,1\text{V}}$
- $U = \varepsilon_{\text{Zn/Cu}} = \Delta\Psi_{\text{Zn/Cu}} = \Psi_{\text{Zn}} - \Psi_{\text{Cu}} = \underline{1,1\text{V}}$
- $U = R \cdot I$
- $\vec{E} = \frac{\vec{F}}{q} = \frac{U}{d}$
- $|\vec{E}| = \varepsilon_{\text{Zn/Cu}}$



$$\left. \begin{aligned} E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} &= E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{0,059}{2} \log c(\text{Zn}^{2+}) \\ E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} &= E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0,059}{2} \log c(\text{Cu}^{2+}) \end{aligned} \right\} c(\text{Zn}^{2+}) = c(\text{Cu}^{2+}) = \frac{1\text{mol}}{1}$$

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,35 \quad E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76$$

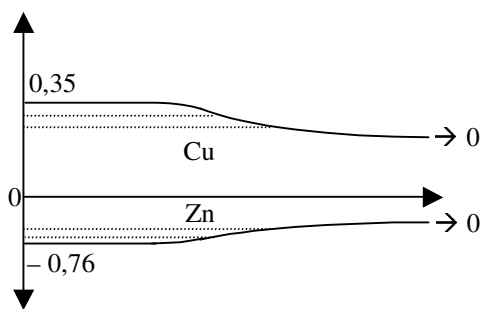
weitere Informationen gibt es in meinen elektrochemischen Darstellungen.

## Die elektromotorische Kraft (EMK)

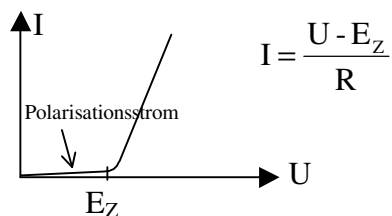
Die elektromotorische Kraft ist die Kraft, die ein galvanisches Element bei seinen elektrochemischen Prozessen freisetzt. Sie erklärt sich dadurch (historisch), dass durch ein an ein galvanisches Element angeschlossener Motor eine bestimmte von den jeweiligen Halbzellen und ihren entsprechenden Elektrolytkonzentrationen abhängige Kraft umgesetzt.

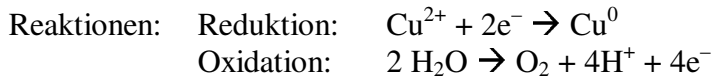
### Am Beispiel des Daniell – Elementes

$$\text{EMK} = E_{\text{Cu}} - E_{\text{Zn}} = \underline{1,11 \text{ V}}$$



Da die Kupferlösung abnimmt und  $\text{Zn}^{2+}$  in Lösung geht, wird die Zn – Lsg immer konzentrierter.



Elektrolyse einer Kupfersulfat – Lösung (CuSO<sub>4</sub>)

$$E_Z = E_A - E_K = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} - E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$$

$$= \left( E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 - 0,059 \text{ pH} \right) - \left( E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0,059}{2} \cdot \log c(\text{Cu}^{2+}) \right)$$

**a) in saurer Lösung mit:**

$$c(\text{Cu}^{2+}) = 1 \text{ mol/l}$$

$$c(\text{H}^+) = 1 \text{ mol/l} \rightarrow \text{pH} = 0$$

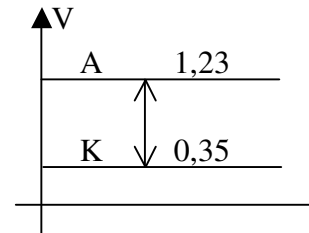
$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0,059}{2} \cdot \log c(\text{Cu}^{2+}) = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + 0$$

$$= E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,35 \text{ V}$$

$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 - 0,059 \text{ pH}$$

$$= E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 - 0 = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 = 1,23 \text{ V}$$

$$E_Z = E_A - E_K = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} - E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 1,23 - 0,35 = \underline{\underline{0,88 \text{ V}}}$$

**b) in neutraler Lösung mit:**

$$c(\text{Cu}^{2+}) = 10^{-2} \text{ mol/l}$$

$$c(\text{H}^+) = 10^{-7} \text{ mol/l} \rightarrow \text{pH} = 7$$

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0,059}{2} \cdot \log c(\text{Cu}^{2+}) = 0,35 + \frac{0,059}{2} \cdot \log 10^{-2} = 0,35 - \frac{2 \cdot 0,059}{2}$$

$$= 0,35 - 0,059 = \underline{\underline{0,29 \text{ V}}}$$

$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 - 0,059 \text{ pH}$$

$$= E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 - 0,059 \cdot 7 = 1,23 - 0,41 = \underline{\underline{0,82 \text{ V}}}$$

$$E_Z = E_A - E_K = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} - E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,82 - 0,29 = \underline{\underline{0,53 \text{ V}}}$$

**c) quantitative Abscheidung von Cu:**

$$c(\text{Cu}^{2+})_{\text{am Ende}} = 10^{-6} \text{ mol/l}$$

Im Unterschied zur gravimetrischen Hydroxidfällung beginnt hier die quantitative Abscheidung bei  $10^{-6} \text{ mol/l}$ .

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0,059}{2} \cdot \log c(\text{Cu}^{2+}) = 0,35 + \frac{0,059}{2} \cdot \log 10^{-6} = 0,35 - \frac{6 \cdot 0,059}{2}$$

$$= 0,35 - 0,177 = \underline{\underline{0,17 \text{ V}}}$$

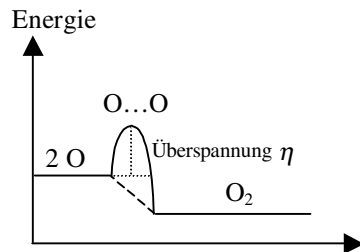
$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 - 0,059 \text{ pH}$$

$$= E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 - 0,059 \cdot 7 = 1,23 - 0,41 = \underline{\underline{0,82 \text{ V}}}$$

$$E_Z = E_A - E_K = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} - E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,82 - 0,17 = \underline{\underline{0,64 \text{ V}}}$$

Neben diesen thermodynamischen Betrachtungen ist jedoch auch die Kinetik zu berücksichtigen.

Wie bei allen Reaktionen tritt bei dieser auch hier ein zu überwindender Energieberg auf, der von der Aktivierungsenergie herrührt.



	$E_{Z_{\text{ber}}}$	$E_{Z_{\text{gem}}}$
ZnSO <sub>4</sub>	1,7 V	2,35 V
CuSO <sub>4</sub>	0,64 V	1,49 V

Für die Überspannung gilt:

$$\eta = \eta_A - \eta_K$$

$\eta_K$  für Metalle, klein, ca. 0 – 0,1 V

$\eta_K$  für Gase, z.B. H<sub>2</sub>, groß

$\eta_A$  für Gase, z.B. O<sub>2</sub>, groß

$\eta$ - Werte für Wasserstoff		$\eta$ - Werte für Sauerstoff	
Pt (platiniiert)	0,00 V	Pt	Ca. 0,4 V
Cu	0,23 V		
Pb	0,64 V*		
Zn	0,70 V		
Hg	0,78 V*		

\* Pb hat eine höhere Überspannung, daher Bleiakku möglich!

Was bedeutet das für unsere Überspannung?

Für die tatsächliche Klemmenspannung gilt daher.

$$U = I \cdot R + E_{Z_{O_2}} + \eta_{O_2} - \left( E_{Z_{Cu}} + \eta_{Cu} \right) = E_{Z_{O_2}} - E_{Z_{Cu}} + \eta_{O_2} - \eta_{Cu}$$

Also gilt für unser Beispiel:

$$R = 2 \Omega \text{ und } I = 0,1 \text{ A}$$

$$\begin{aligned} U_{\text{unser Beispiel}} &= 0,1 \cdot 2 + (1,23 + 0,44) - \left( 0,35 + \frac{0,059}{2} \log c(\text{Cu}) - 0,1 \right) \\ &= 0,2 + 0,54 + 0,65 = \underline{\underline{1,39 \text{ V}}} \end{aligned}$$

**Die elektrolytische Trennung**

**Vorgelegt wird eine Lösung mit:**  $c(\text{Cu}^{2+}) = 0,1 \text{ mol/l}$   
 $c(\text{Ag}^+) = 0,1 \text{ mol/l}$

**Kathode:**  $\text{Me}^{Z+} + 2 e^- \rightarrow \text{Me}^0$  *Reduktion*

**Anode:**  $2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4 \text{H}^+$  *Oxidation*

$$E_{Z_{\text{Cu}}} = 0,35 + \frac{0,059}{2} \cdot \log 10^{-1} = 0,35 - 0,03 = \underline{\underline{0,32 \text{ V}}}$$

$$E_{Z_{\text{Ag}}} = 0,80 + \frac{0,059}{1} \cdot \log 10^{-1} = 0,80 - 0,059 = \underline{\underline{0,74 \text{ V}}}$$

**Für die Abscheidungsspannung gilt:**

$$U = I \cdot R + E_{Z_{\text{O}_2}} - E_{Z_{\text{Me}}} + \eta_{\text{O}_2} - \eta_{\text{Me}}$$

$$U = 0,2 + 1,23 - E_{Z_{\text{Me}}} + 0,44 - \eta_{\text{Me}}$$

$$= 1,87 - E_{Z_{\text{Me}}} - \eta_{\text{Me}} \quad |\eta_{\text{Me}} \approx 0$$

$$= \underline{\underline{1,87 - E_{Z_{\text{Me}}}}}$$

$$U_{\text{Cu Abscheidungsspannung}} = 1,87 - 0,32 = \underline{\underline{1,56 \text{ V}}}$$

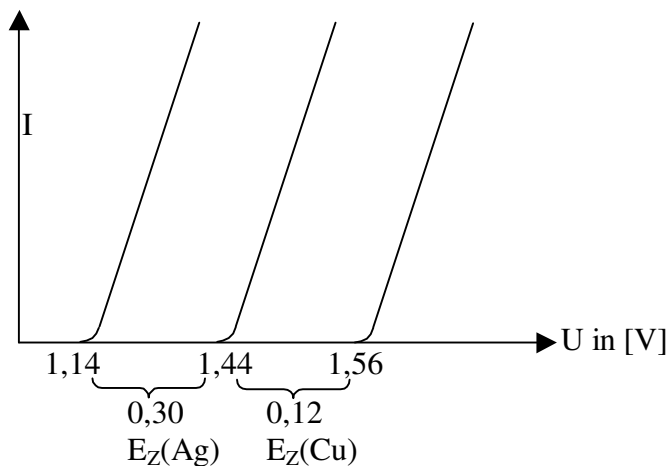
$$U_{\text{Ag Abscheidungsspannung}} = 1,87 - 0,74 = \underline{\underline{1,13 \text{ V}}}$$

**Quantitative Abscheidung:**

$$C(\text{Ag}^+) = 10^{-6} \text{ mol/l} \quad E_{\text{Ag}} = 0,80 + 0,059 \cdot \log 10^{-1} = 0,80 - 0,354 = \underline{\underline{0,446 \text{ V}}}$$

$$U_{\text{Anfang}} = 0,2 + 1,23 + 0,44 - 0,74 = 1,14 \text{ V} \quad \text{bei } c(\text{Ag}^+) = 10^{-1} \text{ mol/l}$$

$$U_{\text{Ende}} = 0,2 + 1,23 + 0,44 - 0,44 = 1,45 \text{ V} \quad \text{bei } c(\text{Ag}^+) = 10^{-6} \text{ mol/l}$$



## Die Abscheidung unedler Metalle

Das Potential der  $H^+/H_2$  – Elektrode lässt sich durch Wahl des pH – Wertes variieren.

$$E = -0,059 \cdot \text{pH}$$

$$\text{pH} = 0 \quad \rightarrow \quad E = 0$$

$$\text{pH} = 7 \quad \rightarrow \quad E = -0,41 \text{ V}$$

$$\text{pH} = 11 \quad \rightarrow \quad E = -0,65 \text{ V}$$

z.B. Nickelabscheidung:

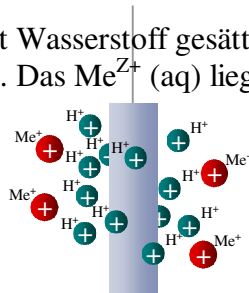
$$E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 = \underline{\underline{-0,23 \text{ V}}} \quad \text{quantitativ} \quad c(\text{Ni}^{2+}) = 10^{-6} \text{ mol/l}$$

$$E_{\text{Ni}} = -0,23 + \frac{0,059}{2} \cdot \log 10^{-6} = -0,23 - 0,18 = \underline{\underline{-0,41 \text{ V}}}$$

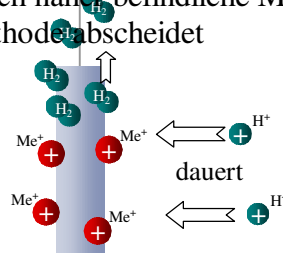
Bei  $\text{pH} > 7$  wird  $E_{H^+/H_2} < -0,41 \text{ V}$ , d.h. unedler als Nickel; Ni kann also quantitativ abgeschieden werden.

Wie erklärt sich dieser Mechanismus?

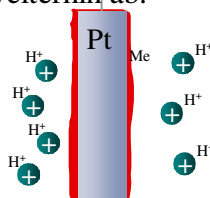
- 1.) Zunächst liegt die mit Wasserstoff gesättigte plattinierte Wasserstoff – Normalelektrode vor. Das  $\text{Me}^{Z+}(\text{aq})$  liegt in der Elektrolytlösung vor.



- 2.) Der Wasserstoff wird dann kathodisch reduziert, Wasserstoffblasen  $H_2$  steigen gasförmig herauf. Es dauert jedoch längere Zeit, bis  $H^+$  nachströmen kann, so dass sich dann zunächst das sich näher befindliche Metall reduziert und sich eine Metallschicht auf der Kathode abscheidet



- 3.) Das mittlerweile nachgeströmte  $H^+$  findet nun eine veränderte Lage vor. Die Kathode hat eine andere Metalloberfläche, z.B. eine Nickelschicht. Das bedeutet, dass eine höhere Überspannung vorliegt als vorher. Daher scheidet sich nun im Folgenden das Metall weiterhin ab.



**Abscheidung von Zink**

$$E_{\text{Zn}} = -0,76 + \frac{0,059}{2} \cdot \log 10^{-6} = -0,76 - 0,18 = \underline{\underline{-0,94 \text{ V}}}$$

Für  $\text{H}_2$  unter diesen Bedingungen (Abscheidung an Zink abscheidender Elektrode):

$$E_{\text{H}_2} = E_{\text{H}}^0 - 0,059 \cdot \text{pH} - 0,23 - \eta_{\text{H}_2} = \underline{\underline{-0,41 \text{ V}}}$$

$$= 0 - 0,059 \cdot \text{pH} - 0,70$$

$$-0,94 = 0 - 0,059 \cdot \text{pH} - 0,70$$

$$-0,24 = -0,059 \text{pH} \Rightarrow \text{pH} \approx \frac{0,24}{0,04} = \underline{\underline{4}} \Rightarrow \underline{\underline{\text{pH} \geq 4}}$$

Bei einem pH – Wert größer als 4 erfolgt eine Abscheidung von Zn.

Verallgemeinerung: Die Abscheidung unedler Metalle

Das gilt nicht für Alkali – oder Erdalkalimetalle

$$c_{\text{E}} = 10^{-6} \text{ mol/l}$$

$$E_{\text{Me}^{Z+}/\text{Me}}^0 + \frac{0,059}{Z} \cdot \log 10^{-6} \geq \eta_{\text{H}_2} - 0,059 \cdot \text{pH}$$

$$\boxed{E_{\text{Me}^{Z+}/\text{Me}}^0 + \frac{0,35}{Z} \geq \eta_{\text{H}_2} - 0,059 \cdot \text{pH}}$$

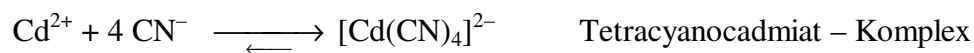
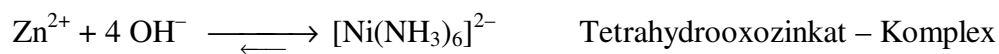
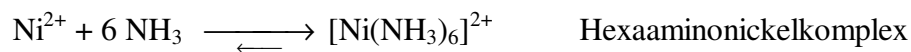
Dann lässt sich unedles Metall abscheiden.

In der Praxis wählt man relativ hohe pH – Werte (ca. pH = 10)

Man möchte erreichen, dass Komplexe entstehen.

more information <http://members.surfeu.de/home/bjoernschulz/index.htm>

### Beispiele:



$$\frac{c\{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}\}}{c(\text{Ni}^{2+}) \cdot c(\text{NH}_3)^6} = K_B = 10^9 \quad \text{mit } K_B = \text{Beständigkeitskonstante}$$

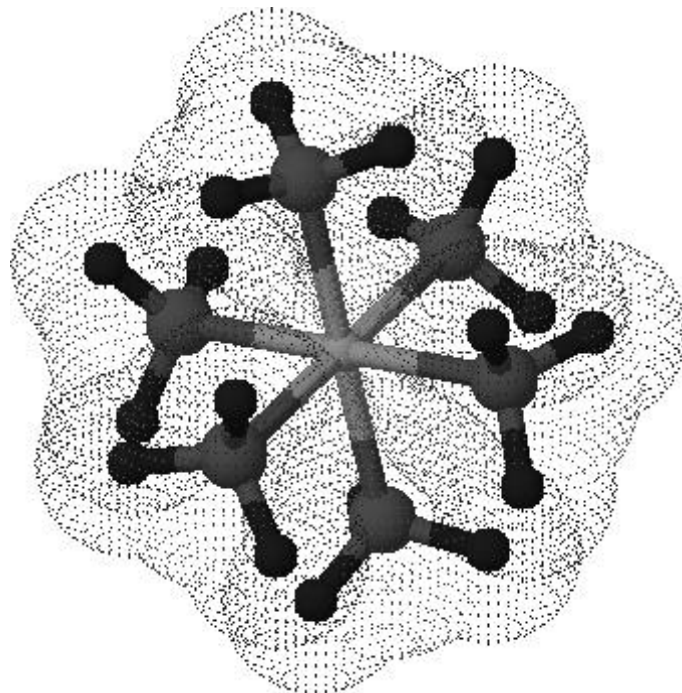
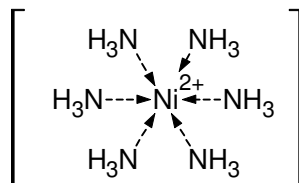
$$c_A(\text{Ni}^{2+}) = 10^{-1} \text{ mol/l}$$

$$c(\text{NH}_3) = 1 \text{ mol/l} \quad \text{pH} = 10 \quad (\text{Abpuffern mit } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$$

aktuelle  $\text{Ni}^{2+}$  – Konzentration

$$c(\text{Ni}^{2+}) \approx \frac{c(\text{Komplex})}{K_B \cdot c(\text{NH}_3)^6} \approx \frac{c_A(\text{Ni}^{2+})}{10^9 \cdot 1^6} \approx \frac{10^{-1}}{10^9} \approx 10^{-10} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

$$\begin{aligned} E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} &= E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 + \frac{0,059}{Z} \cdot \log c(\text{Ni}^{2+})_{\text{aktuell}} \\ &= -0,23 + \frac{0,059}{2} \cdot 10^{-10} = \\ &= -0,23 - 0,29 = \underline{\underline{-0,52 \text{ V}}} \end{aligned}$$

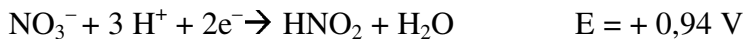


Einfluss der Anionen

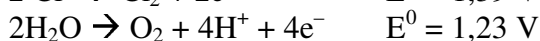
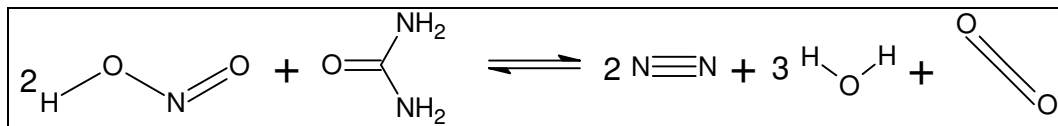
Das Sulfatanion ist ein sehr stabiles, tetraedisch gebautes Anion, mit OxZ(S) = +6, ist indifferent, Reduktion zum  $\text{SO}_3^{2-}$  erfolgt nicht. Die Oxidation vom  $\text{O}^{2-}$  erfolgt unter geringen Stromdichten und Stromstärken nicht:  $2 \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e}^-$   
Es ist also das bevorzugte Anion.



In saurem Milieu wird das Nitrat anion zum Nitrit anion reduziert:



Das Nitrit anion stört, da es stark oxidierend wirkt, es muss mit Harnstoff, Amidosulfonsäure o.ä. entfernt werden:



$$E_{\text{Cl}_2} = 1,39 + \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{p_{\text{Cl}_2}}{c(\text{Cl}^-)^2} + \eta_{\text{Cl}_2} = 1,39 + 0,1 = \underline{\underline{1,49 \text{ V}}}$$

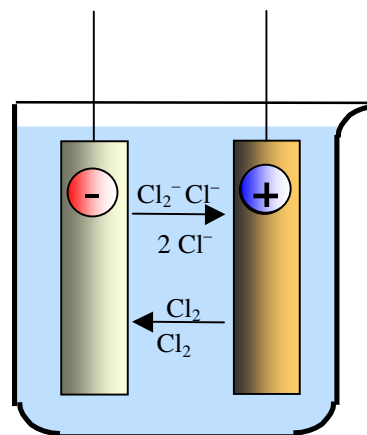
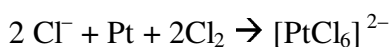
↑ klein

$$E_{\text{O}_2} = 1,23 - 0,059 \text{ pH} + \eta_{\text{O}_2} = 1,23 - 0,059 \text{ pH} + 0,44 = \underline{\underline{1,67 - 0,059 \text{ pH V}}}$$

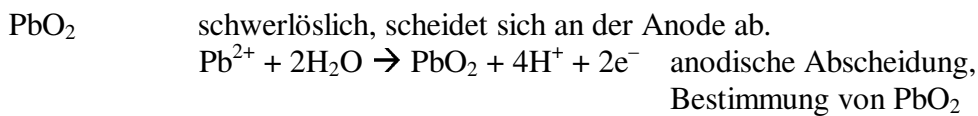
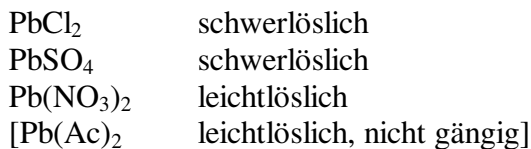
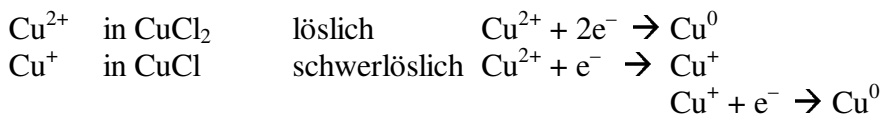
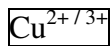
Es wird zum einen  $\text{Cl}_2$  abgeschieden.

Zum anderen besteht die Möglichkeit eines inneren Kurzschlusses, ähnlich tritt dieser besonders bei  $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$  - Reaktionen auf (also  $\text{Fe}^{2+/3+}$  muss ebenfalls abwesend sein!)

Ein dritter möglicher Vorgang ist die Auflösung der Platinelektrode durch den Hexachloroplatinat - Komplex:



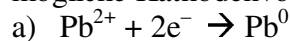
Facit: Das Chloridion  $\text{Cl}^-$  muss vorher mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  abgeraucht werden, damit es als  $\text{HCl}$  entfernt wird.



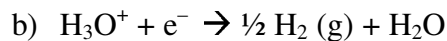
### Elektrolyse einer $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ - Lösung

mit  $c[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2] = 0,1 \text{ mol/l}$  in  $\text{HNO}_3$  bei  $\text{pH} = 0$

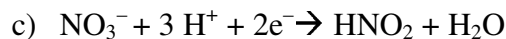
#### I. mögliche Kathodenvorgänge



$$E_{\text{Pb}} = -0,13 + \frac{0,059}{2} \cdot \log c(\text{Pb}^{2+}) = -0,13 + 0,03 \cdot (-1) = \underline{\underline{-0,16 \text{ V}}}$$



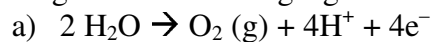
$$E_{\text{H}_2} = -0,059 \cdot \text{pH} + \eta_{\text{H}_2} = \eta_{\text{H}_2} \quad | \text{pH} = 0$$



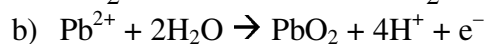
$$E_{\text{HNO}_2} = 0,94 + \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{c(\text{NO}_3^-) \cdot c(\text{H}^+)^3}{c(\text{HNO}_2)} \geq \underline{\underline{0,94 \text{ V}}}$$

Da  $c(\text{NO}_3^-)$  und  $c(\text{H}^+)$  ca. 1 und  $c(\text{HNO}_2)$  klein, falls Harnstoff  $\text{O}=\text{C}(\text{NH}_2)_2$  anwesend.

#### II. mögliche Anodenvorgänge

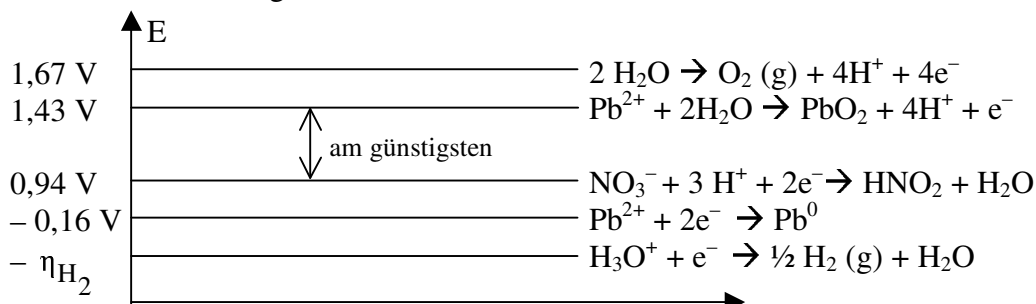


$$E_{\text{O}_2} = 1,23 - 0,059 \text{ pH} + \eta_{\text{O}_2} \approx 1,23 + 0,44 = \underline{\underline{1,67 \text{ V}}}$$



$$E_{\text{PbO}_2} = 1,46 + \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{c(\text{H}^+)^4}{c(\text{Pb}^{2+})} = \underline{\underline{1,43 \text{ V}}} \quad | c(\text{Pb}^{2+})_{\text{fest}} = 1$$

#### III. Potentialdiagramm



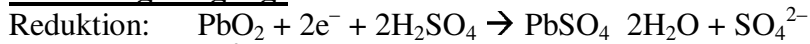
## Der Bleiakкумулятор

Von lat. accumulare – ansammeln, anhäufen

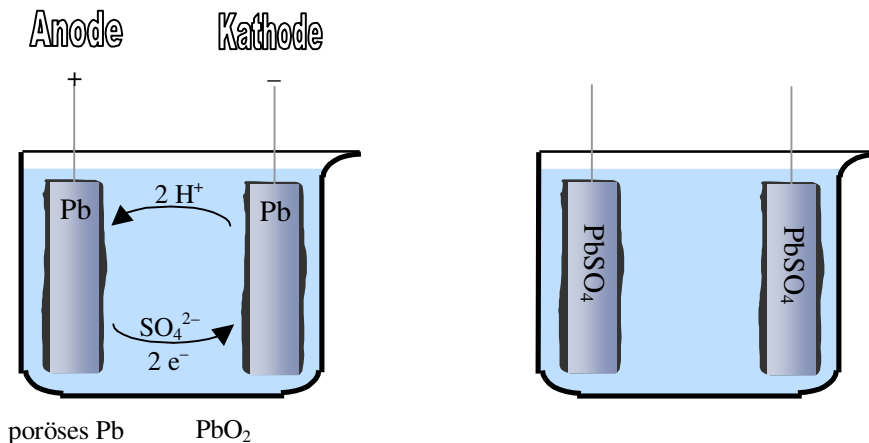
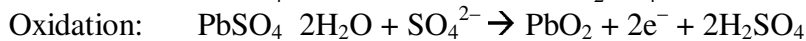
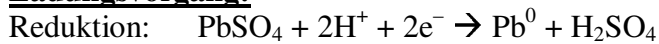
$\text{Pb}^{2+}$  – Abscheidung als  $\text{PbO}_2$  auch an der Anode möglich!

Als Elektrolyt diene dabei:  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , ca. 25% – 30%

### Entladungsvorgang:



### Ladungsvorgang:



Bleiakku, Entladungsvorgang

Bleiakku, Entladungsvorgang – Endzustand

### Standardelektrolyse:

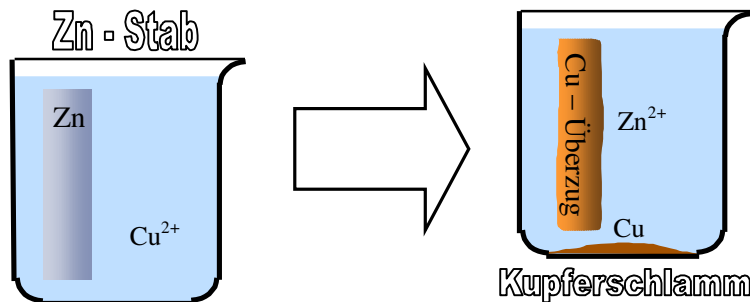
kleine Stromdichten, mehrere Stunden

### Schnellelektrolyse:

hohe Stromdichten, Temperaturerhöhung, Rühren, ca. 0,5 – 2h

Die Innere Elektrolyse:

Prinzip: Innere Elektrolyse:



Taucht man einen Zinkstab in eine Lösung von Kupfer<sup>2+</sup>, dann setzt sich Kupferschlamm, der sehr dunkel bis schwarz gefärbt ist (wie die meisten aufgeschwemmten Metallniederschläge) ab, Zink<sup>2+</sup> geht dabei in Lösung, da es einen größeren Lösungsdruck aufweist.

Versuchsanordnung zur Inneren Elektrolyse

Depolarisierung:

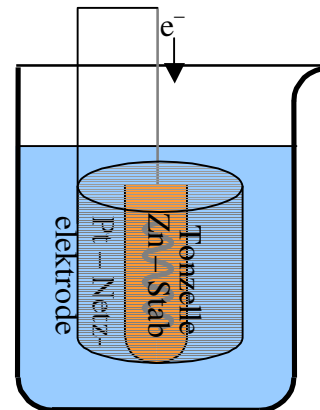
**Eisenionen schließen Elektrolysen kurz!**

Unter Anwesenheit von Eisenionen werden Elektrolysen kurzgeschlossen,

Grund: Fe<sup>2+/3+</sup>- System. Ein Maskieren oder Entfernen der Eisenionen ist daher erforderlich.

Alkalische Zinksulfatlösung:

$$c_A(\text{Zn}^{2+}) = 0,2 \cdot 10^{-1} \text{ mol/l}$$

Zn<sup>2+</sup>- Lsg. oder verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Welcher pH – Wert muss mindestens eingestellt werden, damit Zn und nicht H<sub>2</sub> abgeschieden wird?

1.) ohne Überspannung

$$\begin{aligned}
 E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} &= E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{0,059}{2} \cdot \log c(\text{Zn}^{2+}) \quad \left| \eta_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} \approx 0, \text{ sehr klein} \right. \\
 &= -0,76 + \frac{0,059}{2} \cdot \log 2 \cdot 10^{-2} = -0,76 + \frac{0,059}{2} \cdot (\log 2 + \log 10^{-2}) \\
 &= -0,76 + \frac{0,059}{2} \cdot (0,3 - 2) = -0,76 - 0,05 = \underline{\underline{-0,81 \text{ V}}}
 \end{aligned}$$

2.) H<sub>2</sub> ohne Überspannung

$$E_{\text{H}_2} = -0,059 \text{ pH} \leq -0,81 \text{ V} \quad \text{pH} \geq \frac{-0,81}{-0,059} \geq 13,8 \quad \text{ohne Überspannung}$$

3.) H<sub>2</sub> mit Überspannung

$$E_{\text{H}_2} = -0,059 \text{ pH} + \eta_{\text{H}_2} \leq -0,81 \text{ V} \quad \left| \eta_{\text{H}_2} \text{ an Zn} = -0,7 \text{ V} \right.$$

$$E_{\text{H}_2} = -0,059 \text{ pH} - 0,7 \leq -0,81 \text{ V}$$

$$\text{pH} \geq \frac{-0,81 + 0,7}{-0,059} \geq 1,86$$

# Analytik II

## Probleme der Maßanalyse

### *Maßanalysen // Methoden // Theorie*

- Auffinden einer geeigneten quantitativ ablaufenden Reaktion
- Auffinden eines geeigneten Indikators (bzw. andere Methoden zur Endpunktbestimmung)
- Herstellen einer Maßlösung mit beständigem „Titer“ (Konzentration darf sich über einem längeren Zeitraum nicht ändern)

## Maßanalytische Bestimmungsmethoden

### Einteilung nach dem Typ der Reaktion

#### 1. Neutralisation:

Grundreaktion:  $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$   
 Gleichgewicht liegt weit rechts, da  $\text{H}_2\text{O}$  wenig dissoziiert, quantitativer Ablauf.

Beispiel:  $2 \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2 \text{Na}^+ + 2 \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{Na} + \text{SO}_4^{2-} + 2 \text{H}_2\text{O}$

Für Rechnung maßgebend: Zahl der beteiligten Protonen ( $\text{p}^+$ )

#### 2. Redoxreaktion:

Grundreaktion:  $\text{Red}_1 + \text{Ox}_2 \rightarrow \text{Red}_2 + \text{Ox}_1$   
 Zwei Redoxsysteme gelangen miteinander zur Umsetzung:  
 $\text{Red}_1 \rightleftharpoons \text{Ox}_1$  und  $\text{Ox}_2 \rightleftharpoons \text{Red}_2$   
 Voraussetzung für den quantitativen Ablauf:  
 $\text{Red}_1$ : starkes Reduktionsmittel  
 $\text{Ox}_2$ : starkes Oxidationsmittel

Beispiel:  $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$  und  $\text{Ce}^{3+} / \text{Ce}^{4+}$   
 $\text{Fe}^{2+} + \text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Ce}^{3+}$

Für Rechnung maßgebend: Zahl der umgesetzten Elektronen ( $\text{e}^-$ )

#### 3. Fällungsreaktion:

Grundreaktion:  $\text{A}^+ (\text{aq}) + \text{B}^- (\text{aq}) \rightarrow \text{AB} (\text{s})$   
 Es kommt zu der Ausbildung einer neuen, festen Phase,  
 z.B.:  $\text{Ag}^+ (\text{aq}) + \text{Cl}^- (\text{aq}) \rightleftharpoons \text{AgCl} (\text{s})$

Für Rechnung maßgebend: Zahl der pro Formeleinheit ausgefallten Ionen

#### 4. Komplexbildungstitrationen:

Grundreaktion:  $\text{A} + n \text{B} \rightleftharpoons \text{AB}_n$   
 Der Komplex  $\text{AB}_n$  muss genügend stabil sein. Es entsteht keine neue Phase,  $\text{AB}_n$  bleibt in Lösung.

Beispiel:  $\text{Ag}^+ (\text{aq}) + 2 \text{CN}^- (\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{CN}_2)]^- (\text{aq})$

Für Rechnung maßgebend: Zahl n der pro Metallion gebundenen Liganden

**Ursubstanz:**

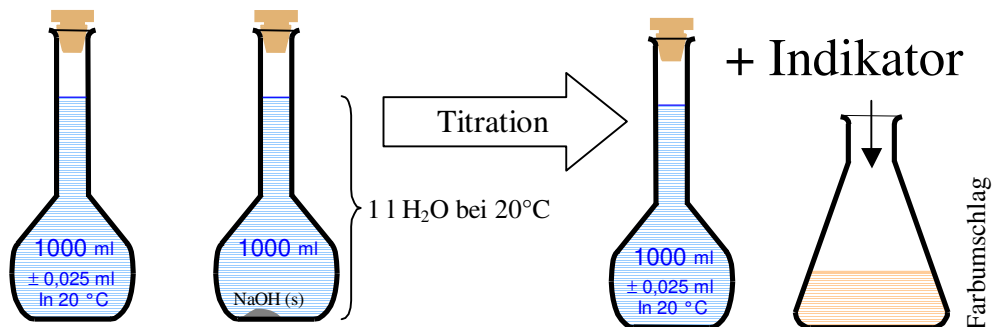
Ist die Substanz, die genau eingewogen wird und zur Maßlösung gelöst wird, sie dient dabei zum Einstellen anderer Maßlösungen.

**Eigenschaften der Ursubstanz:**

- eindeutige stöchiometrische Zusammensetzung,
- pro analysi rein
- muss stabil sein (keine Reaktion mit Bestandteilen der Luft, wie etwa N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, keine Zersetzung / Wechselwirkungen mit dem Licht,...)
- wenigst hygroskopisch
- ergibt mit Titranden eindeutige und vollständige (=stöchiometrische) Reaktion,
- möglichst titerbeständig (d.h. wirksamer Gehalt der Maßlösung über längere Zeit konstant, bzw. unkompliziert einstellbar / bestimmbar)
- möglichst hohe Äquivalentmasse (geringe systematisch Fehler, → analytischer Faktor)
- möglichst farblos

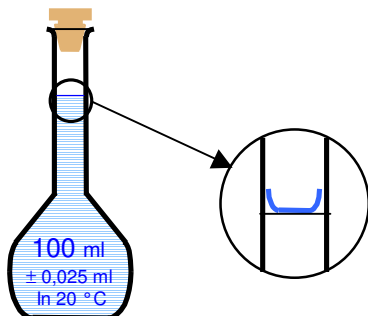
$$\text{NaOH } c(\text{NaOH}) \approx 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

20 ml dieser Natronlauge titriert mit Schwefelsäure  $c\left(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4\right) = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$



**Titer / Faktor**  $F = \frac{V_{\text{gemessen}}}{V_{\text{theoretisch}}} = \frac{20,84 \text{ ml}}{20 \text{ ml}} = 1,042 = \frac{c_{\text{ist}}}{c_{\text{soll}}}$

**Titration:**  $V_{\text{soll}} = f \cdot V_{\text{gemessen}}$   
(theoretischer Wert)

**Meniskus**

konkaver Meniskusverlauf, dadurch nur geringer Meniskusverlust, beruht auf Adhäsionskräften an der Glaswand

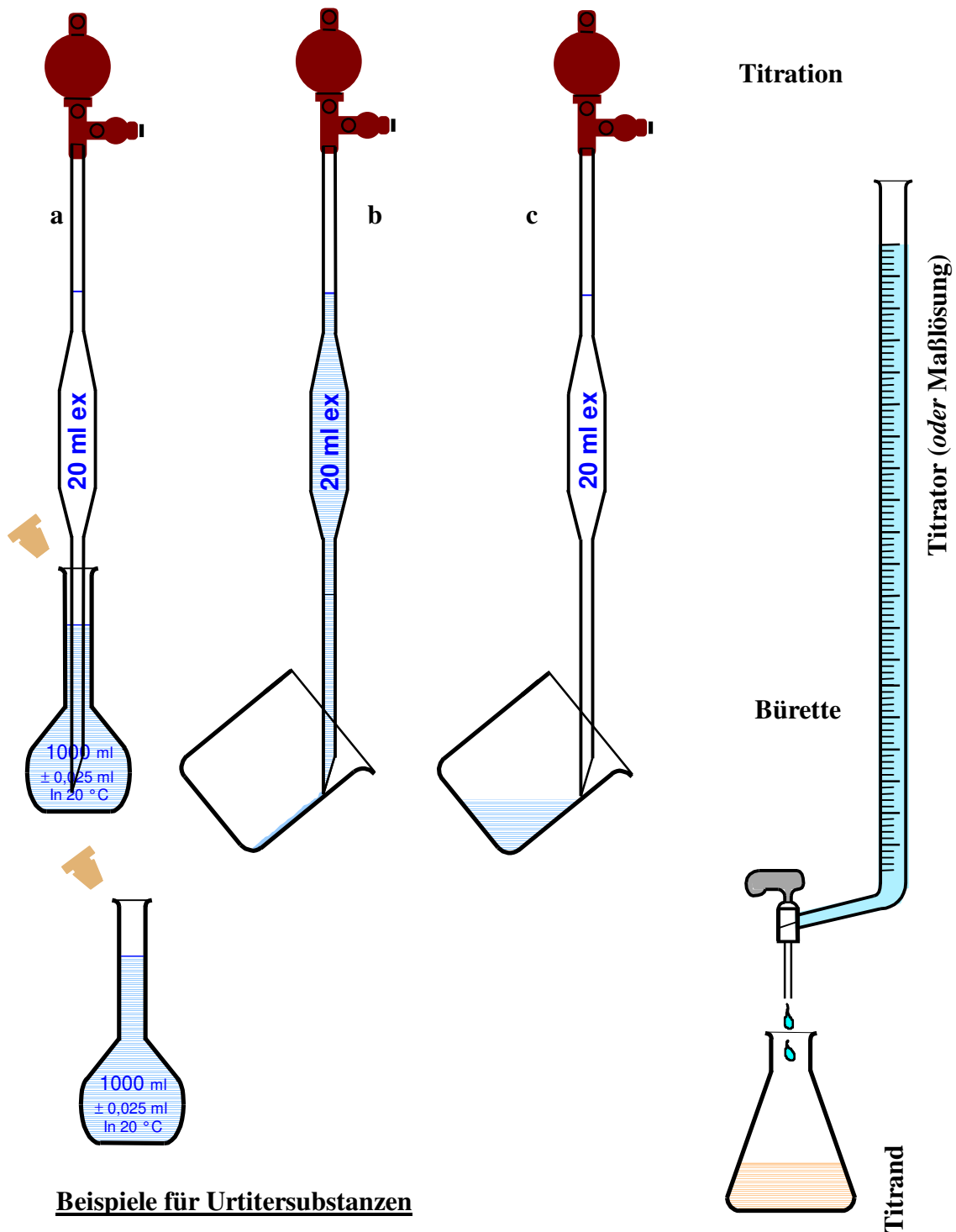
**Aliquoter Teil:**

Man könnte 4 x 20 ml entnehmen → aliquoter Teil = 1/4

25 ml aus 100 ml → 1/4

20 ml aus 100 ml → 1/5

10 ml aus 100 ml → 1/10

**Entnahme des aliquoten Teils mit einer Vollpipette:****Beispiele für Urtitersubstanzen**

Säure – Base – Titrationsen: Benzoesäure,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , Kaliumhydrogenphthalat

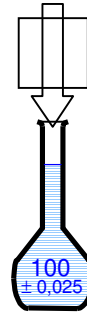
Redox-titrationsen:  $\text{KBrO}_3$ ,  $\text{KIO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

Fällung-titrationsen:  $\text{NaCl}$ ,  $\text{AgNO}_3$

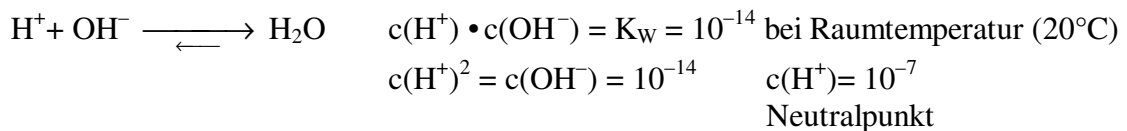
Komplex-titrationsen: EDTA (Ethyldiammintetraessigsäure), Trien (Triethylentetrammin), NTA (Nitridoessigsäure)

Titrisol® Fixanal®

In einer speziellen Kapsel ist ein bestimmtes Äquivalent vorhanden  
Diese Kapsel wird geöffnet und auf ein bestimmtes Volumen, z.B.  
1000 ml aufgefüllt. Die Kapsel wird durchspült, so dass alles  
restlos Kolben gelangen kann.



### Neutralisations – Titrations



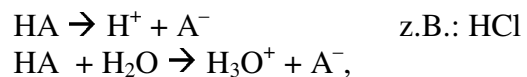
Acidimetrie („Säure – Messung“)  $\text{H}^+$  – Bestimmung

Maßlösung: starke Base, z.B. NaOH  $c(\text{NaOH}) = 0,1$  oder  $0,01$  mol/l

Alkalimetrie  $\text{OH}^-$  – Bestimmung

Maßlösung: starke Säure

Starke Säure vollständig dissoziiert



Starke Base vollständig dissoziiert



$c(\text{H}^+) \approx c(\text{Säure})$	<i>starke Säure</i>
$c(\text{OH}^-) \approx c(\text{Base})$	<i>starke Base</i>

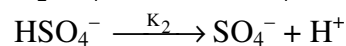
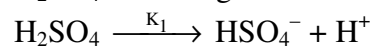
Säurekonstante  $\frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})} = K_S$

$K_S$  groß  $\rightarrow$  starke Säure

$K_S$  klein  $\rightarrow$  kleine Säure

Beispiele: HCl  $K_S = 10^7$   
HClO<sub>4</sub>  $K_S = 10^{10}$

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zweibasig:



$$K_2 < K_1$$

$$pK_S = -\log K_S$$

Säure	pK <sub>S</sub>		
HClO <sub>4</sub>	-10	}	stark
HCl	-7		
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	pK <sub>1</sub> = -3		
pK <sub>2</sub> = + 1,96		}	mittelstark
CH <sub>3</sub> COOH	+ 4,75	}	schwach
HCN	+ 9,2		
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	pK <sub>1</sub> = + 6,35		
	pK <sub>2</sub> = + 10,33		

**Aufgabe:****Titration einer starken Säure (z.B. HCl) mit einer starken Base (z.B. NaOH)**

$c(\text{H}^+) \approx c(\text{Säure})$      Titrand:     100 ml HCl mit  $c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol/l}$   
(vorgeben)      $n = c \cdot V = 0,1 \text{ l} \cdot 0,1 \text{ mol/l} = 10^{-2} \text{ mol}$

Anfangs - pH:      $c(\text{H}^+) \approx 10^{-1} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$       $\text{pH} = -\log 10^{-1} = \underline{1}$

Titration:     NaOH mit  $c(\text{NaOH}) = 10 \text{ mol/l}$  (Maßlösung)  
(Maßlösung)

0,001 ml NaOH - Überschuss → verd. NaOH

$n = V \cdot c = 10^{-6} \text{ l} \cdot 10 \text{ mol/l} = 10^{-5} \text{ mol NaOH in 100 ml}$   
 $= 10^{-4} \text{ mol NaOH in 1000 ml}$

$c = 10^{-4} \text{ mol/l NaOH}$

$$c(\text{H}^+) = \frac{10^{-14}}{c(\text{OH}^-)} = \frac{10^{-14}}{10^{-4}} = 10^{-10} \Rightarrow \underline{\underline{\text{pH} = 10}}$$

**Titration einer schwachen Säure mit einer starken Base**

Schwache Säure, z.B. Essigsäure,  $\text{CH}_3\text{COOH} = \text{HAc}$ , starke Base, z.B.  $\text{NaOH}$  – Lösung

- a) Anfangs – pH
- b) Äquivalenzpunkt
- c) „Zwischenbereich“ (sog. Puffergebiet)



$$\frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})} = K_s$$

Hier nicht mehr  $c(\text{H}^+) \approx c(\text{HA})$ , sondern  $c(\text{H}^+) \approx c(\text{A}^-)$  in reinem Wasser.  
 $\text{H}^+$  kommen (fast) vollständig aus der Dissoziation von HA.

→

$$\frac{c(\text{H}^+)^2}{c(\text{HA}) - c(\text{H}^+)} = K_s$$

$$c(\text{H}^+)^2 = K_s \cdot c(\text{HA}) - K_s \cdot c(\text{H}^+)$$

$$c(\text{H}^+)^2 + K_s \cdot c(\text{H}^+) - K_s \cdot c(\text{HA}) = 0$$

$$c(\text{H}^+) = -\frac{K_s}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{K_s}{2}\right)^2 + K_s \cdot c(\text{HA})} \quad \text{– nicht möglich; nur +}$$

$$c(\text{H}^+) = -\frac{K_s}{2} + \sqrt{\frac{K_s^2}{4} \cdot \left(1 + \frac{4 \cdot c(\text{HA})}{K_s}\right)}$$

$$\boxed{c(\text{H}^+) = -\frac{K_s}{2} \pm \frac{K_s}{2} \sqrt{1 + \frac{4 \cdot c(\text{HA})}{K_s}}}$$

exakte Lösung nehmen wir nur für mittelstarke Säuren ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )

für kleine  $K_s$  mit  $K_s \ll c(\text{HA})$

Näherung:

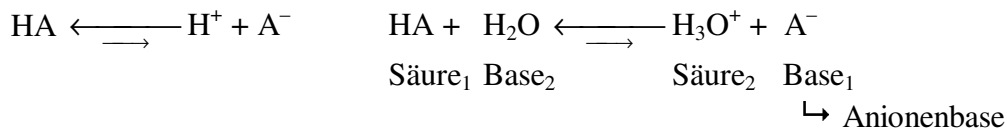
$$\frac{c(\text{H}^+)^2}{c(\text{HA})} \approx K_s$$

$$c(\text{H}^+)^2 = \sqrt{K_s \cdot c(\text{HA})}$$

$$\boxed{\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_s - \frac{1}{2} \log c(\text{HA})} \quad \text{für schwache Säuren}$$

more information <http://members.surfeu.de/home/bjoernschulz/index.htm>

### Titration einer schwachen Säure mit einer starken Base (z.B.: Essigsäure mit NaOH)



a) Anfangs – pH                      Es liegt nur die reine Säure in H<sub>2</sub>O vor)

$$\frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})} = K_s \quad \text{für } K_s \ll c(\text{HA}) \quad \rightarrow \quad \boxed{\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_s - \frac{1}{2} \log c(\text{HA})}$$

$$c(\text{H}^+)^2 = K_s \cdot c(\text{HA}) \rightarrow \underline{\underline{c(\text{H}^+) = \sqrt{K_s \cdot c(\text{HA})}}}$$

b) pH am Äquivalenzpunkt    Es liegt eine Lösung in H<sub>2</sub>O des Na – Salzes vor.



#### Salze:

starke Säure + starke Base                      → *neutral*  
 schwache Säure + starke Base                  → *alkalisch* (Grund: schwaches Anion der Säure hydrolysiert!!!)  
 starke Säure + schwache Base                  → *sauer*  
 schwache Säure + schwache Base              → *je nach Gegebenheit*

$$\frac{c(\text{HA}) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{A}^-)} = K_{\text{Hydrolyse}} = \frac{c(\text{HA}) \cdot c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{A}^-) \cdot c(\text{H}^+)} = \frac{K_w}{K_s}$$

$$c(\text{HA}) = c(\text{OH}^-)$$

$$\frac{c(\text{OH}^-)^2}{c(\text{A}^-)} = K_H = \frac{K_w}{K_s} \quad c(\text{OH}^-) = \frac{K_w}{c(\text{H}^+)}$$

$$\frac{K_w^2}{c(\text{A}^-) \cdot c(\text{H}^+)} = \frac{K_w}{K_s} \Leftrightarrow \frac{K_w}{c(\text{A}^-) \cdot c(\text{H}^+)} = \frac{1}{K_s} \Leftrightarrow c(\text{H}^+)^2 = \frac{K_w \cdot K_s}{c(\text{A}^-)}$$

$$\boxed{\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_s + \frac{1}{2} \log c(\text{A}^-) = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_s + \frac{1}{2} \log c(\text{Salz})}$$

Salz

c) Säure teilweise neutralisiert              Es liegt eine Säure HA und deren Salz, d.h. A<sup>-</sup> vor.

$$\frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})} = K_s \quad \text{mit } c(\text{H}^+) \neq c(\text{A}^-)$$

D.h. wir müssen die tatsächlichen Konzentrationen einsetzen.

$$c(\text{H}^+) = \frac{c(\text{HA})}{c(\text{A}^-)} \cdot K_s = \frac{c(\text{Säure})}{c(\text{Salz})} \cdot K_s$$

$$\boxed{\text{pH} = \text{p}K_s - \log \frac{c(\text{Säure})}{c(\text{Salz})}}$$

→ A<sup>-</sup>, Salz, oder besser: korrespondierende Base

Titration von Essigsäure

$$c(\text{HAc}) = 10^{-1} \text{ mol/l} \quad c(\text{NaOH}) = 10 \text{ mol/l (1 ml)} \quad \text{p}K_s = 4,75 \quad K_s = 10^{-4,75}$$

a) Anfangs – pH

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_s - \frac{1}{2} \log c(\text{HA}) = 0,5 \cdot 4,75 - 0,5 \cdot \log (10^{-1}) = 2,38 + 0,5 = \underline{2,88}$$

b) pH am Äquivalenzpunkt

Alle HAc  $\rightarrow$  NaAc,  $c(\text{NaAc}) = c(\text{Salz}) = 10^{-1} \text{ mol/l}$ 

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_s + \frac{1}{2} \log c(\text{A}^-) = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_s + \frac{1}{2} \log c(\text{Salz})$$

$$\text{pH} = 7 + 0,5 \cdot 4,75 + 0,5 \cdot \log (10^{-1}) = 7 + 2,38 - 0,5 = \underline{8,88}$$

c) Pufferbereich

a. 0,1 ml NaOH zugegeben, d.h.  $\frac{1}{10}$  der Säure ist titriert

$$\frac{c(\text{HA})}{c(\text{A}^-)} = \frac{0,1 - 0,01}{0,01} = \frac{0,1}{0,01} - 1 = 10 - 1 = 9$$

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{p}K_s - \log \frac{c(\text{HA})}{c(\text{A}^-)} = 4,75 - \log 9 = 4,75 - 0,95 \\ &= \underline{3,796} \end{aligned}$$

b. 50% NaOH zugegeben, d.h. 50% titriert

$$\frac{c(\text{HA})}{c(\text{A}^-)} = 1$$

$$\text{pH} = \text{p}K_s - \log \frac{c(\text{HA})}{c(\text{A}^-)} = \text{p}K_s - \log 1 = \text{p}K_s - 0 = \text{p}K_s = \underline{4,75}$$

c. 90% titriert

$$\frac{c(\text{HA})}{c(\text{A}^-)} = \frac{1}{9}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_s - \log \frac{c(\text{HA})}{c(\text{A}^-)} = \text{p}K_s - \log \frac{1}{9} = \text{p}K_s - (-0,95) = \underline{5,70}$$

pH – Wert einer schwachen Base

$$\frac{c(\text{BH}^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{B})} = K_B \quad c(\text{BH}^+) = c(\text{OH}^-)$$

Näherung für  $K_B \ll c(\text{B})$ 

$$\frac{c(\text{OH}^-)^2}{c(\text{B})} = K_B = \frac{K_w^2}{c(\text{H}^+)^2 = c(\text{B})} \quad c(\text{H}^+)^2 = \frac{K_w^2}{c(\text{B}) \cdot K_B}$$

$$c(\text{H}^+) = \sqrt{\frac{K_w^2}{c(\text{B}) \cdot K_B}} = K_w \cdot \sqrt{\frac{1}{c(\text{B}) \cdot K_B}} = K_w \cdot c(\text{B})^{-\frac{1}{2}} \cdot K_B^{-\frac{1}{2}}$$

$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} \text{p}K_B + \frac{1}{2} \log c(\text{B})$$

Beispiel:  $\text{p}K_B(\text{NH}_3) = 4,74 \quad K_B = 10^{-4,74}; c(\text{NH}_3) = 0,1 \text{ mol/l}$ 

$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} \cdot 4,74 + \frac{1}{2} \cdot \log 10^{-1} = 14 - 2,37 - 0,5 = \underline{\underline{11,13}}$$

Puffergebiet: es gilt  $c(\text{BH}^+) \neq c(\text{OH}^-)$ 

$$c(\text{OH}^-) = K_B \cdot \frac{c(\text{B})}{c(\text{BH}_4)} = K_B \cdot \frac{c(\text{Base})}{c(\text{Salz})} \rightarrow \begin{array}{l} c(\text{H}^+) = \frac{K_w}{K_B} \cdot \frac{c(\text{BH}^+)}{c(\text{B})} \\ c(\text{H}^+) = \frac{K_w}{K_B} \cdot \frac{c(\text{Salz})}{c(\text{Base})} \end{array}$$

Äquivalenzpunkt: Am Äquivalenzpunkt liegt eine  $\text{NH}_4\text{Cl}$  – Lösung vor. $\text{NH}_4^+$  – Kationensäure, $\text{Cl}^-$  – Anionenbase, schwach; praktisch neutralAllgemein:  $\text{BH}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{B} + \text{H}_3\text{O}^+$  hier:  $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$ 

$$\frac{c(\text{B}) \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+)}{c(\text{BH}^+)} = K_{\text{Hydrolyse}}$$

$$K_H = \frac{c(\text{B}) \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{BH}^+) \cdot c(\text{OH}^-)} = \frac{K_w}{K_B} = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+)^2}{c(\text{BH}^+)} \Rightarrow c(\text{H}_3\text{O}^+) = \sqrt{\frac{K_w \cdot c(\text{BH}^+)}{K_B}}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_w - \frac{1}{2} \text{p}K_B - \frac{1}{2} \log c(\text{BH}^+) = 7 - \frac{1}{2} \text{p}K_B - \frac{1}{2} \log c(\text{Salz})$$

 $c(\text{NH}_4^+) = 0,1 \text{ mol/l} \quad \text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \cdot 4,74 - \frac{1}{2} \cdot \log 10^{-1} = 7 - 2,37 + 0,5 = \underline{\underline{5,13}}$ Titrierexponent := pH am Äquivalenzpunkt

NaOH + HCl = 7  
 NH<sub>3</sub> + HCl = 5,13  
 HAC + NaOH = 8,88

more information <http://members.surfeu.de/home/bjoernschulz/index.htm>

## Indikatoren

### Ostwald

Indikatorsäure:  $\text{HInd} \rightleftharpoons \text{Ind}^- + \text{H}^+$

Indikatorbase:  $\text{Ind} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HInd}^+$

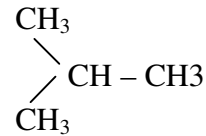
### Farben

Absorbiertes Licht verursacht eine  $e^-$  – Anregung im Indikatorsystem. Als notwendige Bedingung für Indikatoren gilt also die Möglichkeit, delokalisierte Elektronen im Indikatorsystem schwingen zu lassen.

### Isomerie:

$\text{C}_4\text{H}_{10}$

$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$

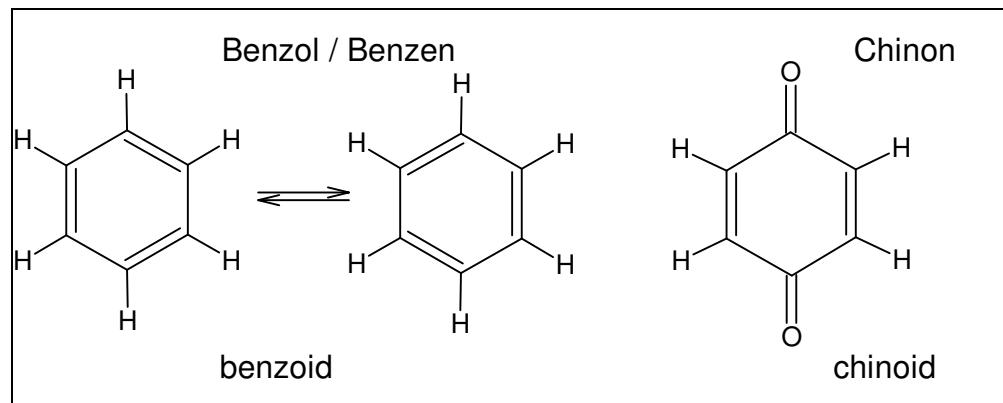


Isomere haben die gleiche Molekularmasse / Anzahl an entsprechenden Atomen, aber unterschiedliche Strukturen.

*Isomere Formen stimmen zwar in ihrer Summenformel und molekularen Masse überein und weisen eine unterschiedliche relative Lage ihrer Bausteine auf (unterscheiden sich in ihrer inneren Struktur), sie lassen sich aber nicht ohne Weiteres beliebig ineinander überführen!*

### Tautomerie:

Als Tautomerie bezeichnet man ineinander leicht übergängliche Grenzstrukturen.



Das Massenwirkungsgesetz der Indikatorsäure:

$$\frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{Ind}^-)}{c(\text{HInd})} = K_s \quad c(\text{H}^+) = \frac{c(\text{HInd})}{c(\text{Ind}^-)} \cdot K_s \quad \text{pH} = \text{p}K_s - \log \frac{c(\text{HInd})}{c(\text{Ind}^-)}$$

Auftreten der basischen Farbe:

$$\frac{c(\text{HInd})}{c(\text{Ind}^-)} \leq \frac{1}{10}$$

Auftreten der sauren Farbe:

$$\frac{c(\text{HInd})}{c(\text{Ind}^-)} > \frac{1}{10}$$

more information <http://members.surfeu.de/home/bjoernschulz/index.htm>

Auftreten einer Mischfarbe: 
$$\frac{c(\text{HInd})}{c(\text{Ind}^-)} = \frac{1}{1}$$

Mischfarbe, notw. Bed.:

$$\text{pH} = \text{pK}_s - \log 1 = \text{pK}_s - 0 = \text{pK}_s$$

„Halbwertstufe des Indikators“:

$$\text{pH}_{1/2} = \text{pK}_s$$

Umschlagsintervall:

$$\Delta\text{pH} = \text{pK}_s \pm 1$$

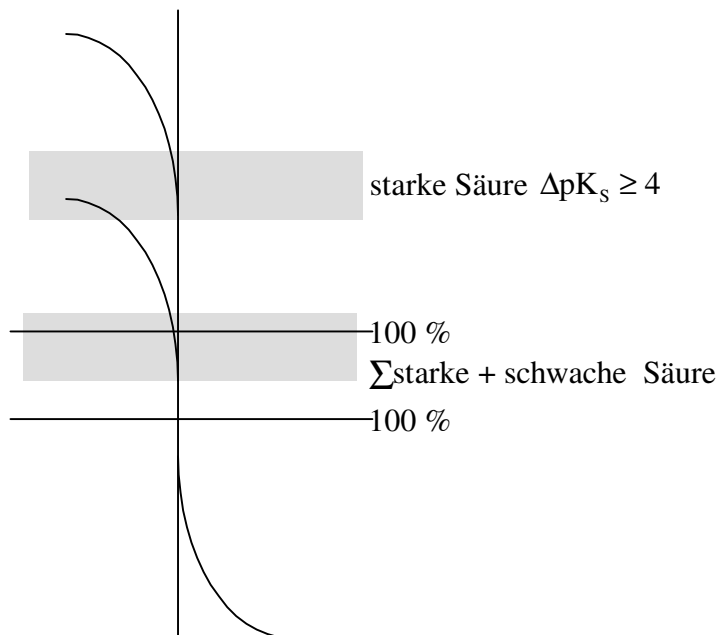
Kontrastindikator (z.B.: Methylrot + Methylenblau)

Man gibt zu dem Indikator einen Farbstoff dazu, um den Kontrast zu erhöhen.

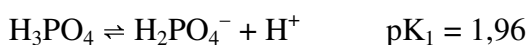
Mischindikator (z.B.: Methylrot + Bromkresolgrün)

Man mischt dabei zwei Indikatoren zusammen.

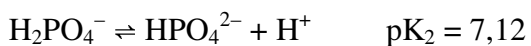
Indikator –  $\text{pK}_s =$  **Titriere exponent** (= pH am Äquivalenzpunkt)



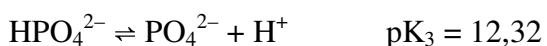
### **Titration mehrbasiger Säuren**

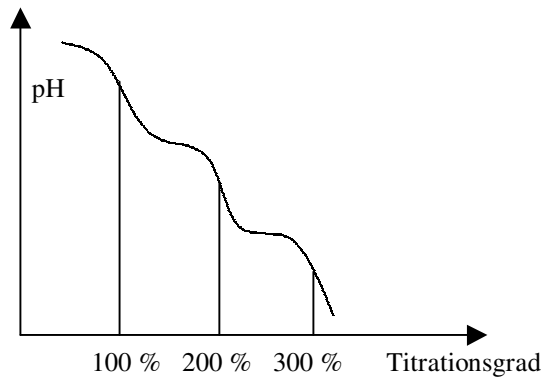


$$\Delta\text{pK}_a = 5,86$$



$$\Delta\text{pK}_b = 5,20$$



**Titrationkurve:****Schwache Säuren:**

Anfangs – pH: 
$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_s - \frac{1}{2} \log c(\text{HA})$$

Puffergebiet: 
$$\text{pH} = \text{pK}_s - \log \frac{c(\text{HA})}{c(\text{A}^-)}$$

Äquivalenzpunkt: 
$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{pK}_s + \frac{1}{2} \log c(\text{A}^-)$$

**Schwache Basen:**

Anfangs – pH: 
$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} \text{pK}_B + \frac{1}{2} \log c(\text{B})$$

Puffergebiet: 
$$\text{pH} = 14 - \text{pK}_B - \log \frac{c(\text{BH}^+)}{c(\text{B})}$$

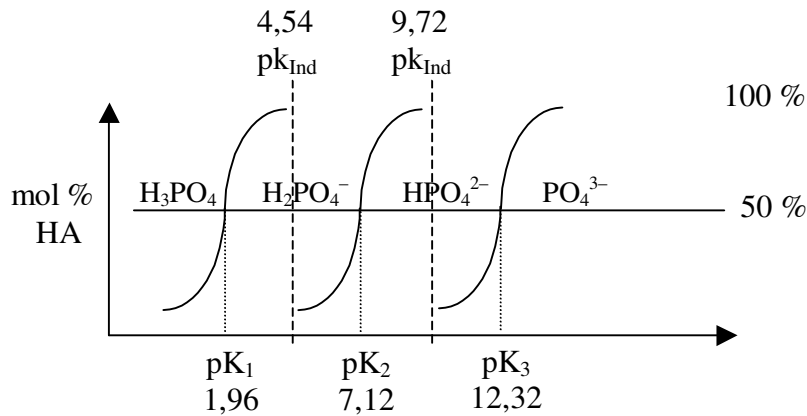
Äquivalenzpunkt: 
$$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \text{pK}_B - \frac{1}{2} \log c(\text{BH}^+)$$

1. Stufe für Phosphorsäure: Äquivalenzpunkt

$$\begin{aligned} \text{pH} &= 7 + \frac{1}{2} \text{pK}_s + \frac{1}{2} \log c(\text{A}^-) \quad \text{mit } c = 10^{-1} \text{ mol/l} \\ &= 7 + \frac{1}{2} 1,96 - 0,5 = \underline{\underline{7,48}} \end{aligned}$$

2. Stufe für Phosphorsäure: Anfangs – pH,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_s - \frac{1}{2} \log c(\text{HA}) = \frac{1}{2} \cdot 7,12 + 0,5 = \underline{\underline{4,06}}$$



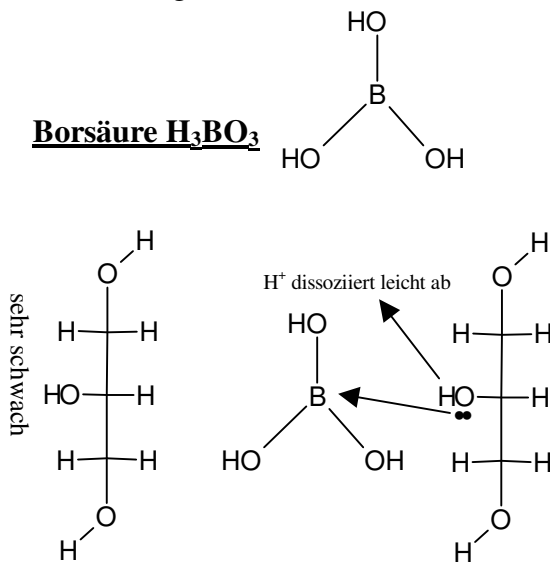
### Allgemeine Regel für mehrbasige Säuren:

$$pK_{\text{Ind}_1} = \frac{1}{2}(pK_1 + pK_2) = \frac{1}{2}(1,96 + 7,12) = \underline{\underline{4,54}}$$

$$pK_{\text{Ind}_2} = \frac{1}{2}(pK_2 + pK_3) = \frac{1}{2}(7,12 + 12,32) = \underline{\underline{9,72}}$$

### Veresterung

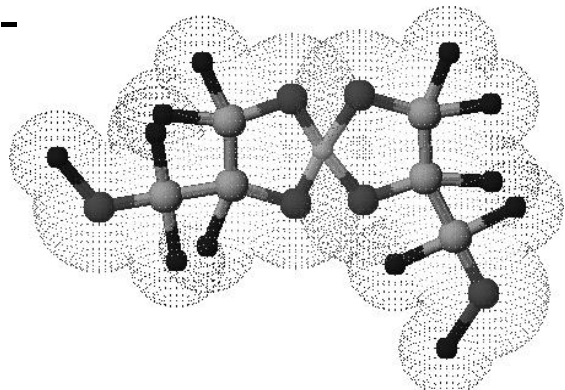
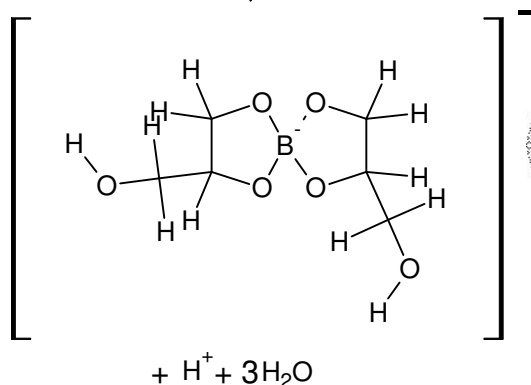
#### Borsäure H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>

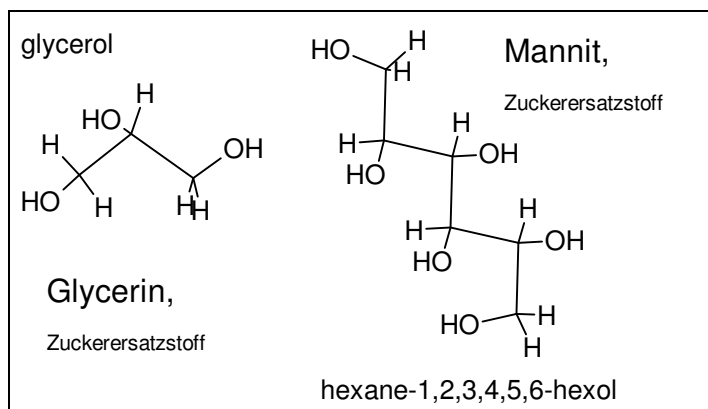
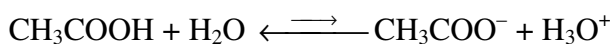
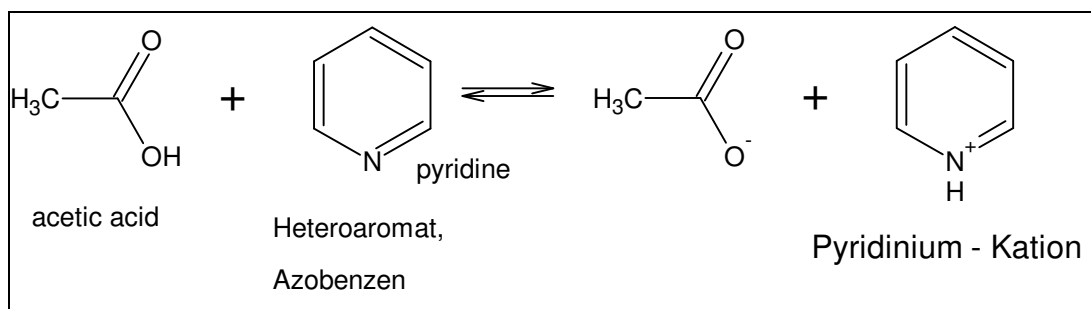


Borsäure H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (pK<sub>S</sub> = 9,24) lässt sich nicht direkt mit NaOH titrieren, da ein zu geringer pH – Sprung am Äquivalenzpunkt vorliegt. Der entsprechende Äquivalenzpunkt liegt zu sehr im Alkalischen (bei ca. pH = 11), hier ist keine Indikation mit einem geeigneten Indikator mehr möglich! Man schafft sich daher mit einer Veresterung Abhilfe!

Das bei dieser Reaktion entstehende H<sup>+</sup> (s.u.) wird mit starker NaOH gegen Phenolphthalein titriert.

nur noch schwach, wie Essigsäure



**Zur Veresterung eignen sich besonders mehrwertige Alkohole:****Allgemeine Methode zur Titration schwacher Säuren / Basen:****Nichtwässrige Lösungsmittel für Säuren, Basen, z.B. Pyridin:**

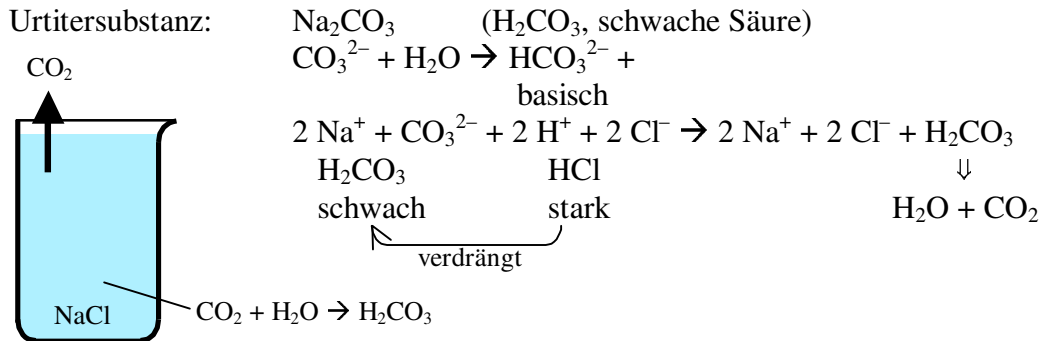
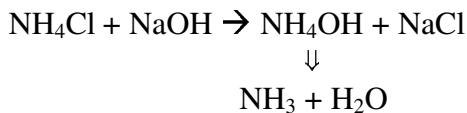
Man titriert dann mit einer starken, in Pyridin löslichen Base, wie z.B.:

- Natriummethylat,  $\text{HO} - \text{CH}_3$ :  $\text{H}^+ + \text{NaOCH}_3 \rightleftharpoons \text{HOCH}_3 + \text{Na}^+$
- Butylamin,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$ , ätzend,  $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$
- Eisessig (100%ige Essigsäure, wasserfrei!),  
 $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$   
 Darstellung Eisessig:  $\text{HClO}_4$ , wasserfrei mit Essigsäureanhydrid
- Trifluormethansulfonsäure,  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ , ein  $\text{HO} - \text{SO}_3 - \text{R}$  - Derivat  
 [Sulfonsäuren sind organische Säuren, die sich von der Schwefelsäure ableiten lassen, indem eine  $\text{OH} - \text{Gruppe}$  durch einen organischen Rest ersetzt wird:  $\text{R} - \text{SO}_3\text{H}$ . Das  $\text{S} - \text{Atom}$  ist direkt mit dem organischen Rest  $\text{R}$  verbunden (Unterschied zu organischen Sulfaten). Sulfonate sind die Salze oder Ester der Sulfonsäure, mit der Formel  $\text{R} - \text{SO}_3 - \text{X}$ ,  $\text{X}$  kann dabei für Wasserstoffion, Metallkation oder Alkylrest stehen.]

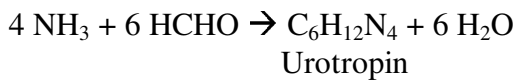
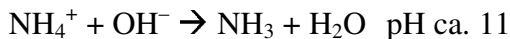
Da Fluor eine sehr hohe EN aufweist wird die Bindung zum H gelockert. Man erhält somit eine extremstarke Supersäure,  $\text{CF}_3\text{SO}_3 \dots \text{H}$

Die Verdrängungstiteration:

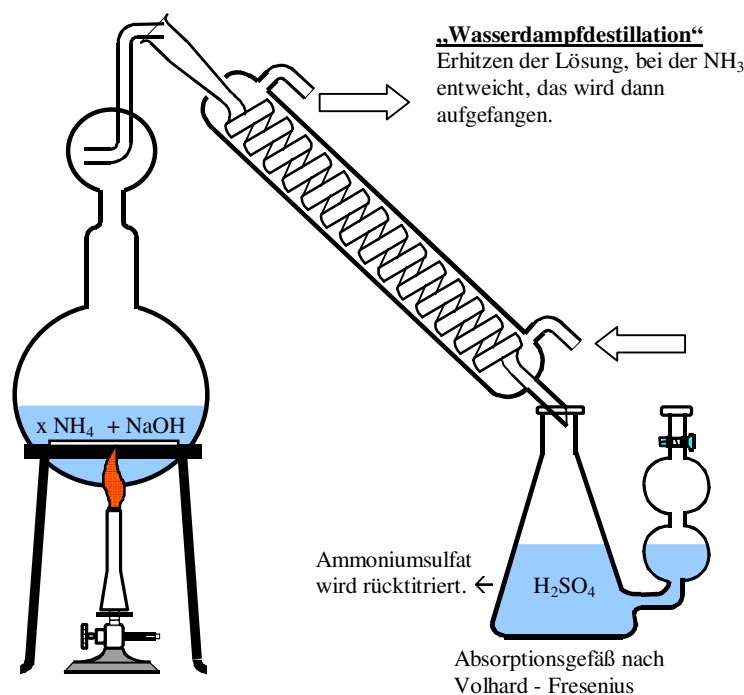
Die Verdrängungstiteration ist im eigentlichen eine Titration von Salzen, die ein starkes protolyisierendes Kation / Anion aufweisen.

Verdrängungstiteration (Ammoniumchlorid)

$\text{NH}_4^+$  dient dabei als protolyisierendes Anion



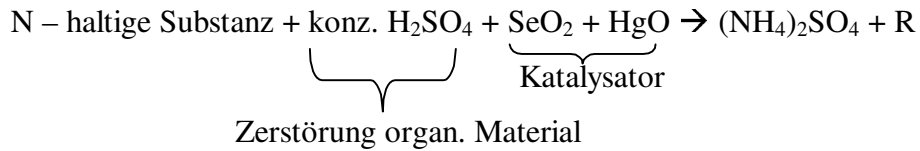
1. Zusatz von Formaldehyd
2. Flüchtigkeit von  $\text{NH}_3 \rightarrow$  „Wasserdampfdestillation“: Erhitzen der Lösung, wo  $\text{NH}_3$  entsteht, das wird dann aufgefangen.



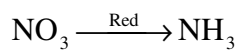
more information <http://members.surfeu.de/home/bjoernschulz/index.htm>

N – haltige organische Substanzen (NH<sub>3</sub> – Derivate, aber nicht Nitrate oder Verbindungen, in denen das N im aromatischen Kern eingebaut ist)

Reaktionsschema des KJELDAHL – Aufschlusses:



Nitrate werden mit Zn oder vorzugsweise mit DEVARDA – Legierung (45% Al, 5% Zn, 50% Cu, Cu bildet dabei ein Lokalelement) zu NH<sub>3</sub> reduziert:



KCl wird zur Titration mittels Ionenaustauschersäule in HCl überführt.

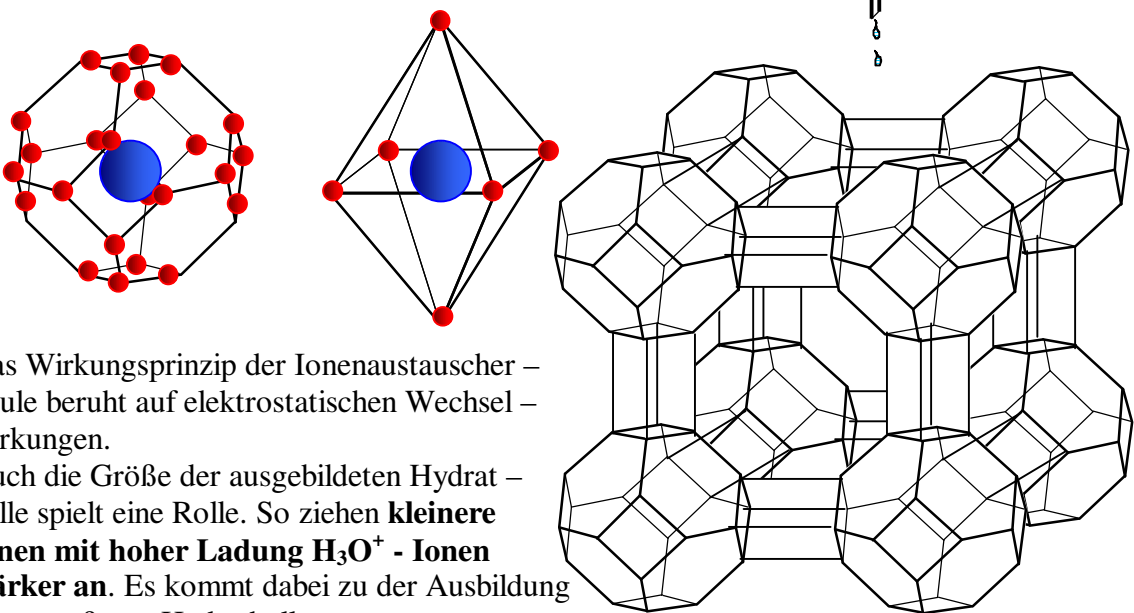
## Ionenaustauscher

Ionenaustauschersäule:

Füllmaterial: z.B. Natrolit  $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

Neben Natrolit kommen auch künstliche Verbindungen in Frage: **Permutite** (auch verwendet als Waschmittelzusätze, wie Zeolithe).

Permutite sind aufgebaut aus Kondensationspolyedern. Dabei ist das Si – Atom als Zentralatom in dem Zentrum befindlich, Am Rand sind die Liganden angeordnet (O – Atome etc.).



Das Wirkungsprinzip der Ionenaustauscher – Säule beruht auf elektrostatischen Wechsel – wirkungen.

Auch die Größe der ausgebildeten Hydrat – hülle spielt eine Rolle. So ziehen **kleinere Ionen mit hoher Ladung  $\text{H}_3\text{O}^+$  - Ionen stärker an**. Es kommt dabei zu der Ausbildung einer größeren Hydrathülle.

Da Ionen der wässrigen Lösungen nicht nackt vorliegen und es in der Natur liegt, dass eine Hydrathülle gebildet wird, werden z.B.  $\text{H}^+$  - Ionen mit ihrer verhältnismäßig großen Hydrathülle oder Cluster – Struktur von dem Permutit – Gerüst nicht so stark festgehalten.  **$\text{K}^+$  - Ionen werden stärker gebunden und können  $\text{H}^+$  vertreiben.**

Andere Austauscher beruhen auf Phenolbasis:

Darstellung: Rhenol + Formaldehyd  $\rightarrow$  o – Methylphenol

Bei der Darstellung führt man zunächst die **Vorkondensation** durch, bei der durch Wasserabspaltung dann das grobe Gerüst gebildet wird. Daraufhin folgt dann die **Aushärtereaktion**, bei der die für die Ionenaustauschersäule angepasste Struktur sterisch stabilisiert wird.

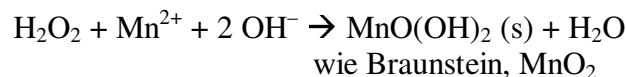
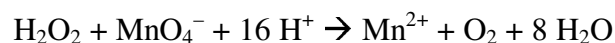
Man unterscheidet als Ionenaustauschermaterial die:

- Kationenaustauscher ( $\text{H}^+$  - Form)
- Anionenaustauscher ( $\text{Cl}^-$  - Form)

**Übersicht der Anwendungen von Ionenaustauschern:**

- 1.) Titrationen  $M^+ + At (H^+ - \text{Form}) \rightarrow H^+$ , wird dann titriert,
- 2.) Herstellung von Maßlösungen, z.B. NaOH mit  $c = 0,1 \text{ mol/l}$   
Dabei wird eine Menge von 0,1 mol NaCl ausgewogen und dann solange durch die Anionenaustauschersäule geleitet, bis die ausgelaufene Lösung den entsprechenden pH – Wert aufweist.
- 3.) Herstellung von Säuren oder Basen, z.B. HSCN  
Dabei verfährt man ähnlich wie bei der Maßlösung von HCl, jedoch nimmt man als Ausgangsmaterial z.B. das Kaliumrhodanid, KSCN.
- 4.) Trennung von Ionen, z.B. Lanthanoid – Ionen ( $Ln^{3+}$ ), eignet sich besonders für die Trennung von schwer trennbaren Ionen mit sehr ähnlichem Charakter.

Neutralisations – Titration		Redox – Titration	
Korrespondierende Säure – Base – Paare	$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$ Säure1      Base1 $H_2O + H^+ \rightleftharpoons H_3O^+$ Base2      Säure2	Korrespondierende Redox – Paare	$Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e^-$ Red1      Ox1 $Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+}$ Ox2      Red2
$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$ Säure1      Base2      Base1      Säure2		$Fe^{2+} + Ce^{4+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + Ce^{3+}$ Red1   Ox2      Ox1   Red1 Red = reduzierte Form, Ox = oxidierte Form	
<p style="text-align: center;">Neutralisationstitrationen</p>		<p style="text-align: center;">Potentiometrische Titrationen</p>	

**Wirkung vom  $H_2O_2$  als Oxidationsmittel:****Wirkung vom  $H_2O_2$  als Reduktionsmittel:**

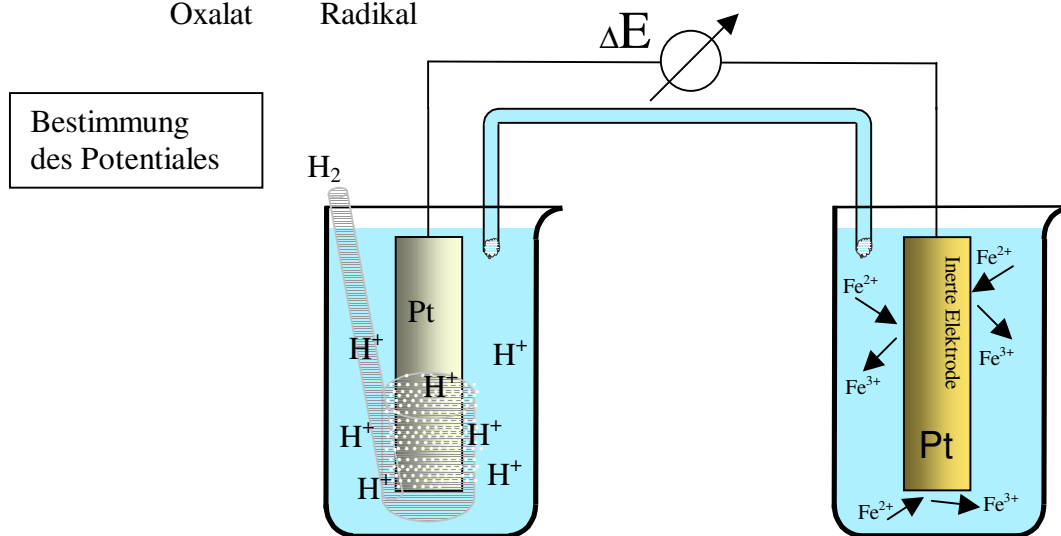
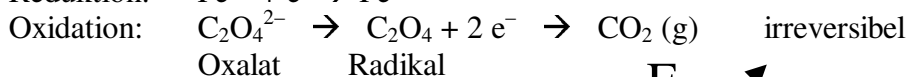
Potentiometrische Titrationen

Potentiometrische Titrationen sind Redox – Titrationen von Reaktionen mit unterschiedlichem Redox – Potentialen.

Dabei macht man sich, ähnlich wie bei der Elektrogravimetrie, die Eigenschaft unterschiedlicher Potentiale von Halbzellen zu Nutzen.

**Beispiel:**

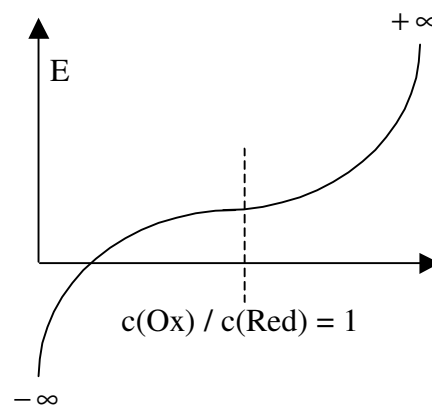
Titration von Eisen(III) mit Oxalat:



$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{a(\text{Ox})}{a(\text{Red})} = E^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \log \frac{c(\text{Ox})}{c(\text{Red})}$$

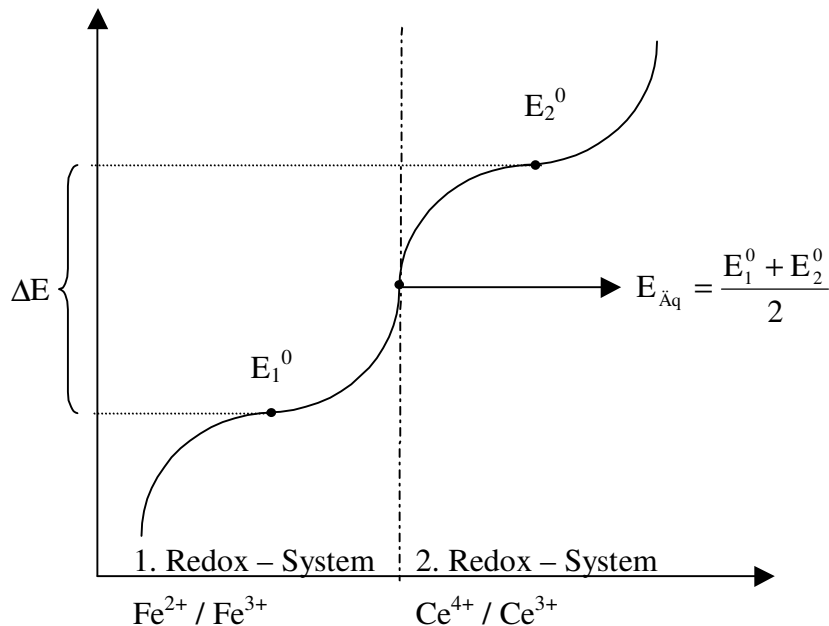
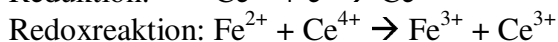
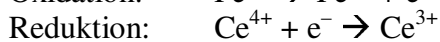
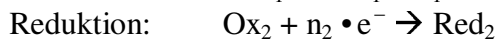
**Kurve eines Redox - Systems:**

Da die Kurve von  $-\infty$  kommt und bis  $+\infty$  geht, muss die Kurve praktisch in einem bestimmten Intervall angenommen werden.



$$E = E^0 + \frac{1}{n} \cdot 0,059 \cdot \log \frac{c(\text{Ox})}{c(\text{Red})}$$

$c(\text{Ox}) / c(\text{Red})$	$E (n = 1)$	$E (n = 2)$
1/1000	$E_0 - 0,177$	$E_0 - 0,0885$
1/100	$E_0 - 0,118$	$E_0 - 0,059$
1/10	$E_0 - 0,059$	$E_0 - 0,0295$
1	$E_0 - 0$	$E_0 - 0$
10/1	$E_0 + 0,059$	$E_0 + 0,0295$
100/1	$E_0 + 0,118$	$E_0 + 0,059$
1000/1	$E_0 + 0,177$	$E_0 + 0,0885$

**Kurve einer potentiometrischen Titration****Redoxgleichung:****Verallgemeinerung der Reaktionen und Herleitung des Potentials am Äquivalenzpunkt:**

$$E_{\text{Äq}} = E_1^0 + \frac{0,059}{n_1} \cdot \log \frac{c(\text{Ox}_1)}{c(\text{Red}_1)} = E_2^0 + \frac{0,059}{n_2} \cdot \log \frac{c(\text{Ox}_2)}{c(\text{Red}_2)}$$

$$n_1 E_{\text{Äq}} = n_1 \cdot E_1^0 + 0,059 \cdot \log \frac{c(\text{Ox}_1)}{c(\text{Red}_1)}$$

$$n_2 E_{\text{Äq}} = n_2 \cdot E_2^0 + 0,059 \cdot \log \frac{c(\text{Ox}_2)}{c(\text{Red}_2)}$$

$$(n_1 + n_2) E_{\text{Äq}} = n_1 \cdot E_1^0 + n_2 \cdot E_2^0 + 0,059 \cdot \log \left( \frac{c(\text{Ox}_1)}{c(\text{Red}_1)} \frac{c(\text{Ox}_2)}{c(\text{Red}_2)} \right)$$

mit:

$$c(\text{Ox}_1) = \frac{n_2}{n_1} \cdot c(\text{Red}_2) \quad c(\text{Red}_1) = \frac{n_2}{n_1} \cdot c(\text{Ox}_2)$$

more information <http://members.surfeu.de/home/bjoernschulz/index.htm>

$$\log \frac{\frac{n_2}{n_1} c(\text{Red}_2) \cdot c(\text{Ox}_2)}{\frac{n_2}{n_1} c(\text{Red}_2) \cdot c(\text{Ox}_2)} = \log 1 = 0$$

$$\Rightarrow E_{\text{Äq}} = \frac{n_1 \cdot E_1^0 + n_2 \cdot E_2^0}{n_1 + n_2} \quad E_{\text{Äq}} \text{ sei demnach } \mathbf{\text{konzentrationsunabhängig}} !$$

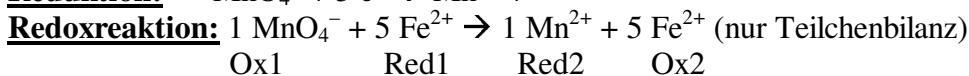
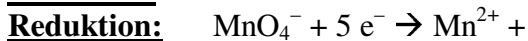
**Vor** dem Äquivalenzpunkt gilt:

$$E = E_1^0 + \frac{0,059}{n_1} \log \left( \frac{n_2 \cdot c_2}{n_1 \cdot c_1 - n_2 \cdot c_2} \right)$$

**Nach** dem Äquivalenzpunkt gilt:

$$E = E_2^0 + \frac{0,059}{n_2} \log \left( \frac{n_1 \cdot c_1 - n_2 \cdot c_2}{n_1 \cdot c_1} \right)$$

Warum  $c(\text{Ox}_1) = n_2 / n_1 \cdot c(\text{Red}_2)$  gilt:

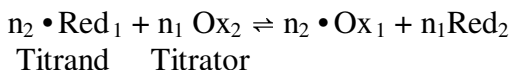
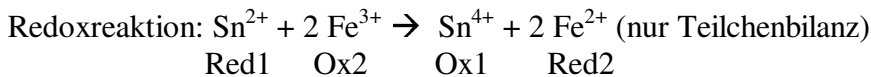


$$c(\text{Fe}^{3+}) = c(\text{Ox}) = 5 / 1 \cdot c(\text{Mn}^{2+}) = n_2 / n_1 c(\text{Red})$$

$$c(\text{Fe}^{2+}) = c(\text{Red1}) = 5 / 1 \cdot c(\text{MnO}_4^-) = n_2 / n_1 c(\text{Ox1})$$

### Beispiel:

Titration von Zinn(II)chlorid ( $\text{SnCl}_2$ ) als Reduktionsmittel mit Eisen(III)chlorid ( $\text{FeCl}_3$ ) als Oxidationsmittel



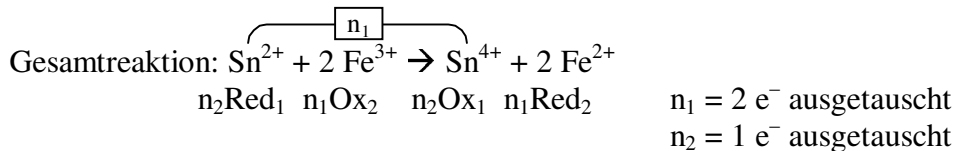
Titrand := zu titrierendes System	Titrator := Titrationsmittel
-----------------------------------	------------------------------

$$\begin{array}{lll} \text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+} & E_1^0 = + 0,154 \text{ V} & n_1 = 2 \\ \text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+} & E_2^0 = + 0,771 \text{ V} & n_2 = 1 \end{array}$$

Potential am Äquivalenzpunkt:

$$E_{\text{Äq}} = \frac{n_1 \cdot E_1^0 + n_2 \cdot E_2^0}{n_1 + n_2} = \frac{2 \cdot 0,154 + 1 \cdot 0,771}{2 + 1} = \underline{\underline{0,36 \text{ V}}}$$

more information <http://members.surfeu.de/home/bjoernschulz/index.htm>



Vor dem Äquivalenzpunkt (Sn – System):

$$c(\text{Fe}) = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}} = c_2 \rightarrow \text{die Hälfte des Sn titriert}$$

$$E = E_1^0 + \frac{0,059}{n_1} \cdot \log \frac{n_2 \cdot c_2}{n_1 \cdot c_1 - n_2 \cdot c_2}$$

$$= 0,154 + \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{0,1}{2 \cdot 0,1 - 1 \cdot 0,1} = \underline{\underline{0,154}}$$

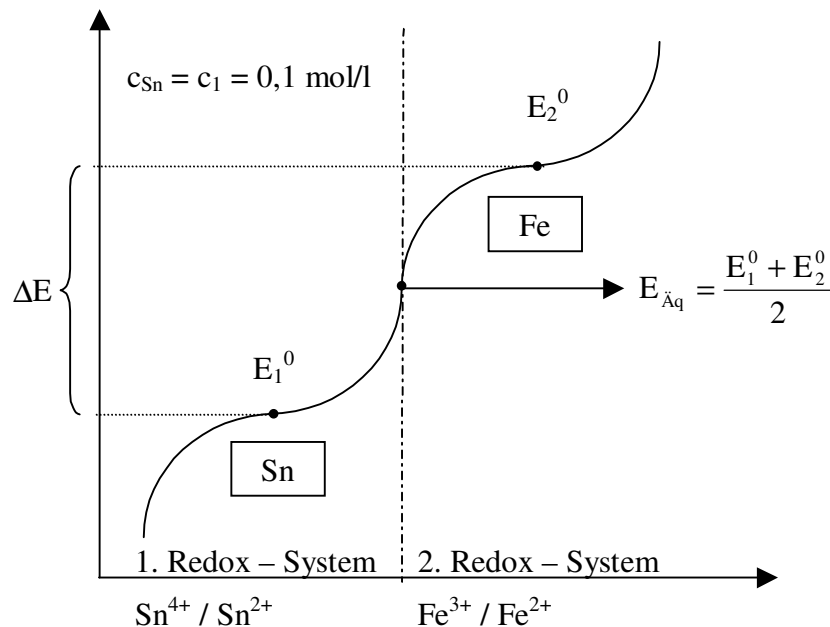
Nach dem Äquivalentpunkt (Fe – System):

$$c(\text{Fe}) = 0,3 \frac{\text{mol}}{\text{l}} = c_2 \rightarrow 1,5\text{facher Überschuss}$$

$$E = E_2^0 + \frac{0,059}{n_2} \cdot \log \frac{n_2 \cdot c_2 - n_1 \cdot c_1}{n_1 \cdot c_1}$$

$$= 0,771 + \frac{0,059}{1} \cdot \log \frac{1 \cdot 0,3 - 2 \cdot 0,1}{2 \cdot 0,1} = \underline{\underline{0,753}}$$

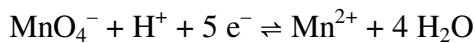
$\log(0,1/0,2) = -\log(2)$



Diese Titrations werden einfach mit einer Platin – Elektrode und einer Gegenelektrode vorgenommen, industriell verwendet man für Massenmessungen automatisierte Titratoren, mit dem die Titration besonders genau durchgeführt werden kann.

more information <http://members.surfeu.de/home/bjoernschulz/index.htm>

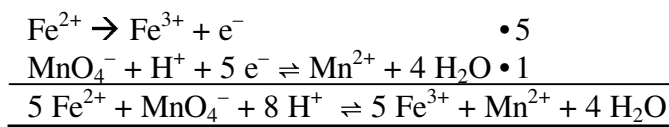
Neben den pH – unabhängigen Potentialen gibt es aber auch pH – abhängige Potentiale, wie z.B.:



$$E^0 (\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = 1,52$$

$$\begin{aligned} E &= E^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \log \frac{c(\text{MnO}_4^-) \cdot c(\text{H}^+)^8}{c(\text{Mn}^{2+}) \cdot a(\text{H}_2\text{O})} \quad a(\text{H}_2\text{O}) = 1 \\ &= 1,52 + \frac{0,059}{5} \cdot \log \frac{c(\text{MnO}_4^-)}{c(\text{Mn}^{2+})} + \frac{0,059}{5} \cdot \log c(\text{H}^+)^8 \\ &= 1,52 + \frac{0,059}{5} \cdot \log \frac{c(\text{MnO}_4^-)}{c(\text{Mn}^{2+})} - \frac{0,059 \cdot 8}{5} \cdot \text{pH} \\ &= 1,52 + \frac{0,059}{5} \cdot \log \frac{c(\text{MnO}_4^-)}{c(\text{Mn}^{2+})} - 0,094 \cdot \text{pH} \end{aligned}$$

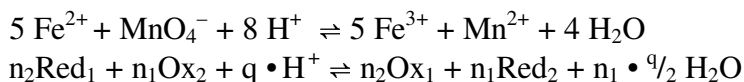
Der pH – Wert übt dabei einen Einfluss auf das Äquivalenzpotential:



Fe – System pH – unabhängig,

Mn – System pH – abhängig

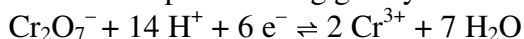
Verallgemeinerung:



Es ergibt sich für das Äquivalenzpotential:

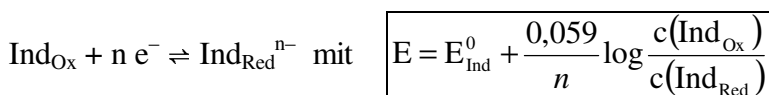
$$E_{\text{Äq}} = \frac{n_1 \cdot E_1^0 - n_2 \cdot E_{21}^0}{n_1 + n_2} - \frac{0,059}{n_1 + n_2} \cdot q \cdot \text{pH}$$

Ein anderes pH – abhängiges System sei z.B.:



## Redox – Indikatoren

Hier werden Redox – Indikatoren herangezogen, sie sind vergleichbar mit pH – Indikatoren.



**Das Halbstufenpotential:**

Bei Vorlage von  $c(\text{Ind}_{\text{Ox}}) / c(\text{Ind}_{\text{Red}}) = 50\% / 50\%$  ergibt sich das Halbstufenpotential:

Mit  $\log 1 \rightarrow 0$  ergibt:  $E = E_{\text{ind}}^0 =: E_{1/2}$

10% 90%, bzw. 90% 10% ergeben das Umschlagintervall:

$$\frac{1}{10} \leq \frac{c(\text{Ind}_{\text{Ox}})}{c(\text{Ind}_{\text{Red}})} \leq 10 =: \text{Umschlagsintervall}$$

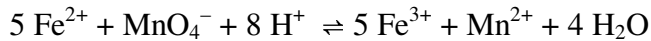
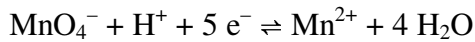
Für  $\Delta E$  ergibt sich dabei:

$$\Delta E = \frac{0,059}{n} \left[ \log 10 - \left( \log \frac{1}{10} \right) \right] = \frac{0,059}{n} \cdot 2$$

$$\Delta E = \frac{1}{n} \cdot 0,118 \Rightarrow \Delta E \propto \frac{1}{n}$$

**Übersicht wichtiger Redox titrationen**

<i>Method</i>	<i>Maßlösung</i>
<b>Manganometrie</b>	$\text{KMnO}_4$
<b>Dichromatometrie</b>	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
<b>Cerimetrie</b>	$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$
<b>Iodometrie</b>	$\text{I}_2$ oder $\text{KI}_3$ – Lösung
<b>Bromatometrie</b>	$\text{KBrO}_3$
<b>Ferrometrie</b>	$\text{Fe}^{2+}$ – Lösung
<b>Titanometrie</b>	$\text{Ti}^{3+}$ – Lösung
<b>Cobaltometrie</b>	$\text{Co}^{3+}$ – Lösung
<b>Rhodanometrie</b>	$\text{KSCN}$ – Lösung

Manganometrie (eine Reduktionsmitteltitration)

in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – Lösung problemlose Titration,  
 $\text{Cl}^-$  - Ionen stören

$$E^0 (\text{Mn}^{2+} / \text{MnO}_4^-) = 1,52 \text{ V}$$

$$E^0 (\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}) = 0,77 \text{ V}$$

$$E^0 (\text{Cl}^- / \text{Cl}_2) = 1,39 \text{ V} \quad \text{das würde das } \text{MnO}_4^- \text{ oxidieren.}$$

Diese Störung ( $\text{Cl}^-$ ) kann durch Zugabe einer **Reinhardt – Zimmermann** – Lösung:

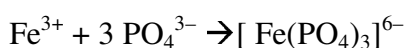
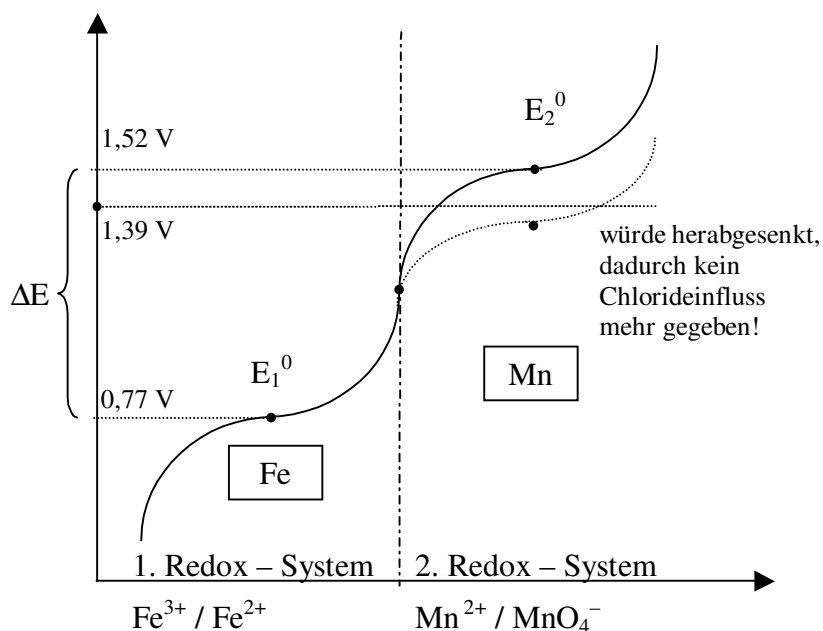
Der Reinhardt – Zimmermann – Lösung werden folgende Teile zugrundegelegt:

1. eine Säurelösung:
  - 1 l  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (D = 1,3), 50 %ig
  - 0,6 l  $\text{H}_2\text{O}$
  - 0,4 l konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$
2. eine Salzlösung:
  - 200 g  $\text{MnSO}_4$
  - 1 l  $\text{H}_2\text{O}$

Mit dieser Reinhardt – Zimmermann – Lösung wird Mn in großer Menge zugegeben, das hat das Absenken des  $E_{\text{Mn}}$  – Potentials zur Folge:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \log \frac{c(\text{MnO}_4^-) \cdot c(\text{H}^+)^8}{c(\text{Mn}^{2+})} \quad c(\text{Mn}^{2+}) \gg 0 \text{ sehr groß}$$

$$= 1,52 - \text{sehr kleiner Wert}$$



$$K_B = 10^9$$

$$\frac{c(\text{Komplex})}{c(\text{Fe}^{3+}) \cdot c(\text{PO}_4^{3-})} = 10^9 \quad c(\text{PO}_4^{3-}) \approx 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

$$c(\text{Fe}^{3+}) = \frac{c(\text{Komplex})}{10^9} = \frac{10^{-1}}{10^9} = 10^{-10}$$

$$E_{\text{Fe}} = E_{\text{Fe}}^0 + 0,059 \log \frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c(\text{Fe}^{2+})} = 0,77 + 0,059 \cdot c(\text{Fe}^{3+}) - 0,059 \cdot c(\text{Fe}^{2+})$$

$$E_{\text{Fe}} = 0,77 \cdot 0,059 - \log c(\text{Fe}^{2+})$$

$$E_{\text{Fe}} = 0,18 - \log c(\text{Fe}^{2+})$$

Das Eisenpotential rutscht durch die Maskierung ab, dadurch wird der notwendige Sprung  $\Delta E$  erhalten, um so den Ablauf zu ermöglichen.

### Zusammenfassung:

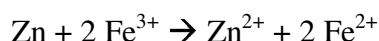
- Herabsetzung des Redoxpotentials von  $E_{\text{Mn}}$  unter  $E_{\text{Cl}^-/\text{Cl}_2}$ ,
- dadurch wird Cl nicht mehr oxidiert,
- Die zu geringe Spanne der Potentialdifferenz wird durch herabsetzen von  $E_{\text{Fe}}$  überwunden,
- **Facit:** Titration von Fe(II) in HCl saurer Lsg. möglich.

### Behandlung des Fe(II):

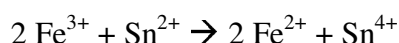
Das Fe, das u.a. auch noch Fe(III) enthalten kann (z.B. wegen Oxidation an der Luft) muss in Fe(II) überführt werden:

1. mit einem Reduktor, z.B. Jones – Reduktor

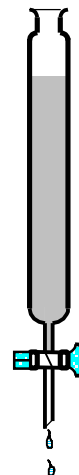
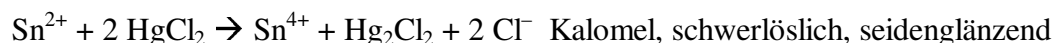
In entsprechendem Glasgerät wird Zn – Amalgam getan (Zn – Stückchen +  $\text{HgCl}_2$  – Lsg. bildet  $\text{ZnHg}$  – Amalgam), dabei ist das Hg rel. edel (Hg ist edler als Zn) und bildet ein Lokalelement, wodurch es zu einer besseren Auflösung des Zn kommt. (Cd ist auch möglich, aber noch umweltschädlicher!), dabei spielt sich beim Durchlaufen der Fe – Lösung folgende Reaktion ab:



2. mit Behandlung von  $\text{SnCl}_2$



Durch den  $\text{SnCl}_2$  – Überschuss bleiben Reste von  $\text{SnCl}_2$ , sprich  $\text{Sn}^{2+}$  in Lösung. Der Rest an  $\text{Sn}^{2+}$  muss also entfernt werden mit der Zugabe von  $\text{HgCl}_2$ :



more information <http://members.surfeu.de/home/bjoernschulz/index.htm>

Für diese Titration ist kein Indikator notwendig.

Jedoch ist das  $\text{KMnO}_4$  selbst durch Staubpartikel sehr empfindlich, die eine Reduktion des Permanganates verursachen würden. Man hat also somit keinen beständigen Titer, der Titer muss also ständig neu bestimmt werden.

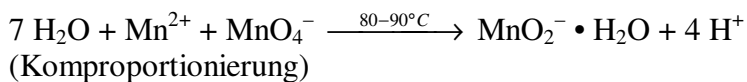
Die Titration von  $\text{NO}_3^-$  ist möglich durch Überführung  $\text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$

Ebenso Oxalat:  $(\text{COO}_2)^{2-} \rightarrow \text{CO}_2$

Kalzium kann bestimmt werden, indem man das Kalzium mit Oxalsäure ausfällt, abfiltriert, dann in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  löst und schließlich dieses titriert (historische Kalziumbestimmung).

### Titration von $\text{Mn}_2+$ nach Volhard – Wolff:

Titriert wird in neutraler oder sehr schwach saurer Lösung:



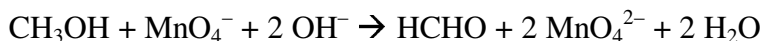
Der Niederschlag ballt sich durch kurzes Aufkochen der Lösung zusammen, durch  $\text{ZnO}$  wird ein besseres Ausfallen durch  $\text{Zn(IV)}$ manganat erreicht.

Bestimmung von  $\text{Mn}^{2+}$  in Anwesenheit von Fe  
(Durchführung siehe Bild)

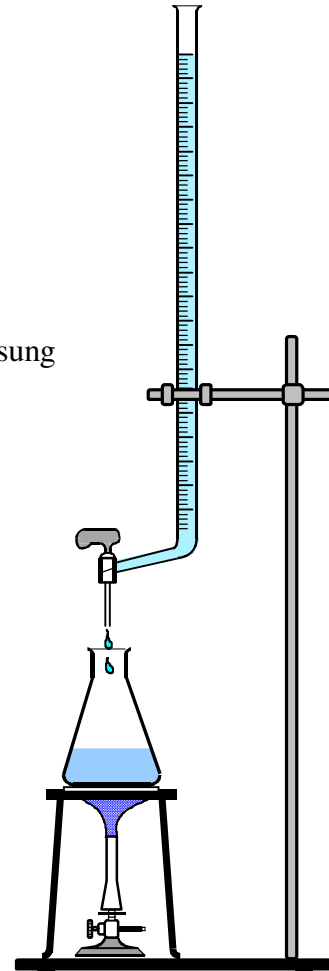
### Im Alkalischen:



Das wird verwendet für die Bestimmung vieler organischer Verbindungen z.B.  $\text{HCHO}$ , Formaldehyd oder  $\text{CH}_3\text{OH}$ , Methanol etc..

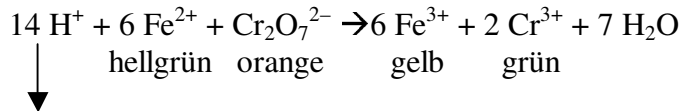


entsteht schwerlösliches  $2 \text{BaMnO}_4$ , dadurch verschiebt sich das Gleichgewicht nach rechts.



Chromatometrie

Als Maßlösung diene eine  $K_2Cr_2O_7$  – Lösung mit bestimmter Konzentration, z.B. 0,1 mol/l an Äquivalenten.



↓  
Reaktion ist pH – abhängig.

Äquivalentteilchen nimmt  $1 e^-$  auf:  $\frac{1}{6}(K_2Cr_2O_7) \Rightarrow c\left(\frac{1}{6}(K_2Cr_2O_7)\right) = 0,1 \frac{mol}{l}$

$$E^0(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}) = 1,36 V$$

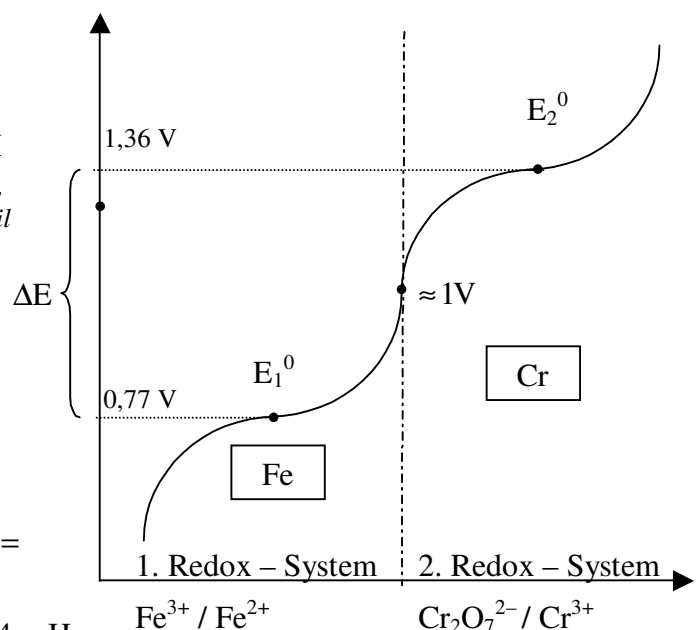
$$E^0(Fe) = 0,77 V$$

$$E_{\text{Äq}} = \frac{n_1 E_1^0 \cdot n_2 E_2^0}{n_1 + n_2} - \underbrace{\frac{0,059}{n_1 + n_2} \cdot q \cdot pH}_{\text{pHabhängiger Teil}}$$

$$E_{\text{Äq}} = \frac{n_1 E_1^0 \cdot n_2 E_2^0}{n_1 + n_2} - \frac{0,059}{n_1 + n_2} \cdot q \cdot pH =$$

$$= \frac{1 \cdot 0,777 + 6 \cdot 0,136}{7} - \frac{0,059}{7} \cdot 14 \cdot pH$$

$$E_{\text{Äq}} = 1,28 - 0,118 \cdot pH \Rightarrow \begin{cases} E_{\text{Äq}} = 1,16 & \text{falls } pH = 1 \\ E_{\text{Äq}} = 1,04 & \text{falls } pH = 2 \\ E_{\text{Äq}} = 0,92 & \text{falls } pH = 3 \end{cases}$$



Mit steigendem pH – Werten sinkt das Äquivalenzpotential.

Wahl des Indikators:

Ferroin: .....  $E_{1/2} = 1,14 V$

Diphenylamin: .....  $E_{1/2} = 0,76 V$

Ferroin ist schlecht geeignet, da das Potential  $E_{1/2}$  zu hoch läge. Man würde übertitrieren, daher schlechter Indikator für diese Titration.

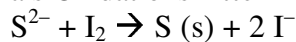
Das Diphenylamin läge zu tief. Trick: Wir senken  $E_{Fe}^0$  durch Zugabe von  $H_3PO_4$ , so dass der Indikatorumschlag schön dazwischen liegt.

IodometrieÜbersicht wichtiger Elektrodenpotentiale:

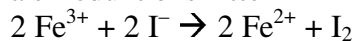
$E^0(\text{Mn}^{2+} / \text{MnO}_4^-)$	= 1,52 V	
$E^0(\text{Cr}^{3+} / \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$	= 1,36 V	
$E^0(\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+})$	= 0,77 V	
$E^0(\text{I}^- / \text{I}_2)$	= 0,53 V	
$E^0(\text{S}^{2-} / \text{S})$	= - 0,51 V	} reduzierend
$E^0(\text{Cr}^{2+} / \text{Cr}^{3+})$	= - 0,41 V	

Das Iod / Iodid – Potential liegt ziemlich in der Mitte, es kann als Oxidationsmittel mit den darunter liegenden und als Reduktionsmittel mit den darüber liegenden Potentialen fungieren.

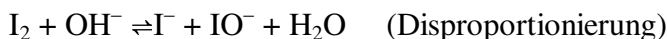
a) als Oxidationsmittel



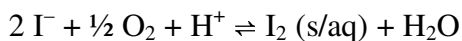
b) als Reduktionsmittel



Komplikationen treten im alkalischen Medium (pH > 8) auf:



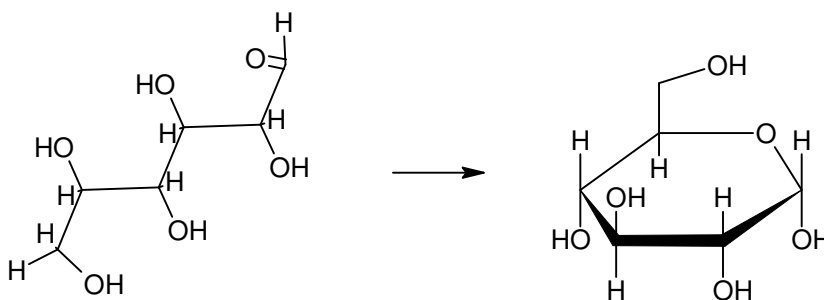
Im neutralen bis sauren Medium tritt Oxidation durch in der Luft befindlichen Sauerstoff auf:



Das erfordert das Arbeiten mit einem Jodzahlkolben mit NS – Schliff – Deckel, um Lufteintritt zu vermeiden.

$\text{I}_2$  löst sich schlecht in  $\text{H}_2\text{O}$ , gut aber in KI – Lösung, dabei ergibt sich  $\text{KI}_3$  mit dem  $\text{I}_3^-$  Anion.

Eine  $\text{I}_2$  – Lösung in polaren Lösemitteln, wie  $\text{H}_2\text{O}$ , KI etc. ist *braun* gefärbt, Jodidlösung ist *farblos*, Fe – Lösung aber *gelb*. So ist der Farbumschlag schwer erkennbar. (*gelb*  $\rightarrow$  *hellbraun*). Abhilfe erhält man durch die Jod – Stärke Reaktion:



2,3,4,5,6-pentahydroxyhexanal  
Molecular Formula =  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$

**$\alpha$ -D-Glucopyranose**

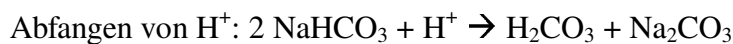
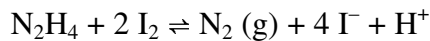
Die D – Glucose kann sich um lagern zu  $\alpha$  – gluco – pyranose (v.s.). Schließlich können daraus Stärke (in Wasser lösl.) oder Cellulose – Stränge (nicht in Wasser lösl.) verkettet werden.

Stärke bildet kettenförmige Moleküle, in die sich das  $I_3^-$  – Ion einlagern kann, Stärke fungiert also am besten als Indikator für  $I_2$ .

### Titrationen mit Jod:

a) Hydrazin (als Beispiel)

Verwendung: Reduktionsmittel, Raketentreibstoff



In (stark) saurer Lösung zerfällt dieses, es entweicht  $CO_2 (g)$ .

b) Jodzahlbestimmung

Die **Jodzahl** ist die Menge an elementarem Iod, die von 1g Fett (Öl etc.) unter Aufspaltung der Doppelbindung addiert wird.

An Stelle von  $I_2$  wird  $Br_2$  heutzutage verwendet, da dieses besser addiert wird.

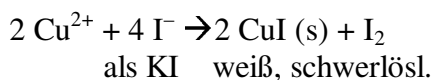
Härtere Fette.....  $\rightarrow$  gesättigte Fettsäuren (wenig =, überwiegend–)

Öle.....  $\rightarrow$  ungesättigte Fettsäuren (viele =)

c) Wasserbestimmung nach Karl Fischer

Wasseranteil bestimmbar in

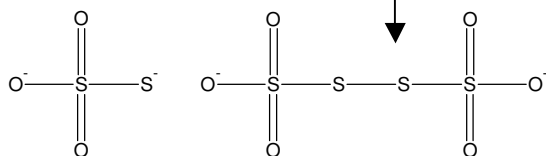
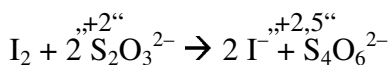
- kristallinen Stoffen (Kristallwasser)
- in Trockenmitteln,
- in nichtwässrigen Systemen (wo  $H_2O$  störend wirken kann.)



Bestimmung des entstandenen  $I_2$  durch Rücktitration mit  $Na_2S_2O_3$  – Maßlösung,  $c(Na_2S_2O_3) = 0,1 \text{ mol/l}$

Als Indikator wird Stärke hinzugegeben

Entfärbung tritt dann ein, wenn alles von Cu herrührende Iod verbraucht ist:



#### Tetrathionat:

nicht stabil:

- im licht
- durch Oxidation an Luft ( $O_2$ )
- durch Thiobakterien

more information <http://members.surfuu.de/home/bjoernschulz/index.htm>

$$E^0(\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}) = 0,17\text{V}$$

$$E^0(\text{I}^-/\text{I}_2) = 0,53\text{V}$$

$$c(\text{Cu}^+) \cdot c(\text{I}^-) = K_L = 10^{-11,3} \frac{\text{mol}^2}{\text{l}^2}$$

$$c(\text{I}^-) = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \Rightarrow c(\text{Cu}^+) = \frac{10^{-11}}{10^{-1}} = 10^{-10} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

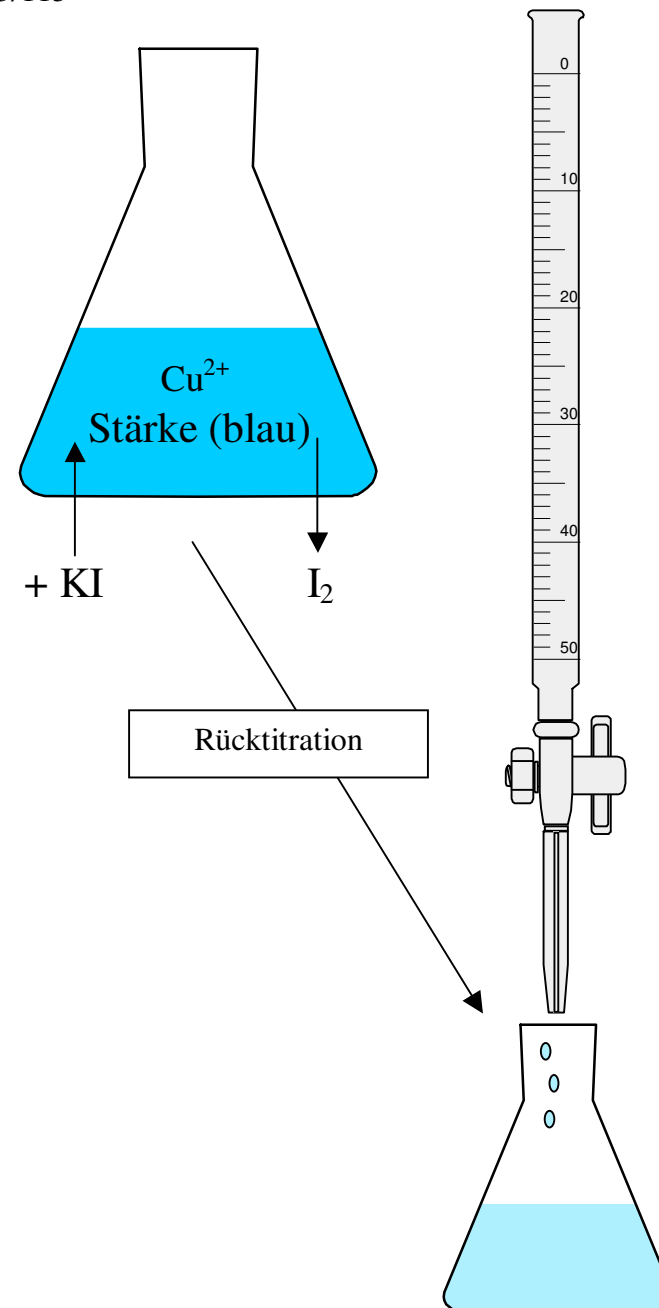
$$E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}} = E^0_{\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}} + 0,059 \cdot \log \frac{c(\text{Cu}^+)}{c(\text{Cu}^{2+})}$$

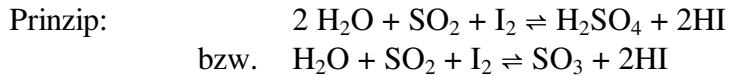
$$= 0,17 + 0,059 \cdot \log \frac{10^{-1}}{10^{-10}} = 0,17 + 0,059 \cdot \log 10^9$$

$$= 0,17 + 0,059 \cdot 9 = \underline{\underline{0,70\text{V}}}$$

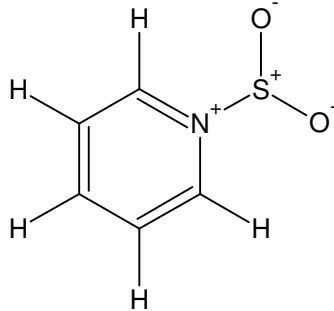
Man sieht also, dass sich das Potential des Systems durch Vorhandensein der reduzierten Form entscheidend ändert. Somit wird die Oxidation des  $\text{I}^-$  ermöglicht.

Wegen dem Sauerstoff der Umgebung empfiehlt sich rasches Arbeiten.



**Wasserbestimmung nach Karl – Fischer:**

In wasserfreiem Medium, z.B. Methanol (Trocknen mit Molekularsieb etc.),  $\text{SO}_2$  als Pyridin – Addukt zugeben:



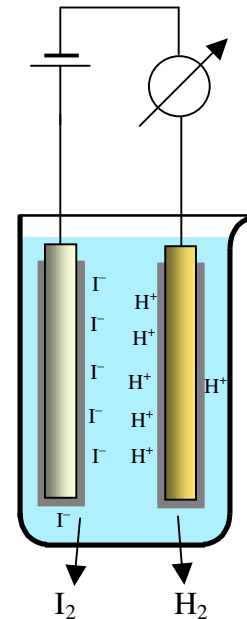
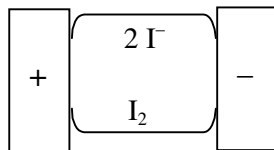
Maßlösung: z.B.:  $\text{I}_2$  in wasserfreiem  $\text{CH}_3\text{OH}$

**Elektrochemische Indikation:**

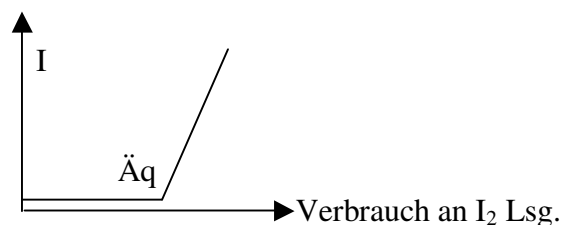
Bei der elektrochemischen Indikation wird eine ganz kleine Spannung angelegt:  $U < 100 \text{ mV}$  (dort noch keine elektrochemische Zersetzung)  $\text{I}^-$  und  $\text{H}^+$  bauen eine EMK auf, die der äußeren Polarisation entgegengesetzt ist. Die Elektroden werden polarisiert.

Sobald der erste Überschuss an  $\text{I}_2$  auftritt wird ein innerer Kurzschluss verursacht, es tritt eine Depolarisierung durch  $\text{I}_2$  ein und die Polarisierung an der Jod – und – an der Wasserstoffelektrode wird aufgehoben.

Ein Stromfluss ist dennoch möglich.



Dieses Verfahren wird **Dead – Stop – Verfahren** genannt.



Am Äquivalenzpunkt wird dabei ein Ausschlag am Ampèremeter deutlich.

Die Entfernung des  $\text{I}^-$  erfolgt mit dem Pyridin (Pyridiniumkation). Es wird so aus dem Gleichgewicht entfernt.

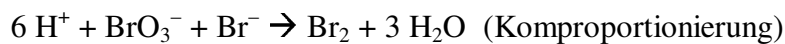
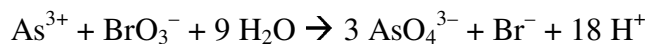
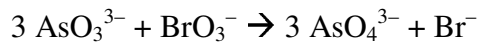
**Bromatometrie**

KBrO<sub>3</sub> als Ursubstanz

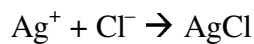
$$c\left(\frac{1}{6} \text{KMnO}_3\right) = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \quad \text{Äquivalentteilchen: } \frac{1}{6} \text{KBrO}_3$$

$$0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot 167 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \Rightarrow \frac{16,7}{6} = 2,7833 \frac{\text{g}}{\text{l}}$$

**Bromat ist eine schöne, stabile Maßlösung mit nicht besonders großem Anwendungsbereich.**

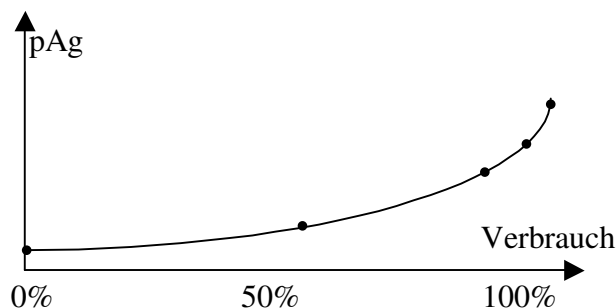
**Bestimmung von As(III) und Sb(III)**

↓  
Oxidierende Substanz,  
starkes Bleichmittel auf organische Farbstoffe durch oxidative  
Zerstörung, Als Indikator daher **Methylorange** geeignet.

**Fällungstitrationen:**

z.B. mit NaCl mit gegebener Konzentration

Problematisch: Endpunktsbestimmung und deren Indikation



Anfangskonzentration:

$$c(\text{Ag}^+) = 10^{-1} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

	0%	90%	99%	99,9%
c(Ag <sup>+</sup> )	10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-4</sup>
pAg	1	2	3	4

more information: <http://members.surfeu.de/home/bjoernschulz/index.htm>

Am Äquivalenzpunkt (genau so viel  $\text{Cl}^-$  zugesetzt, wie  $\text{Ag}^+$  enthalten war) gilt:

$$c(\text{Ag}^+) = \sqrt{K_L} = \sqrt{10^{-10}} = 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

Nach dem Äquivalenzpunkt gilt:

$$c(\text{Ag}^+) = \frac{K_L}{c(\text{Cl}^-)}$$

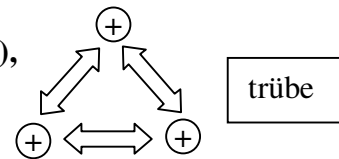
Äq - Punkt

$$c(\text{Ag}^+) = \sqrt{K_{L_{\text{AgI}}} \cdot 10^{-6}} = 10^{-8} \Rightarrow \underline{\underline{\text{pAg} = 8}}$$

**Diese Titration als historisch anzusehen, Gay - Lussac hatte 1830 für die Pariser Münzanstalt diese Titration entwickelt, als empirische Maßlösung diente dabei damals eine Lösung, deren Menge 1 Liter 5 g Silber entsprachen. Er benutzte als Indikation folgende Klarpunkttitration:**

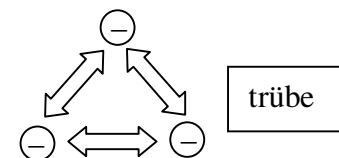
**Vor dem Äquivalenzpunkt:**

**Anfang:  $\text{Ag}^+$ , es wird titriert mit  $\text{Cl}^-$  (Unterschuss),  
Adsorptionsschicht:  $[(\text{AgCl})_m \text{Ag}^+_n]^{n+}$**



Nach dem Äquivalenzpunkt:

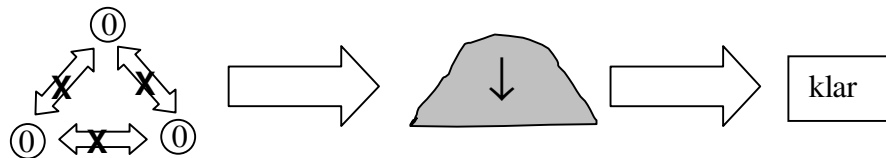
$\text{Cl}^-$  - Überschuss,  
Adsorptionsschicht:  $[(\text{AgCl})_m \text{Ag}^+_n]^{n+}$

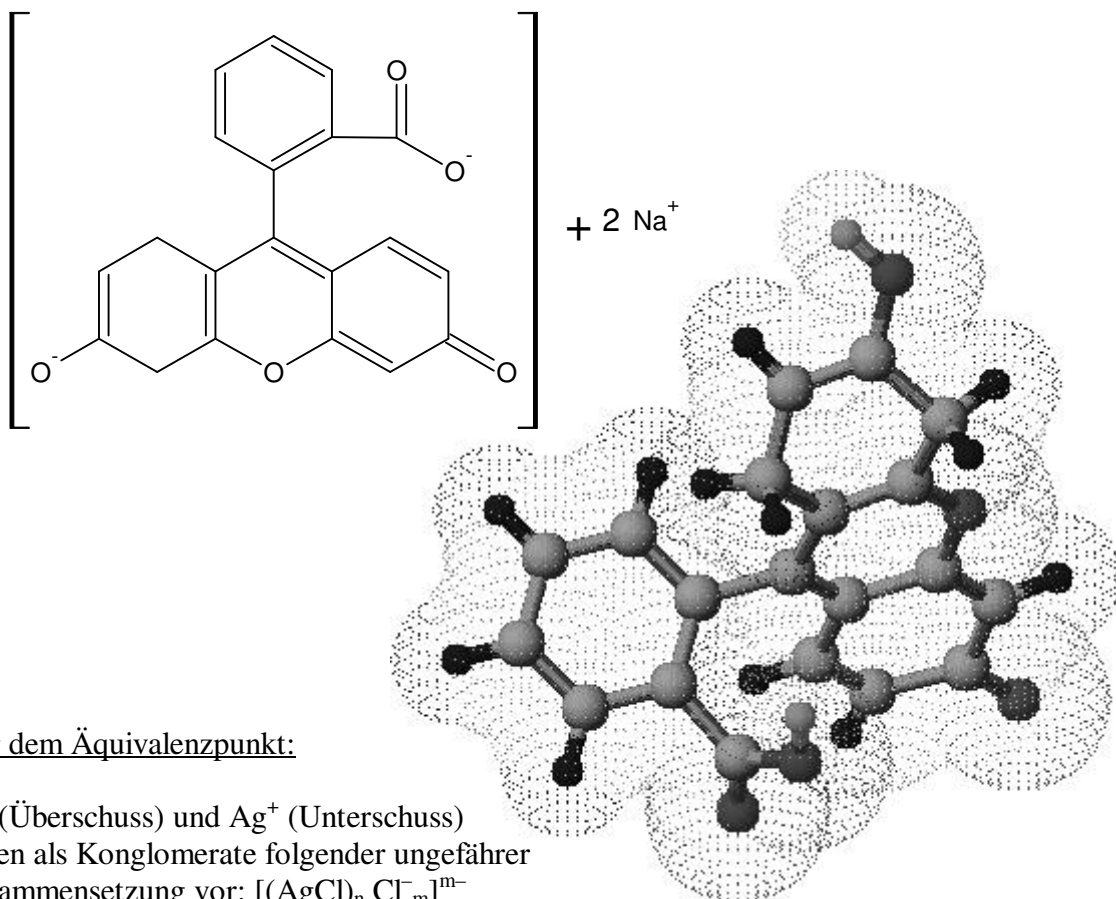


Am Äquivalenzpunkt:

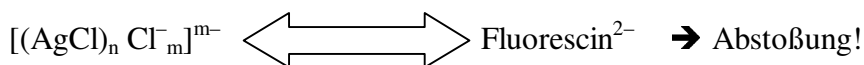
Weder  $\text{Cl}^-$  - Überschuss, noch  $\text{Ag}^+$  - Überschuss,  
keine wesentliche Adsorption  $[(\text{AgCl})_m]^{\pm 0}$

**isoelektrischer Punkt**, Klarpunkt

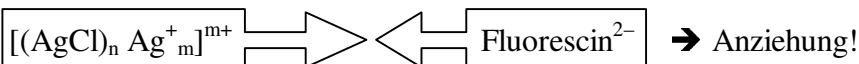


Chlorid – Bestimmung mit einer  $\text{Ag}^+$  – MaßlösungChloridbestimmung nach FajansIndikator: Fluorescin [oder Eusin]2-(3-oxido-6-oxo-4,6-dihydro-1*H*-xanthen-9-yl)benzoateVor dem Äquivalenzpunkt:

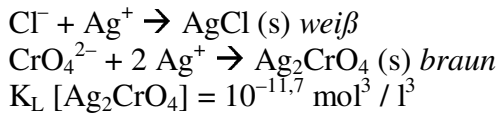
$\text{Cl}^-$  (Überschuss) und  $\text{Ag}^+$  (Unterschuss)  
liegen als Konglomerate folgender ungefäh-  
rer Zusammensetzung vor:  $[(\text{AgCl})_n \text{Cl}_m]^{m-}$

Nach dem Äquivalenzpunkt:

$\text{Cl}^-$  (Unterschuss) und  $\text{Ag}^+$  (Überschuss) liegen als Konglomerate folgender  
ungefäh-  
rer Zusammensetzung vor:  $[(\text{AgCl})_n \text{Ag}_m]^{m+}$



Durch die Anziehung kommt es zu einer Wechselwirkung der delokalisierten Elektronen des Indikatorsystems, die nach bestimmter Wellenlänge absorbieren und remittieren. Der Farbstoff bekommt nach dem Auftreten des ersten geringen  $\text{Ag}^+$  - Überschusses eine Farbänderung: Er verliert seine Fluoreszenz und erscheint rötlich.

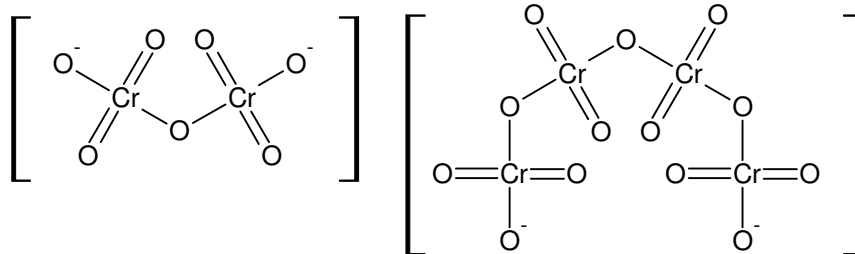
Chloridbestimmung nach Mohr

$$L = \sqrt[m+n]{\frac{K_L}{m^m \cdot n^n}} \quad c(\text{AgCl}) = \sqrt{K_L} = \sqrt{10^{-10} \frac{\text{mol}^2}{\text{l}^2}} = \underline{\underline{10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{l}}}}$$

$$L(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = \sqrt[3]{\frac{K_L}{4}} = \sqrt[3]{\frac{10^{-11,7}}{4}} = \underline{\underline{10^{-4,1} \frac{\text{mol}}{\text{l}}}}$$

Es erfordert das Arbeiten in neutraler Lösung:

- aus saurer Lösung würden Polychromate ausfallen,  
 $6 \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6 \text{H}^+ \rightleftharpoons 4 \text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 3 \text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-} + 3 \text{H}_2\text{O}$



- aus alkalischer Lösung würde  $\text{Ag}(\text{OH}) \text{ (s)}$  ausfallen.

$$\text{AgCl} \quad c(\text{Ag}^+) = \frac{10^{-10}}{c(\text{Cl}^-)} \quad c(\text{Ag}^+)^2 = \frac{10^{-20}}{c(\text{Cl}^-)^2}$$

$$\text{Ag}_2\text{CrO}_4 \quad c(\text{Ag}^+)^2 = \frac{10^{-11,7}}{c(\text{CrO}_4^{2-})^2}$$

$$c(\text{Ag}^+)^2 = c(\text{Ag}^+)^2 \Rightarrow \frac{10^{-11,7}}{c(\text{CrO}_4^{2-})^2} = \frac{10^{-20}}{c(\text{Cl}^-)^2}$$

Am Äquivalenzpunkt gilt:

$$c(\text{Ag}^+) = c(\text{Cl}^-) = \sqrt{K_L} = \sqrt{10^{-10}} = 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

**Wie viel Chromat ist in der Lösung, damit eine vollständige Fällung erfolgen kann?**

Es gilt für das Löslichkeitsprodukt (LP\*) von  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ :

$$c(\text{Ag}^+)^2 \cdot c(\text{CrO}_4^{2-}) = K_L = 10^{-11,7} \frac{\text{mol}^3}{\text{l}^3}$$

$$\Rightarrow c(\text{CrO}_4^{2-}) = \frac{K_L}{c(\text{Ag}^+)^2} = \frac{10^{-11,7} \frac{\text{mol}^3}{\text{l}^3}}{10^{-10} \frac{\text{mol}^2}{\text{l}^2}} = 10^{-1,7} \frac{\text{mol}}{\text{l}} \approx \underline{\underline{10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{l}}}}$$

**Facit:**  $\text{Cl}^-$ -Ionen können argentometrisch bestimmt werden. Man muss im neutralen arbeiten und mögliche Störungen, etwa durch  $\text{CO}_3^{2-}$  beachten.

**Ist eine Bestimmung von  $\Gamma^-$  - Ionen nach Mohr möglich?**

$$K_L(\text{AgI}) = 10^{-16} \frac{\text{mol}^2}{\text{l}^2}$$

am Äquivalenzpunkt gilt:

$$c(\text{Ag}^+) = c(\text{I}^-) = \sqrt{K_L} = \sqrt{10^{-16}} = 10^{-8} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

Es gilt für das LP von  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ :

$$c(\text{Ag}^+)^2 \cdot c(\text{CrO}_4^{2-}) = K_L = 10^{-11,7} \frac{\text{mol}^3}{\text{l}^3}$$

$$\Rightarrow c(\text{CrO}_4^{2-}) = \frac{K_L}{c(\text{Ag}^+)^2} = \frac{10^{-11,7} \frac{\text{mol}^3}{\text{l}^3}}{10^{-16} \frac{\text{mol}^2}{\text{l}^2}} = 1,99526 \cdot 10^4 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \approx \underline{\underline{20000 \frac{\text{mol}}{\text{l}}}}$$

**Facit:** Eine Bestimmung von Jodid nach Mohr ist nicht möglich.

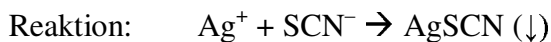
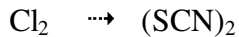
Man muss hier nach Fajans mit Eusin als Indikator titrimetrisch bestimmen.

**Rhodanometrie**

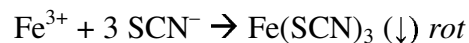
Kaliumrhodanid, Kaliumthiocyanid, KSCN als Maßlösung

Thiocyanid ist ein Pseudohalogenid, es reagiert ähnlich!

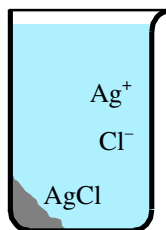
Ähnlich, wie Chlor bimolekular und nicht atomar auftritt, so gibt es doch äquivalente Formeleinheiten der Pseudohalogenide:



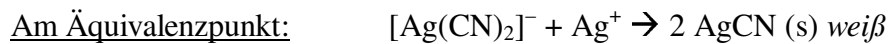
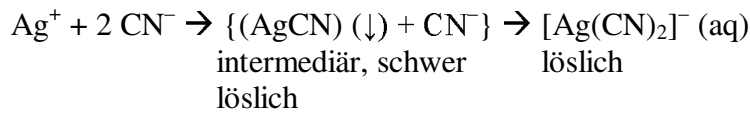
Indikator einer Fe(III) – Lösung: Fe(III)sulfat



Dabei ist  $\text{Cl}^-$  indirekt bestimmbar  $\rightarrow \text{Cl}^-$  - Bestimmung nach Volhard:



**Eine definierte überschüssige Menge an  $\text{Ag}^+$  - Ionen werden rüchtitriert mit KSCN – Maßlösung.**

Chlorid – Bestimmung nach Liebig (historisch)Komplexometrie

**Bei der Chloridbestimmung nach Liebig tritt ein Komplex auf. Titrimetrische Bestimmungen mit Komplexbildung werden als komplexometrische Bestimmungsmethoden, Komplexometrien, seltener auch Chelatometrie bezeichnet.**

**Ein Komplex zeichnet sich dadurch aus, dass an einem Zentralatom (~ion) Liganden angelagert sind.**

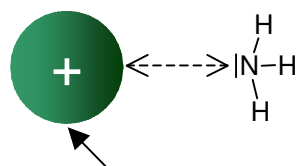
So binden an Zentralatomen neutrale Liganden (z.B.:  $\text{NH}_3$ ;  $\text{H}_2\text{O}$ ) oder auch Ionen (wie etwa  $\text{CN}^-$ ) an.

Beispiele:

Komplexe zeichnen sich ferner dadurch aus, dass mehr Ionen um das Zentralatom vorhanden sind, als es der Wertigkeit entsprechen würde. Daher ist die Ladung von Komplexen + oder –.

Als **Koordinationszahl** bezeichnet man die Zahl der umgelagerten Liganden. Eine Abkürzung KZ ist nicht mehr zeitgemäß, vielmehr wird sich die Abkürzung C.N. für „Coordination Number“ durchsetzen.

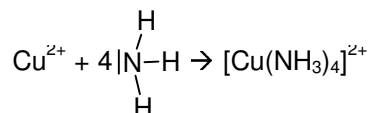
Ammoniak ist ein guter Komplexbildner:



bei Übergangsmetallen freie d – Orbitale

Die Anzahl der freien d – Orbitale oder Bindungsstellen im Allgemeinen sowie der Radius des Zentralatoms bedingen die Koordinationszahl.

Ammoniak ist ein einzähniger Ligand. Es wird jeweils eine koordinative Bindung besetzt.



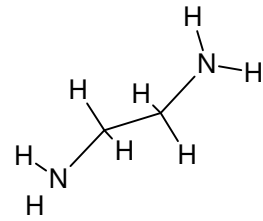
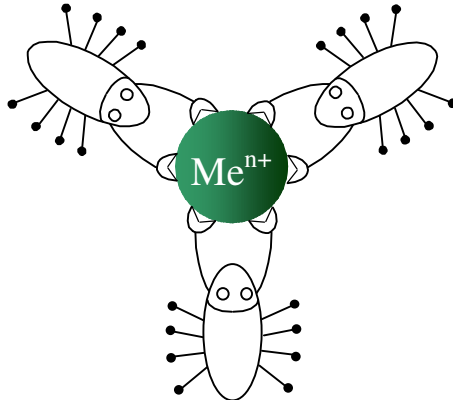
**Es gibt aber auch mehrzählige Liganden, die verschiedene Vorteile bei titrimetrischen Bestimmungen haben.**

**Ethylen-diamin ist ein Beispiel dafür.**

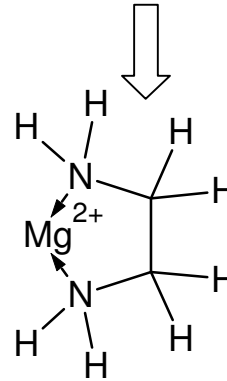
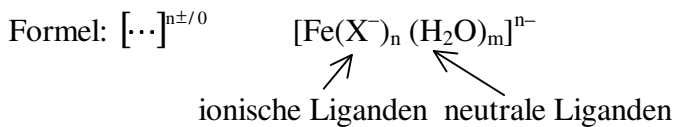
Es ist ein zweizähliger

**Chelatkomplex**.**Chelatkomplexe** besetzen mehrere koordinative Bindungen an den **Zentralatomen**.

lat. chela = Krepsszange



2-aminoethylamine

**Nomenklatur von Komplexen**

Bezeichnungen:

Ionische Liganden    Ionische Liganden enthalten die Endung -o, z.B. sulfato, nitro,...

- $\text{Cl}^-$  → chloro-
- $\text{OH}^-$  → hydroxo-
- $\text{S}^{2-}$  → thio-
- $\text{CN}^-$  → cyano-

Neutrale Ligenanden:

- $\text{H}_2\text{O}$  → aquo-
- $\text{NH}_3$  → ammin-
- $\text{CO}$  → carbonyl-

Liganden in alphabethischer Reihenfolge:

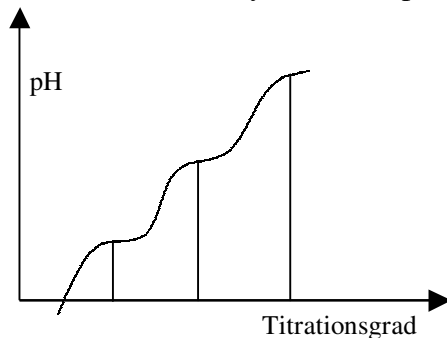
- $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  Kupfertetramminkomplex = Tetramminkupfer(II)
- $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  Silberdiamminkomplex = Diamminsilber(II)
- $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  Hexacyanoferrat(II)
- $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$  Natrium-tetra-hydroxo-aluminat(III)

**Problem einzähliger Liganden:**

Einzählige Liganden werden stufenweise an das Zentralteilchen angelagert. Dadurch gibt es mehrere Stufen, die aber eng beieinander liegen, so dass die einzelnen Stufen nicht separat titriert werden können.

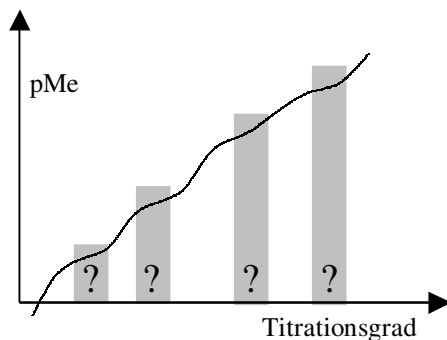
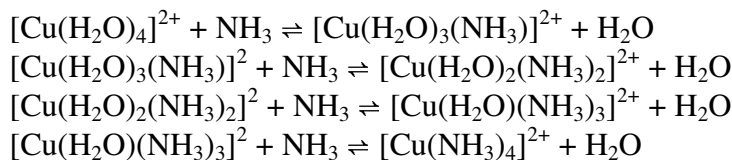
Bei Titrationen mehrbasiger Säuren (z.B.  $\Delta pK_s > 4$ ) sind dagegen die einzelnen Stufen titrierbar.

Damit ist eine maßanalytische komplexometrische Bestimmung von Kupfer schwierig.



Bei dem schwachblauen Kupfertetraaquokomplex wird der etwas schwächere Ligand Wasser durch den etwas stärkeren Liganden Ammoniak stufenweise ersetzt.

$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  Kupfertetraaquokomplex  
*schwachblau*



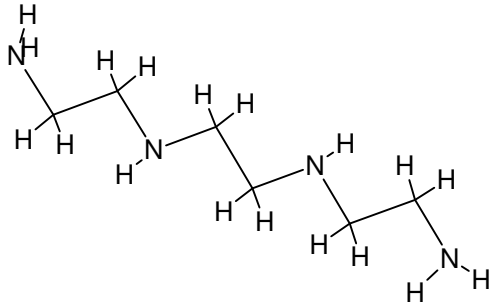
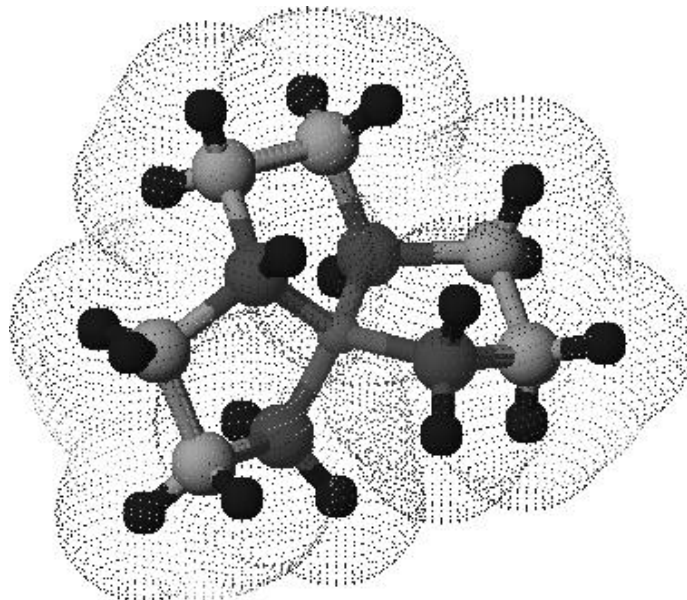
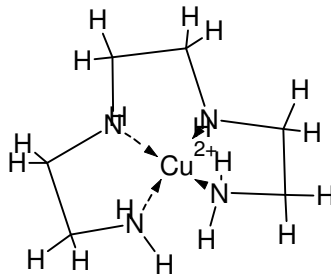
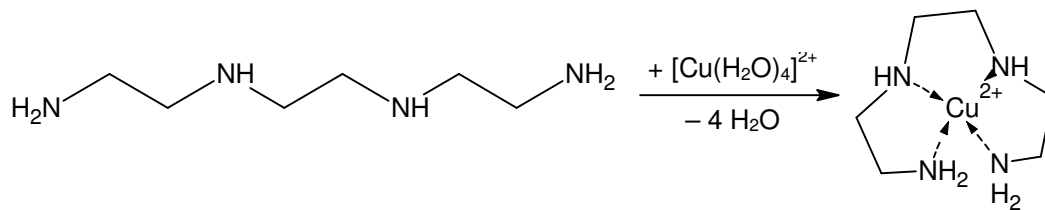
Das heißt, dass  $\text{NH}_3$  nicht geeignet ist für die komplexometrische Titration von Kupfer.

Man braucht also hier einen Liganden, der alle Zähne auf einmal besetzt, man bekommt so einen definierten Umschlagpunkt.

Triethylentetrammin ist ein geeigneter vierzähliger Komplex zur komplexometrischen Bestimmung von Kupfer.

Auch Triethylentetrammin wird wegen seiner Mehrzähigkeit als Chelatkomplex bezeichnet.

## Triethylentetrammin

*N*-{2-[(2-aminoethyl)amino]ethyl}ethane-1,2-diamine

## Titrationen mit EDTA

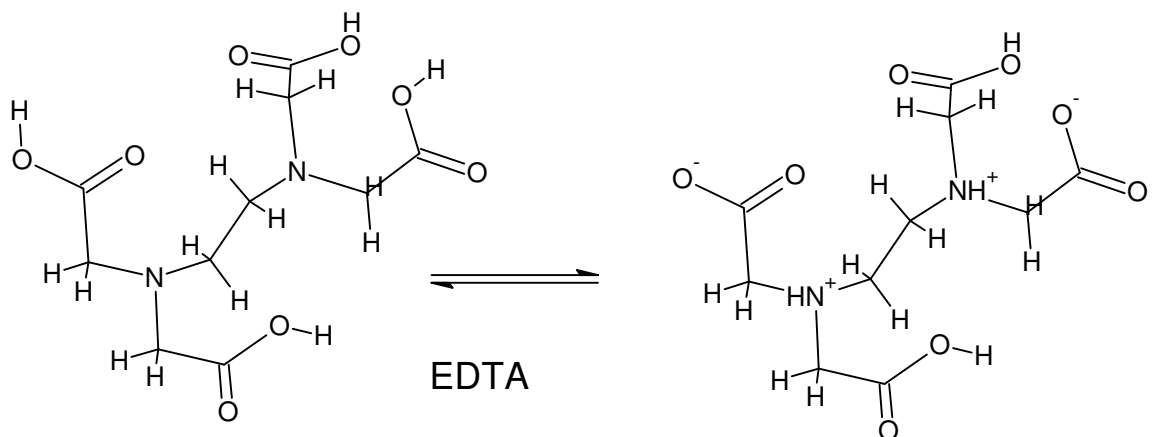
EDTA, das ist Ethylendiamin-tetraessigsäure, ist ein beliebter Komplexbildner und geeignet für verschiedene Titrations. EDTA kann auch nach Charlot in seiner Schnellanalyse verwendet werden, hier dient es als Maskierungsmittel für störende Kationen und man kann damit aufwendige Trennungen umgehen. Das ist ein gutklingendes Konzept, das jedoch in der Praxis sowie Ausbildung der Chemiker leider selten zum Ausprobieren angeboten wird.

EDTA ist schwerlöslich in Wasser. Als Salze der Alkali- und Erdalkalimetalle ist EDTA ein Chelatkomplexbildner, und kann direkt als Maßlösung Titriplex® oder Komplexon® vom Markt bezogen werden.

Es beseitigt die Härte von Wasser durch Binden der Magnesium- und Kalziumionen und bildet mit vielen auch radioaktiven Schwermetallen Chelatkomplexe.

In der Medizin wird es zur Reinigung von Arterienwänden und ihren Ablagerungen angewandt, da es auch hier die Kalziumionen zu binden vermag.

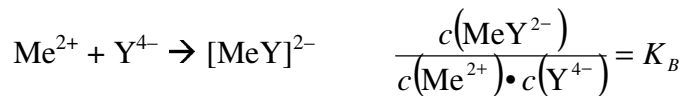
Als Komplexe, d.s. Wasserenthärter, ist EDTA umweltbedenklich.



[{2-[bis(carboxymethyl)amino]ethyl}(carboxymethyl)amino]acetic acid

Molecular Formula	= C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
Formula Weight	= 292.243
Composition	= C(41.10%) H(5.52%) N(9.59%) O(43.80%)
Molar Refractivity	= 62.07 ± 0.3 cm <sup>3</sup>
Molar Volume	= 186.6 ± 3.0 cm <sup>3</sup>
Parachor	= 568.5 ± 4.0 cm <sup>3</sup>
Index of Refraction	= 1.579 ± 0.02
Surface Tension	= 86.1 ± 3.0 dyne/cm
Density	= 1.566 ± 0.06 g/cm <sup>3</sup>
Dielectric Constant	= Not available
Polarizability	= 24.60 ± 0.5 10 <sup>-24</sup> cm <sup>3</sup>
Monoisotopic Mass	= 292.090668 Da
Nominal Mass	= 292 Da
Average Mass	= 292.245871 Da

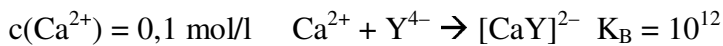
**Reaktion:**  $\text{Me}^{2+} + \text{Y}^{4-} \rightarrow [\text{MeY}]^{2-}$        $\text{Y}^{4-}$  z.B. als lösliches Natriumsalz

**Die Komplexbildungskonstante / Stabilitätskonstante  $K_B$  des EDTA:**Werte  $K_B$ :

für $\text{Ag}^+$	$10^{7,2}$	rel. groß
$\text{Ba}^{2+}$	$10^{7,8}$	rel. groß
$\text{Hg}^{2+}$	$10^{21,8}$	extrem groß
$\text{Fe}^{3+}$	$10^{25,1}$	extrem groß

**Beispiel:** komplexometrische Bestimmung einer  $\text{Ca}^{2+}$  Konz. über  $\text{CaCO}_3$  und in Gegenwart von EDTA

$$K_L(\text{CaCO}_3) = 8 \cdot 10^{-9} \text{ mol}^2/\text{l}^2 \quad L = \sqrt{80 \cdot 10^{-10}} \approx 9 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

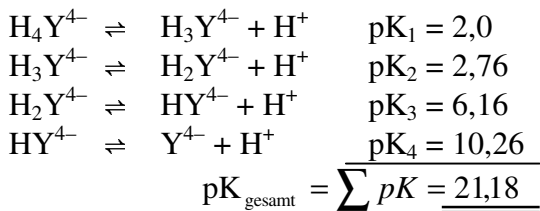


$$c(\text{Ca}^{2+}) = c(\text{Y}^{4-})$$

$$\frac{c(\text{CaY}^{2-})}{c(\text{Ca}^{2+}) \cdot c(\text{Y}^{4-})} = K_B = 10^{12} = \frac{10^{-1}}{c(\text{Ca}^{2+})^2} \Rightarrow c(\text{Ca}^{2+}) = \sqrt{10^{-13}} = \underline{\underline{10^{-6,5}}}$$

**Abhängigkeit der Bildungskonstanten der Metall – EDTA – Komplexe vom pH – Wert**

Metall – EDTA – Komplexe sind pH – abhängig.

EDTA, Ethylendiamin-tetraessigsäure,  $\text{H}_4\text{Y}$  als verkürzte Formel, hat nun die Eigenschaft, eine vierbasige Carbonsäure zu sein, sie dissoziiert also in vier Stufen.Dabei liegen folgende Dissoziationsgleichgewichte mit entsprechenden  $\text{pK}_S$  – Werten vor:

In Lösungen sind diese Dissoziationsstufen in wechselnden Konzentrationen vorhanden, je nach pH – Wert.

Schwarzenbach definiert eine **scheinbare Komplexbildungskonstante:**

$$K'_B = \frac{c(\text{MeY}^{2-})}{c(\text{Me}^{2+}) \cdot c(\text{Y}^{4-})} = K_B$$

 $c(\text{Y}^{4-})$  ist dabei die Konzentration aller nicht gebundenen EDTA – Formen.Es gilt:  $c(\text{Y}^{4-}) = c(\text{Y}^{4-}) + c(\text{HY}^{4-}) + c(\text{H}_2\text{Y}^{4-}) + c(\text{H}_3\text{Y}^{4-}) + c(\text{H}_4\text{Y}^{4-})$

more information: <http://members.surfeu.de/home/bjoernschulz/index.htm>

$$c(\text{HY}^{3-}) = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{Y}^{4-})}{K_4}$$

$$c(\text{H}_2\text{Y}^{3-}) = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HY}^{3-})}{K_3} = \frac{c(\text{H}^+)^2 \cdot c(\text{Y}^{4-})}{K_3 \cdot K_4}$$

$$c(\text{H}_3\text{Y}^{3-}) = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{H}_2\text{Y}^{2-})}{K_2} = \frac{c(\text{H}^+)^3 \cdot c(\text{Y}^{4-})}{K_2 \cdot K_3 \cdot K_4}$$

$$c(\text{H}_4\text{Y}^{3-}) = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{H}_3\text{Y}^-)}{K_1} = \frac{c(\text{H}^+)^4 \cdot c(\text{Y}^{4-})}{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4}$$

Es gilt:  $c(\text{Y}^{4-}) = c(\text{Y}^{4-}) + c(\text{HY}^{4-}) + c(\text{H}_2\text{Y}^{4-}) + c(\text{H}_3\text{Y}^{4-}) + c(\text{H}_4\text{Y}^{4-})$

Daraus folgt:

$$c(\text{Y}^{4-}) = c(\text{Y}^{4-}) + \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{Y}^{4-})}{K_4} + \frac{c(\text{H}^+)^2 \cdot c(\text{Y}^{4-})}{K_3 \cdot K_4} + \frac{c(\text{H}^+)^3 \cdot c(\text{Y}^{4-})}{K_2 \cdot K_3 \cdot K_4} + \frac{c(\text{H}^+)^4 \cdot c(\text{Y}^{4-})}{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4}$$

$$c(\text{Y}^{4-}) = c(\text{Y}^{4-}) \cdot \left\{ \frac{c(\text{H}^+)}{K_4} + \frac{c(\text{H}^+)^2}{K_3 \cdot K_4} + \frac{c(\text{H}^+)^3}{K_2 \cdot K_3 \cdot K_4} + \frac{c(\text{H}^+)^4}{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4} \right\}$$

$$\text{Es gilt: } \alpha_{\text{H}} = \left\{ \frac{c(\text{H}^+)}{K_4} + \frac{c(\text{H}^+)^2}{K_3 \cdot K_4} + \frac{c(\text{H}^+)^3}{K_2 \cdot K_3 \cdot K_4} + \frac{c(\text{H}^+)^4}{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4} \right\}$$

Daraus folgt:  $c(\text{Y}^{4-}) = c(\text{Y}^{4-}) \cdot \alpha_{\text{H}}$

Für die scheinbare Bildungskonstante ergibt sich demnach:

$$K'_B = \frac{c(\text{MeY}^{2-})}{c(\text{Me}^{2+}) \cdot c(\text{Y}^{4-})} = \frac{c(\text{MeY}^{2-})}{c(\text{Me}^{2+}) \cdot c(\text{Y}^{4-}) \cdot \alpha_{\text{H}}} \quad K'_B = \frac{K_B}{\alpha_{\text{H}}}$$

$$\lg K'_B = \lg K_B - \lg \alpha_{\text{H}}$$

$\lg \alpha_{\text{H}}$  und pH sind annähernd logarithmisch miteinander verknüpft („SCHWARZENBACH – Kurve“). Man sieht, dass mit steigendem pH Wert ( $c(\text{H}^+)$  steigt an)  $\lg \alpha_{\text{H}}$  abnimmt.

Ab  $\text{pH} \approx 12$  wird  $\lg \alpha_{\text{H}} = 0$  daher wird  $\alpha_{\text{H}} = 1$ .  $\Rightarrow K'_B = K_B$  Daraus folgt für die praktische Durchführung von komplexometrischen Titrations, dass möglichst ein hoher pH – Wert (alkalisches Milieu) einzuhalten ist.

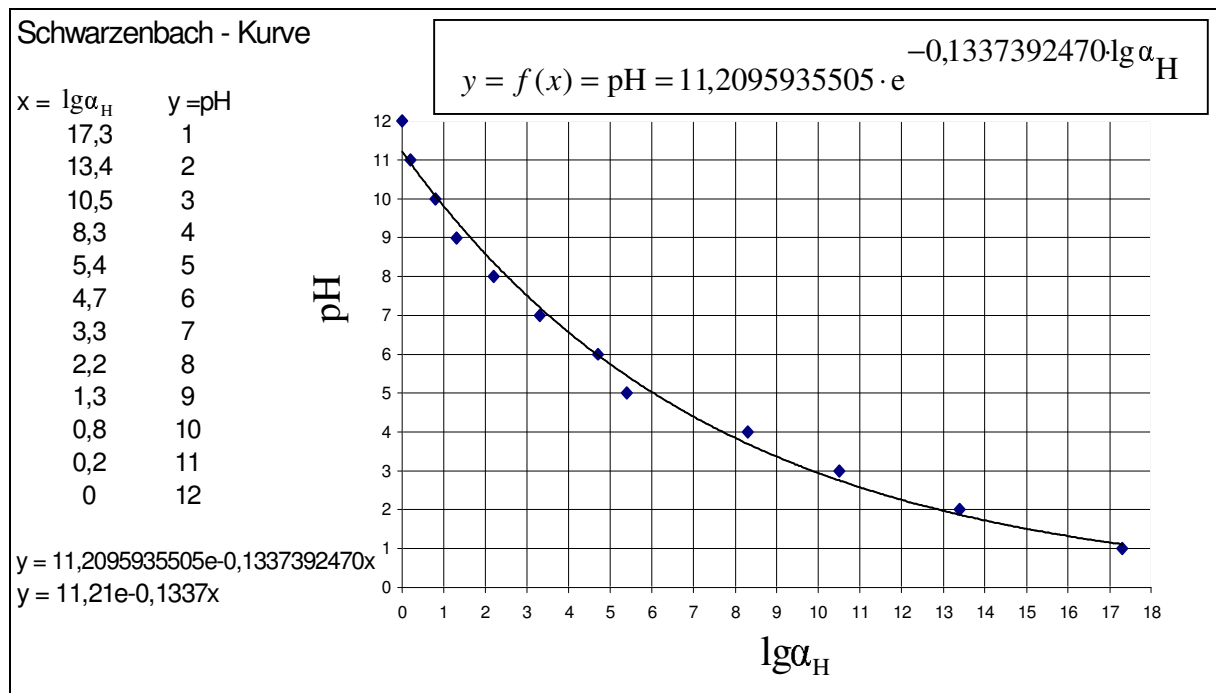
**Facit:** Die scheinbare Bildungskonstante nimmt mit steigendem pH ab. Bei  $\text{pH} = 12$  entspricht sie der tatsächlichen Bildungskonstante. Im Alkalischen wird der EDTA – Komplex daher stabiler.

Man muss beachten, dass die Bildungskonstante  $K_B$  der Formel  $\lg K'_B = \lg K_B - \lg \alpha_{\text{H}}$  ein Wert ist, der charakteristisch für ein bestimmtes Metall ist.

Daher bilden sich die Komplexe der Metalle nur bei definierten pH – Werten.

$$\lg K'_B = \lg K_B - \lg \alpha_{\text{H}}$$

Charakteristischer Wert für das Metall

Die „SCHWARZENBACH – Kurve“Wie groß die scheinbare Bildungskonstante bei gegebener Ausgangskonzentration  $c_A$  sein muss

Anfangskonzentration  $c_A(\text{Me}^{2+}) = 0,01 \text{ mol/l}$

$$K'_B = \frac{c(\text{MeY}^{2-})}{c(\text{Me}^{2+}) \cdot c(\text{Y}^{4-})} \Rightarrow \frac{c_{\text{Anfang}}(\text{Me}^{2+})}{c(\text{Me}^{2+})^2} \quad K'_B = \frac{0,01}{c(\text{Me}^{2+})^2}$$

aus  $c_{\text{Ende}}(\text{Me}^{2+}) = 10^{-5} \text{ mol/l}$

$$\text{folgt } K'_B = \frac{0,01}{(10^{-5})^2} = \frac{10^{-2}}{10^{-10}} = 10^8.$$

Dass heißt, dass für unser  $K'_B$  bei  $c_A(\text{Me}^{2+}) = 0,01 \text{ mol/l}$  folgendes gelten muss:

$$K'_B \geq 10^8$$

Was uns das bringt

Nun ja, über  $\lg K'_B = K_B \lg - \lg \alpha_H$  sind wir nun in der Lage für unseren Fall mit dieser Anfangskonzentration den notwendigen  $\lg \alpha_H$  - Wert berechnen zu können. Und damit ist uns dann bekannt, welchen genauen pH - Wert für die komplexometrische Titration von bestimmten Schwermetallen wir einhalten müssen.

Anfangskonzentration  $c_A(\text{Me}^{2+}) = 0,1 \text{ mol/l}$

$$K'_B = \frac{c_{\text{Anfang}}(\text{Me}^{2+})}{(c_{\text{Ende}}(\text{Me}^{2+}))^2} = \frac{0,1}{(10^{-5})^2} = \frac{10^{-1}}{10^{-10}} = 10^9$$

**Facit:** Bei einer Ausgangskonzentration der  $c_A = 0,1 \text{ mol/l}$  der Titrationspartner muss

$$\lg K'_B \geq 7 \text{ gelten.}$$

Bei einer Ausgangskonzentration der  $c_A = 0,01 \text{ mol/l}$  der Titrationspartner ergibt sich ein Minimalwert von 8, daher ist  $\lg K'_B \geq 8$  zu beachten.

Anwendungsbeispiele

(A)

Bei einer komplexometrischen Titration wird  $[\text{CaY}]^{2-}$  titriert. Die Anfangskonzentration  $c_A$  betrug  $c_A = c_{\text{Anfang}}(\text{Ca}^{2+}) = 0,01 \text{ mol/l}$

Dass heißt, dass  $\text{pK}'_B$  mindestens 8 sein muss.

Wir berechnen nun:

$$\begin{aligned}\lg\alpha_H &= \log K_B - \log K'_B \\ &= 10,7 - 8 = \underline{\underline{2,7}}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{pH} &= 11,2095935505 \cdot e^{-0,1337392470 \cdot \lg\alpha_H} \\ &= 7,812\end{aligned}$$

Das heißt, dass wir einen pH – Wert von 7,8 zu wählen haben.

Ein schneller Blick auf die Schwarzenbach – Kurve würde auch ausreichen, um diesen pH – Wert aus dem Diagramm heraus abzuschätzen.

(B)

Frage: „Kann man Mangan(II) mit  $c_A = 0,01 \text{ mol/l}$  bei einem pH von 6 titrieren?“

$$K_B = 10^{13,79}$$

$$\begin{aligned}\lg\alpha_H &= \log K_B - \log K'_B \\ &= 13,79 - 4,65 = \underline{\underline{9,14}}\end{aligned}$$

$$\text{pH} = 11,2095935505 \cdot e^{-0,1337392470 \cdot \lg\alpha_H}$$

9,14 überschreitet den notwendigen Wert  $\text{pK}'_B$  von 8 ( $9,14 \geq 8$ ), daher ist mit dem pH – Wert von 6 mit einem guten quantitativen Ergebnis der Komplexbildung mit Mangan(II) zu erwarten.

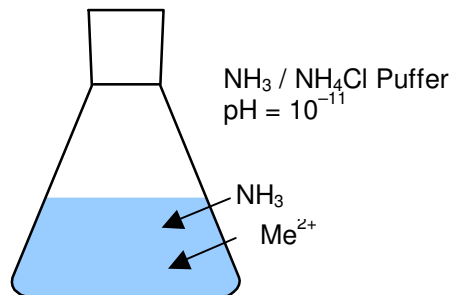
**Einflüsse auf Stabilitätskonstanten  $K_B$  (allgemein)**

1. Temperatur  
 $K_B$  nimmt mit steigender Temperatur ab (bemerktbar:  $T > 50^\circ\text{C}$ )
2. Neutralsalze  
Mit steigender Ionenstärke nehmen die Aktivitäten ab, daraus folgt:  $K_B$  wird abgesenkt, der Komplex weniger stabil.
3. Lösungsmittel  
- Aquakomplexe in Alkohol o.ä. weniger stabil
4. pH – Wert der Lösung (v.s.)

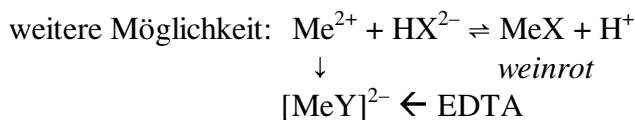
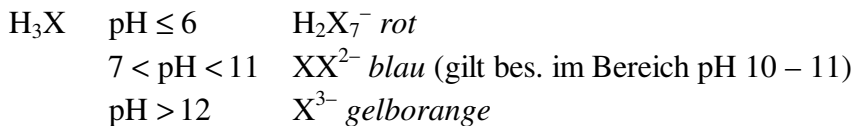
**Endpunktsbestimmung bei komplexometrischen Bestimmungen**

1. pH – Indikatoren (unwichtig),  
Prinzip:  $\text{Me}^{2+} + \text{H}_2\text{Y}^{2-} \rightarrow [\text{MeY}]^{2-} + 2 \text{H}^+$  Lsg. wird langsam sauer!
2. Farbindikatoren  
Farbstoffe, die ebenfalls farbige Metallkomplexe bilden.

z.B.: Indikator – Puffertabletten,  $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{„Erio T“}$  (s.u.) Ammoniumchlorid dient dabei als ein Puffer.



X := Rest von „Erio T“

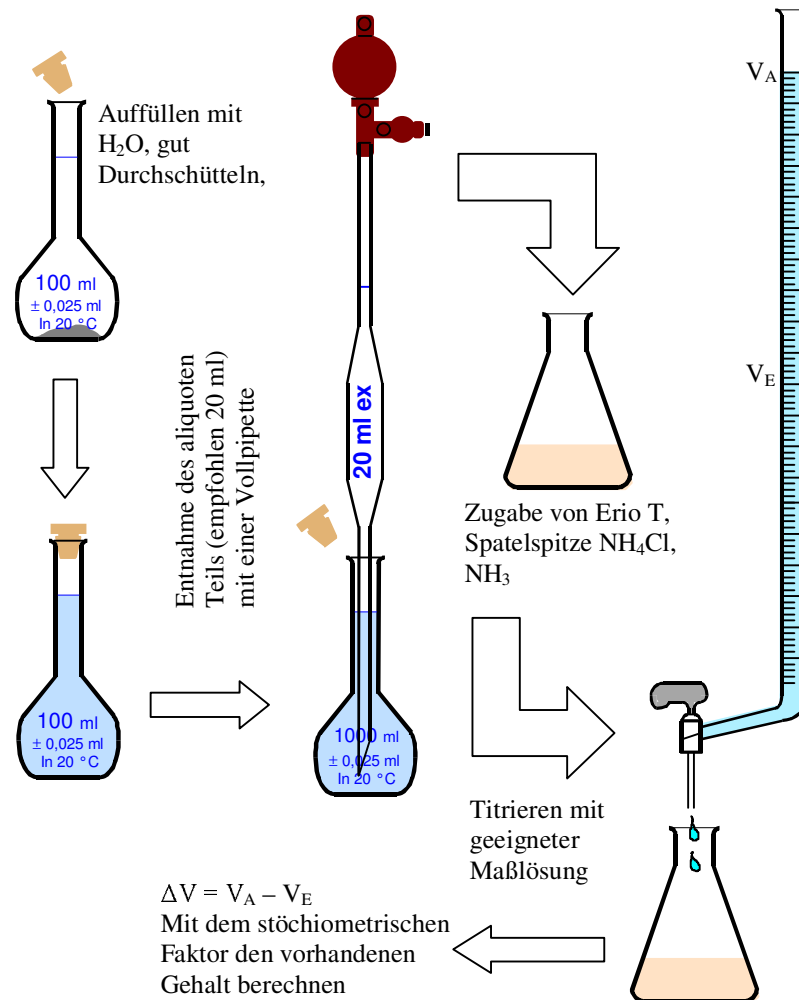


Man muss genau die Einhaltung der angegebenen Mischverhältnisse beachten, z.B.: 1 Teil Erio T auf 100 Tle NaCl, oder man nimmt „Erio T“ Puffertabletten, welche schon entsprechend präpariert sind.

## Titrationarten in der Komplexometrie

### 1. Direkte Titration

$Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ir^{3+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ce^{3+}$  mit „Erio T“ bei geeigneten pH – Werten



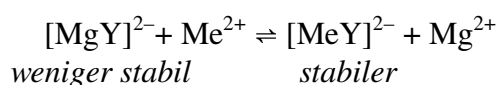
### 2. Rücktitration

Falls:

- für das zu bestimmende Ion kein direkt ansprechender Indikator existiert / geeignet ist,
- das Ion bei erforderlichem pH bereits (stabile) Hydroxide bildet.

Man gibt dabei einen definierten Überschuss an EDTA – Maßlösung hinzu, der Überschuss wird dann (rück)titriert mit Metallsalz-Maßlösungen.

### 3. Substitutions- oder Verdrängungstitrationsen



Bedingung dieser Verdrängung: Komplex mit Metall 2 (hier: Me) darf nicht stabiler sein. Zugabe eines definierten Überschusses an  $[MgY]^{2-}$  - Maßlösung (z.B. als  $K_2[MgY]^{2-}$ ), dann normale Titration des entstandenen  $Mg^{2+}$  (siehe 1.).

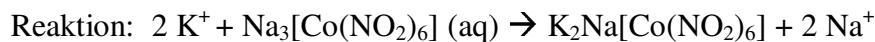
#### 4. Indirekte Titrationsen

F<sup>-</sup> – Bestimmung

F<sup>-</sup> wird mit Ca<sup>2+</sup> als CaF<sub>2</sub> (s) gefällt.

Dabei gibt man zu der zu untersuchenden Substanz einen definierten Überschuss an Ca<sup>2+</sup> - Maßlösung. Dann erfolgt eine Titration des restlichen Ca<sup>2+</sup> mit EDTA – Maßlösung.

Kalium – Bestimmung, **Mikromethode**



Wir sehen, dass in diesem Komplex NO<sub>2</sub><sup>-</sup> als Ligand auftaucht. Daher stört in der zu untersuchenden Substanz möglicherweise vorhandenes Nitrit. Dieses muss man ggf. durch Harnstoff oder vorzugsweise mit Amidosulfonsäure vertreiben. Dieses Verhalten ist ähnlich dem qualitativen Nachweis von Nitrat neben Nitrit, bei dem das Nitrit, das auf die Reagenzien Lunges A und B ohne Zn – Pulver anspringt (roter Azofarbstoff), durch Amidosulfonsäure entfernt werden kann, dann kann man noch durch Zugabe von Lunges A und B und Zn – Pulver auch noch Nitrat nachweisen.

Der Niederschlag wird abzentrifugiert und mit HCl und Harnstoff zersetzt. In der Lösung sind dann u.a. Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> und Co<sup>+</sup>, wobei Cobalt dann durch ein geeignetes maßanalytisches Verfahren bestimmt werden kann.

## Wasserhärte

In unserem Trinkwasser sind u.a. in Lösung:

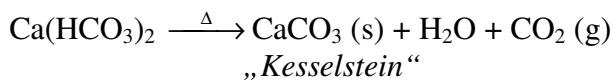
$\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  als  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ .

Die **Gesamthärte** definiert sich als die Summe der Härte aus  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Mg}^{2+}$ .

Den höhere Bestandteil bildet Ca mit: 70 – 85% Ca,  
den geringeren Bestandteil bildet Mg mit: 15 – 30% Mg.

Man unterscheidet die **Kalkhärte** (Ca) und die **Magnesiumhärte** (Mg).

Die **Carbonathärte** (KH), früher auch „temporäre Härte“ genannt, kann durch Kochen entfernt werden:



Früher gab es eine Angabe der Härte in dem Härtegrad, z.B. den deutschen Härtegrad mit der Einheit °d, °dH.

Es gilt:  $1^\circ\text{d} \hat{=} 10,00 \text{ mg CaO}$   
 $\hat{=} 7,18 \text{ mg MgO}$

Daneben gab es freilich auch andere Härten, z.B. französische Härte und dergleichen.

Heute erfolgt die Angabe in mmol / l, bzw. in  $\frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$ .

	°d	mmol/l
weiches Wasser	< 7	< 1,3
Mittel	7 – 14	1,3 – 2,5
Hart	14 – 21	2,5 – 3,8
sehr hart	> 21	> 3,8

### Bestimmung der Gesamthärte:

Titration bei pH = 10,3 – 10,5 mit  $\text{H}_2\text{Y}^-$  (Dinatriumsalz des EDTA) gegen „Erio T“;  
Umschlag rot → blau

### Bestimmung der Kalkhärte:

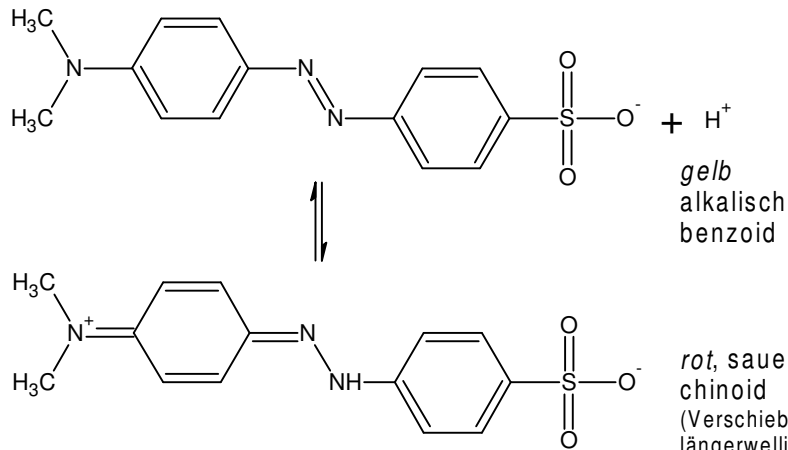
Titration bei pH > 13 mit  $\text{H}_2\text{Y}^-$  gegen Calconcarbonsäure

IndikatorenSäure - Base - Indikatoren

Säure - Base - Indikatoren sind organische Farbstoffe. Die Färbänderung erfolgt dabei durch Protonierung, bzw. Deprotonierung.

Sie selbst können als schwache Brönstedt - Säuren, bzw. - Basen aufgefasst werden:

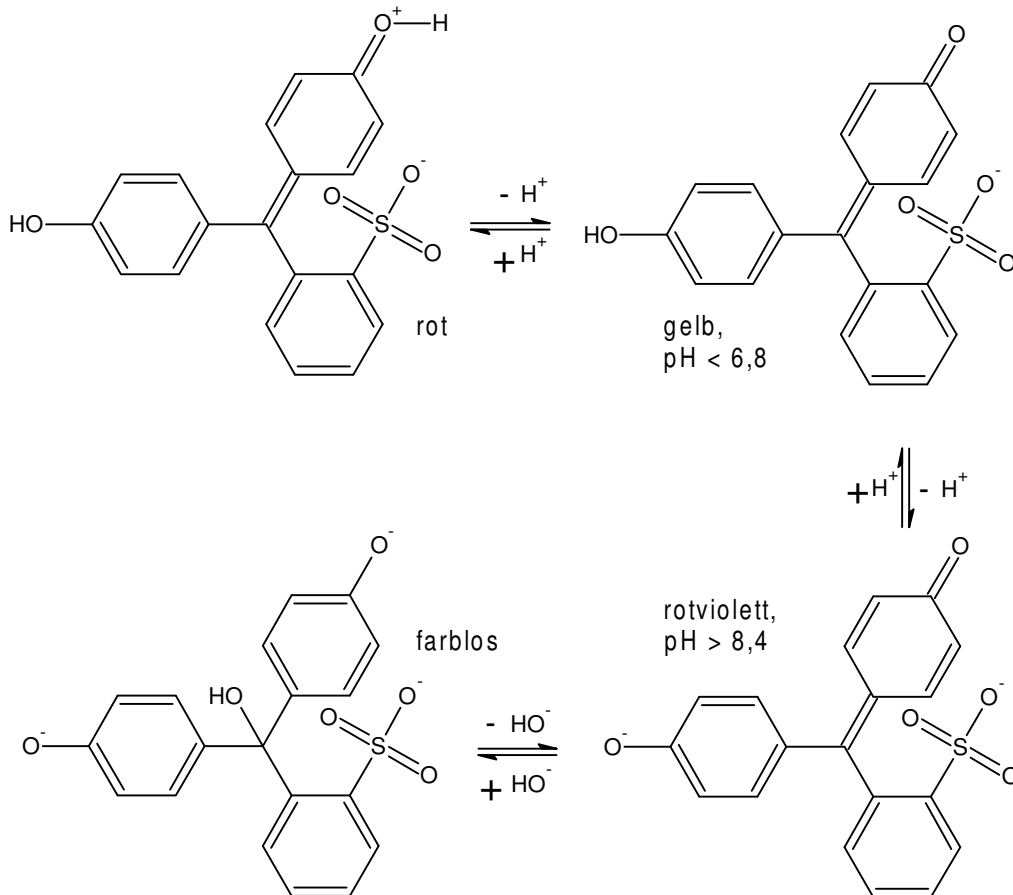
a) Azofarbstoffe: z.B.: Methylorange



weitere Beispiele:

- Alzaringelb
- Dimethylgelb
- Metanilgelb
- Methylrot
- Sudan III...

b) Sulfonphthaleine z.B.: Phenolrot

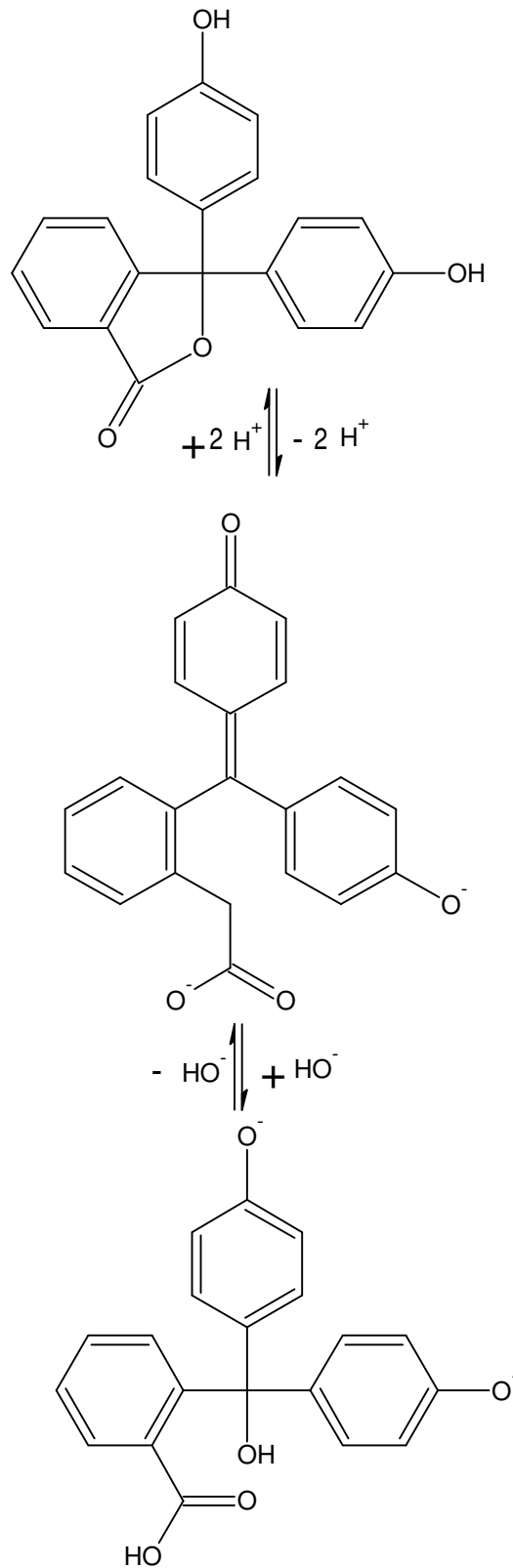


weitere Beispiele: Bromkresolgrün, Bromkresolpurpur, Bromphenolblau, Bromthymolblau, Kresolrot, Naphtolbenzein, Phenolrot, Thymolblau, ...

Säure - Base - Indikatoren

c) Phthaleine:

z.B.: Phenolphthalein

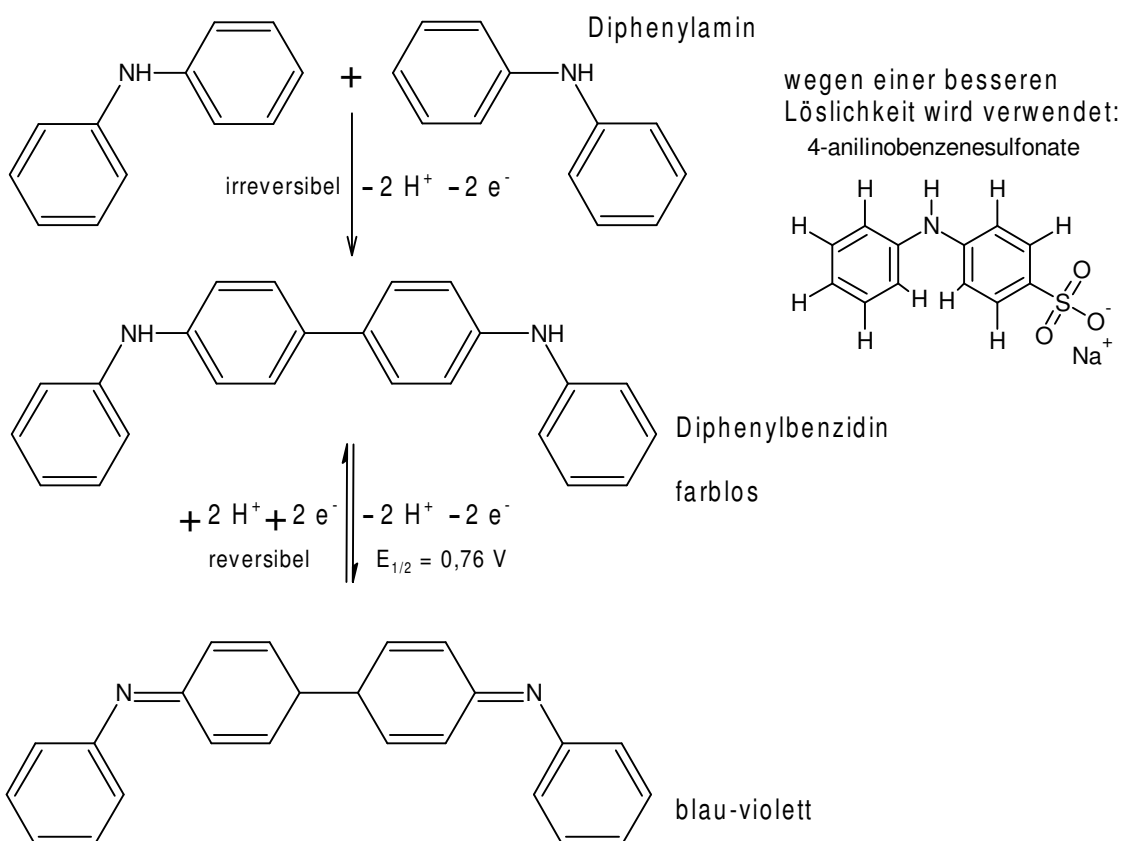
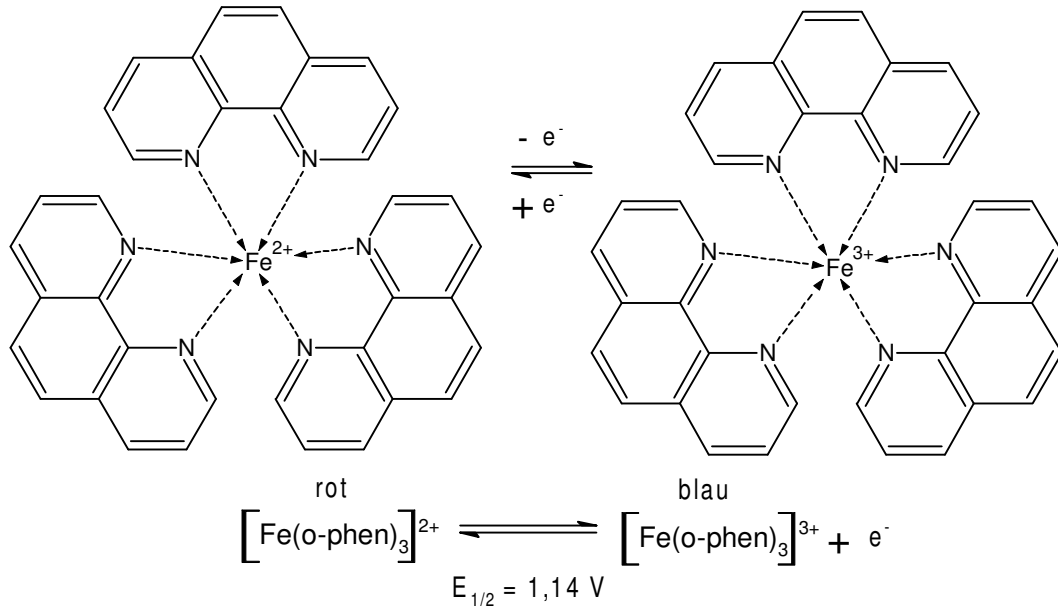


weiteres Beispiel: Thymolphthalein

Redox - Indikatoren

Als Redoxindikatoren gelten meist organische Farbstoffe, die durch Oxidation, bzw. Reduktion ihre Farbe verändern. Ist die Redox titration so ausgerichtet, dass bei der eigentlichen Reaktion eine Farbänderung auftritt, ist kein Redoxindikator notwendig (Manganometrie, Iodometrie etc.).

Ferroin, Tris(ortho-phenanthrolin)-eisen,  $\text{Fe}(\text{o-phen})_3$

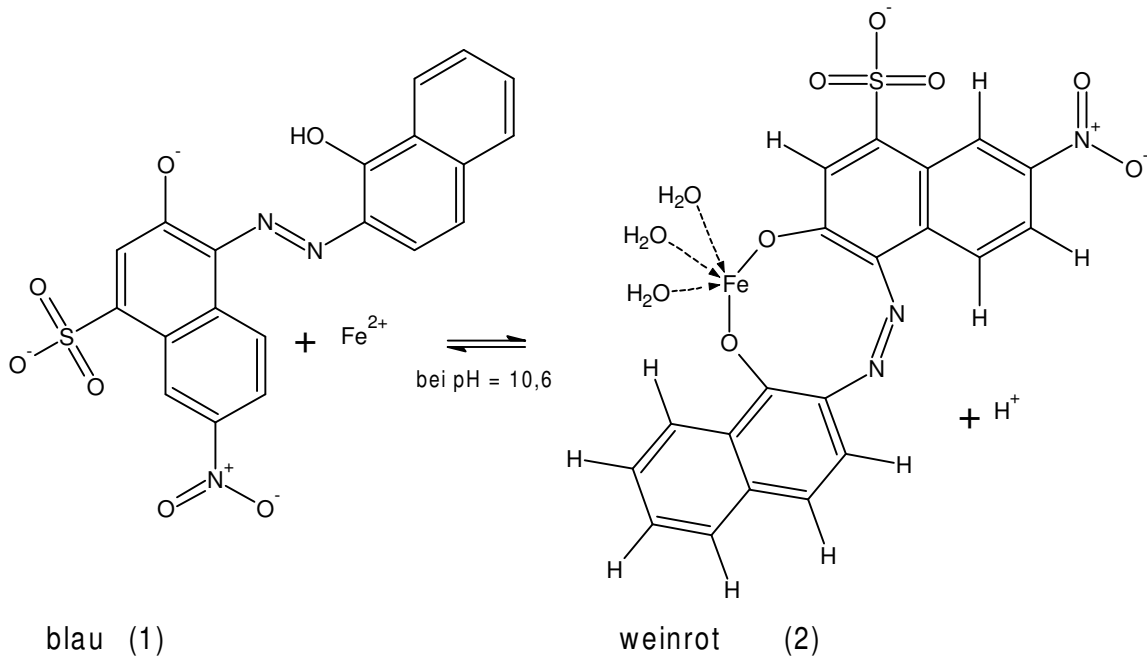


Metall - Indikatoren

Metall - Indikatoren bilden als organische Farbstoffe mit Metallionen Chelatkomplexe, wobei sie ihre Farbe ändern.  
Sie dienen der Indikation bei komplexometrischen Titrationsen.

z.B.: Eriochromschwarz T

"Erio T"



Dieser Indikator wird dabei als Mischindikator eingesetzt, i.e. es wird ein zweiter Indikator, hier Methylorange zugesetzt, dabei bezeichnet man den Mischindikator als Eriochromschwarz - T - Mischindikator. Dadurch wird ein besserer Farbumschlag erzielt, (1) wird dabei mit Methylorange grün, (2) wird dann rot.

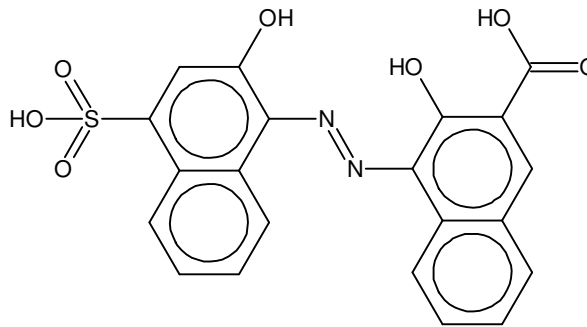
Andere Beispiele sind:

- Calcon
- Calcein
- Methylthymolblau
- Xylenyorange

Metall - Indikatoren II

## Calconcarbonsäure

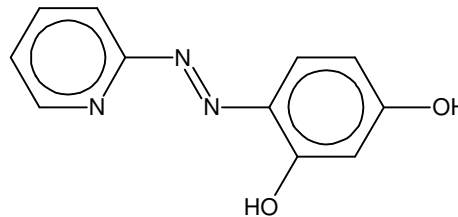
bei der Bestimmung  
der Klalkhärte,  
komplexometrisch  
über EDTA



3-hydroxy-4-[(E)-(2-hydroxy-4-sulfo-1-naphthyl)diazenyl]-2-naphthoic acid

4-(2-Pyridylazo)-resorcin  
("PAR")

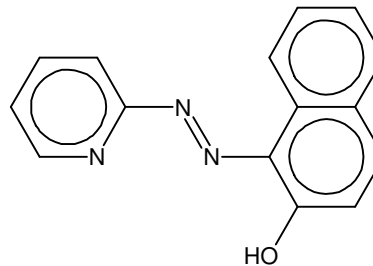
besonders geeignet  
für  $Pb^{2+}$



4-[(E)-pyridin-2-ylidiazenyl]benzene-1,3-diol

1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol  
("PAN")

gut geeignet für Cd,  
Cu, Zn

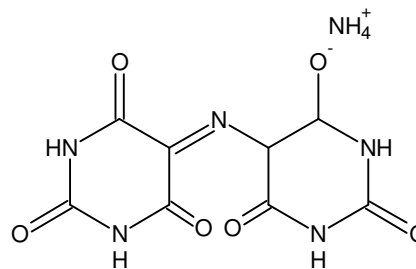


1-[(E)-pyridin-2-ylidiazenyl]-2-naphthol

## Murexid

$NH_4$ -Salz der  
Purpursäure

Chelatkomplexe zu komplexometrischen  
Bestimmungen werden mit: Ca (*rot*), Ni  
(*gelb*), Co (*gelb*), Cu (*orange*) und  
Seltenerdenmetallen gebildet.  
Es ist (Unterschied zu "Erio T") gleichzeitig  
ein pH - Indikator.



pH	Farbe	2,6-dioxo-5-[(2,4,6-trioxotetrahydropyrimidin-5(2H)-ylidene)amino]hexahydropyrimidin-4-olate
< 1	gelb	
2 - 9	rotviolett	
9 - 11	violett	
> 11	blauviolett	

Weitere Interessante Versuche**Bestimmung des Gehaltes an Orthophosphorsäure (E 338) in Coca Cola Getränken.**

Coca Cola gibt es, seitdem ein amerikanischer Drogist namens John Styth Pemperton am 8. Mai 1886 dieses Rezept zufällig gefunden hat, wobei er auf der Suche nach einem Heilmittel gewesen ist.

Seitdem gibt es heftige Gerüchte um das Getränk, man behauptete, dass sich Fleisch in Cola auflösen würde und daher auch die Magenwand auflöse. Allerdings ist sogar in Mineralwasser ein ähnlicher Effekt zu beobachten. Im sauren Milieu wird nämlich dem organischen Material Stickstoff entzogen, es kommt zu einer Zersetzung. Cola enthält ferner als Geschmacksstoff die Orthophosphorsäure. Diese stand und steht in dem Verdacht, bei Kindern das hyperkinetische Syndrom auszulösen, was aber bisher nicht wissenschaftlich geklärt werden konnte. Man muss ergänzen, dass anorganische Phosphorsäuren und Phosphate auch in natürlichen Lebensmitteln, wie z.B. Eiern, Käse, Nüssen und Milch vorhanden sind, der Körper benötigt sogar Phosphat, Phosphatmangel würde zu Knochenbildungsstörungen führen. Cola besteht zu 99% aus Zucker und Wasser, dabei resorbiert der Zucker (ca. 11%) ziemlich schnell und ist der „Muntermacher“ in der Cola, der Koffeingehalt in der Cola ist verhältnismäßig gering, so enthält Kaffee die drei- bis vierfache Menge an Koffein.

Man nimmt als Probelösung 150 ml Cola, bei welcher durch ständiges Rühren mit einem Magnetrührer alles Carbonat vertrieben, das als CO<sub>2</sub> entweicht, wird, die Probelösung sollte dann möglichst carbonatfrei sein. Man entnimmt einen Teil von 100 ml mit einer Vollpipette und titriert mit 0,1 molarer NaOH (4,0 g auf 1 l Wasser), der Verbrauch wird mit einer pH – Elektrode registriert und das Ergebnis EDV – mäßig ausgewertet.

Der erste Äquivalenzpunkt (Phosphorsäure ist dreibasig) liegt bei ca. pH 4,1 – 4,5. Der zweite und dritte Äquivalenzpunkt liegt wegen Pufferung weitverschoben, der dritte gar bei ca. pH = 12, diese sind daher für die Berechnung nicht geeignet.

In Cola Light ist zusätzlich noch Zitronensäure enthalten, so dass hier selbst der erste Äquivalenzpunkt nicht mehr genau feststellbar ist.

1 mol NaOH – Verbrauch  $\hat{=}$  1 mol NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (1. Äquivalenzpunkt)

Verbrauch (Literatur) = 4,9 ml



$$c = \frac{n}{V} \Rightarrow n = c \cdot V$$

$$n = 0,0049 \text{ l} \cdot 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}} = 0,00049 \text{ mol} = 0,49 \text{ mmol}$$

$$M(\text{H}_3\text{PO}_4) = 98 \text{ g / mol}$$

$$M = \frac{m}{n} \Rightarrow m = n \cdot M \quad m = 0,0049 \text{ mol} \cdot 98 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 0,48 \text{ g}$$

Man sieht also, dass der Gehalt an Phosphorsäure äußerst gering ist.

### **Bestimmung des Silbergehaltes in Münzen – Von der Kupellenprobe hin zur Nassen Probe**

#### a) die Kupellenprobe

Die Kupellenprobe (auch Feuerprobe genannt, der Vorgang heisst Kupellieren) ist ein Verfahren zur Bestimmung des Gehaltes von Edelmetallen in Legierungen, Münzen usw. gewesen.

Man wog dabei ein Stück der Legierung ab und schmolz das Stück in einer Kupelle (eine Kupele ist ein dickwandiger Tiegel mit einer muldenförmigen Vertiefung aus Holz, Knochenasche oder porösem feuerfesten Stein) unter Zufuhr von Blei und Luftsauerstoff, bis das Bleioxid alle unedlen Metalle aus der Legierung herausgelöst hat. Diese Schlacke aus unedlen Metallen wurde von der porösen Wand der Kupelle aufgesogen, so dass am Ende nur noch das Edelmetall übrig blieb.

Der Feingehalt kann aus der Differenz zwischen der abgewogenen Legierung und dem übrig gebliebenen Edelmetall errechnet werden.

Ein Teil des Edelmetalls (ca. 0,4%) wandert in die Poren der Kupelle und müsste nachträglich bei der Berechnung berücksichtigt werden. Dadurch ist dieses Verfahren rel. ungenau. Der Verlust wurde dann mit der Nassen Probe herausgefunden, man bezeichnet den Verlust dadurch als Kupellenraub.

#### b) die Nasse Probe

Die Nasse Probe löste wegen ihrer größeren Genauigkeit die Kupellenprobe ab, sie ist ein maßanalytisches Verfahren, also eine titrimetrische Bestimmungsmethode, zur genauen Bestimmung des Feinsilbergehaltes in Münzen und Legierungen.

Dabei macht man einen sauren Aufschluss der Legierung mit Salpetersäure.

Die Probelösung aus „salpetersaurem Silber“ (Silbernitrat) wird mit der Maßlösung Natriumchlorid titriert (siehe oben).

Die Titration sei beendet gewesen, wenn kein Silberchlorid (weißer Niederschlag) mehr ausfällt.

Aus dem verbrauchten Volumen an NaCl – Maßlösung kann dann der Gehalt an Silber berechnet werden.

Diese Bestimmungsmethode soll bereits um 1400 aus Arabien nach Europa gelangt sein. Im 16. Jahrhundert sei sie dann aber wieder in Vergessenheit geraten sein. Gay – Lussac erfand diese Methode wieder im Jahre 1830 und kann als einer der Pioniere der Maßanalyse angesehen werden.

## Übersicht und Zusammenfassung

Die Maßanalyse, auch Titrimetrie genannt, ist neben der Gravimetrie und instrumentellen Methoden eine besondere quantitative chemische Bestimmungsmethode.

Dabei liegt ein recht einfaches Prinzip der Titrimetrie zugrunde: Man misst das Volumen einer speziellen Reagenzlösung von definierter Konzentration, welche als **Maßlösung** bezeichnet wird, die zu der zu analysierenden Probelösung mit einer Bürette oder dergleichen zugegeben wird. Das Ende der Reaktion zeigt der Äquivalenzpunkt an.

Der **Äquivalenzpunkt** ist dabei der Punkt, an dem bei Zugabe einer geringen Menge an  $H^+$  oder  $OH^-$ -Ionen etc. des Reagenzmittels die größte relative Änderung an Konzentration aus  $H^+$  oder  $OH^-$ -Ionen etc. der Probe verursacht wird.

Man unterscheidet folgende **Titrimetriearten**:

- Neutralisationstitrations
- Redoxstitrations
- Fällungstitrations
- Komplexbildungstitrations (Komplexometrie oder Chelatometrie genannt)

Folgende wichtige Bedingungen müssen für Titrations gegeben sein:

- schnelle, eindeutige und quantitative Reaktion
- definierte Reagenzlösung von möglichst beständiger Konzentration
- deutlich erkennbarer Endpunkt der Titration, der nahe oder identisch dem Äquivalenzpunkt liegt

Folgende Unterteilungen nach Methoden werden vorgenommen:

- **direkte Titration** (direkte Reaktion zwischen Probe- und Reagenzlösung)
  - o **eigentliche direkte Titration** (vorgelegte Probelösung mit geeigneter Reagenzlösung titriert)
  - o **inverse Titration** (abgemessenes Volumen der Reagenzlösung wird mit Probelösung titriert)
- **indirekte Titration**
  - o **Rücktitration** (Man gibt zu der Probelösung einen definierten Überschuss an Reagenzlösung, der dann mit einer geeigneten zweiten Reagenzlösung rücktitriert wird. Aus der Differenz wird der ursprüngliche vorgelegte Gehalt der Probelösung berechnet)
  - o **Indirekte Titration** (die zu bestimmende Probesubstanz wird vor der eigentlichen Titration chemisch geeignet und quantitativ in eine definierte Verbindung umgesetzt, die dann besser titrimetrisch bestimmt werden kann)
  - o **Substitutionstitrations** (ein zugesetztes Reagenz reagiert mit der Probelösung unter Freisetzung eines Reaktionsproduktes, welches direkt titriert wird)

Bei Titrationen werden meistens folgende Volumenmessgeräte herangezogen:

- Messkolben
- Messpipetten / Vollpipetten / Pipetten
- Messzylinder
- Büretten (mit / ohne Schellbachstreifen, Mikrobüretten, Titratoren etc.)

Die Geräte sind je nach Gebrauch aus Glas oder Kunststoff.

Die Markierungen / Graduierungen sind aus Email- oder Diffusionsfarben, die chemisch resistent sind und dauerhaft mit der Glasoberfläche verbunden sind. Sie sind genau justiert und müssen nicht kalibriert werden.

Man unterscheidet:

Auf **IN** justierte Geräte sind auf Einguss justiert.

Man gießt ein bestimmtes Volumen in das Gerät / Gefäß, welches dann laut Anzeige in ihm enthalten ist. Gießt man aber die Flüssigkeit wieder aus, dann verbleibt ein gewisses Volumen in dem Gefäß. Man muss also nach genauem einfüllen in dem Gerät arbeiten, oder definierte Volumen (z.B. den aliquoten Teil) dem Gefäß entnehmen und weiterverwenden. Bei Kolben macht eine IN – Justierung besonders Sinn.

Auf **EX** justierte Geräte sind auf Ausguss justiert.

Diese Geräte erlauben eine Entnahme eines definierten Volumens, welches dann laut Marke genau entnommen worden ist.

### **Reinigung dieser Glasgeräte**

Büretten werden vor Titrationen mit VE – Wasser (vollentsalzenes Wasser durch Ionenaustauschern) gespült, danach zweimal mit der entsprechenden Maßlösung.

### **Titrationenablauf / -hinweise**

Man stellt den Weithalskolben während des Titrierens auf eine weiße Unterlage (Papier). Man beginnt die Titration nach dem Ablesen des Bürettenstandes (Nullmarke) und tropft die Maßlösung rasch zu, während der Weithalskolben ständig geschwenkt wird. Das einsetzende Ende der Titration erkennt man daran, dass die umgeschlagene Indikatorfarbe an der Eintropfstelle langsamer verschwindet. Dann wird langsam Tropfen für Tropfen der Maßlösung zugegeben. Man spült die Innenwand des Kolbens vor Beendigung der Titration mit VE – Wasser aus der Spritzflasche aus. Nach dem erfolgten Umschlag wird der Bürettenstand nach einer Wartezeit von einer Minute (Nachlauf aus dem entleerten Bürettenteil) abgelesen.

Nach der Titration wird die Bürette gereinigt. Dazu wird der Hahn zerlegt. (Hat man NaOH als Titriermittel verwendet, könnte sich der ungereinigte Schliff festgefressen haben.) Der Hahn wird gereinigt und nur wenig gefettet, da die Bohrung sonst zusetzen könnte. Zum Trocknen sollte keine Pressluft verwendet werden, da bei Vorhandensein von Ölsuren die Flüssigkeit nicht mehr einwandfrei ablaufen könnte.

Kleine Formelsammlung**Übersicht Elektrodenpotential – Formeln****Nernst – Gleichung:**

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{a(\text{Ox})}{a(\text{Red})}$$

}	Reine Feststoffe	a = 1
	Reine Flüssigkeit	a = 1
	Reines Lösungsmittel	a = 1

für Raumtemperatur (25 °C) und Konzentrationen statt Aktivitäten:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \log \frac{c(\text{Ox})}{c(\text{red})} \quad \ln x = \ln 10 \cdot \log x$$

**Für Metallelektroden**

$$E = E^0 + \frac{0,059}{Z} \cdot \log c(\text{Me}^{Z+})$$

**Für die Wasserstoff – Elektrode**

$$E = -0,059 \text{ pH}$$

**Für die Sauerstoffelektrode**

$$E = E_{\text{O}_2}^0 - 0,059 \text{ pH} = 1,23 - 0,059 \text{ pH}$$

jeweils in Volt [V]

$$I = \frac{U - E_Z}{R} \quad E_Z = E_A - E_K \quad U = RI + E_Z = RI + E_A - E_K \quad |U := \textit{Klemmenspannung}$$

Strom – Spannungsdiagramm / Zersetzungsspannung

**Standard – Redoxpotentiale:** positivere → edel  
negativere → unedel

**Elektromotorische Kraft:** EMK =  $E_{\text{edel}} - E_{\text{unedel}}$

**tatsächliche Klemmenspannung einer elektrolytischen Trennung:**

$$U = RI + E_{\text{Z}_{\text{O}_2}} + \eta_{\text{Z}_{\text{O}_2}} - (E_{\text{Me}} + \eta_{\text{Me}}) = RI + E_{\text{Z}_{\text{O}_2}} - E_{\text{Me}} + \eta_{\text{Z}_{\text{O}_2}} - \eta_{\text{Me}}$$

**Quantitative Abscheidung unedler Metalle:**  $c_E = 10^{-6} \text{ mol / l}$

$$E_{\text{Me}^{Z+}/\text{Me}}^0 + \frac{0,059}{Z} \log 10^{-6} > \eta_{\text{H}_2} - 0,059 \cdot \text{pH}$$

$$E_{\text{Me}^{Z+}/\text{Me}}^0 - \frac{0,35}{Z} > \eta_{\text{H}_2} - 0,059 \cdot \text{pH}, \text{ dann lässt sich unedleres Metall abscheiden}$$

**Schwache Säuren:**

Anfangs – pH:  $\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_s - \frac{1}{2} \log c(\text{HA})$

Puffergebiet:  $\text{pH} = \text{pK}_s - \log \frac{c(\text{HA})}{c(\text{A}^-)}$

Äquivalenzpunkt:  $\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{pK}_s + \frac{1}{2} \log c(\text{A}^-)$

z.B.: HAc, organ. Säuren,  $\text{H}_2\text{CO}_3$  etc.

**Starke Säuren**

$$\text{pH} = -\log c(\text{HA})$$

$\text{HNO}_3$ , HCl etc.

**Schwache Basen:**

Anfangs – pH:  $\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} \text{pK}_B + \frac{1}{2} \log c(\text{B})$

Puffergebiet:  $\text{pH} = 14 - \text{pK}_B - \log \frac{c(\text{BH}^+)}{c(\text{B})}$

Äquivalenzpunkt:  $\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \text{pK}_B - \frac{1}{2} \log c(\text{BH}^+)$

z.B.:  $\text{NH}_3$

**Starke Basen**

$$\text{pOH} = -\log c(\text{BOH})$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH}$$

NaOH, KOH

**Allgemeine Regel für mehrbasige Säuren**

$$\text{pK}_{\text{Ind}\frac{1}{2}} = \frac{1}{2} (\text{pK}_{S1/2} + \text{pK}_{S2/3})$$

**Salze**

der schwachen Säuren, z.B. NaAc

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{pK}_s + \frac{1}{2} \log c(\text{A}^-) = 7 + \frac{1}{2} \text{pK}_s + \frac{1}{2} \log c(\text{Salz})$$

der schwachen Basen, z.B.:  $\text{NH}_4\text{Cl}$

$$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \text{pK}_B + \frac{1}{2} \log c(\text{B}^-) = 7 - \frac{1}{2} \text{pK}_B - \frac{1}{2} \log c(\text{Salz})$$

*Einwaage des Urtiters für die Maßlösung einer best. Äquivalentkonzentration*

$$m = M_{\text{Urtiter}} \cdot c(\text{eq}) \cdot \frac{1}{Z}$$

**Das Massenwirkungsgesetz der Indikatorsäure:**

$$\frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{Ind}^-)}{c(\text{HInd})} = K_s \quad c(\text{H}^+) = \frac{c(\text{HInd})}{c(\text{Ind}^-)} \cdot K_s \quad \text{pH} = \text{p}K_s - \log \frac{c(\text{HInd})}{c(\text{Ind}^-)}$$

Auftreten der basischen Farbe:  $\frac{c(\text{HInd})}{c(\text{Ind}^-)} \leq \frac{10}{1}$

Auftreten der sauren Farbe:  $\frac{c(\text{HInd})}{c(\text{Ind}^-)} > \frac{1}{10}$

Auftreten einer Mischfarbe:  $\frac{c(\text{HInd})}{c(\text{Ind}^-)} = \frac{1}{1}$

Mischfarbe, notw. Bed.:

$$\text{pH} = \text{p}K_s - \log 1 = \text{p}K_s - 0 = \text{p}K_s$$

„Halbwertstufe des Indikators“:

$$\text{pH}_{1/2} = \text{p}K_s$$

Umschlagsintervall:

$$\text{pH} = \text{p}K_s \pm 1$$

**Kontrastindikator** (z.B.: Methylrot + Methylenblau)

Man gibt zu dem Indikator einen Farbstoff dazu, um den Kontrast zu erhöhen.

**Mischindikator** (z.B.: Methylrot + Bromkresolgrün)

Man mischt dabei zwei Indikatoren zusammen.

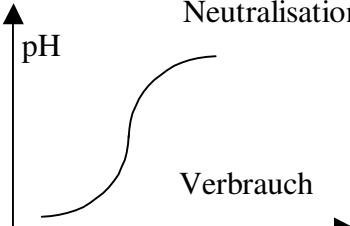
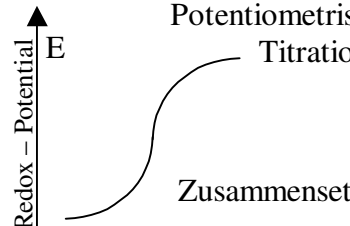
**Neutralpunkt:**

$$c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) \quad \text{pH} = 7 \quad K_w = c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-) = 10^{-14}$$

**Äquivalenzpunkt:**

Der Punkt der Titration, an dem die Umsetzung der äquivalenten Mengen von Titrand und Probe erfolgt ist.

**Titrierexponent ist der pH – Wert am Äquivalenzpunkt**

<u>Neutralisations – Titration</u>	<u>Redox – Titration</u>
<p style="text-align: center;"><math>\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+</math> Säure1                  Base1</p> <p style="text-align: center;"><math>\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+</math> Base2                  Säure2</p> <p style="text-align: center;"><math>\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+</math> Säure1                  Base2                  Base1                  Säure2</p>	<p style="text-align: center;"><math>\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-</math> Red1                  Ox1</p> <p style="text-align: center;"><math>\text{Ce}^{4+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}</math> Ox2                  Red2</p> <p style="text-align: center;"><math>\text{Fe}^{2+} + \text{Ce}^{4+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{Ce}^{3+}</math> Red1   Ox2                  Ox1                  Red1</p> <p>Red = reduzierte Form, Ox = oxidierte Form</p>
<p style="text-align: center;">Neutralisationstitrationen</p>  <p style="text-align: center;">pH</p> <p style="text-align: center;">Verbrauch</p>	<p style="text-align: center;">Potentiometrische Titrationen</p>  <p style="text-align: center;">Redox – Potential E</p> <p style="text-align: center;">Zusammensetzung</p>

$$E_{\text{Äq}} = \frac{n_1 \cdot E_1^0 + n_2 \cdot E_2^0}{n_1 + n_2} \quad E_{\text{Äq}} \text{ konzentrationsunabhängig}$$

**Vor** dem Äquivalenzpunkt gilt:

**Nach** dem Äquivalenzpunkt gilt:

$$E = E_1^0 + \frac{0,059}{n_1} \log \left( \frac{n_2 \cdot c_2}{n_1 \cdot c_1 - n_2 \cdot c_2} \right)$$

$$E = E_2^0 + \frac{0,059}{n_2} \log \left( \frac{n_1 \cdot c_1 - n_2 \cdot c_2}{n_1 \cdot c_1} \right)$$

pH – abhängiges System: 
$$E_{\text{Äq}} = \frac{n_1 \cdot E_1^0 + n_2 \cdot E_{21}^0}{n_1 + n_2} - \frac{0,059}{n_1 + n_2} \cdot q \cdot \text{pH}$$

**Berechnung der Gleichgewichtskonstante:**

$$\Delta E = |E_a - E_b|$$

$$\log K = \frac{\Delta E}{0,059}$$

Ende