

# Analytische Chemie

WiSe 2014/15 Prof. Dr. Thorsten Hoffmann

| Inhalt                                     | Skript S. |
|--------------------------------------------|-----------|
| Einführung in die Analytische Chemie       | 1         |
| Säure-und Basetitrationen                  | 13        |
| Komplexometrische Titrationsen             | 44        |
| Redoxitrationen                            | 59        |
| Elektronanalytische Methoden               | 68        |
| Ionenselektive Elektroden                  | 79        |
| Konduktometrie                             | 91        |
| Elektrogravimetrie/Coulometrie             | 93        |
| Polarographie                              | 101       |
| Inversvoltammetrie                         | 105       |
| Cyclovoltammetrie                          | 106       |
| AAS/AES                                    | 107       |
| Chromatographische Techniken               | 135       |
| Quantifizierung in der Analytischen Chemie | 147       |

## Auswahl von Einsatzgebieten Analytischer Methoden

### Umweltanalytik

- Luft (z.B. Abgasanalytik, luftgetragene Schadstoffe, Klimaforschung)
- Wasser (z.B. Wasserqualität, Schwermetalle, Herbizide, Pestizide, Metaboliten (Pharmazeutika/Drogen))
- Böden (z.B. Mineralöle, Entsorgung und Aufarbeitung belasteter Böden)

### Produktion (chem. Industrie, Pharmaindustrie), Prozeßkontrolle und Prozeßregelung

- Qualitätskontrolle (Reinheitskontrolle)
- Identifizierung von Nebenprodukten (z.B. Pharmazeutika)
- Verpackungsmaterialien, Alterung (Medizintechnik)
- Produktoptimierung (z.B. Treibstoffe)
- Extraktion, Rektifikation
- Überwachung der Produktausbeute

### Pharmakologische / toxikologische / forensische Analytik

- Drogennachweis (z.B. Cannabis, Cocain, Methadon)
  - Haaren
  - Urin
  - Serum
- Dopingnachweis (z.B. Anabolika)
- klinische Proben (z.B. Früherkennung von Krankheiten)

Haarprobe von Napoleon mittels NAA (Neutronenaktivierungsanalyse)  
Ergebnis = Nachweis der sukzessiven Aufnahme von Arsen

Durch die Segmentanalyse einer 130 mm langen Strähne wurde zudem ermittelt, dass er während einer einjährigen Phase Arsen mit Unterbrechungen aufgenommen hatte. Außerdem konnte man die ungefähren Zeitpunkte rekonstruieren. Ob es sich dabei um eine vorsätzliche Vergiftung oder aber um die Lebensumstände auf St. Helena handelt, wird bis heute kontrovers diskutiert. [aus Wikipedia]



### Lebensmittelanalytik

- ⇒ polychlorierte Biphenyle in Milch
- ⇒ Acrolein / Acrylamid in Chips/Pommes etc.
- ⇒ Herbizide in Trinkwasser

### Forschung

- ⇒ Charakterisierung neuer chemischer Verbindungen
- ⇒ Bioanalytik (z.B. Humangenomprojekt)
- ⇒ Raumfahrt (s.o.)

### Die Anfänge der Analytischen Chemie

- ⇒ Goldprüfung auf „trockenem Wege“ (Schmelzen i. Ofen)  
Erwähnung im *Alten Testament*
- ⇒ Grünspan (antikes Heilmittel) auf Verfälschung durch Eisen(II)-sulfat (*Plinius dem Älteren (23-79 n. Chr.) (Naturalis Historia)*)
- ⇒ Später vor allem zur Erz- und Metallbestimmung weiterentwickelt z.B. im 14. und 15. Jahrhundert „*Probierbüchlein*“ zur Gold- Silber-, Blei-, Kupferbestimmung oder zur Güteprüfung von Schwefel (Schwarzpulverherstellung)



- ⇒ *Paracelsus (Theophrast Bombast von Hohenheim)* (1493-1541) – erste Wasseranalytik
- ⇒ *Robert Boyle (1627-1691)* führt den Begriff „chemische Analyse“ ein
- ⇒ 1790 erstes Lehrbuch „Vollständiges chemische Probir-Cabinett“ von *Göttling/Jena*
- ⇒ 1841 erste Auflage „Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse“ von *Fresenius*
- ⇒ 1859 Entwicklung der Spektralanalyse durch *Bunsen und Kirchhoff*



Paracelsus



Robert Boyle

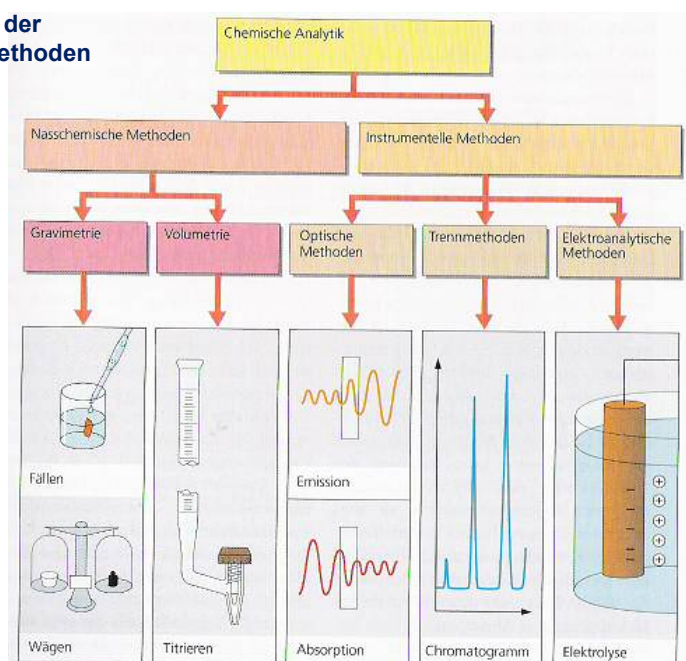


Kirchhoff (l) und Bunsen

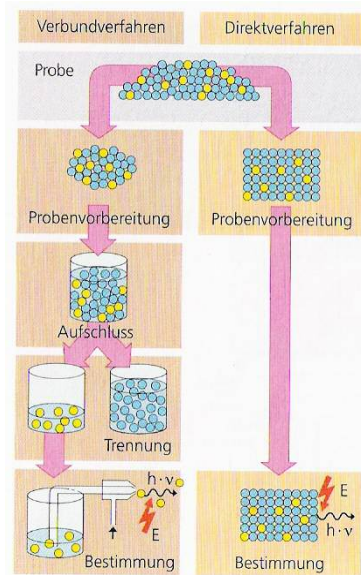


Carl Remigius Fresenius

### Systematik der Analysenmethoden



## Gegenüberstellung von Verbund- und Direktverfahren



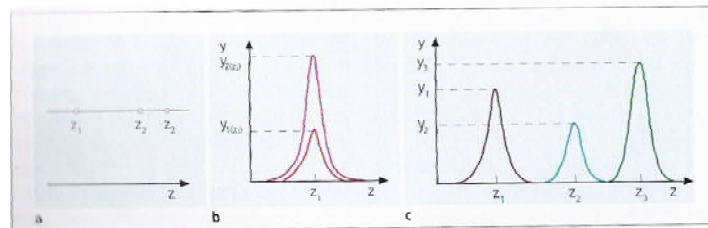
## Grundlagen

## ⇒ qualitative Analyse

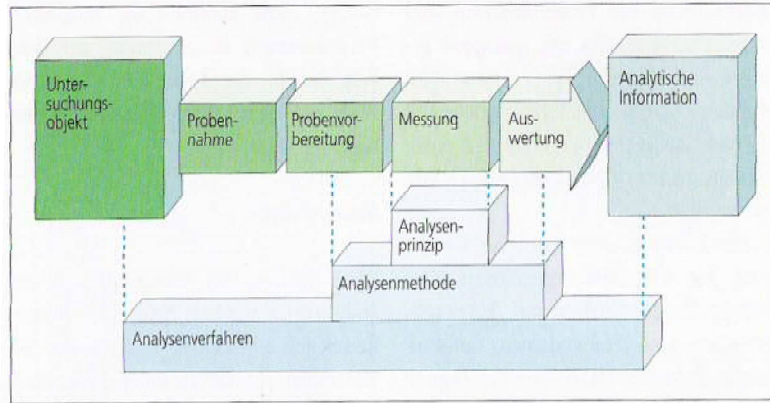
Welche chemischen Verbindungen oder Elemente sind in der Probe vorhanden (z.B. Trennungsgang (Jander-Blasius), oft auch Röntgenstrukturanalyse oder Kernresonanzspektroskopie (NMR))

## ⇒ quantitative Analyse

Wieviel einer chemischen Verbindung oder eines Elements ist in der Probe vorhanden (z.B. Titrimetrie, Gravimetrie)

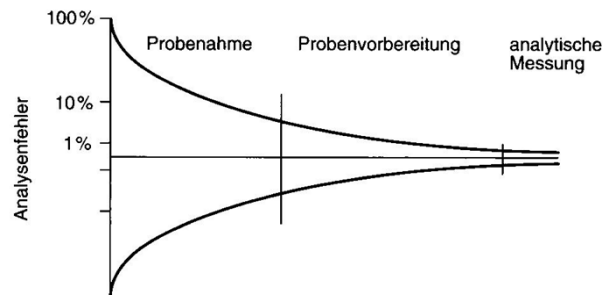


Gehaltsanalyse: (a) Qualitativ (b) Quantitative (c) Qualitativ und Quantitativ

**Schritte der chemischen Analyse****Schritte der chemischen Analyse**

- **Probenahme:**
  - Gewinnung einer repräsentativen Probe
  - Entnahme einer kleineren homogenen Laborprobe (optional)
- **Probenvorbereitung**
  - Umwandlung der Laborprobe in eine für die Analyse geeignete Form (z.B. Lösen, Aufschluß)
  - Anreicherung / evtl. Verdünnung (optional)
  - Aufreinigung (clean up): Abtrennen von störenden Matrixbestandteilen
  - Maskierung von Substanzen, die die chemische Analyse stören würden (z.B. Ca-Bestimmung in Wässern mittels EDTA, Maskierung von  $\text{Al}^{3+}$  durch Überführung in  $\text{AlF}_6^{3-}$  durch Zugabe von  $\text{F}^-$ )
- **Messung der Konzentration des Analyten:**
  - in Aliquoten (Wiederholungsmessungen ( $\Rightarrow$  Reproduzierbarkeit, Präzision))
  - idealerweise Messung mit verschiedenen Meßmethoden ( $\Rightarrow$  Richtigkeit, Genauigkeit)
- **Interpretation der Ergebnisse und Schlussfolgerungen (Auswertung)**
  - Berechnung der Ergebnisse (Aliquot  $\Leftrightarrow$  Teilprobe)
  - Statistik
- **Dokumentation**

### Fehlerquellen in der Analytik



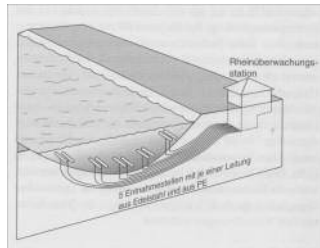
- Fehlereinschätzung ist wichtig !
- Probenahme mit dem grössten möglichen Beitrag zum Gesamtfehler
- Gesamtfehler ergibt sich aus der Summe der Einzelfehler
- $\sigma^2_{\text{Gesamt}} = \sigma^2_{\text{Probenahme}} + \sigma^2_{\text{Probenvorbereitung}} + \sigma^2_{\text{Messung}}$

Gesamtvarianz = Summe der Einzelvarianzen (Varianz = (Standardabw.)<sup>2</sup>)

### Probenahme

Untersuchungsobjekt

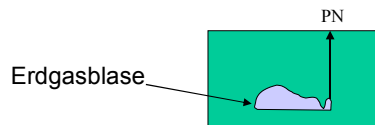
- **homogen** (durchgängig einheitliche Zusammensetzung, z.B. Gas oder Flüssigkeiten in einem Behälter)
- **heterogen** (Zusammensetzung des Untersuchungsmaterials ändert sich in der Probe, z.B. biologische Proben (Pflanzen), Gestein, Gase oder Flüssigkeiten in größeren Dimensionen (See, Meer, Atmosphäre))
- chemische Substanz die bestimmt werden soll  $\Rightarrow$  **Analyt** („Spezies“ nicht immer eindeutig, z.B. „Speziesanalytik“  $\Rightarrow$  Cr(III) – Cr(VI))



- Gesamtmaterial (z.B. Gebinde von Teeblättern, See, Erdatmosphäre)
- Probe
  - ⇒ Teil des Gesamtmaterials (z.B. 1 g Teeblätter, 1 mL Seewasser, 1 L Luftprobe)

Probenahme für **heterogene** Untersuchungsobjekte besonders kritisch

⇒ repräsentative Probenahme  
essentiell für richtige Resultate



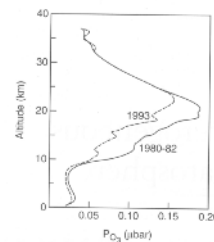
Möglichkeiten (je nach Aufgabenstellung)

- ⇒ Homogenisierung des Probenmaterials (z.B. Teeblätter (mörsern))
- ⇒ Nehmen von Zufallsproben (z.B. zufällig 100 Teeblätter aus einem Gebinde)
- ⇒ Nehmen von Gemischproben (z.B. Schwermetallbelastung von - Wassermelonen, (Teilprobe Schale, Teilprobe Fruchtfleisch)  
(Konzentrationsberechnung muß natürlich die Mengenanteile der einzelnen Teilproben berücksichtigen)

*aber*

Gemischproben sind oftmals wenig hilfreich z.B. Ozonkonzentration in der Erdatmosphäre (extreme Konzentrationsunterschiede)

- ⇒ zuviel in den bodennahen Luftschichten („Sommersmog“)
- ⇒ zuwenig in der Stratosphäre („Ozonloch“)
- ⇒ Informationsverlust durch „Gemischbildung“



| Veranschaulichung niedriger Konzentrationen      |                       |                      |                                   |                                         |                                                             |                                                      |
|--------------------------------------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------------------|-----------------------------------------|-------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|
| 4 Stück Würfelzucker (10 g) werden aufgelöst in: |                       |                      |                                   |                                         |                                                             |                                                      |
| entspricht                                       | 1 L                   | 10 L                 | 10000 L<br>10 m <sup>3</sup>      | 10 Mio. L<br>10000 m <sup>3</sup>       | 10 Mrd. L<br>10 Mio. m <sup>3</sup>                         | 10 Bio. L<br>10 km <sup>3</sup>                      |
| Beispiel                                         |                       | Eimer                | Becken,<br>Ø = 3 m,<br>1,5 m tief | kl. Tanker,<br>Fußballfeld,<br>1 m tief | Müggelsee<br>7,5 km <sup>2</sup> ,<br>1,4 tief              | Berlins Fläche<br>900 km <sup>2</sup> ,<br>11 m tief |
| Konz.                                            | 10 g·kg <sup>-1</sup> | 1 g·kg <sup>-1</sup> | 1 mg·kg <sup>-1</sup>             | 1 µg·kg <sup>-1</sup>                   | 1 ng·kg <sup>-1</sup>                                       | 1 pg·kg <sup>-1</sup>                                |
|                                                  |                       | 1 mL·L <sup>-1</sup> | 1 mL·m <sup>-3</sup>              | 1 mm <sup>3</sup> ·m <sup>-3</sup>      | 1 L·km <sup>-3</sup>                                        | 1 mL·km <sup>-3</sup>                                |
| Verhältnis                                       | 100                   | 1000                 | 10 <sup>6</sup>                   | 10 <sup>9</sup>                         | 10 <sup>12</sup>                                            | 10 <sup>15</sup>                                     |
| Bezeichnung %                                    |                       | Promille             | 1 ppm                             | 1 ppb                                   | 1 ppt                                                       | 1ppq                                                 |
| Beispiele (flüssig)                              |                       | Alkohol<br>im Blut   | Nitrat                            | Schwermetalle<br>in Trinkwasser         | Biozide                                                     | Dioxin in<br>Muttermilch                             |
| oder:                                            |                       |                      | 4 Studenten<br>in Berlin          | 1 Ausländer<br>in China                 | 1 schwarzes<br>Senfkorn in<br>1000 m <sup>3</sup><br>gelben |                                                      |

**SI-Einheiten**  
(Système International d'Unités)

Grundeinheiten

- Meter
- Kilogramm
- Sekunde
- Ampere
- Kelvin
- Candela
- Mol





| Größe                   | Einheit   | Symbol | Definition                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
|-------------------------|-----------|--------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Länge                   | Meter     | m      | Dem Meter entsprechen 1650763,73 Vakuum-Wellenlängen der Strahlung, die bei dem Übergang zwischen dem Niveau $2p^{10}$ und $5d^5$ des Atoms Krypton 86 entsteht.                                                                                                                                                                                                                           |
| Masse                   | Kilogramm | kg     | Ein Kilogramm ist die Masse des Internationalen Kilogramm-Prototyps, der in Sèvres, Frankreich, aufbewahrt wird. Dies ist die einzige SI-Einheit, deren primärer Standard nicht durch physikalische Konstanten definiert wird.                                                                                                                                                             |
| Zeit                    | Sekunde   | s      | Die Sekunde ist die Dauer von 9192631770 Perioden der Strahlung, die dem Übergang zwischen den beiden Hyperfeinstrukturniveaus des Grundzustands des Atoms $^{133}\text{Cs}$ entspricht.                                                                                                                                                                                                   |
| Elektrische Stromstärke | Ampere    | A      | Ein Ampere ist die Stärke des zeitlich unveränderlichen elektrischen Stroms durch 2 geradlinige parallele unendlich lange Leiter der relativen Permeabilität 1 und von vernachlässigbarem Querschnitt, die den Abstand 1 m haben, und zwischen denen die durch den Strom elektrodynamisch hervorgerufene Kraft im leeren Raum je 1 m Länge der Doppelleitung $2 \times 10^{-7}$ N beträgt. |
| Temperatur <sup>1</sup> | Kelvin    | K      | Die thermodynamische Temperatur beträgt am Tripelpunkt des Wassers (an dem sich Festkörper, Flüssigkeit und Wasserdampf im Gleichgewicht befinden) 273,16 K und die Temperatur am absoluten Nullpunkt 0 K.                                                                                                                                                                                 |
| Lichtstärke             | Candela   | cd     | Ein Candela ist die Lichtstärke, die ein schwarzer Körper der Fläche $1/600000 \text{ m}^2$ bei der Erstarungstemperatur des Platins und dem Druck $101325 \text{ N/m}^2$ senkrecht zu seiner Oberfläche ausstrahlt. Diese Größe wird in dem vorliegenden Buch nicht verwendet.                                                                                                            |
| Stoffmenge              | Mol       | mol    | Ein Mol einer Substanz enthält soviele Moleküle (oder Atome, wenn die Substanz ein einatomiges Element ist), wie Kohlenstoffatome in genau $0,012 \text{ kg}$ von $^{12}\text{C}$ enthalten sind. Die Teilchenzahl in einem Mol beträgt $6,0221367 \times 10^{23}$ .                                                                                                                       |



Das Urkilo: Zylinder von 39 mm Höhe und 39 mm Durchmesser, (Legierung 90 % Platin 10 % Iridium)

Internationale SI-Einheiten [aus: Harris, 1997]

| Größe                       | Einheit | Symbol | ausgedrückt durch andere Einheiten | ausgedrückt durch SI-Grundeinheiten                      |
|-----------------------------|---------|--------|------------------------------------|----------------------------------------------------------|
| Frequenz                    | Hertz   | Hz     |                                    | 1 / s                                                    |
| Kraft                       | Newton  | N      |                                    | m · kg / s <sup>2</sup>                                  |
| Druck                       | Pascal  | Pa     | N / m <sup>2</sup>                 | kg / (m · s <sup>2</sup> )                               |
| Energie, Arbeit, Wärmemenge | Joule   | J      | N · m                              | m <sup>2</sup> · kg / s <sup>2</sup>                     |
| Leistung                    | Watt    | W      | J / s                              | m <sup>2</sup> · kg / s <sup>3</sup>                     |
| Elektrische Ladung          | Coulomb | C      |                                    | s · A                                                    |
| Elektrisches Potential      | Volt    | V      | W / A                              | m <sup>2</sup> · kg / (s <sup>3</sup> · A)               |
| Elektrische Kapazität       | Farad   | F      | C / V                              | s <sup>4</sup> · A <sup>2</sup> / (m <sup>2</sup> · kg)  |
| Elektrischer Widerstand     | Ohm     | Ω      | V / A                              | m <sup>2</sup> · kg / (s <sup>3</sup> · A <sup>2</sup> ) |

Abgeleitete SI-Einheiten

Vorsilben der SI-Einheiten  
z.B.

Durchmesser der Marsatmosphäre  
~ 8000 km =  $8 \times 10^6$  m

Durchmesser eines DNA-Strangs  
~ 10 nm =  $10 \times 10^{-9}$  m =  $1 \times 10^{-8}$  m

| Vorsilbe | Symb. | Faktor     |
|----------|-------|------------|
| exa      | E     | $10^{18}$  |
| peta     | P     | $10^{15}$  |
| tera     | T     | $10^{12}$  |
| giga     | G     | $10^9$     |
| mega     | M     | $10^6$     |
| kilo     | k     | $10^3$     |
| hecto    | h     | $10^2$     |
| deka     | da    | $10^1$     |
| deci     | d     | $10^{-1}$  |
| centi    | c     | $10^{-2}$  |
| milli    | m     | $10^{-3}$  |
| micro    | $\mu$ | $10^{-6}$  |
| nano     | n     | $10^{-9}$  |
| pico     | p     | $10^{-12}$ |
| femto    | f     | $10^{-15}$ |
| atto     | a     | $10^{-18}$ |
| zepto    | z     | $10^{-21}$ |
| yocto    | y     | $10^{-24}$ |

Umwandlung von Maßeinheiten

| Größe      | Einheit                 | Symbol  | SI-Äquivalent             |
|------------|-------------------------|---------|---------------------------|
| Volumen    | Liter                   | L       | $10^{-3}$ m <sup>3</sup>  |
|            | Milliliter              | mL      | $10^{-6}$ m <sup>3</sup>  |
| Länge      | Angstrom                | Å       | $10^{-10}$ m              |
|            | Inch                    | in.     | 0.0254 m                  |
| Druck      | Atmosphäre              | atm     | 101325 Pa                 |
|            | Bar                     | bar     | $10^5$ Pa                 |
|            | Torr                    | 1 mm Hg | 133.322 Pa                |
|            | pound/inch <sup>2</sup> | psi     | 6894.76 Pa                |
| Energie    | Erg                     | erg     | $10^{-7}$ J               |
|            | Elektronenvolt          | eV      | $1.602 \times 10^{-19}$ J |
|            | Kalorie                 | cal     | 4.184 J                   |
| Leistung   | Pferdestärke            | PS      | 745.700 W                 |
| Temperatur | Grad Celsius            | °C      | K – 273.15                |
|            | Fahrenheit              | °F      | $1.8 (K - 273.15) + 32$   |

Umrechnungsfaktoren

Einheiten zum „Anfassen“  
1 Kalorie ist die Energie, die benötigt wird, um 1 g Wasser um 1 °C zu erwärmen (exakt von 14.5 ° auf 15.5 °)  
1 Joule ist die Energie, die aufzuwenden ist, um eine Masse von 102 g um 1 Meter anzuheben

### Chemische Konzentrationen

*liegen die Analyten in Lösung (meist wäßrige Lösungen) oder als Gasgemische vor:*

⇒ meist Konzentrationsangaben, die sich auf das Volumen beziehen

*liegen die Analyten in fester Form vor:*

⇒ meist Konzentrationsangaben, die sich auf das Gewicht beziehen

### Konzentrationsangaben für Lösungen

Normalerweise Stoffmenge (n) oder Masse (m) der Substanz pro Volumen (v) der Lösung! (nicht des Lösungsmittels)

$$c = \frac{m}{v} \quad \text{bzw.} \quad c = \frac{n}{v}$$

- z.B. g/L oder mol/L

### Molarität

Unter Molarität (M) versteht man die Stoffmenge einer gelösten Substanz in Mol pro Liter Lösung.

### Molalität

Die Molalität ist eine Konzentrationsbezeichnung, bei der die Stoffmenge in Mol pro Kilogramm des Lösungsmittels (nicht der gesamten Lösung) ausgedrückt wird (Vorteil ⇒ Molalität ist temperaturunabhängig).

$$M = \text{Molarität} = \frac{\text{mol gelöster Stoff}}{L \text{ Lösung}}$$

$$m = \text{Molalität} = \frac{\text{mol gelöster Stoff}}{\text{kg Lösungsmittel}}$$

•Das Mol ist die Stoffmenge eines Systems, das aus ebensoviel Einzelteilchen besteht, wie Atome in 0.012 kg des Kohlenstoffnuklids  $^{12}\text{C}$  enthalten sind ( $6.022 \times 10^{23}$  Avogadro'sche Zahl)

•Die Atommasse (AM) eines Elements gibt die Masse in Gramm für die durch die Avogadro'sche Zahl bestimmte Anzahl von Atomen an

•Die Molekülmasse (MM) einer Verbindung ist die Summe der Atommassen aller Atome im Molekül

früher (Atomgewicht, Molekulargewicht)

z.B.

AM Kohlenstoff

12.011g

(natürliches Isotopenverhältnis,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{C}$ )

MM  $\text{CO}_2$  ( $12.011 + 2(15.999)$ ) = 44.009 g

|    |    |    |    |    |    |    |
|----|----|----|----|----|----|----|
| 3  | 4  | 5  | 6  | 7  | 8  | 9  |
| B  | C  | N  | O  | F  |    |    |
| 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 |
| Al | Si | P  | S  |    |    |    |

Salz in Meerwasser:

27 g NaCl in 1L Meerwasser

AM Natrium 22.99 g, AM Cl 35.45 g

MM NaCl 58.44 g

$\Rightarrow (27 \text{ g} / 58.44 \text{ g mol}^{-1}) = 0.46 \text{ mol NaCl in 1 L Meerwasser}$

Molarität von NaCl = 0.46 M

*allerdings* NaCl ist ein starker Elektrolyt (liegt praktisch vollständig dissoziiert vor ( $\text{Na}^+$  und  $\text{Cl}^-$ )  $\Rightarrow 0.46 \text{ M NaCl}$  „formale Konzentration“

Mischungsverhältnisse in ppm oder ppb (oder %)

(% = Teile pro 100 Teile)

ppm = parts per million (Teile pro eine Million Teile)

ppb = parts per billion (Teile pro eine Milliarde Teile)

ppt = parts per trillion (Teile pro eine Billion Teile)

$$\text{ppm} = \frac{\text{Masse des Analyten}}{\text{Masse der Probe}} \times 10^6$$

$$\text{ppb} = \frac{\text{Masse des Analyten}}{\text{Masse der Probe}} \times 10^9$$

$$\text{ppt} = \frac{\text{Masse des Analyten}}{\text{Masse der Probe}} \times 10^{12}$$

z.B.  $1 \text{ ppm Fe}^{3+} = 1 \mu\text{g Fe}^{3+} / \text{g} (= 1 \text{ mg/kg})$   
 $1 \text{ ppb Fe}^{3+} = 1 \text{ ng Fe}^{3+} / \text{g} (= 1 \mu\text{g/kg})$

(bei verdünnten Lösungen ist die Dichte häufig  $\approx 1 \text{ g/mL}$ , d.h.  $1 \mu\text{g/g}$  ist  $\approx 1 \mu\text{g/mL}$  oder  $\approx 1 \text{ mg/L}$ )

Bei Gasen wird meistens die Mischungsverhältnisse auf das Volumen und nicht die Masse bezogen

$$\text{ppm(V/V)} = \text{ppmv} = \frac{\text{Volumen des Analyten}}{\text{Volumen der Probe}} \times 10^6$$

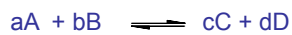
$$\text{ppb(V/V)} = \text{ppbv} = \frac{\text{Volumen des Analyten}}{\text{Volumen der Probe}} \times 10^9$$

z.B.  
 $40 \text{ ppb O}_3 \text{ in Luft} = 40 \text{ nL O}_3 \text{ pro Liter Luft}$  („typische“ Konz. in Deutschland)

## Säure-Base-Titrationen

### Grundlagen

Gleichgewichtskonstanten



$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

[eckige Klammern stehen für Konzentrationen]

Gleichgewichtskonstante K  
(dimensionslos)

definitionsgemäß ist eine Reaktion begünstigt wenn  $K > 1$  ist

## Säuren und Basen

zunächst empirische Definitionen („saurer Geschmack“, z.B. Essig, saure Milch etc.)

### Säure-Base-Definitionen

Definition nach Arrhenius und Ostwald (1884)



- Säuren sind Wasserstoffverbindungen (konstitutionelles Kriterium), die in wässriger Lösung Wasserstoffionen ( $\text{H}^+$ ) liefern (funktionelles Kriterium)
- Basen sind Hydroxylverbindungen (konstitutionelles Kriterium), die in wässriger Lösung Hydroxidionen ( $\text{OH}^-$ ) bilden (funktionelles Kriterium)

nachteilig:

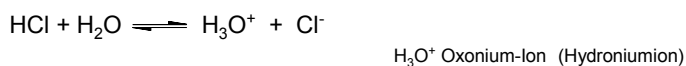
- ⇒ Beschränkung auf wässrige Systeme
- ⇒ bestimmte Substanzen (z.B.  $\text{NH}_3$ ) weisen nicht die notwendigen konstitutionellen Merkmale auf

Definition nach Brønsted-Lowry (1923)  
(Definition von Protolysegleichgewichten)

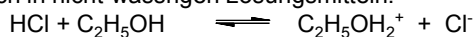


- Säuren sind Protonendonatoren (protische Säure)  
⇒ konstitutionelles und funktionelles Kriterium
- Basen sind Protonenakzeptoren (protische Base)  
⇒ funktionelles Kriterium (aber: konstitutionelles Kriterium → freie Elektronenpaare)

meist in wässrigen Lösungen:



aber auch in nicht-wässrigen Lösungsmitteln:



oder:

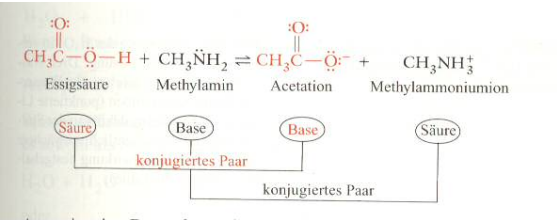
klassische Säure-Base Reaktionen (Chlorwasserstoff (in wässriger Lösung Salzsäure) und Ammoniak)



Konjugierte Säure-Base Paare (korrespondierende Säure-Base Paare)

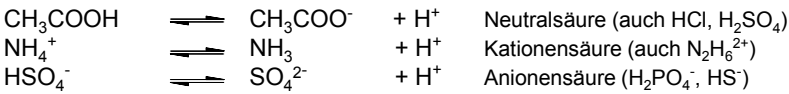
Die Reaktionsprodukte jeder Reaktion zwischen einer *Brønsted*-Säure und einer *Brønsted*-Base (Protolyse) sind die Produkte ebenfalls wieder Säuren bzw. Basen (konjugierte Säuren bzw. Basen)

(allgemein)  $S_1 + B_2 \rightleftharpoons B_1 + S_2$



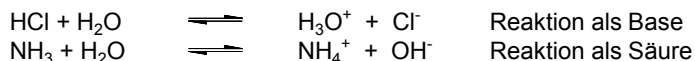
| Säure                                              |                      | Base                                                   |                  |
|----------------------------------------------------|----------------------|--------------------------------------------------------|------------------|
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                     | $\rightleftharpoons$ | HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>                          | + H <sup>+</sup> |
| HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>                      | $\rightleftharpoons$ | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>                          | + H <sup>+</sup> |
| NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>                       | $\rightleftharpoons$ | NH <sub>3</sub>                                        | + H <sup>+</sup> |
| H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>                      | $\rightleftharpoons$ | H <sub>2</sub> O                                       | + H <sup>+</sup> |
| H <sub>2</sub> O                                   | $\rightleftharpoons$ | OH <sup>-</sup>                                        | + H <sup>+</sup> |
| H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>                     | $\rightleftharpoons$ | H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>            | + H <sup>+</sup> |
| H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>        | $\rightleftharpoons$ | HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>                         | + H <sup>+</sup> |
| [Al(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup> | $\rightleftharpoons$ | [Al(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> (OH)] <sup>2+</sup> | + H <sup>+</sup> |

Tab. Konjugierte Säure-Base Paare



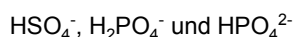
### Wasser

Wasser kann sowohl als Säure als auch als Base reagieren:



Protolyte, die je nach Reaktionspartner Protonen sowohl aufnehmen wie abgeben können nennt man **Ampholyte (amphotere Eigenschaften)**

weiter Ampholyte:



wird eine starke Säure (vollständig protolysiert), wie z.B. HCl, mit einer starken Base gemischt, z.B. NaOH, so erfolgt die Protonenübertragung von den  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen zu den  $\text{OH}^-$  Ionen (Neutralisation)



⇒ hohe Reaktionsgeschwindigkeit, stark exotherm ( $\Delta H^0 = -57 \text{ kJ/mol}$ )  
(z.B. beide Reaktionspartner 0.1 M ⇒ 99.9 %iger Umsatz nach 77 ns ⇒  
Vorsicht beim Vermischen konzentrierter Säuren/Basen)

<http://www.youtube.com/watch?v=VQd9stZRIWw>

### Autoprotolyse von Wasser

auch reines Wasser enthält Ionen (geringe, aber meßbare elektrische Leitfähigkeit)



(Protonenübertragung von einem  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekül auf ein anderes)

Massenwirkungsgesetz

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} = K \quad \text{bzw.} \quad \frac{a(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot a(\text{OH}^-)}{a(\text{H}_2\text{O})^2} = K \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2$$

wobei die Wasserkonzentration ( $[\text{H}_2\text{O}]$ ) praktisch konstant ist (bzw.  $a(\text{H}_2\text{O}) = 1$ )  
d.h.

⇒  $[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_w$  (Ionenprodukt des Wassers) =  $1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2$   
( $K_w$  ist konstant, allerdings stark temperaturabhängig)

$$\Rightarrow K_w = 1.0 \times 10^{-14} = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = [x] \cdot [x] \Rightarrow [x] = 1.0 \times 10^{-7}$$

⇒ Die Konzentration von  $\text{H}^+$  und  $\text{OH}^-$  beträgt jeweils  $1.0 \times 10^{-7} \text{ M}$



aus der Konstanz des Ionenproduktes von Wasser ergibt sich aber auch:

z.B.  $\text{H}^+$ -Ionenkonzentration einer wäßrigen Lösung 0.01 M HCl

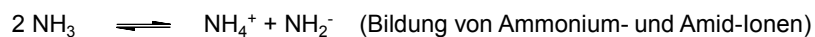
( $1 \times 10^{-2}$  M)

$$\Rightarrow K_w = 1.0 \times 10^{-14} = (1 \times 10^{-2}) \cdot [\text{OH}^-]$$

$$\Rightarrow [\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-12} \text{ M}$$

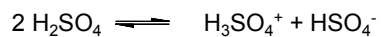
### Autoprotolyse in nichtwässrigen Lösungen

Flüssiges Ammoniak:



Ionenprodukt  $10^{-32} [\text{mol}^2/\text{L}^2]$

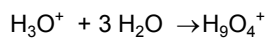
Konzentrierte (wasserfreie) Schwefelsäure:



Ionenprodukt  $10^{-2} [\text{mol}^2/\text{L}^2]$

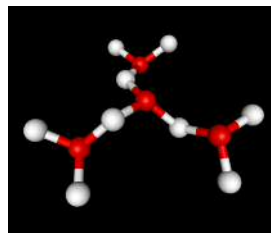
### Wasserstoff-Ionen (Hydroniumionen, Oxonium-Ionen)

In wässriger Lösung werden  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen weiter hydratisiert:

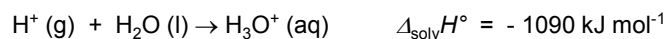


(Tetraaquawasserstoff-Ion)

aber auch:



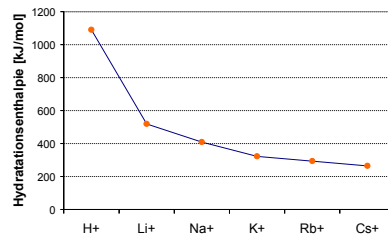
Die gesamte Hydratationsenthalpie des Protons, d.h. die Enthalpie der Reaktion



ist wesentlich größer als die anderer einwertiger Kationen:

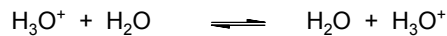
$$\Delta_{\text{soln}} H^\circ = \frac{a^2 e^2}{2r} (1 - \epsilon)$$

(Max Born)

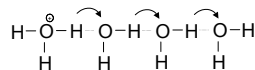
 $\epsilon$  Dielektrizitätskonstante $e$  Elementarladung $a$  Ladungszahl des Ions $r$  Ionenradius

Die Lebensdauer eines  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ions ist in wässrigen Lösungen sehr klein (ca.  $10^{-13}$  s).

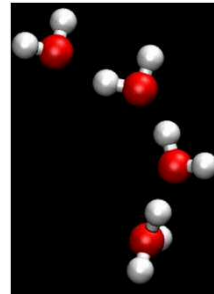
Ursache: In Lösung findet ein kontinuierlicher Übergang zwischen unterschiedlich hydratisierten Protonen statt. Beim Transfer wird dabei stets ein Proton von einem Sauerstoffatom zum nächsten weitergereicht. Dabei verändern sich die Positionen der einzelnen Atome nur minimal. Diese Defektwanderung wird Grothuß-Mechanismus genannt:



⇒ hohe Wanderungsgeschwindigkeit im elektrischen Feld (siehe Äquivalentleitfähigkeit)



⇒ *Protonenleitfähigkeit*



von Matt K. Petersen –  
[http://en.wikipedia.org/wiki/Grothuss\\_mechanism](http://en.wikipedia.org/wiki/Grothuss_mechanism)

### Der pH-Wert (*potentia hydrogenii*)

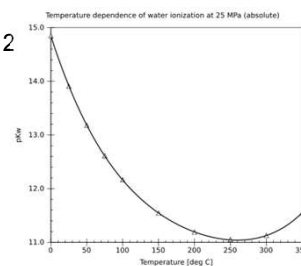
Zur Angabe der Wasserstoffionenkonzentration verwendet man den pH-Wert (genauer: Protonenaktivitätskoeffizient s.u.):

$\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$  *negative dekadische Logarithmus der Wasserstoffionenkonzentration*

z.B. für obige  $\text{H}^+$ -Ionenkonzentration ( $1 \times 10^{-2}$  M) ⇒ pH 2

oder pH von reinem Wasser:

|           |           |
|-----------|-----------|
| für 18°C  | pH = 7,07 |
| für 22°C  | pH = 7,00 |
| für 100°C | pH = 6,07 |



aus dem Ionenprodukt des Wassers ergibt sich ( $\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]$ ):

$\text{pH} + \text{pOH} = -\log K_w = 14$  (bei 25°C)

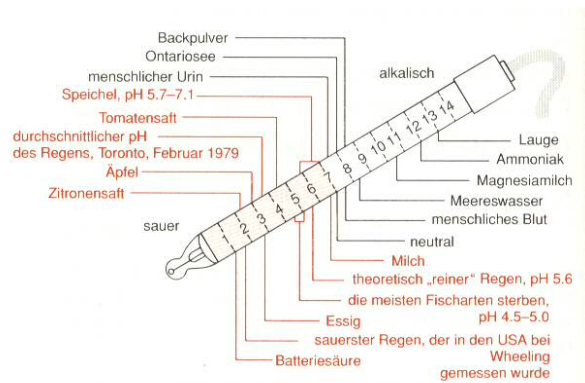


Abb. pH-Werte verschiedener Substanzen

aber: pH kann auch außerhalb der üblichen Skala liegen, z.B.

$\text{pH } -1 \Rightarrow -\log[\text{H}^+] = -1 \Rightarrow [\text{H}^+] = 10 \text{ M}$  (leicht in starken Säuren)

## Die Stärke von Säuren und Basen

### Sehr starke Säuren und Basen

$\Rightarrow$  vollständig protolysiert (dissoziiert)



$$\frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{Cl}^-]}{[\text{HCl}]} = K_S \quad \frac{[\text{K}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{KOH}]} = K_B \quad \Rightarrow K_S \text{ und } K_B \text{ sind groß}$$

$K_S$  Säurekonstante

$K_B$  Basenkonstante

analog der Definition des pH-Wertes (neg. dek. Log.)

$$\Rightarrow \text{p}K_S = -\log K_S \quad (\text{Säureexponent})$$

$$\text{p}K_B = -\log K_B \quad (\text{Basenexponent})$$

### Schwache Säuren und Basen

im Gegensatz zu starken Säuren und Basen sind schwache Säuren und Basen nur teilweise in Wasser dissoziiert

$$\text{z.B. } \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = K_S = 1 \times 10^{-5} \quad \Rightarrow K_S \text{ klein}$$

|                                             | <i>pK<sub>S</sub></i>                                         | <i>Säure</i>                                                                                                                                                                                                           | <i>Base</i>                                                                                                                                                                                                                                                             | <i>pK<sub>B</sub></i>                                                | Säure- und Basen-<br>exponenten<br>konjugierter Säure-<br>Base Paare                |
|---------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| sehr starke Säuren<br>(sehr schwache Basen) | ca. -10<br>ca. -10<br>ca. -9<br>ca. -6<br>ca. -3<br>-1.74     | HClO <sub>4</sub><br>HI<br>HBr<br>HCl<br>H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>                                                                                                               | ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup><br>I <sup>-</sup><br>Br <sup>-</sup><br>Cl <sup>-</sup><br>HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup><br>H <sub>2</sub> O                                                                                                                              | ca. 24<br>ca. 24<br>ca. 23<br>ca. 20<br>ca. 17<br>15.74              |                                                                                     |
| starke Säuren<br>(schwache Basen)           | -1.32<br>ca. 0<br>1.42<br>1.92<br>1.96<br>2.22<br>3.14<br>3.7 | HNO <sub>3</sub><br>HClO <sub>3</sub><br>(COOH) <sub>2</sub><br>HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup><br>H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub><br>[Fe(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup><br>HF<br>HCOOH                   | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup><br>ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup><br>HOOC-COO <sup>-</sup><br>SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup><br>H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup><br>[Fe(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> (OH)] <sup>2+</sup><br>F <sup>-</sup><br>HCOO <sup>-</sup> | 15.32<br>ca. 14<br>12.58<br>12.08<br>12.04<br>11.78<br>10.86<br>10.3 | KS klein ⇒ pKS groß                                                                 |
| mittelstarke Säuren<br>(mittelstarke Basen) | 4.75<br>4.85<br>6.52<br>6.92<br>7.12<br>9.25<br>9.40          | CH <sub>3</sub> COOH<br>[Al(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup><br>H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub><br>H <sub>2</sub> S<br>H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup><br>NH <sub>4</sub> <sup>+</sup><br>HCN | CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup><br>[Al(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> (OH)] <sup>2+</sup><br>HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup><br>HS <sup>-</sup><br>HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup><br>NH <sub>3</sub><br>CN <sup>-</sup>                                                  | 9.25<br>9.15<br>7.48<br>7.08<br>6.88<br>4.75<br>4.60                 |                                                                                     |
| schwache Säuren<br>(starke Basen)           | 10.40<br>12.32<br>12.90                                       | HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup><br>HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup><br>HS <sup>-</sup>                                                                                                                                     | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup><br>PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup><br>S <sup>2-</sup>                                                                                                                                                                                       | 3.60<br>1.68<br>1.1                                                  |  |
| sehr schwache Säuren<br>(sehr starke Basen) | 15.74<br>ca. 23<br>ca. 24<br>ca. 40                           | H <sub>2</sub> O<br>NH <sub>3</sub><br>OH <sup>-</sup><br>H <sub>2</sub>                                                                                                                                               | OH <sup>-</sup><br>NH <sub>2</sub> <sup>-</sup><br>O <sup>2-</sup><br>H <sup>-</sup>                                                                                                                                                                                    | -1.74<br>ca. -9<br>ca. -10<br>ca. -26                                |                                                                                     |

Einteilung der Säurestärke in wässrigen Lösungen:

|                      |        |                   |                                    |
|----------------------|--------|-------------------|------------------------------------|
| sehr starke Säuren   |        | pK <sub>S</sub>   | < pK <sub>S(H3O+)</sub> (= - 1.74) |
| starke Säuren        | - 1.74 | < pK <sub>S</sub> | < 4.5                              |
| mittelstarke Säuren  | 4.5    | < pK <sub>S</sub> | < 9.5                              |
| schwache Säuren      | 9.5    | < pK <sub>S</sub> | < 15.74                            |
| sehr schwache Säuren |        | pK <sub>S</sub>   | > pK <sub>S(H2O)</sub> (= 15.74)   |

⇒ sehr starke Säuren sind stärker als H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>-Ionen (Hydroniumionen)

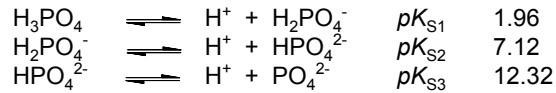
Folge: gleichkonzentrierte wäßrige Lösungen sehr starker Säuren zeigen, unabhängig von ihrem pK<sub>S</sub>-Wert, alle das gleiche saure Verhalten, da sie alle die gleiche Säure (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) enthalten

⇒ nivellierender Effekt des Wassers

### Mehrprotonige Säuren und Basen

⇒ Säuren oder Basen, die mehr als ein Proton aufnehmen oder abgeben können

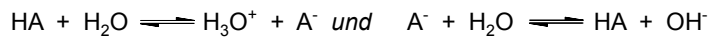
z.B. Phosphorsäure  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (dreiprotonig)



|   |                           |                       |                       |
|---|---------------------------|-----------------------|-----------------------|
| ⇒ | $\text{H}_3\text{PO}_4$   | (Phosphorsäure)       | sauer                 |
| ⇒ | $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ | (primäre Phosphate)   | schwach sauer/neutral |
| ⇒ | $\text{HPO}_4^{2-}$       | (sekundäre Phosphate) | schwach basisch       |
| ⇒ | $\text{PO}_4^{3-}$        | (tertiäre Phosphate)  | stark basisch         |

### Beziehung zwischen $K_S$ und $K_B$ ( $pK_S$ und $pK_B$ )

zwischen den Werten von  $K_S$  und  $K_B$  für konjugierte Säure-Base-Paare besteht folgende Beziehung (HA Säure,  $A^-$  Base)



$$\Rightarrow \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [A^-]}{[\text{HA}]} = K_S \quad \text{und} \quad \frac{[\text{HA}] \cdot [\text{OH}^-]}{[A^-]} = K_B$$

das Produkt der Protolysekonstanten ergibt:

$$\Rightarrow K_S \cdot K_B = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [A^-] \cdot [\text{HA}] \cdot [\text{OH}^-]}{\cancel{[\text{HA}]} \cdot \cancel{[A^-]}}$$

$$\Rightarrow K_S \cdot K_B = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_w$$

⇒ Ionenprodukt des Wassers =  $1.0 \times 10^{-14}$

mit den entsprechenden Exponenten lautet das Ergebnis:

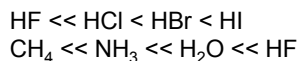
$$pK_S + pK_B = pK_w = 14$$

⇒ je stärker eine Säure, desto schwächer ihre konjugierte Base (und umgekehrt, siehe Tabelle oben)

## Die Stärke von Säuren

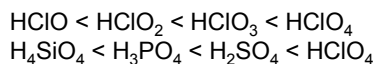
### Hydridsäuren

Die Acidität nimmt mit steigender Ordnungszahl sowohl innerhalb der Gruppe als auch innerhalb der Periode zu (damit ist HI die stärkste Hydridsäure).



### Oxosäuren

Oxosäuren sind umso stärker, je weniger H-Atome und je mehr O-Atome sie enthalten.



Monokieselsäure  
(Orthokieselsäure)

## Weitere Säure-Base-Definitionen (Erweiterungen)



### Lewis-Theorie (1923)

Veröffentlichte seine Theorie im gleichen Jahr wie Brønsted. Die Lewis-Theorie ist sehr viel umfassender. Jede Reaktion (solange keine Redox-prozesse beteiligt sind) wird als Säure-Base-Umsetzung aufgefaßt.

- Lewis-Säuren sind Moleküle oder Ionen mit unvollständig besetzten Elektronenschalen. Sie wirken als **Elektronenpaarakzeptoren**
- Lewis-Basen sind Moleküle oder Ionen mit freien Elektronen-paaren. Sie wirken als **Elektronenpaardonatoren**

### Berechnung von pH-Werten

#### Sehr starke Säuren und Basen

pH einer 0.10 M HBr ?  
vollständige Dissoziation  $\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 0.1 \text{ M} = 1 \times 10^{-1} \text{ M} \Rightarrow (\text{neg.dek.Log.})$

$\Rightarrow \text{pH } 1$

pH einer 0.10 M KOH ?

vollständige Dissoziation  $\Rightarrow [\text{OH}^-] = 0.1 \text{ M}$   
 unter Verwendung des Ionenproduktes  $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-14}$

$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = K_w / [\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-14} / 0.1 = 1 \times 10^{-13}$$

$\Rightarrow \text{pH } 13$

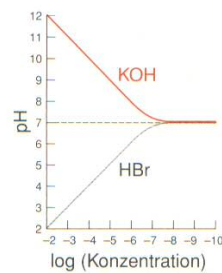
pH einer  $1 \times 10^{-8} \text{ M}$  KOH ?

$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = K_w / [\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-14} / 1 \times 10^{-8} = 1 \times 10^{-6}$$

$\Rightarrow \text{pH } 6$  (also saure Lösung aus Zugabe einer Base?)

Ursache: Eigendissoziation des Wassers liefert bereits  $1 \times 10^{-7} \text{ M}$   $[\text{OH}^-]$ , also bereits mehr als durch KOH hinzukommt

Die Graphen zeigen den berechneten *pH* als Funktion der Konzentration einer in Wasser gelösten starken Säure oder Base



Sind beide Protolysekonstanten einer 2-wertigen Säure oder Base sehr groß, gilt näherungsweise:  $\Rightarrow$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 2 \times [\text{Säure}] \quad \text{und} \quad [\text{OH}^-] = 2 \times [\text{Base}]$$

z.B. pH einer 0.04 M  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung ?

$$\begin{aligned} \Rightarrow [\text{OH}^-] &= 2 \times 0.04 \text{ M} = 0.08 \text{ M} \\ \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] &= K_w / [\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-14} / 8 \times 10^{-2} = 1.25 \times 10^{-13} \text{ M} \\ \Rightarrow \text{pH } &12.9 \end{aligned}$$

Enthalten Lösungen mehrere starke Säuren oder Basen, erfolgt die Protolyse unabhängig voneinander, d.h. die  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  bzw.  $[\text{OH}^-]$ -Ionen Konzentrationen bilden die Summe der einzelnen Protolyte.

$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \sum_i [\text{H}_3\text{O}^+]_i \quad \text{bzw.} \quad [\text{OH}^-] = \sum_i [\text{OH}^-]_i$$

z.B. pH-Wert eines Säuregemisches mit 0.01 M HBr und 0.02 M HCl

$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HBr}] + [\text{HCl}] = 0.01 + 0.02 = 0.03 \text{ M (neg.dek.Log)}$$

$$\Rightarrow \text{pH } 1.52$$

### Starke Säuren und Basen

In Lösungen von Säuren oder Basen mit pK-Werten  $> -1.74$  ist die Protolyse unvollständig, neben des Protolyseprodukten liegen noch Teile undissoziiert vor

$\Rightarrow$  zur pH-Berechnung muß neben der Konzentration der Säure bzw. Base auch die Protolysekonstante  $K_S$  bzw.  $K_B$  bekannt sein

für eine Säure gilt: (HA  $\Rightarrow$  undissoziierte Säure)

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = K_S \quad \text{wobei} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] \quad (\text{Protolyse} \Rightarrow \text{gleich viele Teilchen})$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = [\text{HA}] \times K_S \quad \text{bzw.} \quad [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = ([S]_0 - [\text{H}_3\text{O}^+]) \times K_S \quad [S_0] = [\text{HA}] + [\text{H}_3\text{O}^+]$$

( $S_0$  steht für Gesamtkonzentration der Säure)

$\Rightarrow$  quadratische Gleichung:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_S \times [\text{H}_3\text{O}^+] - K_S \times [S]_0 = 0$$

Nur eine der beiden Lösungen ist physikalisch sinnvoll (positive Werte):

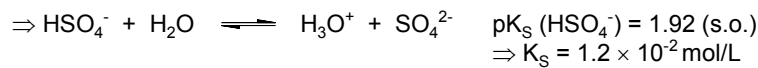
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = -\frac{K_S}{2} + \sqrt{\frac{K_S^2}{4} + K_S \cdot [S]_0}$$

bzw. für Basen:

$$[\text{OH}^-] = -\frac{K_B}{2} + \sqrt{\frac{K_B^2}{4} + K_B \cdot [B]_0}$$



z.B. pH einer 0.02 mol/L  $\text{KHSO}_4$  ?

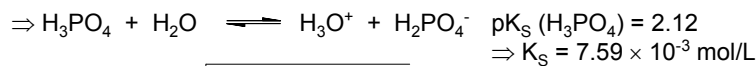


Einsetzen in obige Formel:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = -\frac{0.012}{2} + \sqrt{\frac{0.012^2}{4} + 0.012 \cdot 0.02} = 0.0106 \text{ mol/L} \Rightarrow \text{pH } 1.97$$

**Mehrprotonige Säuren und Basen**  $\Rightarrow$  2te (oder 3te) Protolysekonstante ist i.a. (ausgenommen sehr starke Protolyte) um mehrere Größenordnungen kleiner als die erste  $\Rightarrow$  nur 1ste Protolysestufe wird berücksichtigt.

z.B. pH einer 0.2 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Lösung ?

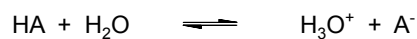


$$[\text{H}_3\text{O}^+] = -\frac{0.00759}{2} + \sqrt{\frac{0.00759^2}{4} + 0.00759 \cdot 0.2} = 0.0354 \text{ mol/l}$$

$\Rightarrow \text{pH } 1.45$

#### Schwache Säuren und Basen ( $4.5 < \text{pK} < 9.5$ )

Schwache Protolyte  $\Rightarrow$  GG liegt „weit auf der linken Seite“



$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] \ll [\text{HA}]$  (Konzentration undissoziierte Säure viel größer als die der protolysierten)

$\Rightarrow$  d.h. die GG-Konzentration  $[\text{HA}]$  kann vereinfacht mit der Gesamtkonzentration  $[\text{S}]_0$  der Säure gleichgesetzt werden ( $[\text{S}]_0 = [\text{HA}]$ )

aus

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = K_S \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = [\text{S}]_0 \times K_S$$

$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{[\text{S}]_0 \times K_S}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_S - \frac{1}{2} \log[\text{S}]_0$$

Schwache Säuren und Basen ( $4.5 < pK < 9.5$ )

Analog für Basen

Schwache Protolyte  $\Rightarrow$  GG liegt „weit auf der linken Seite“

$$\Rightarrow [OH^-] = [HA] \ll [A^-]$$

$\Rightarrow$  d.h. die GG-Konzentration  $[A^-]$  kann vereinfacht mit der Gesamtkonzentration  $[B]_0$  der Base gleichgesetzt werden ( $[B]_0 = [A^-]$ )

aus

$$\frac{[HA] \cdot [OH^-]}{[A^-]} = K_B \quad \Rightarrow \quad [OH^-] = \sqrt{[B]_0 \times K_B}$$

mit  $[H_3O^+] \cdot [OH^-] = K_w$

$$\Rightarrow [H_3O^+] = \frac{K_w}{\sqrt{[B]_0 \times K_B}}$$

$$\Rightarrow pH = 14 - \frac{1}{2} pK_B + \frac{1}{2} \log[B]_0$$

z.B. pH einer 0.01 M Essigsäure ? ( $pK_S = 4.75$ ,  $K_S = 1.78 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ )  
 $pH = 0.5 \times 4.75 - 0.5 \times \log(0.01) = 2.375 - 0.5 \times (-2)$   
 $pH = 3.38$

z.B. pH einer 0.1 M Natriumacetat-Lösung ( $CH_3COONa$ )?

$\Rightarrow Na^+$ -Ion ist kein Protolyt

$\Rightarrow$  Acetation ( $CH_3COO^-$ ) ist eine schwache Base ( $pK_B = 9.25$ )  
 $pH = 14 - 0.5 \times 9.25 + 0.5 \times \log(0.1) = 14 - 4.625 + 0.5 \times (-1)$   
 $pH = 8.88$

z.B. pH einer 0.1 M Ammoniumchlorid-Lösung ( $NH_4Cl$ )?

$\Rightarrow Cl^-$ -Ion ist kein Protolyt

$\Rightarrow$  Ammoniumion ( $NH_4^+$ ) ist eine schwache Säure ( $pK_S = 9.25$ )  
 $pH = 0.5 \times 9.25 - 0.5 \times \log(0.1) = 4.625 - 0.5 \times (-1)$   
 $pH = 5.13$

### Sehr schwache Säuren und Basen ( $pK_S > 9.5$ )

Bei sehr schwachen Säuren und Basen kann die Autoprotolyse des Wassers nicht mehr vernachlässigt werden:

unter Verwendung von  $\frac{[H_3O^+] \cdot [A^-]}{[S]} = K_S$  und  $[H_3O^+][OH^-] = K_W$

sowie der Elektroneutralitätsbedingung  $[H_3O^+] = [OH^-] + [A^-]$

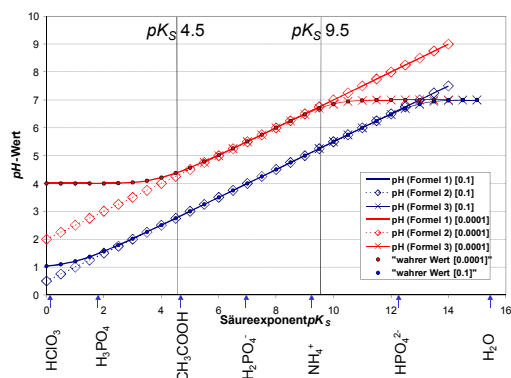
$$\Rightarrow [H_3O^+] = \sqrt{[S]_0 \times K_S + K_W}$$

**Formel 0:**  $[H_3O^+] = [S]_0$  (sehr starke Säuren)

**Formel 1:**  $[H_3O^+] = -\frac{K_S}{2} + \sqrt{\frac{K_S^2}{4} + K_S \cdot [S]_0}$  (starke Säuren ( $4.5 > pK_S > -1.74$ ))

**Formel 2:**  $[H_3O^+] = \sqrt{[S]_0 \times K_S}$  (schwache Säuren ( $4.5 < pK_S < 9.5$ ))

**Formel 3:**  $[H_3O^+] = \sqrt{[S]_0 \times K_S + K_W}$  (sehr schwache Säuren ( $pK_S > 9.5$ ))



### Der Dissoziationsgrad (Protolysegrad)

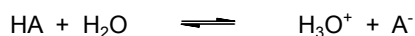
Es wurde bereits erwähnt, dass nur sehr starke Säuren vollständig protolysieren. Zur quantitativen Beschreibung nicht vollständig dissoziierender Elektrolyte wird der Dissoziationsgrad eingeführt:

$$\alpha = \frac{[A^-]}{[A^-] + [HA]} = \frac{[A^-]}{[S]_0}$$

$\Rightarrow$  wenn  $[A^-] = [S]_0$  (vollständige Dissoziation)  $\Rightarrow \alpha = 1$

im Prinzip kann der Dissoziationsgrad aus der Gesamtkonzentration  $[S]_0$  und dem  $pK_S$ -Wert berechnet werden (analog dem pH-Wert).

Beispiel (schwache Säure):



$\Rightarrow [H_3O^+] = [A^-] \ll [HA]$  (Konzentration undissoziierte Säure viel größer als die der protolysierten)

$\Rightarrow$  d.h. die GG-Konzentration  $[HA]$  kann vereinfacht mit der Gesamtkonzentration  $[S]_0$  der Säure gleichgesetzt werden ( $[S]_0 = [HA]$ )

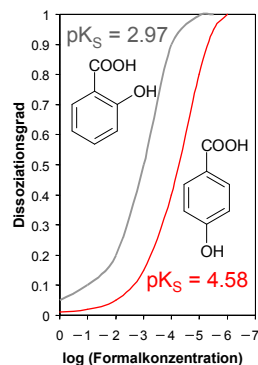
aus

$$\frac{[H_3O^+] \cdot [A^-]}{[HA]} = K_S \Rightarrow [A^-]^2 = [S]_0 \times K_S$$

$$\Rightarrow [A^-] = \sqrt{[S]_0 \times K_S}$$

$$\Rightarrow \frac{[A^-]}{[S]_0} = \frac{\sqrt{[S]_0 \times K_S}}{[S]_0}$$

$$\Rightarrow \frac{[A^-]}{[S]_0} = \alpha = \sqrt{\frac{K_S}{[S]_0}}$$



**Abb.** Vergleich des Dissoziationsgrads  $\alpha$  von o- und p-Hydroxybenzoesäure bei verschiedenen Formalkonzentrationen  $[S]_0$

$\Rightarrow \alpha$  wird größer wenn die Konzentration ( $[S]_0$ ) abnimmt (d.h. stark verdünnt liegen auch schwache Säuren praktisch vollständig dissoziiert vor)

#### Titration einer starken Säure mit einer starken Base

100 mL einer 0.01 M NaOH (Analyt) werden mit 0.1 M HCl titriert (Titrant).



Feststellung des Neutralisationsäquivalents:

$$(\text{Konz.}_{\text{Titrant}} \times \text{Volumen}_{\text{Titrant}} = \text{Konz.}_{\text{Analyt}} \times \text{Volumen}_{\text{Analyt}})$$

$$\Rightarrow 0.1 \text{ mol/L} \cdot X \text{ L} = 0.01 \text{ mol/L} \cdot 0.1 \text{ L}$$

$$\Rightarrow X = 0.01 \text{ L} = 10 \text{ mL HCl}$$

$\Rightarrow$  nach Zugabe von 10 ml Titrant ist der Äquivalenzpunkt erreicht

#### Berechnung der Titrationskurve (am Beispiel der Zugabe von 5 mL HCl): vor dem Äquivalenzpunkt

$$[\text{OH}^-] = \underbrace{\left( \frac{10.0 - 5.0}{10.0} \right)}_{\text{Anteil an übrigbleibendem OH}^-} \underbrace{(0.0100 \text{ M})}_{\text{Ausgangskonz. OH}^-} \underbrace{\left( \frac{100.0}{100.0 + 5.0} \right)}_{\text{Verdünnungsfaktor}} = 0.00476 \text{ M}$$

Ausgangsvolumen der OH<sup>-</sup>-Ionen

Gesamtvolumen der Lösung

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1.0 \cdot 10^{-14}}{0.00476} = 2.1 \cdot 10^{-12} \text{ M}$$

$$\Rightarrow \text{pH } 11.67$$

am Äquivalenzpunkt (Zugabe von 10 mL HCl)

- ⇒ am Äquivalenzpunkt sind alle OH-Ionen der NaOH durch Abreaktion verbraucht
- ⇒ pH-Wert ergibt sich aus der Autoprotolyse des Wassers ⇒ pH 7

nach dem Äquivalenzpunkt (Zugabe von 10.5 mL HCl)

$$[H_3O^+] = (0.100\text{ M}) \left( \frac{0.5}{100.0 + 10.5} \right) = 4.525 \cdot 10^{-4}\text{ M}$$

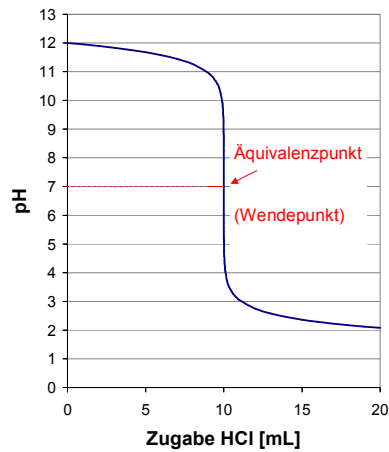
Annotations:

- Volumen des H<sup>+</sup>-Überschusses (0.5)
- Gesamtvolumen der Lösung (100.0 + 10.5)
- Verdünnungsfaktor (100.0 + 10.5)
- Ausgangskonz. an H<sup>+</sup> (0.100 M)

⇒ pH 3.34

oder alternativ: (10 mL 0.1 M HCl bis zum ÄP, Anfangsvolumen NaOH 100 mL)

| I               | II                                | III                      | IV                | V                                         | VI                              | VII         |
|-----------------|-----------------------------------|--------------------------|-------------------|-------------------------------------------|---------------------------------|-------------|
| Zugabe HCl [mL] | Volumen des HCl-Überschusses [mL] | Gesamt-volumen Lsg. [mL] | Konz. HCl [Mol/L] | absolute [H <sup>+</sup> ] [I]·[IV] [Mol] | [H <sup>+</sup> ] V/III [Mol/L] | pH -log(VI) |
| 10              | 0                                 | 110                      | 0.1               | 0                                         | (0/0.110=0)                     | (7)         |
| 10.5            | 0.5                               | 110.5                    | 0.1               | 0.00005                                   | 0.00005/0.1105=0.00045          | 3.34        |
| 20              | 10                                | 120                      | 0.1               | 0.001                                     | 0.001/0.120=0.0083              | 2.08        |
| 10000           | 9990                              | 10100                    | 0.1               | 0.999                                     | 0.999/10100=0.099               | 1.004       |



<http://netexperimente.de/chemie/60.html>

### Titration einer schwachen Säure mit einer starken Base

Im Gegensatz zu dem System starke Säure / starke Base, bei welchen der Äquivalenzpunkt bei pH 7 liegt, stellt sich am ÄP für ein System schwache Säure / starke Base ein pH im alkalischen Gebiet ein

z.B.

Titration von 100 mL 0.1 M Essigsäure mit 10 M NaOH

$$(\text{Konz.}_{\text{Titrant}} \times \text{Volumen}_{\text{Titrant}} = \text{Konz.}_{\text{Analyt}} \times \text{Volumen}_{\text{Analyt}})$$

Feststellung des Neutralisationsäquivalents: 1 mL NaOH  
nach Zugabe von 1 mL NaOH:



⇒ Na<sup>+</sup>-Ion ist kein Protolyt

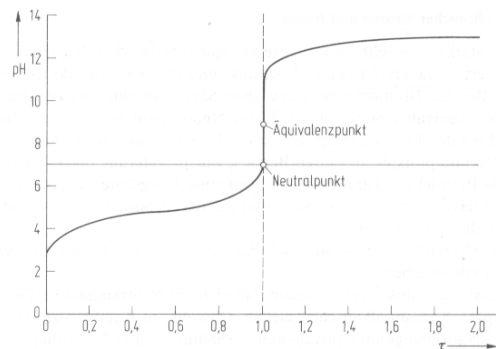
⇒ Acetation (CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>) ist eine schwache Base (pKB = 9.25)

⇒ pH Berechnung wie bei einer 0.1 M Natriumacetat-Lösung (s.o.)

$$\text{pH} = 14 - 0.5 \times 9.25 + 0.5 \times \log(0.1) = 14 - 4.625 + 0.5 \times (-1)$$

$$\text{pH} = 8.88$$

Abb. Titration von 0.1 M Essigsäure mit 10 M Natronlauge



$$\tau \text{ (Titrationsgrad)} = \frac{[B] \cdot V_B}{[S] \cdot V_S} \quad (\text{Analyt ist die Säure, Titrant die Base})$$

$$\text{oder} \quad \tau = \frac{[S] \cdot V_S}{[B] \cdot V_B} \quad (\text{Analyt ist die Base, Titrant die Säure})$$

$\tau = 1$  entspricht Neutralisationsäquivalent

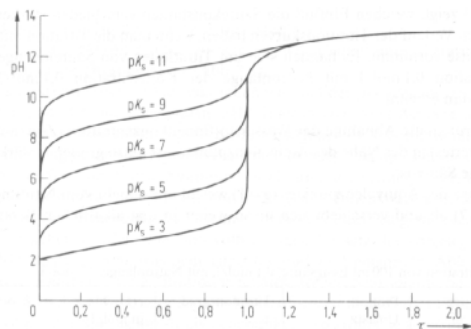


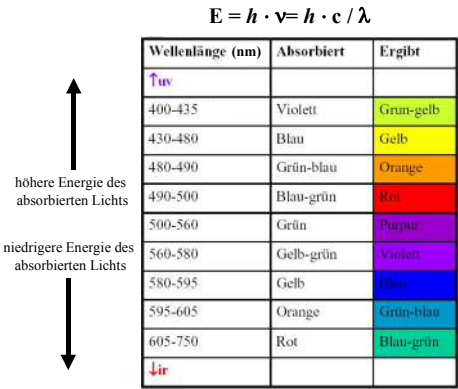
Abb. Titration von Säuren verschiedener Stärken mit Natronlauge

- ⇒ die Änderung der Wasserstoffionenkonzentration (Zunahme des pH-Wertes in der Nähe des Äquivalenzpunktes) ist umso größer, je stärker die titrierte Säure ist.
- ⇒ die Lage des Äquivalenzpunktes ( $\tau = 1$ ) weicht umso stärker vom Neutralpunkt ab (→ alkalisch), je schwächer die titrierte Säure ist.



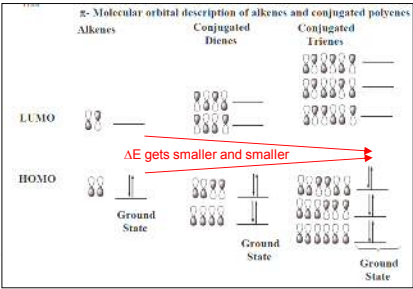
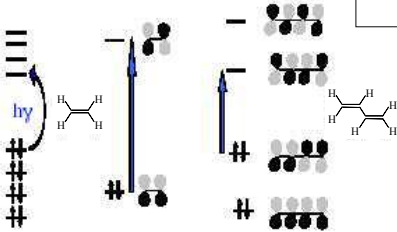


Zusammenhang zwischen absorbiertem Licht, Energie des absorbierten Lichts und Farberscheinung



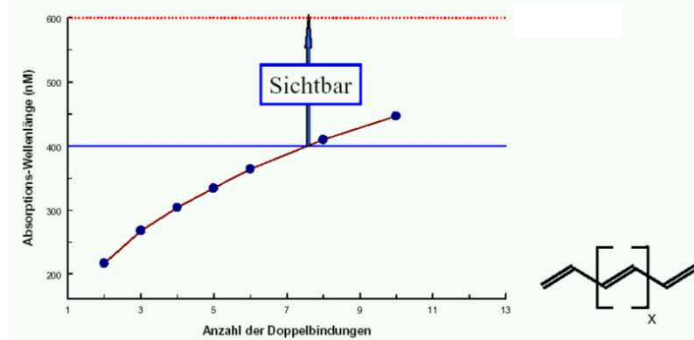
Zusammenhang zwischen Anzahl der konjugierten Doppelbindungen und absorbiertem Licht (⇒ Farbe)

Elektronische Anregung



Zunahme der Anzahl der Doppelbindungen (größeres System zur Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen) ergibt eine Verschiebung des absorbierten Lichts in den sichtbaren Bereich :

## Polyen-Absorption



Zunahme der Anzahl der Doppelbindungen (größeres System zur Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen) ergibt eine Verschiebung des absorbierten Lichts in den sichtbaren Bereich :

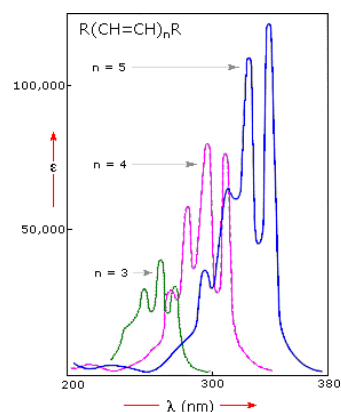
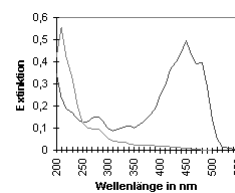


Abb.: Absorptionsspektren von Polyenen

Konjugation  $\Rightarrow$  bathochromer Effekt

 $\beta$ -Carotin ( $C_{40}H_{56}$ )

## Indikatorexponenten



$$K_{S(Ind)} = \frac{[H^+][Ind^-]}{[HInd]}$$

$$pK_{S(Ind)} = pH - \log \frac{[Ind^-]}{[HInd]} \quad \Rightarrow \quad pH = pK_{S(Ind)} + \log \frac{[Ind^-]}{[HInd]}$$

Der  $pK_S$ -Wert des Indikators wird als Indikatorexponent bezeichnet.

⇒ für  $pH < pK_{S(Ind)}$  ist das Protolysegleichgewicht zugunsten der Indikatorsäure  $HInd$  verschoben

⇒ für  $pH > pK_{S(Ind)}$  ist das Protolysegleichgewicht zugunsten der Indikatorbase  $Ind^-$  verschoben

⇒ bei  $pH = pK_{S(Ind)}$  sind beide Formen gleich konzentriert

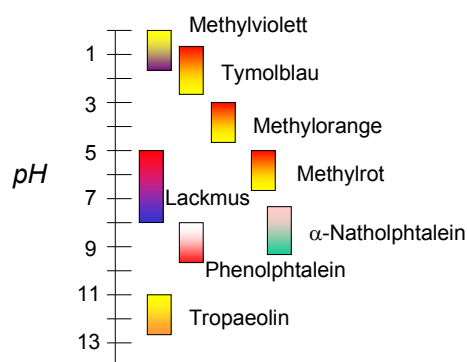
⇒ Umschlagsbereich eines zweifarbigen Indikators ist **unabhängig** von seiner Konzentration (obige Gl. ) (Verhältnis von  $[Ind^-]$  und  $[HInd]$  bestimmt den Farbton)

⇒ **anders** liegt das bei einfarbigen Indikatoren, hier bestimmt **auch die Indikatorkonzentration** die visuell wahrgenommene Farbintensität (*Extinktion*)

z.B. Phenolphthalein ( $HInd$  - farblos,  $Ind^-$  - rot) eine geänderte Indikatorkonzentration ändert die Konzentration der einzig wahrnehmbaren Spezies  $[Ind^-]$

⇒ Durchführung von Titrationen bei gleichen Indikatorkonzentrationen

## Einige häufig verwendete Indikatoren und ihre Umschlagbereiche:



### Indikatorauswahl

- ⇒ Starke Säuren und Basen können unter Verwendung aller Indikatoren miteinander titriert werden, die zwischen Methylorange und Phenolphthalein umschlagen
- ⇒ Schwache Säuren lassen sich mit starken Laugen nur unter Verwendung solcher Indikatoren titrieren, die im schwach alkalischen Gebiet umschlagen (z.B. Phenolphthalein)
- ⇒ Schwache Basen lassen sich mit starken Säuren nur unter Verwendung solcher Indikatoren titrieren, die im schwach sauren Gebiet umschlagen (z.B. Methylorange)
- ⇒ Titrationen schwacher Basen mit schwachen Säuren und umgekehrt ergeben nur ungenaue Resultate (notfalls Herstellung entsprechender Vergleichslösungen mit dem entsprechenden pH-Wert)

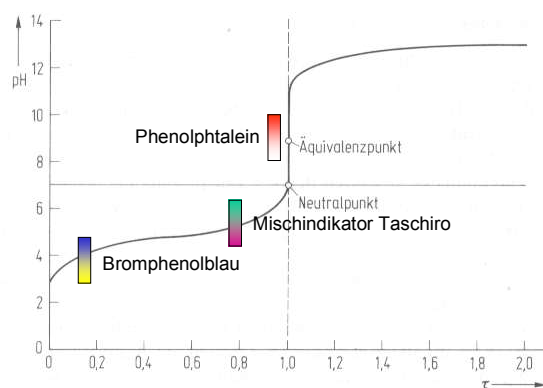
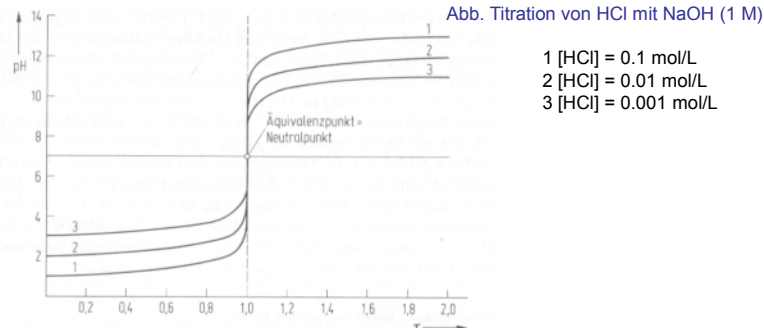


Abb. Titration von 0.1 M Essigsäure mit 10 M Natronlauge - Indikatorauswahl

#### Anmerkungen:

nicht zuviel Indikator  
(Indikatoren sind selbst Säuren oder Basen  $\Rightarrow$  greifen in die Protonen-  
konzentration ein)



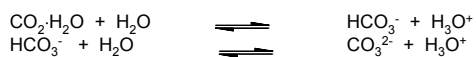
**Fluoreszenzindikatoren**  $\Rightarrow$  Indikatorsäure und -base fluoreszieren im UV-Licht unterschiedlich  
 $\Rightarrow$  pH-Bestimmung in trüben oder farbigen Lösungen

**Mischindikatoren**  $\Rightarrow$  durch Zusatz von inerten Farbstoffen lassen sich oft die Umschlagsbereiche für das menschliche Auge besser wahrnehmen  $\Rightarrow$  Komplementärfarben ergeben „nichtfarbige“ Umschlagspunkte, z.B. Taschiro Mischindikator (Methylrot (Rot-Gelb) plus Methylenblau)  
 $\Rightarrow$  Violett (Rot/Blau)-Grün (Gelb/Blau) mit „neutralgrauen“ Umschlagspunkt

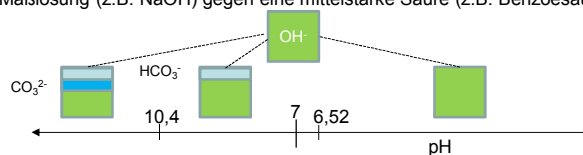
**Universalindikatoren**  $\Rightarrow$  Mischung verschiedener Indikatoren <http://netexperimente.de/chemie/67.html>  
<http://youtu.be/9Dk82xLvNE> (youtube, Titration technique using a buret)

#### Einfluß von Kohlendioxid

Das in der Luft vorhandene  $\text{CO}_2$  wirkt in Wasser als mittelstarke Säure (1. Stufe,  $pK_s = 6.52$ ) bzw. schwache Säure (2. Stufe,  $pK_s = 10.40$ )



- $\triangleright$  bei  $\text{pH} > 7$  (also im schwach alkalischen) bzw.  $\text{pH} > 11$  (also im stark alkalischen) liegt das Gleichgewicht jeweils weitgehend auf der rechten Seite
- $\triangleright$  d.h. in einer  $\text{CO}_2$ -haltigen NaOH-Maßlösung ist ein Teil der  $\text{OH}^-$ -Ionen in die äquivalente Menge  $\text{CO}_3^{2-}$  überführt worden
- $\triangleright$  titriert man mit dieser Lösung gegen einen Indikator, dessen Umschlagsbereich bei  $\text{pH} > 7$  liegt, so ist der „wirksame“ Gehalt NaOH-Gehalt geringer als ihr wahrer Gehalt (unter diesen Bedingungen reagiert  $\text{HCO}_3^-$  nicht als Base)
- $\triangleright$  zu hohe Werte bei der Titration von Säuren (zu niedrige bei der Titration von Basen) „ $\text{CO}_2$ -Fehler“
- $\triangleright$  Wenn es die Titranten erlauben, sollten Indikatoren mit Umschlagsbereichen  $\text{pH} < 7$  (also im schwach sauren) gewählt werden
- $\triangleright$  falls dies nicht möglich ist: 1) Ausschluß von  $\text{CO}_2$  oder 2) häufiges Einstellen der Maßlösung (z.B. NaOH) gegen eine mittelstarke Säure (z.B. Benzoesäure)



Natürliche Indikatoren

z.B Cyanidin aus Rotkohl (Farbänderung durch Stufenweise Abgabe der Protonen)

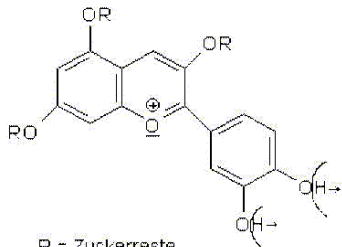
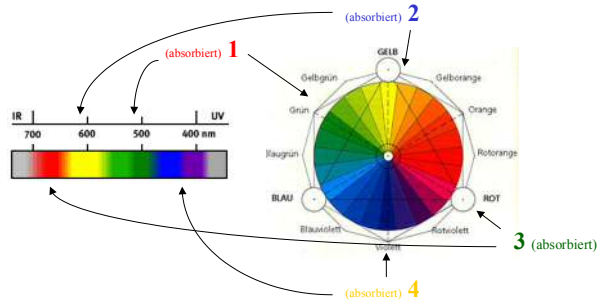
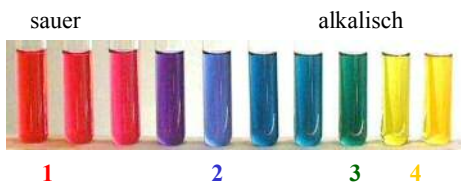


Abb. 3 Strukturformel des Cyanidins<sup>8</sup>



Schema über den Zusammenhang zwischen absorbiertem Licht (Komplementärfarbe der Indikatorfarbe), Wellenlänge und Struktur des Farbmoleküls <http://www.rosleben2001/werner-knoben.de/doku/kurs72web/node8.html>

**Puffer**

Puffer besitzen die Eigenschaft den pH-Wert von Lösungen stabil zu halten, wenn Säuren oder Basen zugegeben werden.

⇒ konstanter pH wichtig z.B. für biochemische Systeme

Puffer = Mischung aus einer Säure und ihrer konjugierten Base

üblicherweise soll der pH-Wert im „physiologischen“ Bereich (d.h. im leicht sauren oder leicht alkalischen) eingestellt werden

→ Mischung einer schwachen Säure [HA] mit ihrer konjugierten Base [A<sup>-</sup>]

Was passiert wenn die schwache Säure mit ihrer konjugierten Base gemischt werden – ein Beispiel

Essigsäure / Na-Acetat (CH<sub>3</sub>COOH / CH<sub>3</sub>COONa)

zunächst 0. 1M Essigsäure – Bestimmung des Dissoziationsgrades



wobei  $[\text{H}^+] = [\text{A}^-]$  (Protolyse ⇒ gleich viele Teilchen)  
und  $[\text{HA}] = ([S]_0 - [\text{A}^-])$  (da  $[S]_0 = [\text{HA}] + [\text{A}^-]$ )

$$\Rightarrow [\text{A}^-]^2 = [\text{HA}] \times K_S \text{ bzw. } [\text{A}^-]^2 = ([S]_0 - [\text{A}^-]) \times K_S$$

(S<sub>0</sub> steht für Gesamtkonzentration der Säure)

⇒ quadratische Gleichung:

$$[\text{A}^-]^2 + K_S \times [\text{A}^-] - K_S \times [S]_0 = 0$$

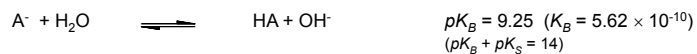
$$[\text{A}^-] = 1.32 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$\text{Dissoziationsgrad } \alpha = \frac{[\text{A}^-]}{[S]_0} = \frac{1.32 \times 10^{-3}}{0.1} = 0.0132$$

d.h. ca. 1.3 % der Essigsäure liegen dissoziiert vor, 98.7 % liegen undissoziiert vor.



## nun: 0. 1M Na-Acetat-Lösung – Bestimmung des Assoziationsgrads



$$\frac{[\text{HA}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} = K_B$$

wobei  $[\text{HA}] = [\text{OH}^-]$   
und  $[\text{A}^-] = [\text{B}]_0 - [\text{HA}]$  (da  $[\text{B}]_0 = [\text{A}^-] + [\text{HA}]$ )

$$\Rightarrow [\text{HA}]^2 = [\text{A}^-] \times K_B \text{ bzw. } [\text{HA}]^2 = ([\text{B}]_0 - [\text{HA}]) \times K_B$$

( $\text{B}_0$  steht für Gesamtkonzentration der Base)

$\Rightarrow$  quadratische Gleichung:  
 $[\text{HA}]^2 + K_B \times [\text{HA}] - K_B \times [\text{B}]_0 = 0$

$$[\text{HA}] = -\frac{K_B}{2} + \sqrt{\frac{K_B^2}{4} + K_B \cdot [\text{B}]_0}$$

$$[\text{HA}] = 7.5 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$\Rightarrow$  Assoziationsgrad

$$\alpha = \frac{[\text{HA}]}{[\text{B}]_0} = \frac{7.5 \times 10^{-6}}{0.1} = 7.5 \times 10^{-5}$$

$\Rightarrow$  d.h. nur 0.0075 % des Acetat-Ions liegen assoziiert in Form von  $\text{CH}_3\text{COOH}$  vor.

$\Rightarrow$  d.h. wenn 0.1 Mol Essigsäure und 0.1 Mol Na-Acetat gelöst werden, liegen praktisch 0.1 M  $[\text{HA}]$  und 0.1 M  $[\text{A}^-]$  vor.

## Henderson-Hasselbalch-Gleichung

## zentrale Puffergleichung

$$K_S = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (\text{Gleichgewichtsausdruck für } K_S)$$

$$\log(K_S) = \log \frac{[\text{H}^+] [\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$\log(K_S) = \log[\text{H}^+] + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (\log(a \cdot b) = \log(a) + \log(b)) \quad | - \log[\text{H}^+]$$

$$\log(K_S) - \log[\text{H}^+] = \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad | - \log(K_S)$$

$$- \log[\text{H}^+] = - \log(K_S) + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

## Henderson-Hasselbalch-Gleichung

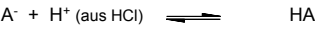
$$\text{pH} = \text{p}K_S + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

z.B. pH eines Essigsäure/Na-Acetat-Puffers (je 0.1 M)

$$\text{pH} = \text{pK}_s + \log \frac{0.1}{0.1} = 4.75 + 0 = 4.75$$

zur Erinnerung (s.o.)    pH einer 0.1 M Essigsäure                    ca. 2.87  
                                         pH einer 0.1 M Na-Acetat-Lsg.                    ca. 8.88

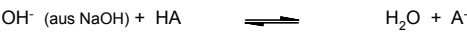
Änderung des pHs bei Zugabe von 10 mL 1 M HCl zu 1 L Puffer:



|                  | [A <sup>-</sup> ] | [H <sup>+</sup> ] | [HA] |
|------------------|-------------------|-------------------|------|
| Mole zu Beginn   | 0.1               | 0.01              | 0.1  |
| Mole nach Zugabe | 0.09              | -                 | 0.11 |

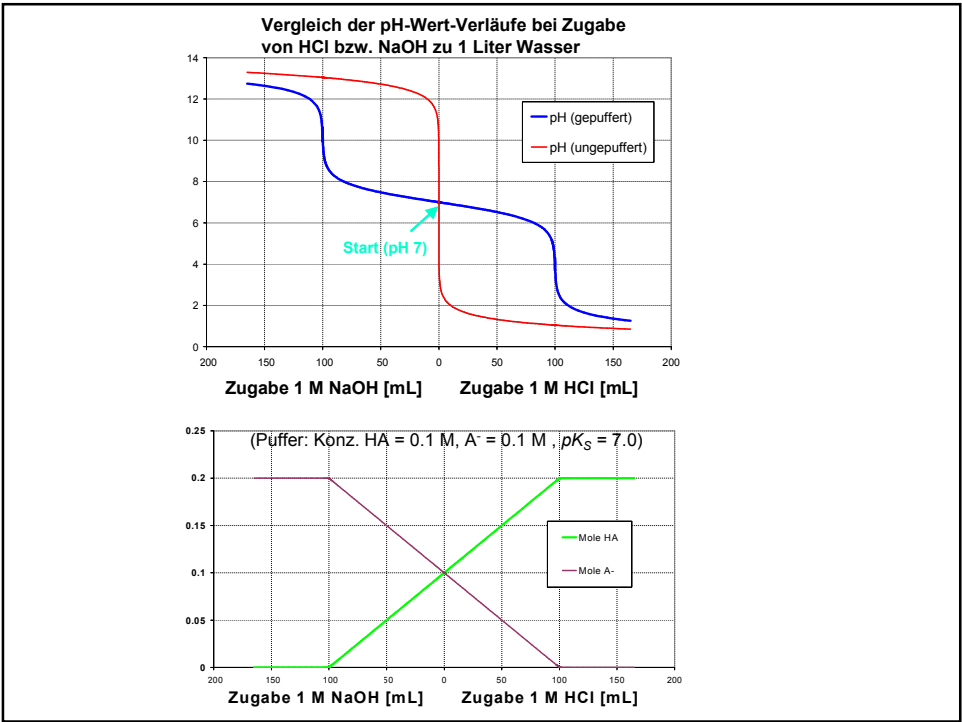
$$\text{pH} = \text{pK}_s + \log \frac{0.09}{0.11} = 4.75 + (-0.087) = 4.66$$

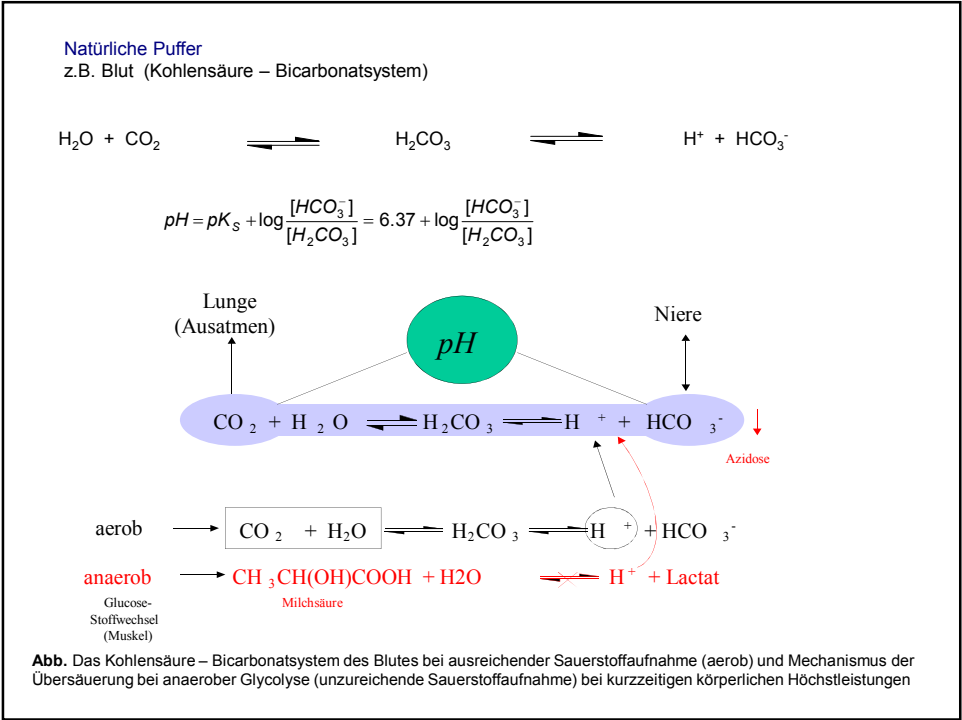
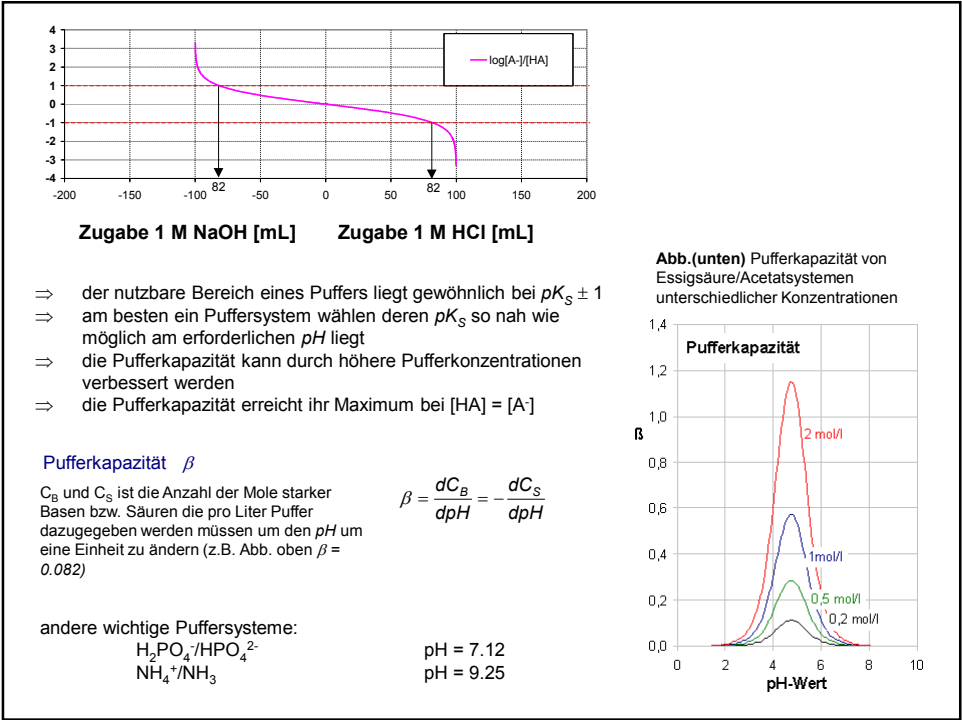
dann Zugabe von 50 mL 1 M NaOH



|                  | [A <sup>-</sup> ] | [OH <sup>-</sup> ] | [HA] |
|------------------|-------------------|--------------------|------|
| Mole zu Beginn   | 0.09              | 0.05               | 0.11 |
| Mole nach Zugabe | 0.14              | -                  | 0.06 |

$$\text{pH} = \text{pK}_s + \log \frac{0.14}{0.06} = 4.75 + 0.37 = 5.12$$





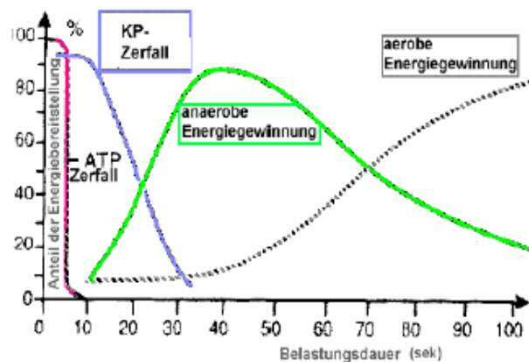
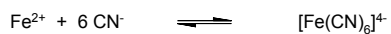


Abb. Zusammenhang zwischen Belastungsdauer und Energiegewinnung (ATP Adenosintriphosphat, KP Kreatinphosphat)

### Komplexometrie

Komplexe (Koordinationsverbindungen)

- ⇒ Unter „Komplexen“ versteht man Moleküle oder Ionen, in denen an ein ungeladenes oder geladenes **Zentralatom Z** entsprechend seiner **Koordinationszahl n** mehrere ungeladene oder geladene, ein- oder mehratomige Gruppen **L (Liganden)** angelagert sind

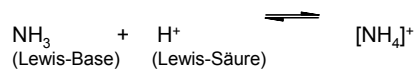


- ⇒ kationische, anionische oder neutrale Komplexe

in der Regel ein kationisches „Zentralatom“ und als Liganden Anionen ( $\text{F}^-$  (Fluoro-),  $\text{Cl}^-$  (Chloro-),  $\text{Br}^-$  (Bromo-),  $\text{I}^-$  (Iodo-),  $\text{OH}^-$  (Hydroxo-),  $\text{CN}^-$  (Cyano-)) oder neutrale Moleküle ( $\text{NH}_3$  (Ammin-),  $\text{H}_2\text{O}$  (Aqua-))

Zusammenhalt zwischen **Z** und **L** durch koordinative Bindungen

- ⇒ Donor-Akzeptor-Bindung zwischen einer **Lewis-Säure** (Elektronenpaarakzeptoren) **Z** und **Lewis-Basen** (Elektronenpaardonatoren) **L**



Anzahl der koordinativen Bindungen  $\Rightarrow$  Koordinationszahl (oft 4 und 6, auch 2 und 8)

$\Rightarrow$  Koordinationszahlen sind Molekülgeometrien zugeordnet

- 2  $\rightarrow$  linearer Aufbau
- 4  $\rightarrow$  Quadrat oder Tetraeder
- 6  $\rightarrow$  Oktaeder
- 8  $\rightarrow$  Würfel

$\Rightarrow$  die Ladung des Komplexes ergibt sich aus den Ladungen seiner Bestandteile (s.o.)

$\Rightarrow$  besteht zwischen Ligand und Zentralatom nennt man den Liganden **einzhnig** (unidental)

$\Rightarrow$  bestehen zwei oder mehr koordinative Bedingungen  $\rightarrow$  **zweizhnige, vierzhnige, sechszhnige** (multidental) Liganden

$\Rightarrow$  im Falle von mehrzhnigen Liganden bezeichnet man den Komplex als **Chelat**

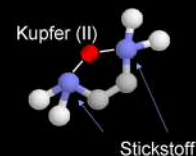
z.B. Ethylendiamin ( $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ) (bidentaler Ligand)

Chelat (gr.) = Knebsschere

andere wichtige mehrzhnige Liganden:

z.B. ATP Adenosintriphosphat  
oder  
EDTA Ethylendiamintetraessigsure

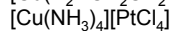
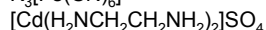
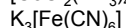
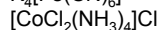
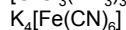
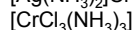
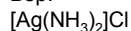
Etylendiamin-Kupfer (II)-Chelat



### Nomenklatur von Komplexen

- $\Rightarrow$  in Formeln und Namen wird zuerst das Kation genannt
  - $\Rightarrow$  in Formeln erst das Zentralatom angeben, dann die Liganden
  - $\Rightarrow$  in Namen ist die Reihenfolge (a) Anzahl der Liganden, (b) Art der Liganden, (c) Zentralatom, (d) Oxidationszahl des Zentralatoms
- (a) griechische Zahlwort (di, tri, tetra usw.), mehrzhnige  $\rightarrow$  multiplikative Zahlwort (bis, tris, tetrakis usw.)
  - (b) alphabetische Reihenfolge wenn mehrere Liganden, anionische Liganden enthalten die Endung -o.
  - (c) das Zentralatom wird bei einem kationischen Komplex mit der deutschen Bezeichnung des Elements versehen, bei einem anionischen Komplex wird der lateinische Wortstamm mit der Endung -at verwendet
  - (d) in Klammern gesetzte römische Ziffern

Bsp.



Diamminsilber(I)-chlorid

Triammintrichlorochrom(III)

Kaliumhexacyanoferrat(II)

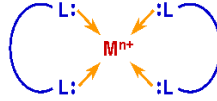
Tetraammindichlorocobalt(III)-chlorid

Kaliumhexacyanoferrat(III)

Bisethyldiamincadmium(II)sulfat

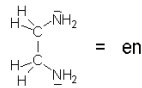
Tetraamminkupfer(II)-tetrachloroplatinat(II)

### Metall-Chelatkomplexe



Beispiele:

Ethylendiamin



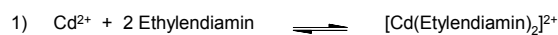
Aminosäuren



- ⇒ Metallionen sind *Lewis-Säuren* (Elektronenpaarakzeptoren)
- ⇒ die elektronenliefernden Liganden sind *Lewis-Basen* (Elektronenpaardonatoren)

### Chelateffekt

- ⇒ kennzeichnet die Fähigkeit von mehrzähligen Liganden stabilere Komplexe mit einem Metall zu bilden als vergleichbare einzählige



Stabilitätskonstante  $K$  (Komplexbildungskonstante)

$$K_1 = \frac{c([\text{Cd}(\text{Ethylendiamin})_2]^{2+})}{c(\text{Cd}^{2+}) \cdot c^2(\text{Ethylendiamin})} = 2 \times 10^{10}$$

$$K_2 = \frac{c([\text{Cd}(\text{Methylamin})_4]^{2+})}{c(\text{Cd}^{2+}) \cdot c^4(\text{Methylamin})} = 3 \times 10^6$$

⇒  $K_1 \gg K_2$  Ethylendiaminkomplex ist stabiler

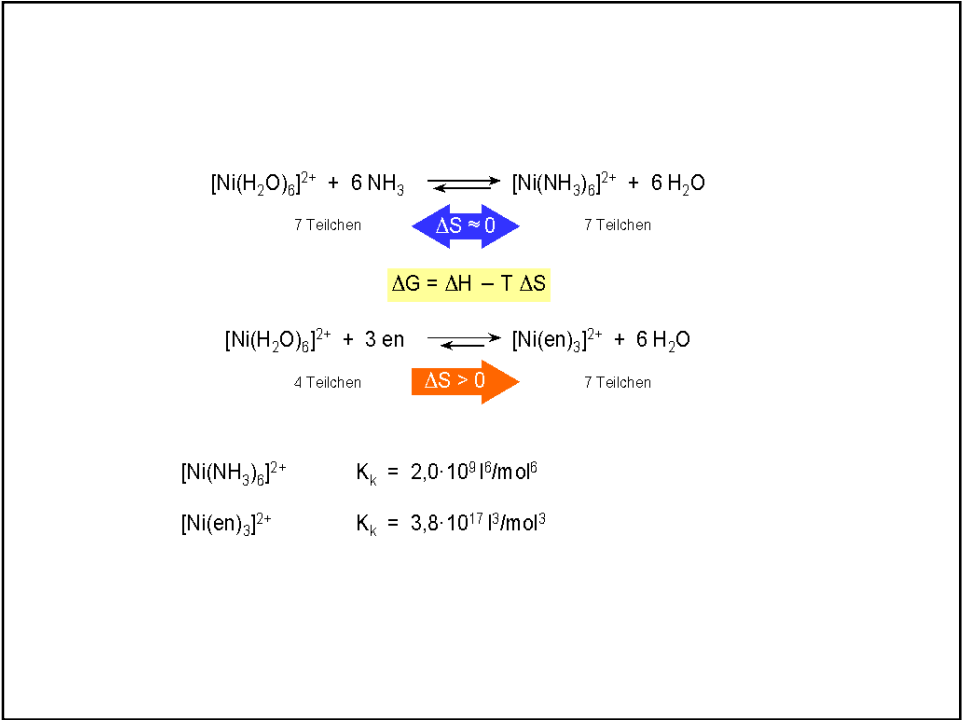
Ursache:

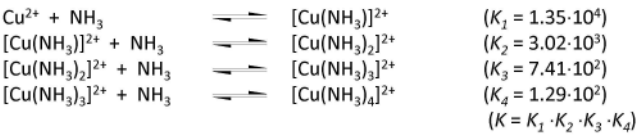
Es bilden sich in beiden Komplexarten 4 Stickstoff-Cadmium-Bindungen  
 ⇒ Reaktionsenthalpie in etwa gleich ⇒ liefert keine Erklärung

in Reaktion 1) sind drei Moleküle verwickelt, in Reaktion 2) fünf Moleküle  
 ⇒ Entropieverlust (Abnahme der Unordnung) ist für die Ethylendiaminreaktion weniger groß ( $3 \rightarrow 1$ ) als für die Methylaminreaktion ( $5 \rightarrow 1$ )

bzw. wenn die Metallionen bereits komplexiert vorliegen (z.B.  $\text{Ni}^{2+}$ ):

⇒ **Entropiegewinn (Zunahme der Unordnung) bei Chelatbildung**





durch Chelatbildung können diese Zwischenstufen ausgeschaltet werden, z.B. im Falle des Kupfer(II) mit Triethylentetraamin

Stabilitätskonstante  
 $K = 3.16 \cdot 10^{20}$   
(Chelateffekt)

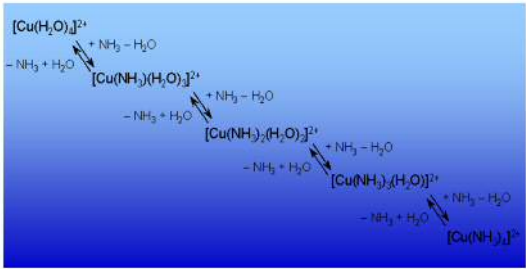
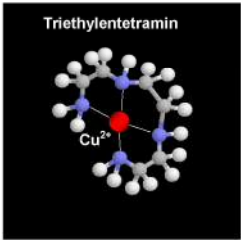
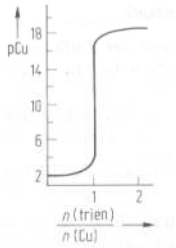
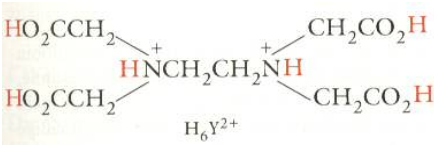


Abb. Ligandenaustauschreaktionen

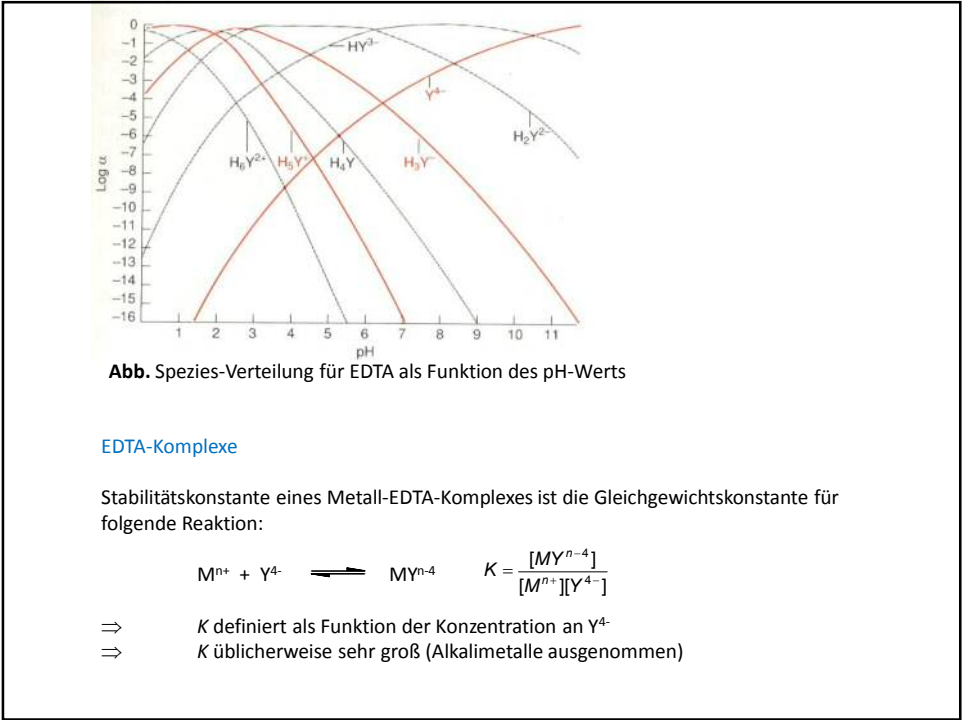
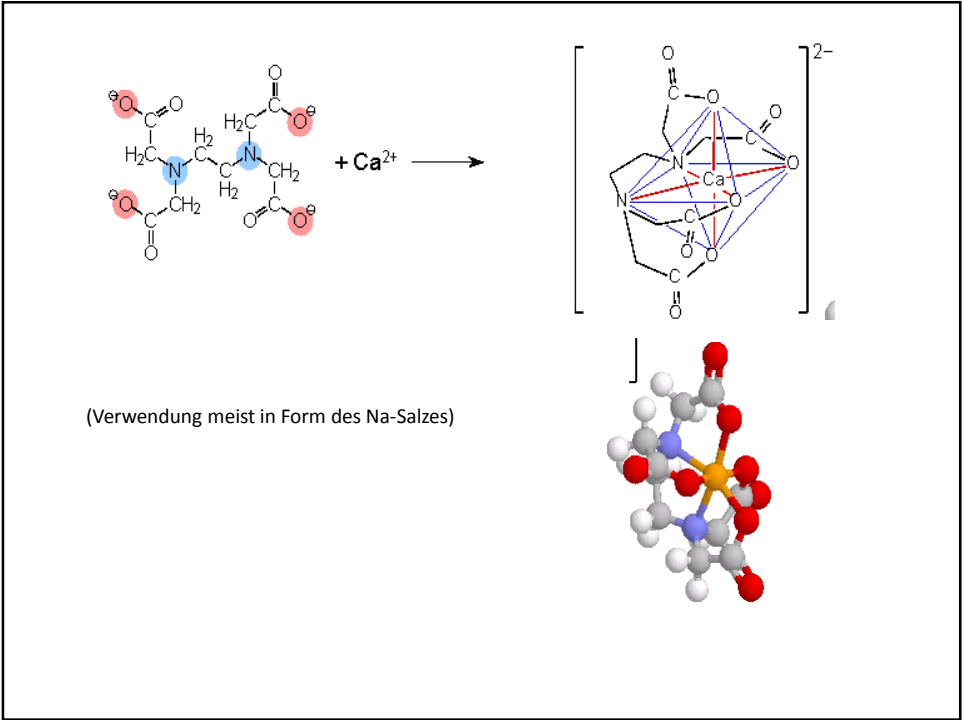
Etylendiamintetraessigsäure (EDTA)

EDTA ist der in der analytischen Chemie am häufigsten verwendete Chelatbildner. EDTA ist ein sechspotoniges System  $[\text{H}_6\text{Y}^{2+}]$ .

$pK_{S1} = 0.0$   
 $pK_{S2} = 1.5$   
 $pK_{S3} = 2.0$   
 $pK_{S4} = 2.66$   
 $pK_{S5} = 6.16$   
 $pK_{S6} = 10.24$







z.B:

| Ion              | log K | K                      |
|------------------|-------|------------------------|
| K <sup>+</sup>   | 0.8   | 6.31                   |
| Ca <sup>2+</sup> | 10.69 | 4.90x10 <sup>10</sup>  |
| Cu <sup>2+</sup> | 18.80 | 6.31x10 <sup>18</sup>  |
| Fe <sup>3+</sup> | 25.10 | 1.25 x10 <sup>25</sup> |

Effektive Stabilitätskonstante (konditionelle Stabilitätskonstante)

Da bei kleineren pH-Werten nicht alle EDTA-Moleküle als Y<sup>4-</sup> vorliegen (siehe Abb. oben), ist es oft vorteilhaft den Anteil der freien EDTA auszudrücken als:

$[Y^{4-}] = \alpha_{Y^{4-}} [EDTA]$

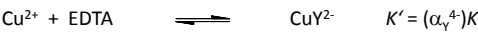
[EDTA] = Gesamtkonzentration aller Spezies, die nicht an M gebunden sind

$$\Rightarrow K = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}][Y^{4-}]} = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}]\alpha_{Y^{4-}}[EDTA]} \quad | \times (\alpha_{Y^{4-}})$$

$$\Rightarrow K' = \alpha_{Y^{4-}} K = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}][EDTA]} \quad K' = \text{effektive Stabilitätskonstante}$$

| pH                | 2                     | 3                     | 4                    | 5                    | 6                    | 7                  | 8                    | 9                    | 10   | 11   | 12   | 13 |
|-------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|--------------------|----------------------|----------------------|------|------|------|----|
| $\alpha_{Y^{4-}}$ | 3.3x10 <sup>-14</sup> | 2.6x10 <sup>-11</sup> | 3.8x10 <sup>-9</sup> | 3.7x10 <sup>-7</sup> | 2.3x10 <sup>-5</sup> | 5x10 <sup>-4</sup> | 5.6x10 <sup>-3</sup> | 5.4x10 <sup>-2</sup> | 0.36 | 0.85 | 0.98 | 1  |

z.B. Stabilitätskonstante für CuY<sup>2-</sup> ist (siehe oben) K = 6.31x10<sup>18</sup>. Wie hoch ist die Konzentration an freiem Cu<sup>2+</sup> ([CuY<sup>2-</sup>] = 0.01 M) bei pH 2 und pH 8?

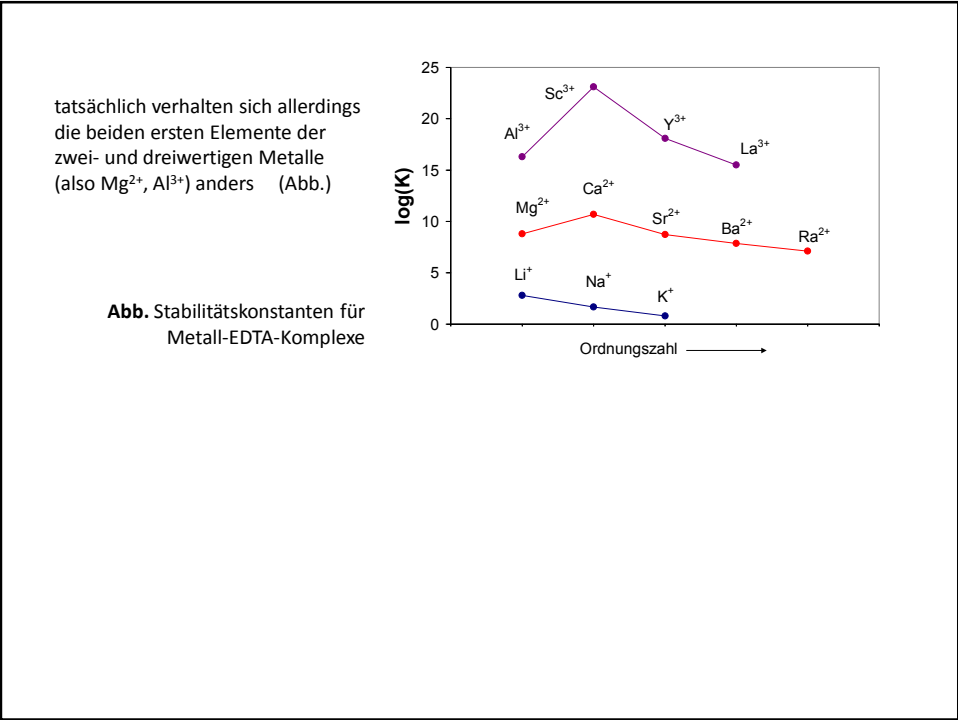
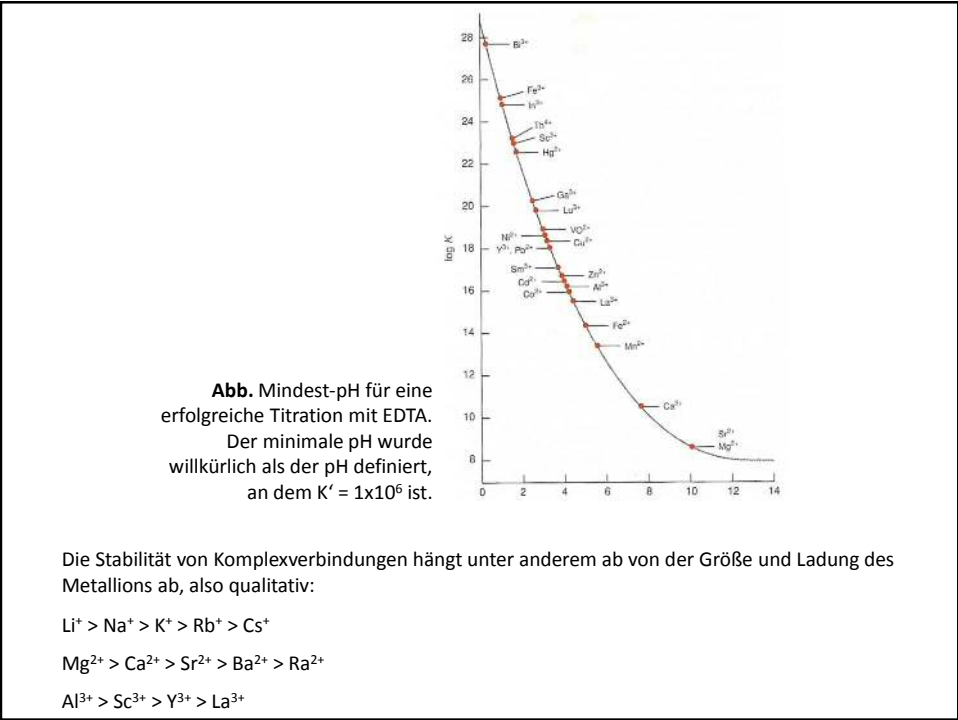


→

da bei der Dissoziation des CuY<sup>2-</sup> Komplexes gleiche Mengen an EDTA und Cu<sup>2+</sup> entstehen müssen:

|                           |                    |      |                      |                   |
|---------------------------|--------------------|------|----------------------|-------------------|
|                           | Cu <sup>2+</sup> + | EDTA | $\rightleftharpoons$ | CuY <sup>2-</sup> |
| Ausgangskonzentration (M) | 0                  | 0    |                      | 0.01              |
| Endkonzentration (M)      | x                  | x    |                      | 0.01-x            |

→



Titrationen



Berechnung der Titration:  
Bsp.

50 ml einer 0.05 M Cu<sup>2+</sup> (gepuffert auf pH 8) mit 0.05 M EDTA

$K' = (5.6 \times 10^{-3})(6.31 \times 10^{18}) = 3.53 \times 10^{16} \quad (s.o.)$

⇒ zugesetzte Volumen EDTA am Äquivalenzpunkt = 50 mL

Vor dem Äquivalenzpunkt (Zugabe von 3 mL EDTA):

$$[Cu^{2+}] = \left( \frac{50-3}{50} \right) (0.05) \left( \frac{50}{53} \right) = 0.044 \text{ M} \Rightarrow pCu^{2+} = -\log[Cu^{2+}] = 1.35$$
  
Ausgangskonz. Cu<sup>2+</sup>      Ausgangsvolumen  
 übrigbleibender Anteil Cu<sup>2+</sup>      Verdünnungsfaktor      Gesamtvolumen  
 Metallionenexponent

Am Äquivalenzpunkt (Zugabe von 50 mL EDTA):

⇒ nahezu alles Kupfer liegt in Form von CuY<sup>2-</sup> vor (Dissoziation wird für die Berechnung von [CuY<sup>2-</sup>] vernachlässigt)

$$[CuY^{2-}] = (0.05) \left( \frac{50}{100} \right) = 0.025 \text{ M}$$
  
Ausgangskonzentration      Verdünnungsfaktor      Gesamtvolumen

$$\frac{[CuY^{2-}]}{[Cu^{2+}][EDTA]} = K' = 3.53 \times 10^{16}$$

|                           |                  |   |      |                      |                  |
|---------------------------|------------------|---|------|----------------------|------------------|
|                           | Cu <sup>2+</sup> | + | EDTA | $\rightleftharpoons$ | CuY <sup>-</sup> |
| Ausgangskonzentration (M) | -                |   | -    |                      | 0.025            |
| Endkonzentration (M)      | x                |   | x    |                      | 0.025-x          |

$$\frac{0.025 - x}{x^2} = 3.53 \times 10^{16} \Rightarrow x = 8.42 \times 10^{-10} \text{ M} \Rightarrow pCu^{2+} = 9.07$$

Nach dem Äquivalenzpunkt (Zugabe von 51 mL EDTA):

$$[EDTA] = \underbrace{(0.05)}_{\text{Ausgangskonz. EDTA}} \underbrace{\left(\frac{1}{101}\right)}_{\text{Verdünnungsfaktor}} = 4.95 \times 10^{-4} \text{ M}$$

Volumen des EDTA-Überschusses  
Gesamtvolumen der Lösung

$$[CuY^{2-}] = \underbrace{(0.05)}_{\text{Ausgangskonz. Cu}^{2+}} \underbrace{\left(\frac{50}{101}\right)}_{\text{Verdünnungsfaktor}} = 2.48 \times 10^{-2} \text{ M}$$

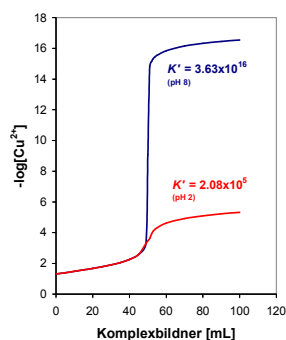
Ausgangsvolumen von Cu<sup>2+</sup>  
Gesamtvolumen der Lösung

⇒ daraus ergibt sich eine Cu<sup>2+</sup>-Konzentration

$$\frac{[CuY^{2-}]}{[Cu^{2+}][EDTA]} = K' = 3.53 \times 10^{16}$$

$$\frac{[2.48 \times 10^{-2}]}{[Cu^{2+}][4.95 \times 10^{-4}]} = 3.53 \times 10^{16} \Rightarrow [Cu^{2+}] = 1.42 \times 10^{-15} \Rightarrow pCu^{2+} = 14.8$$

**Abb.** Theoretische Titrationskurve für die Umsetzung von 50 mL 0.05 M Cu<sup>2+</sup>-Lsg mit 0.05 M EDTA

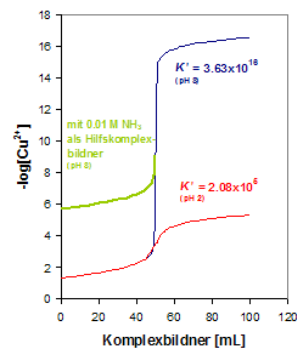


#### Hilfskomplexbildner

Der für EDTA-Titrationen oftmals gewünschte pH-Bereich (s.o.) lässt sich aufgrund der Ausfällung der Metallhydroxide nicht ohne weiteres einstellen. Durch den Zusatz eines Hilfskomplexbildners (z.B. Ammoniak), welcher lösliche Komplexe mit dem Metallion bildet (z.B. Amminkomplexe)

⇒ das Metallion kann solange in Lösung gehalten werden bis EDTA zugegeben wird

**Abb.** Theoretische Titrationskurve für die Umsetzung von 50 mL 0.05 M  $\text{Cu}^{2+}$ -Lsg mit 0.05 M EDTA bei Anwesenheit von 0.01 M  $\text{NH}_3$  (gepuffert auf pH 8)



#### Weitere Hilfskomplexbildner (Auxiliary Complexing Agents (ACA))

- verhindern Ausfallen der Metallhydroxide
- bilden schwache Komplexe mit Metallionen
- werden von EDTA während der Titration verdrängt

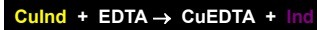
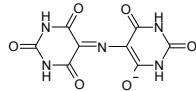
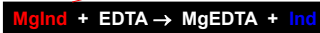
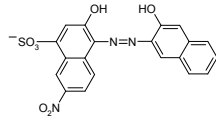
Ascorbat, Citrat, Tartrat, Triethanolamin

#### Metallindikatoren

Metallindikatoren werden zur Endpunktbestimmung von Titrations mit EDTA eingesetzt. Die Indikatoren bilden mit den Metallionen ebenfalls Chelatkomplexe. Anforderungen:

- Farbänderungen bei Komplexbildung mit Metallion
- weniger starke Bindung an Metallion als EDTA

Bsp. Eriochromschwarz T (oben) oder Murexid (unten)



⇒ da die meisten Metallindikatoren ebenfalls Säure-Base-Indikatoren sind, ist die Farbe des freien Indikators pH-abhängig ⇒ Indikatoren sind nur in bestimmten pH-Bereichen einsetzbar (z.B. Erio T nur oberhalb pH 6.5 da bei pH < 6.5 der freie Indikator weinrot ist)

<http://www.youtube.com/watch?v=hTy9JBIIUVg>

#### Titrationmethoden mit EDTA

##### Direkte Titration

⇒ Analyt wird direkt mit einer eingestellten EDTA-Lösung titriert. Voraussetzung: Analyt wird auf einen geeigneten pH gepuffert (konditionelle Stabilitätskonstante groß) und der freie Indikator weist eine von Metall-Indikatorkomplex abweichende Färbung aus.

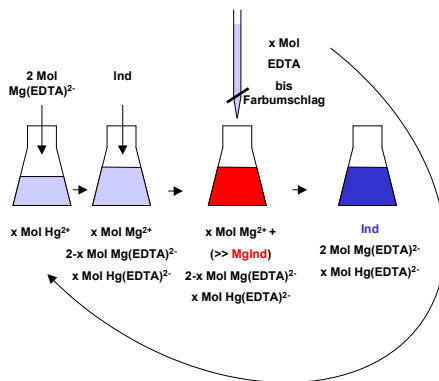
##### Rücktitration

⇒ dem Analyt wird ein bekannter Überschuss EDTA zugesetzt, der anschließend mit einer eingestellten Lösung eines zweiten Metallions titriert wird (wird z.B. notwendig wenn der Analyt in Abwesenheit von EDTA ausfällt). Voraussetzung: das zur Rücktitration verwendete Metallion darf das Analyt nicht aus seinem EDTA-Komplex verdrängen

⇒ Beispiel:  $\text{Al}^{3+}$  fällt bei pH 7 in Abwesenheit von EDTA als  $\text{Al}(\text{OH})_3$  aus ⇒ daher Versetzen der Analytlösung in saurer Lsg. mit EDTA Überschuss ⇒ Zugabe von Natriumacetat bis pH 7-8 (eventuell kochen zur vollständigen Komplexierung) ⇒ Eriochromschwarz Zugabe und Rücktitration mit  $\text{Zn}^{2+}$

##### Verdrängungstitration

⇒ steht kein geeigneter Metallindikator zur Verfügung, kann die Verdrängungstitration eingesetzt werden. So kann  $\text{Hg}^{2+}$  bestimmt werden, indem zunächst ein Überschuß  $\text{Mg}(\text{EDTA})^{2-}$  zugegeben wird und dann die durch Verdrängung durch  $\text{Hg}^{2+}$  freigesetzten  $\text{Mg}^{2+}$ -Ionen mit eingestellter EDTA titriert werden (Voraussetzung: Stabilitätskonstante des  $\text{Hg}^{2+}$ -EDTA-Komplexes muß größer sein als die des  $\text{Mg}^{2+}$ -Komplexes)



### Maskierung

Die Maskierung wird zur Verhinderung von Interferenzen eines Elements bei der Analyse eines anderen Elements eingesetzt. Maskierungsreagenzien schützen die störende Komponente vor der Reaktion mit EDTA.

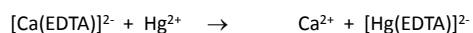
z.B. Cyanid ( $\text{CN}^-$ ) bildet mit vielen Metallionen sehr stabile Komplexe (z.B.  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ), nicht aber mit  $\text{Mg}^{2+}$  oder  $\text{Ca}^{2+} \Rightarrow$  Bestimmung der Wasserhärte ( $[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}]$ ) in Gegenwart von  $\text{CN}^-$

auch Fluorid (Maskierung z.B. von  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ) als Maskierungsmittel.

### Exkurs – wichtige Chelatkomplexe

#### Medizinische Anwendungen

Anwendung von  $\text{Na}_2[\text{Ca}(\text{EDTA})]$  in der Medizin bei Vergiftungen durch  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  und  $\text{Hg}^{2+}$



Ausscheidung des Schwermetall-Chelat-Komplexes über den Urin

$\Rightarrow$  in bestimmten Fällen auch Auflösung von calciumreichen Nierensteinen

Andere EDTA Anwendungen:

**Detergentien:** EDTA ist in vielen Wasch- und Reinigungsmitteln zur Bindung von  $\text{Ca}^{2+}$ - und  $\text{Mg}^{2+}$ -Ionen (Enthärtung) enthalten.

**Papierindustrie:** Zur Komplexierung von  $\text{Fe}^{3+}$ - und  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen, die bei der chlorfreien Bleiche das Wasserstoffperoxid deaktivieren

**Agrochemikalien:**  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -,  $\text{Cu}^{\text{II}}$ - und  $\text{Zn}^{\text{II}}$ -EDTA werden als Dünger verwendet, vor allem auf kalkhaltigen Böden

**Konservierungsmittel:** EDTA komplexiert zweiwertige Metallkationen, die für die Funktion vieler Enzyme essenziell sind. Die Vermehrung von Bakterien wird so unter anderem in Kontaktlinsen-Pflegemitteln verhindert.

**Kosmetika:** als Konservierungsstoff

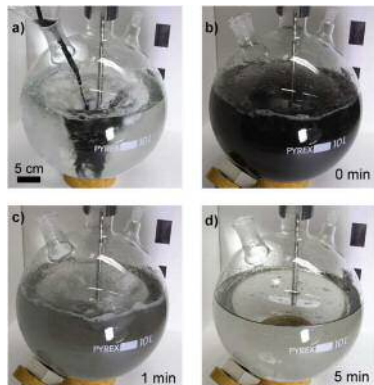
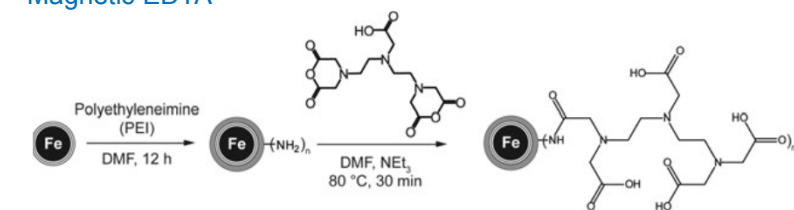


In der [Zahnmedizin](#) verwendet man [EDTA-Lösungen](#) bei Wurzelkanalbehandlungen, um die bei der Aufbereitung des Wurzelkanales entstehende Schmierschicht zu entfernen und die Dentinkanälcheneingänge freizulegen.

[Calciumdinatriummethylen diamintetraacetat](#) wird als Antioxidationsmittel, Stabilisator und Komplexbildner verwendet. Durch die Bindung von Metallionen verhindert es eine Farbveränderung bei [Lebensmitteln in Konservendosen](#). Öle werden aus gleichem Grund am Ranzigwerden gehindert. Es ist in der EU als Lebensmittelzusatzstoff der Bezeichnung E 385 nur für emulgierte Saucen, Dosen- und Glaskonserven, Halbfettmargarine sowie Schalentiere zugelassen.

[Calciumdinatriummethylen diamintetraacetat](#) wird in der [Medizin](#) als blutgerinnungshemmender Zusatzstoff für Blutabnahmen verwendet. Des Weiteren wird es als Medikamentenzusatz gegen Schwermetallvergiftungen (s.o.), Herz-Kreislauferkrankungen, Rheuma und Arthritis verabreicht. Weitere mögliche medizinische Einsatzgebiete sind Arteriosklerose und Durchblutungsstörungen

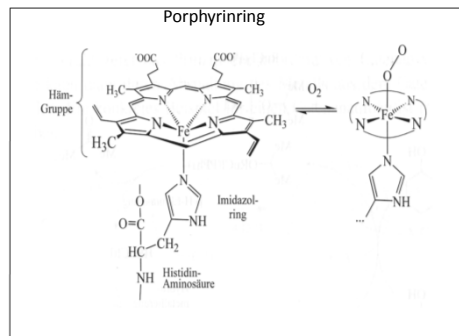
### Magnetic EDTA



Magnetische EDTA: Chemische Bindung von Schwermetall-Chelatoren zu metallischen Nanomagneten zur schnellen Entfernung von Cadmium, Blei und Kupfer aus kontaminiertem Wasser

Koehler, et al., *Chem. Comm*, **2009**

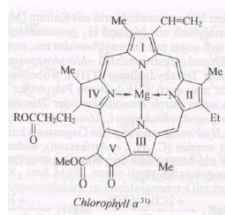
Der **Hämring** im Hämoglobin ist ein Komplex des Eisen(II)-Ions. Mit dem vierzähligen Liganden bildet  $\text{Fe}^{2+}$  einen Chelatkomplex, der für den Sauerstofftransport durch die roten Blutkörperchen verantwortlich ist. Der Sauerstoff belegt dabei eine noch freie Koordinationsstelle des  $\text{Fe(II)}$ -Ions.



Die Sauerstoffbindung ist reversibel. Im arbeitenden Muskel mit dem geringeren Sauerstoffpartialdruck wird  $\text{O}_2$  abgegeben und in der Lunge mit höherem Sauerstoffpartialdruck komplex an das venöse Blut gebunden.

Die stärkere Bindung von Kohlenmonoxid an die Hämgruppe ( $K_{\text{CO}} \sim 200 \times K_{\text{O}_2}$ ) bedingt die Giftigkeit von  $\text{CO} \Rightarrow$  Kohlenmonoxid blockiert die Komplexbildung mit Sauerstoff.

**Chlorophyll** ist ein Magnesium-Porphyrin-Komplex, also ebenfalls ein Chelatkomplex.

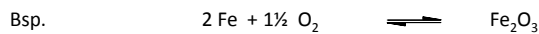


## Redox titrationen

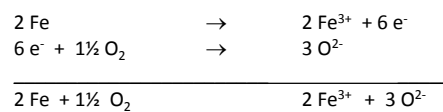


## Theoretische Grundlagen

Anfangs (Lavoisier, 1743-1794) verstand man in der Chemie unter Oxidation die chemische Umsetzung eines Stoffes mit Sauerstoff (*lat. oxygenium*) und unter Reduktion (*lat. reducere* – zurückführen) die Rückführung des oxidierten Stoffes in den ursprünglichen Zustand:



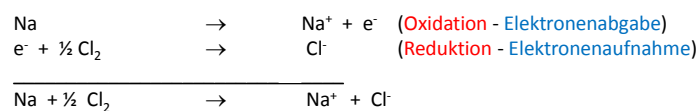
Heutzutage sind beide Begriffe erweitert worden (*Elektronentheorie der Valenz*)



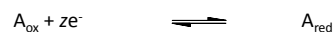
⇒ Unter **Oxidation** versteht man die **Abgabe** von Elektronen

⇒ Unter **Reduktion** versteht man die **Aufnahme** von Elektronen

damit stellt auch die Reaktion  $\text{Na} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2 \rightarrow \text{NaCl}$  eine Oxidation des Metalls dar:

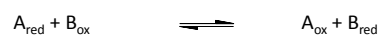


⇒ formale Übereinstimmung mit den Säure-Base-Reaktionen von Brönsted  
⇒ ebenso wie dort existieren korrespondierende Redoxpaare



$\text{A}_{\text{ox}}$  ≡ oxidierte Form,  $\text{A}_{\text{red}}$  ≡ reduzierte Form,  $z$  = Anzahl der am Redoxvorgang beteiligten Elektronen.

komplette Redoxreaktion (Teilnahme zweier korrespondierender Redoxpaare):



$\text{A}_{\text{red}}$  wirken reduzierend (überführen  $\text{B}_{\text{ox}}$  in  $\text{B}_{\text{red}}$ )  
⇒ Reduktionsmittel (Elektronendonatoren)

$\text{B}_{\text{ox}}$  wirken oxidierend (überführen  $\text{A}_{\text{red}}$  in  $\text{A}_{\text{ox}}$ )  
⇒ Oxidationsmittel (Elektronenakzeptoren)

### Oxidationszahlen – Oxidationsstufen

- ⇒ nützliche, wenn auch fiktive, Begriffe zur Beschreibung von Redoxreaktionen.
- ⇒ diejenige Ladung, die ein Atom in einem Molekül besäße, wenn letzteres aus lauter Ionen aufgebaut wäre  
(Grenzfall der Ionenbindung)
- ⇒ diejenige Ladung, die das Atom haben würde, wenn die Elektronen aller Bindungen an diesem Atom dem jeweils elektronegativeren Bindungspartner zugeordnet werden  
(siehe Tab.)

| H<br>2,20  |            |            |            |            |            |            |
|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| I          | II         | III        | IV         | V          | VI         | VII        |
| Li<br>0,97 | Be<br>1,47 | B<br>2,01  | C<br>2,50  | N<br>3,07  | O<br>3,50  | F<br>4,10  |
| Na<br>1,01 | Mg<br>1,23 | Al<br>1,47 | Si<br>1,74 | P<br>2,06  | S<br>2,44  | Cl<br>2,83 |
| K<br>0,91  | Ca<br>1,04 | Ga<br>1,82 | Ge<br>2,02 | As<br>2,20 | Se<br>2,48 | Br<br>2,74 |
| Rb<br>0,89 | Sr<br>0,99 | In<br>1,49 | Sn<br>1,72 | Sb<br>1,82 | Te<br>2,01 | I<br>2,21  |
| Cs<br>0,86 | Ba<br>0,97 | Tl<br>1,44 | Pb<br>1,55 | Bi<br>1,67 | Po<br>1,76 | At<br>1,96 |

Bsp. Oxidationszahl des Schwefels?

- $\text{H}_2\text{SO}_3$  (Schweflige Säure) →
- $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Schwefelsäure) →
- $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (Dithionige Säure) →
- $\text{H}_2\text{S}$  (Schwefelwasserstoff) →
- $\text{S}_8$  elementarer Schwefel →
- $\text{H}_2\text{SO}_5$  (Peroxoschwefelsäure) →
- $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_2$  (Thioschwefelige Säure) →

- ⇒ die Summe der Oxidationszahlen aller Atome in einem Molekül bzw. Ion ist Null bei Molekülen und gleich der Ladung bei Ionen
- ⇒ jede chemische Reaktion, bei der eine Änderung der Oxidationszahlen der beteiligten Elemente stattfindet, ist eine Redoxreaktion

### Aufstellen von Redoxgleichungen:

- ⇒ Beim Aufstellen von Redoxgleichungen müssen die Edukte und die Produkte bekannt sein
- ⇒ Es werden lediglich die stöchiometrischen Verhältnisse und die Beteiligung von  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$  bzw.  $\text{OH}^-$  und Wasser ermittelt

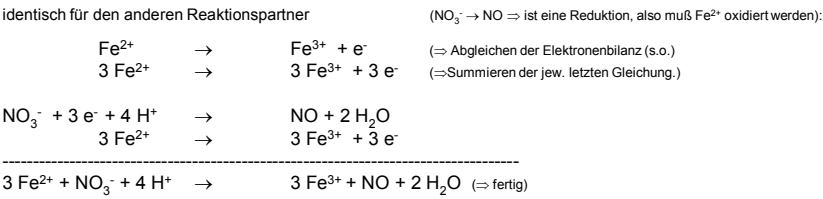
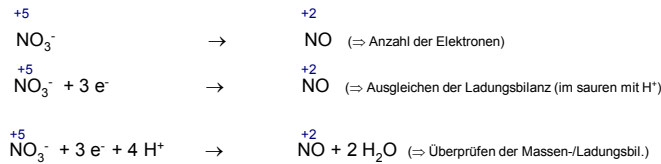
Bsp.

Reaktion zwischen  $\text{Fe}^{2+}$  und Salpetersäure ( $\text{HNO}_3$ ) ⇒ Edukte bekannt  
⇒ NO-Bildung ⇒ NO ist eines der Produkte

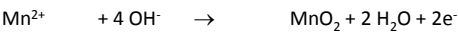
Aufstellen der Reaktionsgleichung:

→

Aufstellen der Reaktionsgleichung:



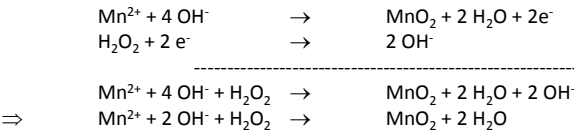
Reaktion von Wasserstoffperoxid mit  $\text{Mn}^{2+}$  (alkalisch):



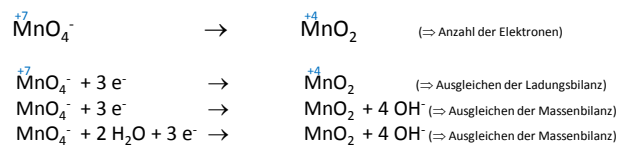
Mangan wird oxidiert  $\Rightarrow$  Sauerstoff im  $\text{H}_2\text{O}_2$  wird reduziert:



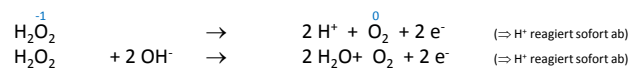
macht zusammen:



Reaktion von Wasserstoffperoxid mit  $\text{KMnO}_4$  (alkalisch):



Mangan wird reduziert  $\Rightarrow$  Sauerstoff im  $\text{H}_2\text{O}_2$  wird oxidiert:



#### Säure-Base Reaktionen

Übergang von Protonen  
 $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{H}_3\text{O}^+$   
 Säure1+Base2  $\rightleftharpoons$  Base1+Säure2  
 Starke und schwache Säuren/Basen  
 Säure/Basekonstante  $pK_s$   
 Henderson-Hasselbalch

$$pH = pK_s + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

#### Redoxreaktionen

Übergang von Elektronen  
 $\text{Fe}^{2+} + \text{Ce}^{4+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{Ce}^{3+}$   
 $\text{Red1} + \text{Ox2} \rightleftharpoons \text{Ox1} + \text{Red2}$   
 Starke und schwache Ox. und Red.  
 Redoxpotentiale  $E^0$   
 Nernst

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{[ox]}{[red]}$$

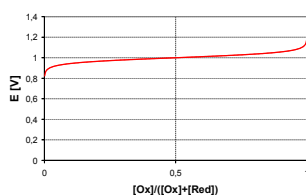
Beschreibung der Redoxpotentiale durch **Nernstsche Gleichung:**  
 (siehe auch Elektrochemische Methoden)

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{[ox]}{[red]}$$

$\Rightarrow$  je größer oder positiver E, desto stärker ist die Oxidationskraft

$\Rightarrow$  je kleiner oder negativer E, desto größer ist die Reduktionskraft

## Graphische Darstellung der Nernstschen Gleichung



**Abb.** Potential eines Redoxsystems (Ox/Red) als Funktion der Konzentration der Redoxpartner (für  $E^\circ = +1V$ )

⇒ das Potential eines Redoxpaares wird im Wesentlichen durch  $E^\circ$  bestimmt

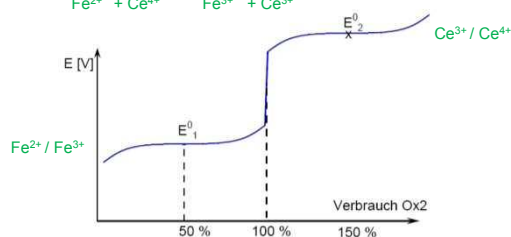
## Qualitativer Verlauf einer Redoxtitration

Titrand: Red1/Ox1 (z.B.  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ )

Titration: Ox2/Red2 (z.B.  $Ce^{4+}/Ce^{3+}$ )

Reaktion:  $Red1 + Ox2 \rightarrow Ox1 + Red2$

$Fe^{2+} + Ce^{4+} \rightarrow Fe^{3+} + Ce^{3+}$



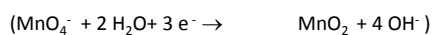
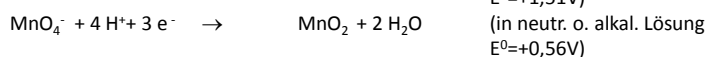
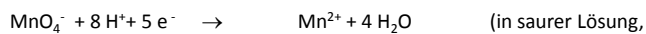
$$E^\circ(Fe^{2+}/Fe^{3+}) = +0,77 V$$

$$E^\circ(Ce^{3+}/Ce^{4+}) = +1,44 V$$

⇒ die Höhe des Sprunges am Äquivalenzpunkt wird fast ausschließlich von der Differenz der  $E^\circ$ -Werte der beiden Systeme bestimmt

⇒ je größer diese Differenz, desto kleiner wird auch der Titrationsfehler

## Manganometrie



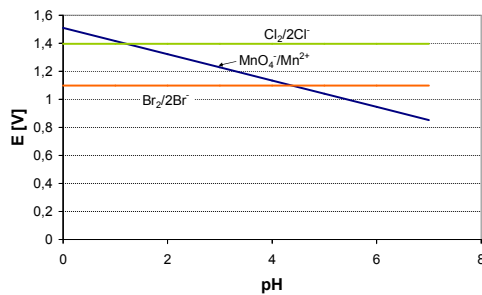
⇒ pH bestimmt Redoxpotential

Nernst:

$$E = 1,51 + \frac{0,059}{5} \log \frac{[MnO_4^-] \cdot [H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

$$E = 1,51 + \frac{0,059}{5} \log \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} + \frac{0,059 \cdot 8}{5} \log [H^+]$$

$$E = 1,51 + \frac{0,059}{5} \log \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} - 0,094 pH$$



Permanganat ist ein starkes Oxidationsmittel, daher:

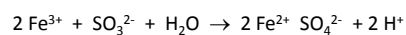
- ⇒ viele Analyten können quantitativ oxidiert und damit quantitativ bestimmt werden (Metallionen (z.B.  $Fe^{2+}$ ), org. Verb. (z.B. Oxalsäure))
- ⇒ Spuren von Verunreinigungen (z.B. org. Verb.) werden mitoxidiert (z.B. beim Ansetzen der Maßlösung, kein Urfehler)
- ⇒ Vorteil der Manganometrie:  $KMnO_4$  dient in saurer Lösung als sein eigener Indikator ( $Mn^{2+}$  farblos) (visuelle Wahrnehmung eines Permanganat-Überschusses schon ab  $10^{-6}$  mol/L)

Beispiele:

1) Titration von  $Fe^{2+}$ -haltigen Lösungen ⇒ direkte Titration (siehe oben)

2) Titration von  $Fe^{3+}$ -haltigen Lösungen

- ⇒ zunächst quantitative Überführung von  $Fe^{3+}$  in  $Fe^{2+}$
- ⇒ wichtig: zugesetztes Reduktionsmittel muss wieder vollständig aus der Lösung entfernt werden können (z.B. schweflige Säure)



dann austreiben des überschüssigen  $SO_2$  durch Inertgasstrom

- ⇒ direkte Titration des  $Fe^{2+}$  (siehe oben)

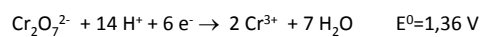


3) Titration von  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -haltigen Lösungen  $\Rightarrow$  2 Titrationen

1. liefert  $\text{Fe}^{2+}$ -Gehalt
2. liefert Gesamteisengehalt  
 $\Rightarrow$  Differenz liefert  $\text{Fe}^{3+}$ -Gehalt

#### Oxidation mit Kaliumdichromat

orangefarbenes Dichromation ist in saurer Lösung ebenfalls ein starkes Oxidationsmittel (z.B. Chromschwefelsäure)

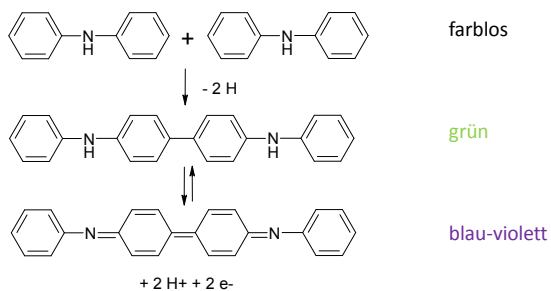


Vorteile: Eignung als Ursubstanz, auch Titrationen in salzsauren Lösungen

Nachteile: schwierige Endpunkterkennung (schwach orange  $\rightarrow$  schwach grün)

$\Rightarrow$  Einsatz von Redoxindikatoren

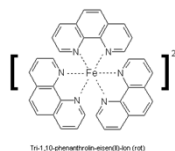
z.B. Diphenylamin



⇒ Farbumschlag hängt nicht vom Oxidations- oder Reduktionsmittel ab, sondern von der Lage der Redoxpotentiale  
( $E^0_{(\text{DPA})}=0,75\text{V}$ )

weiteres Beispiel: Ferroin ( $E^0=1,14\text{V}$ )

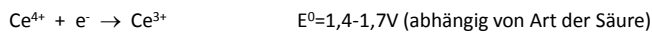
Der Farbumschlag ist reversibel und erfolgt von Rot nach Hellblau. Die Farbänderung lässt sich mit dem Übergang (Oxidation) des Eisen(II)-hexammin-Komplexes in einen Eisen(III)-hexamminkomplex erklären.



⇒ heutzutage oft Einsatz der potentiometrischen Endpunkterkennung (siehe „Elektrochemische Methoden“)

Oxidation mit  $\text{Ce}^{4+}$  (Cerimetrie)

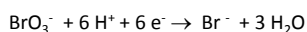
Einsatzmöglichkeiten ähnlich wie Manganometrie (allerdings nur in saurer Lösung)



Vorteil: Cer(IV)sulfatlösungen sind stabil

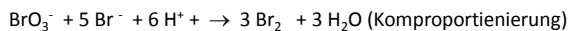
Nachteil:  $\text{Ce}^{4+}$  ist gelb,  $\text{Ce}^{3+}$  farblos  $\Rightarrow$  Redoxindikatoren

Oxidation mit Kaliumbromat (Bromatometrie)



Besonderheit: Endpunktsbestimmung durch irreversible Entfärbung von Farbstoffen (z.B. Methylrot) durch elementares Brom:

Nach Überschreiten des Endpunktes:



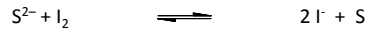
Iodometrie

⇒ eine der vielseitigsten Methoden der Redox titrationen durch einerseits oxidierende Wirkung des Iods und andererseits reduzierenden Wirkung der Iodid-Ionen



⇒ der zugrundeliegende Vorgang ist völlig umkehrbar

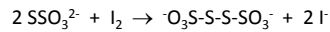
**Reduktionsmittel** können mit Iod-Lösung direkt titriert werden. Sie werden dabei unter Reduktion des Iods zu Iodid oxidiert, z.B.



**Oxidationsmittel** werden mit angesäuerter Kaliumiodid-Lösung im Überschuß reduziert, wobei das Iodid zum elementaren Iod oxidiert wird, z.B.

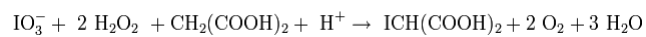
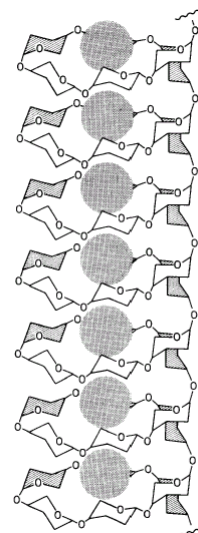
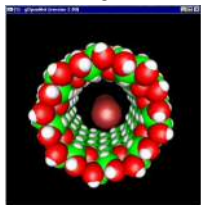


- ⇒ das entstandene Iod wird anschließend mit der Maßlösung eines geeigneten Reduktionsmittels titriert (z.B. Natriumsulfit, arsenige Säure, Natriumthiosulfat)
- ⇒ heute wird fast ausschließlich Natriumthiosulfat ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) zur Titration des Iods verwendet (neutraler bis schwach saurer Lösung) (Oxidation zum Tetrathionat), nur in stärker alkalischen Lösungen benutzt man arsenige Säure)



#### Endpunkterkennung

- ⇒ der Endpunkt der iodometrischen Titration ist durch das Auftreten oder durch das Verschwinden des Iods gekennzeichnet. Die in der Iodometrie verwendeten Iodlösungen enthalten stets außer Iod auch Kaliumiodid und damit das tiefbraune komplexe Triiodid-Ion,  $\text{I}_3^-$
- ⇒ zur besseren Erkennung des Iods setzt man aber als Indikator etwas Stärkelösung zu. Stärke bildet mit Iod eine **tiefblaue Verbindung**, anhand der sich noch Iodkonzentrationen von  $10^{-5}$  mol/L erkennen lassen. Die Farbstärke der blauen Iod-Stärke-Verbindung übertrifft die des freien Iods erheblich
- ⇒ Erleichterung der Elektronen-delokalisierung



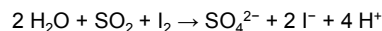
<http://www.youtube.com/watch?v=3N8t3tN2NbQ>

### Karl-Fischer-Verfahren (Karl-Fischer Titration, KFT)

quantitative Wasserbestimmung durch Titration:

Titration von Wasser mit einer wasserfreien methanolischen Lösung, die Iod, Schwefeldioxid und Pyridin (alternativ Imidazol) enthält.

Entscheidend für das Verfahren ist die Tatsache, dass Schwefeldioxid und Iod nur in Anwesenheit von Wasser miteinander reagieren:



Bei diesem Vorgang wird Wasser verbraucht, die Reaktion kann also nur so lange ablaufen, bis das gesamte im Analyten enthaltene Wasser verbraucht ist.

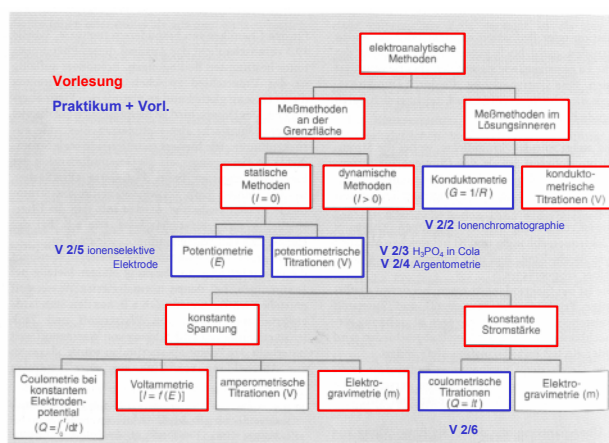
Wenn kein Wasser mehr vorhanden ist, wird zudosiertes Iod nicht mehr reduziert. Die dadurch auftretende Braunfärbung dient der visuellen Endpunktindikation. In der Praxis werden bevorzugt elektrometrische Indikationen (speziell Biamperometrie) verwendet, da sie empfindlicher und genauer sind.

Der in der Iodometrie übliche Nachweis des Iod-Überschusses als Iod-Stärke-Komplex ist im wasserfreien Milieu nicht durchführbar.

<https://www.youtube.com/watch?v=0NczJxZKrcsc>



### Elektroanalytische Methoden



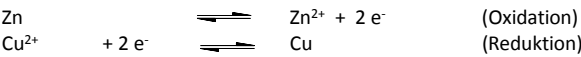
Grundlagen

Redoxpotential

Wird ein Zinkstab in eine Kupfer(II)-sulfatlösung getaucht, überzieht er sich mit metallischem Kupfer:



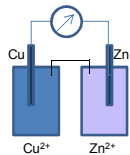
Aufteilung in Teilprozesse:



- ⇒ wird ein Zinkstab in eine  $\text{Zn}^{2+}$ -Salzlösung getaucht, könnte im Prinzip das gleiche passieren ( $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^-$ ), allerdings würde sich bald ein Gleichgewicht einstellen (⇒ negative Aufladung des Zn-Stabes)
- ⇒ analog können beim Eintauchen eines Kupferstabes in eine Kupfersalzlösung  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen am Stab abgeschieden werden ( $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ ) (⇒ positive Aufladung des Cu-Stabes)

$\text{Cu}(\text{Metall})/\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{Zn}(\text{Metall})/\text{Zn}^{2+} \Rightarrow$  galvanische Halbelemente

⇒ durch Aufladung gegebenen elektrischen Potentiale ⇒ Einzelpotentiale



Einzelpotentiale sind allerdings nicht direkt meßbar – lediglich Potentialdifferenzen zwischen galvanischen Halbelementen ⇒ daher wurde mit der Normal-Wasserstoffelektrode ein Bezugspunkt festgelegt

Normal-Wasserstoffelektrode: von Wasserstoff bei Atmosphärendruck umspülte und in eine 1 molare Wasserstoffionen-Lösung getauchte Platinelektrode (25°C)

Experimentelle Bestimmung von Einzelpotentialen:

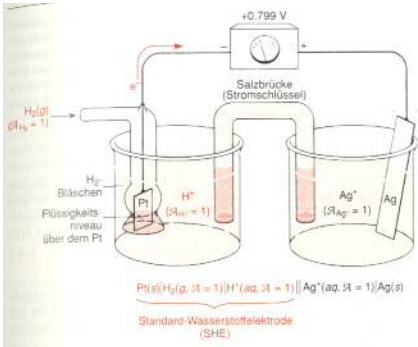
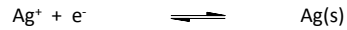
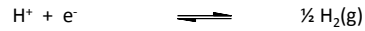


Abb: Galvanische Zelle zur Messung des Standardpotentials der Reaktion  
 $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{s})$

Reaktion in der rechten Halbzelle:



Reaktion in der linken Halbzelle:



Das Potential der Normal-Wasserstoffelektrode wird willkürlich mit Null festgelegt

⇒ Die am Potentiometer abgelesene Spannung kann damit der Reaktion in der rechten Zelle zugeschrieben werden.

<http://www.youtube.com/watch?v=V46rDZaZhmk>

#### Elektrochemische Spannungsreihe der Metalle

Trägt man die Ergebnisse einer solchen Messung mit verschiedenen Metallen erhält man die elektrochemische Spannungsreihe

| Redoxsystem                                                 | $E^0$ in V | Standardreduktionspotential |
|-------------------------------------------------------------|------------|-----------------------------|
| $\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}$     | -3,05      |                             |
| $\text{K}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{K}$       | -2,93      |                             |
| $\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ca}$ | -2,87      |                             |
| $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}$ | -0,76      |                             |
| $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$   | 0,00       |                             |
| $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$ | +0,34      |                             |
| $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$     | +0,80      |                             |
| $\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Au}$ | +1,50      |                             |

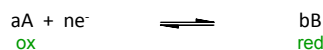
#### Die Nernstsche Gleichung

(Walter Nernst, 1864-1941)

Durch Änderung der Konzentrationen der an einem Redoxsystem beteiligten Reaktionspartner werden auch die Zahlenwerte der Halbzellenpotentiale geändert (und damit auch die oxidierende bzw. reduzierende Kraft eines Redoxsystems)



Für die Reaktion:



ergibt die Nernstsche Gleichung das Halbzellenpotential  $E$ :

Nernstsche Gleichung

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{B}]^b}{[\text{A}]^a}$$

mit

$E^0$  = Standardpotential (Standardreduktionspotential) (Aktivitäten von A und B = 1)

R = Gaskonstante (8,31451 J/(K·mol) = 8,31451 (V·C)/(K·mol)

T = Temperatur (K)

n = Anzahl der Elektronen in der Halbzellenreaktion

F = Faradaykonstante (9,6485309×10<sup>4</sup> C/mol)

**Achtung** - oft findet man auch folgende (äquivalente) Form der Nernstschen Gleichung:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[ox]}{[red]} \Rightarrow \text{lediglich andere Schreibweise}$$

Wenn der natürliche Logarithmus in den dekadischen umgewandelt wird und für T die Temperatur von 298,15 K (25 °C) einsetzt:

Nernstsche Gleichung (25 °C)  $E = E^0 - \frac{0,05916}{n} \log \frac{[B]^b}{[A]^a}$

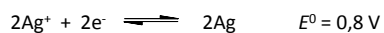
d.h. das Potential ändert sich um 59,16/n mV bei jeder Veränderung des Verhältnisses  $[B]^b/[A]^a$  um den Faktor 10

Beispiel: Formulierung der Nernstschen Gleichung für eine Halbzellenreaktion (Silberhalbzellenreaktion,  $[Ag^+] = 0,1 \text{ M}$ )

→

Bemerkung: im Quotienten (rechts vom Logarithmus) müssten eigentlich Aktivitäten und nicht Konzentrationen eingesetzt werden,  $\Rightarrow$  die Aktivität von reinen Stoffen (z.B. Ag) ist 1  
Angabe der Konzentrationen von gelösten Stoffen in Mol pro Liter, von Gasen als Druck in Atmosphären

Was passiert wenn die Halbzellenreaktion anders formuliert wird, z.B.:



$$E = E^0 - \frac{0,05916}{2} \log \frac{1}{[Ag^+]^2} = E^0 - \frac{0,05916}{2} \log(100) = E^0 - \frac{0,05916}{2} \cdot 2$$

$$E = 0,7408 \text{ V} \Rightarrow \text{keine Veränderung}$$

**Nernstsche Gleichung für eine vollständige Reaktion**

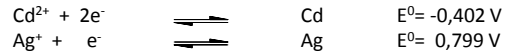
Werden zwei Halbzellen wie in obiger Abbildung (Galvanische Zelle/ Normal-Wasserstoffelektrode) zusammengeschaltet, würde man folgende Spannung ( $E$ ) messen:

$$E = E_+ - E_-$$

mit  $E_+$  = Potential der Elektrode die mit dem positiven Eingang des Potentiometers verbunden ist;  
 $E_-$  = negativer Eingang des. Potentiometers

Beispiel: Wie groß ist die Zellspannung wenn zwei Halbzellen von Cd/CdCl<sub>2</sub>(0,01 M) und Ag/AgNO<sub>3</sub>(0,5 M) zusammengeschaltet werden?

Aufstellen der Halbzellenreaktion als Reduktion:



Abgleichen, sodass gleiche Anzahl Elektronen:



Aufstellen der Nernstschen Gleichungen:

→

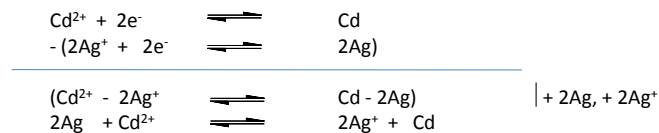
- Wenn die Gesamtspannung ( $E$ ) positiv ist, verläuft die Reaktion spontan in die Vorwärtsrichtung (von links nach rechts)
- Wenn die Gesamtspannung ( $E$ ) negativ ist, verläuft die Reaktion spontan in die umgekehrte Richtung (von rechts nach links)

daher spielt die Aufstellung der Gesamtzellreaktion keine Rolle:

$$E = E_{\text{Cd}} - E_{\text{Ag}}$$

$$E = -0,461 - 0,781 = -1,242 \text{ V}$$

Aufstellen der Gesamtzellreaktion (Subtraktion der Halbzellenreaktionen):





### Elektrodensysteme

Elektroden sind Mehrphasen-Systeme, in denen zwischen zwei Phasen heterogene Reaktionen ablaufen.

Je nach Art der Ladungsträger, die an der chemischen Reaktion an der Phasengrenze beteiligt sind (genauer gesagt an der Durchtrittsreaktion), unterscheidet man zwischen

- ⇒ **Ionenelektroden** (Durchtritt von Ionen)
- ⇒ **Redoxelektroden** (Durchtritt von Elektronen)

Den eigentlichen Durchtrittsreaktionen können sich Folgereaktionen anschließen, die dann gemeinsam die Elektrodenreaktion bilden.

### Elektroden erster Art (Ionenelektroden)

Bei einer einfachen Ionenelektrode, also beispielsweise einem Silberdraht in einer Silbersalzlösung, entspricht die Durchtrittsreaktion der Elektrodenreaktion (*keine Folgereaktion*) ⇒ daher „erster Art“



Das Gleichgewichtspotential (Halbzellenpotential) einer solchen Elektrode (obwohl nicht meßbar s.o.) bezeichnet man auch als **Gleichgewichts-Galvanispannung** der Silberelektrode:

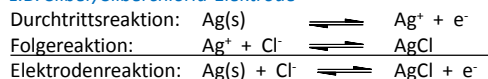
$$E = E^0 - \frac{0,05916}{1} \log \frac{1}{a_{\text{Ag}^+}} \quad \text{oder auch} \quad \Delta\Phi = \Delta\Phi^0 + \frac{0,05916}{1} \log a_{\text{Ag}^+}$$

⇒ Bezugssystem - Normal-Wasserstoffelektrode (s.o.)

### Elektroden zweiter Art

- ⇒ Ionenelektroden, bei denen in einer Folgereaktion in der flüssigen Phase ein Fällungsvorgang stattfindet  
(mit Folgereaktion) ⇒ daher „zweiter Art“

#### z.B. Silber/Silberchlorid-Elektrode



Da in einer gesättigten Silberchlorid-Lösung die Aktivität der  $\text{Ag}^+$ -Ionen nach:

vom Löslichkeitsprodukt  $L_{\text{AgCl}}$  abhängig ist, gilt für das Elektrodenpotential der Silber-Silberchlorid-Elektrode:

$$\begin{aligned} a_{\text{Ag}^+} &= \frac{L_{\text{AgCl}}}{a_{\text{Cl}^-}} \\ E_{\text{Ag} / \text{AgCl} / \text{Cl}^-} &= E_{\text{Ag} / \text{Ag}^+}^0 + \frac{0,05916}{1} \log a_{\text{Ag}^+} & E_{\text{Ag} / \text{AgCl} / \text{Cl}^-} &= E_{\text{Ag} / \text{Ag}^+}^0 + \frac{0,05916}{1} \log (L / a_{\text{Cl}^-}) \\ E_{\text{Ag} / \text{AgCl} / \text{Cl}^-} &= E_{\text{Ag} / \text{Ag}^+}^0 + 0,05916 \log L_{\text{AgCl}} - 0,05916 \log a_{\text{Cl}^-} \end{aligned}$$

oder (zusammenfassen der konstanten Beiträge)

$$E_{\text{Ag} / \text{AgCl} / \text{Cl}^-} = E_{\text{Ag} / \text{AgCl} / \text{Ag}^+}^0 - 0,05916 \log a_{\text{Cl}^-}$$

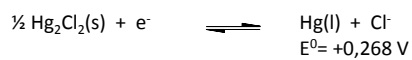
- ⇒ das Elektrodenpotential der Ag/AgCl-Elektrode wird nur von der Aktivität der Cl<sup>-</sup>-Ionen bestimmt  
 ⇒ hält man die Cl<sup>-</sup>-Ionenkonzentration konstant (z.B. über festem KCl) ⇒ konstantes Elektrodenpotential ⇒ gut als Referenzelektrode

$E^0 = +0,222 \text{ V}$  (Standardpotential der Elektrode bei  $a_{\text{Cl}^-} = 1$ )

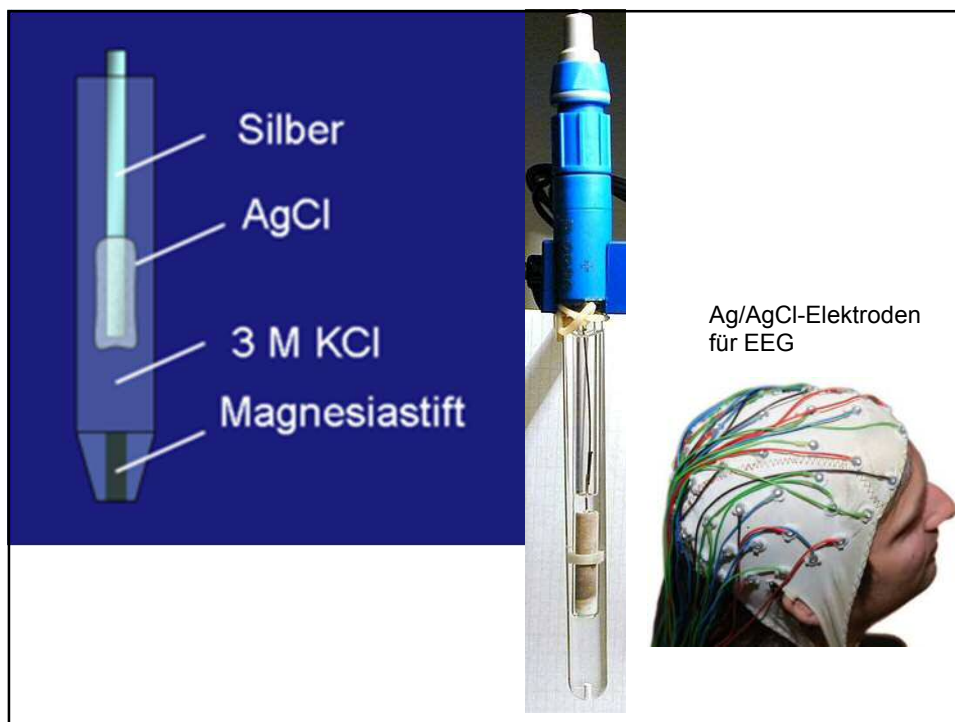
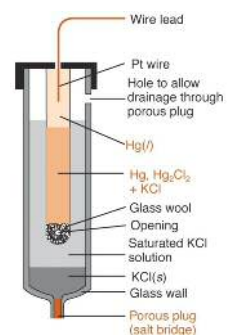
$E = +0,197 \text{ V}$  (gesättigte KCl-Lösung)

#### weitere Elektrode zweiter Art: Kalomelektrode

Kalomel ist Quecksilber(I)chlorid. Die Halbzellenreaktion der Kalomelektrode lautet:



Wenn die Zelle mit KCl bei 25°C gesättigt ist, ergibt sich aus der Aktivität der Cl<sup>-</sup>-Ionen ein Potential von +0,241 V (gesättigte Kalomelektrode)



**Beispiel für andere Anwendung:**

Gemessen wurden die beiden folgenden Standardpotentiale für Silberelektroden:

Die (lösliche) Ag/Ag<sup>+</sup> Metallionenelektrode  $E^0 = 0,799 \text{ V}$  (gegen NWE)

Eine Elektrode Ag/AgCl/Cl<sup>-</sup>  $E^0 = 0,312 \text{ V}$  (gegen NWE)

Das Löslichkeitsprodukt des schwerlöslichen AgCl beträgt  $1,765 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$ ?  
Wie groß ist die Chloridionenkonzentration (Aktivität) bei der Silber/Silberchlorid-Elektrode ?

$$E_{\text{Ag} / \text{AgCl} / \text{Cl}^-} = E_{\text{Ag} / \text{Ag}^+}^0 + \frac{0,05916}{1} \log a_{\text{Ag}^+}$$

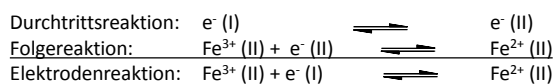
$$E_{\text{Ag} / \text{AgCl} / \text{Cl}^-} = E_{\text{Ag} / \text{Ag}^+}^0 + 0,05916 \log L_{\text{AgCl}} - 0,05916 \log a_{\text{Cl}^-}$$

$$0,312 = 0,799 - 0,577 - 0,05916 \log a_{\text{Cl}^-}$$

$$a_{\text{Cl}^-} = 0,0301 \text{ mol / L}$$

**Redoxelektroden**

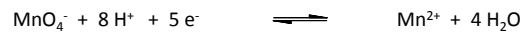
z.B. Platinelektrode (Phase I) in einer Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>-Lösung (Phase II)



*Nernstsche Gleichung:*

$$E_{\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}} = E_{\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}}^0 - 0,05916 \log \frac{a_{\text{Fe}^{2+}}}{a_{\text{Fe}^{3+}}}$$

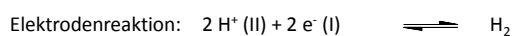
An den Reaktionen in der flüssigen Phase können auch Protonen beteiligt sein, z.B.:



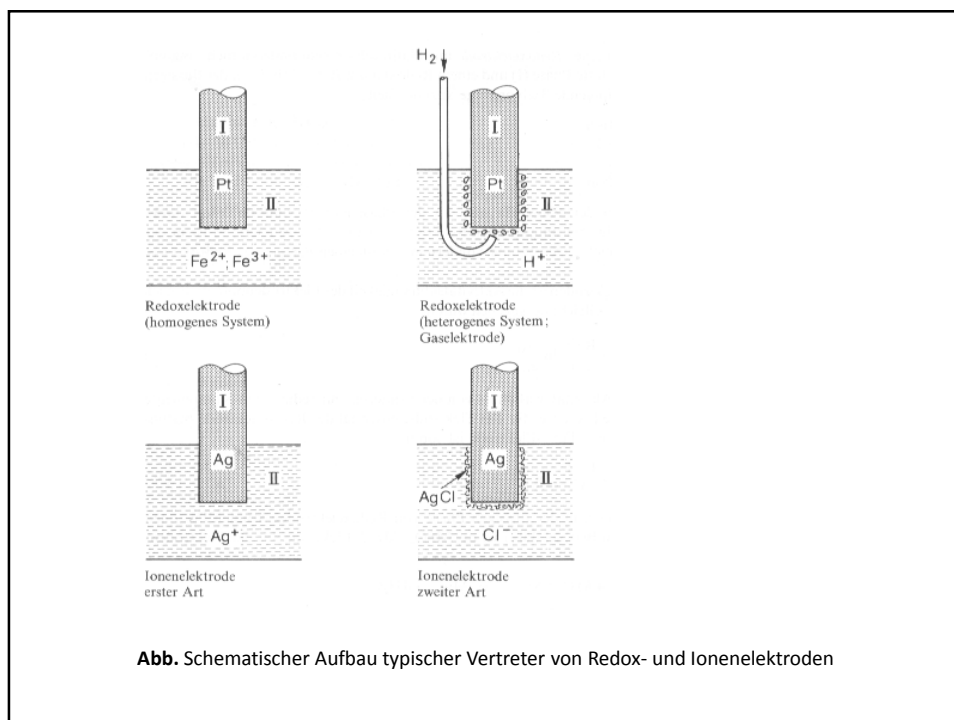
Das Elektrodenpotential ist danach pH-Wert abhängig:

$$E = E^0 - \frac{0,05916}{5} \log \frac{a_{\text{Mn}^{2+}}}{a_{\text{MnO}_4^-} \cdot a_{\text{H}^+}^8}$$

Redoxelektroden, bei denen Gase als Reaktionspartner beteiligt sind, bezeichnet man als Gaselektroden, z.B. NWE



$$E = E^0 - \frac{0,05916}{2} \log \frac{p_{\text{H}_2}}{a_{\text{H}^+}^2} \quad \text{mit } p_{\text{H}_2} \text{ Partialdruck in atm}$$



### Potentiometrie

Für analytische Zwecke werden Elektroden benötigt, deren Potentiale sich in Abhängigkeit von Konzentrationsänderungen der interessierenden Komponente (Analyt) ändern (z.B. Nernstsche Gleichung)

- ⇒ Messung von Zellspannungen zur Gewinnung chemischer Information ⇒ **Potentiometrie** (ohne Stromfluss)
- ⇒ **elektroaktive Komponente** ⇒ Abgabe oder Aufnahme von Elektronen gegenüber der Elektrode
- ⇒ **Indikator- oder Meßelektrode** (z.B. Platindraht, Silberdraht) ⇒ Kontakt mit elektroaktiver Komponente (erste Halbzelle)
- ⇒ **Referenz- oder Bezugselektrode** (zweite Halbzelle) ⇒ konstantes, bekanntes Potential (Kontakt zur ersten Halbzelle über Salzbrücke (Stromschlüssel))
- ⇒ **Zellspannung** ist die Differenz der beiden Potentiale ⇒ abhängig von der Analytkonzentration  
*Zusammenhang zwischen Zellspannung und Konzentration liefert das Nernstsche Gesetz (s.o. mit Zellspannung = E oder aber auch EMK = elektromotorische Kraft)*

Bsp. Bestimmung des  $[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]$ -Verhältnisses

Messung des  $[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]$ -Verhältnis mit einer Silber-Silberchlorid-Elektrode:

$Ag(s) | AgCl(s) | Cl^-(aq) || Fe^{2+}(aq), Fe^{3+}(aq) | Pt(s)$

Phasengrenze      Salzbrücke

**Abb.** Bestimmung des  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ -Verhältnisses mit einer Silber-Silberchlorid-Referenzelektrode

Artenreaktion:  $Ag + Cl^- \rightleftharpoons AgCl + e^-$       Katalytenreaktion:  $Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$

Eine Salzbrücke, auch Stromschlüssel genannt, dient als ionenleitende Verbindung zwischen Elektrolyt-Lösungen. Vermeidung von erhöhten Konzentration von Kationen und Anionen in den Halbzellen durch Halbzellenrkt.. Der Ladungsausgleich erfolgt indem Ionen von rechts nach links (und vice versa) wandern können.

Aufstellen der Halbzellenreaktion als Reduktion:

|                 |                      |                |                         |
|-----------------|----------------------|----------------|-------------------------|
| $Fe^{3+} + e^-$ | $\rightleftharpoons$ | $Fe^{2+}$      | $E^0 = +0,771\text{ V}$ |
| $AgCl(s) + e^-$ | $\rightleftharpoons$ | $Ag(s) + Cl^-$ | $E^0 = +0,222\text{ V}$ |

zur Erinnerung:



ergibt die Nernstsche Gleichung das Halbzellenpotential  $E$ :

Nernstsche Gleichung (25 °C)  $E = E^0 - \frac{0,05916}{n} \log \frac{[B]^b}{[A]^a}$

Aufstellen der Nernstschen Gleichungen:

$E_{(Fe(II)/Fe(III))} = 0,771 - \frac{0,05916}{1} \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$

$E_{(Ag/AgCl)} = 0,222 - \frac{0,05916}{1} \log \frac{[Cl^-]}{1}$

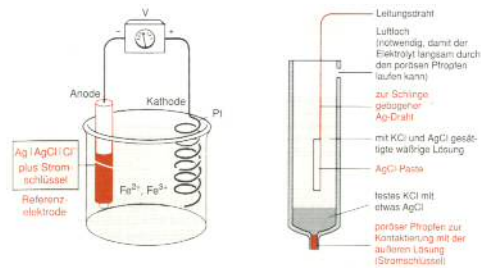
dadurch ergibt sich ein Zellpotential (Differenz):

$E = E_{(Fe(II)/Fe(III))} - E_{(Ag/AgCl)}$

$E = \left( 0,771 - \frac{0,05916}{1} \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} \right) - \left( 0,222 - \frac{0,05916}{1} \log \frac{[Cl^-]}{1} \right)$

0,197 V (ges. KCl)

⇒ da die Konzentration von  $Cl^-$  (gesättigte KCl-Lösung über Bodensatz) konstant ist, ändert sich die Zellspannung nur, wenn sich der Quotient  $[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]$  ändert



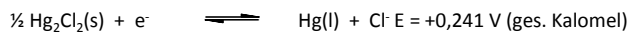
### Bsp. II Silberionenkonzentration

Eine Silberelektrode, die in Verbindung mit einer gesättigten Kalomelektrode zur Messung der Silberionenkonzentration verwendet wird.

Die Reaktion an der Silberindikatorelektrode lautet:



Die Reaktion der Referenzzelle:



$$E = \left( 0,799 - \frac{0,05916}{1} \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]} \right) - 0,241$$

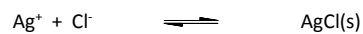
$$E = 0,558 + 0,05916 \log [\text{Ag}^+]$$

⇒ Zellspannung ist direktes Maß für die  $\text{Ag}^+$ -Konzentration

### Anwendungsbeispiel: Potentiometrische Fällungstitration (Argentometrie)

100 mL einer 0,1 M NaCl werden mit 0,1 M  $\text{AgNO}_3$  titriert (obige Zelle gesättigte Kalomelektrode (Referenzelektrode) / Silberdraht (Indikatorelektrode): Berechnung der Titrationskurve

Titrationreaktion:



⇒ Volumen bis zum Äquivalenzpunkt: 100 mL

Vor dem Äquivalenzpunkt:

z.B. nach Zugabe von 80 mL  $\text{AgNO}_3$  ⇒

$$[\text{Cl}^-] = \underbrace{(0,2)}_{\text{Noch verbleibender Anteil Cl}^-} \cdot \underbrace{(0,1)}_{\text{Ursprüngliche Konz. I Cl}^-} \cdot \underbrace{\left( \frac{100}{180} \right)}_{\text{Verdünnungsfaktor}} = 0,011 \text{ M}$$

Anfangsvolumen  
Gesamtvolumen

Zur Berechnung der Zellspannung wird  $[\text{Ag}^+]$  benötigt:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{L_{\text{AgCl}}}{[\text{Cl}^-]} = \frac{1,8 \cdot 10^{-10}}{0,011} = 1,62 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

daraus folgt eine Zellspannung:

$$E = 0,558 + 0,05916 \log[Ag^+] = 0,558 + 0,05916 \log(1,62 \cdot 10^{-8}) = 0,097 \text{ V}$$

Am Äquivalenzpunkt (Zugabe 100 mL AgNO<sub>3</sub>) gilt: [Ag<sup>+</sup>] = [Cl<sup>-</sup>]

$$[Ag^+][Cl^-] = [Ag^+]^2 = L_{AgCl}$$
$$[Ag^+] = \sqrt{L_{AgCl}} = 1,34 \cdot 10^{-5}$$
$$E = 0,558 + 0,05916 \log(1,34 \cdot 10^{-5}) = 0,27 \text{ V}$$

Nach dem Äquivalenzpunkt (Zugabe von 105 mL AgNO<sub>3</sub>):

Verdünnungsfaktor

$$[Ag^+] = \frac{\text{Konz. AgNO}_3}{(0,1)} \cdot \left( \frac{5}{205} \right) = 2,44 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Überschußvolumen AgNO<sub>3</sub>  
Gesamt volumen

$$E = 0,558 + 0,05916 \log(2,44 \cdot 10^{-3}) = 0,403 \text{ V}$$

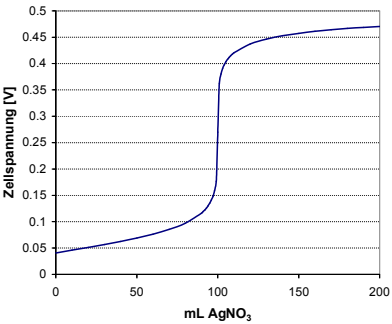


Abb. Titrationskurve der oben diskutierten Titration  
<http://www.youtube.com/watch?v=9AqUxJgHlIM>

Ionenselektive Elektroden

- ⇒ Nachweis und Messung nur einer Ionensorte
- ⇒ Prinzip: Membran, die nur eine Ionensorte passieren läßt („ionen- selektiv“)(z.B. durch „neutrale Carrier“ ⇒ Komplexbildung)

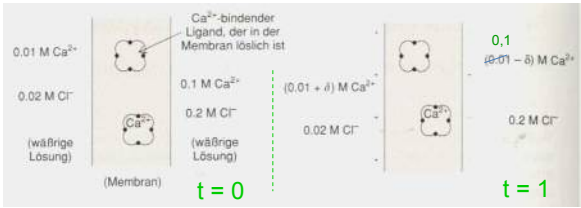
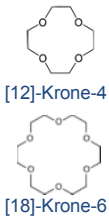


Abb. Wirkungsweise einer ionenselektiven Elektrode



- ⇒ Transport von Ca<sup>2+</sup> aber nicht Cl<sup>-</sup>
- ⇒ Potentialdifferenz zu Beginn Null (beide Lösungen neutral)
- ⇒ Konzentrations- (Aktivitäts-)unterschiede bedingen eine Wanderung der Ca<sup>2+</sup>-Ionen von einer Membranseite zur anderen

Unterschiede der freien Enthalpie ( $\Delta G$ ) als Folge von Konzentrations-(Aktivitäts-)Unterschieden (Konz.1/Konz.2):

$$\Delta G = -RT \ln \frac{\text{Konz.1}}{\text{Konz.2}}$$

$\text{Ca}^{2+}$  wandert also aus einem Gebiet hoher Konzentration (Aktivität) in eins mit niedrigerer Konzentration (Aktivität)

- ⇒ einseitige Wanderung von Kationen
- ⇒ Ladungsaufbau (Potentialdifferenz)
- ⇒ Verhinderung weiterer  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionenwanderung
- ⇒ man erhält eine konstante Potentialdifferenz wenn die Abnahme der freien Enthalpie durch Konzentrationsdifferenz durch die Zunahme der freien Enthalpie als Folge der Abstoßung gleicher Ladungen ausgeglichen wird:

$$\Delta G = -nFE \quad (\text{mit } F = \text{Faradaykonstante})$$

daraus folgt (gleichsetzen der beiden  $\Delta G$ 's)

$$-RT \ln \frac{\text{Konz.1}}{\text{Konz.2}} = -nFE \quad \Rightarrow \quad E = \left( \frac{RT}{nF} \right) \ln \frac{\text{Konz.1}}{\text{Konz.2}}$$

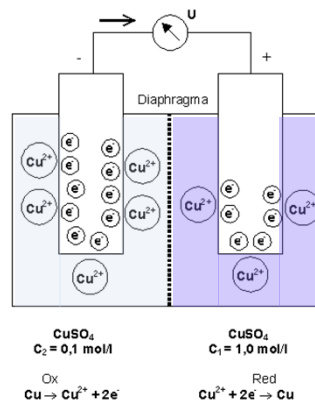
- ⇒ elektrische Potentialdifferenz aufgrund von Konzentrationsdifferenzen

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{\text{Konz.1}}{\text{Konz.2}} = \frac{0,05916}{n} \log \frac{\text{Konz.1}}{\text{Konz.2}} \quad (\text{Volt bei } 25^\circ\text{C})$$

- ⇒ d.h. für einen  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionenkonzentrationsunterschied um einen Faktor 10 ergibt sich eine konzentrationsbedingte Potentialdifferenz von

$$0,05916/2 \text{ Volt} = 29,58 \text{ mV}$$

Die Abhängigkeit des Zellenpotentials ergibt sich aber auch direkt aus der Nernstschen Gleichung:  
z.B.  $\text{Cu}/\text{CuSO}_4$ -Konzentrationszelle

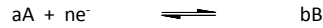




⇒ auch hier ist das System bestrebt die **Konzentrationsunterschiede** auszugleichen

⇒ Kupferoxidation auf der niedriger konzentrierten Seite  
 ⇒ Kupferreduktion auf der höher konzentrierten Seite

zur Erinnerung:



ergibt die Nernstsche Gleichung das Halbzellenpotential  $E$ :

Nernstsche Gleichung (25 °C)

$$E = E^0 - \frac{0,05916}{n} \log \frac{[B]^b}{[A]^a}$$

und damit für beide Halbzellen:



$$E_{II} = E^0 - \frac{0,05916}{2} \log \frac{1}{[Cu_{II}^{2+}]} = E^0 + \frac{0,05916}{2} \log [Cu_{II}^{2+}]$$

$$E_{re} = E^0 - \frac{0,05916}{2} \log \frac{1}{[Cu_{re}^{2+}]} = E^0 + \frac{0,05916}{2} \log [Cu_{re}^{2+}]$$

$$E = E_{re} - E_{II} = E^0 + \frac{0,05916}{2} \log [Cu_{re}^{2+}] - E^0 - \frac{0,05916}{2} \log [Cu_{II}^{2+}]$$

$$E = + \frac{0,05916}{2} \log \frac{[Cu_{re}^{2+}]}{[Cu_{II}^{2+}]}$$

[http://www.youtube.com/watch?v=zVXnCfT\\_XHM](http://www.youtube.com/watch?v=zVXnCfT_XHM)

### Beispiele für Ionenselektive Elektroden (Abk. ISE)

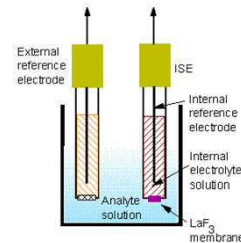
Voraussetzung für ISE:

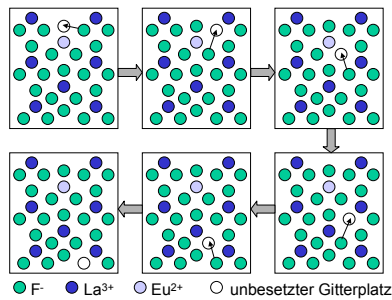
⇒ **selektiver Transport** der interessierenden Ionensorte

neben Flüssigmembranelektroden (durch Einsatz von Membranen ähnlich der oben gezeigten Ca-selektiven Membran) können auch anorganische Salze eingesetzt werden, z.B.

#### Fluoridelektrode (Festkörperelektrode)

- ⇒ ein Lanthanfluoridkristall ( $LaF_3$ ) wird mit geringen Mengen Europium-(II)-fluorid ( $EuF_2$ ) versetzt (dotiert)
- ⇒ auf der einen Seite des Kristalls befindet sich eine Fluoridlösung (NaF) bekannter Konzentration (siehe Abb.→)
- ⇒ die andere Seite steht in Kontakt mit der Analysenlösung
- ⇒ Fluoridionen wandern – wenn sich die F-Konzentrationen auf beiden Seiten unterscheiden – durch den Kristall und sind für die Potentialdifferenz verantwortlich





**Abb.** Migration von F<sup>-</sup> durch mit EuF<sub>2</sub> dotiertes LaF<sub>3</sub>. Da das Eu<sup>2+</sup>-Ion eine Ladung weniger als La<sup>3+</sup> trägt, entsteht durch jedes Eu<sup>2+</sup>-Ion eine Anionenvakanz. Ein benachbartes F<sup>-</sup> kann in die Vakanz springen, wobei die Vakanz an eine andere Stelle verschoben wird. Wiederholungen dieses Vorgangs führen zur Bewegung des F<sup>-</sup> durch das Gitter.

**Tabelle 21** Feststoff-Membran-Elektroden.

| Gemessenes Ion <sup>a</sup> | pH    | Membran                | Hauptsächliche Störungen <sup>b</sup>                                                  |
|-----------------------------|-------|------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|
| F <sup>-</sup>              | 3–8   | LaF <sub>3</sub>       | OH <sup>-</sup>                                                                        |
| S <sup>2-</sup>             | 12–14 | Ag <sub>2</sub> S      | Hg <sup>2+</sup>                                                                       |
| Ag <sup>+</sup>             | 0–14  |                        |                                                                                        |
| Cl <sup>-</sup>             | 0–14  | AgCl/Ag <sub>2</sub> S | Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , S <sup>2-</sup> , CN <sup>-</sup> , NH <sub>3</sub> |
| Br <sup>-</sup>             | 0–14  | AgBr/Ag <sub>2</sub> S | I <sup>-</sup> , S <sup>2-</sup> , CN <sup>-</sup> , NH <sub>3</sub>                   |
| I <sup>-</sup>              | 0–14  | AgI/Ag <sub>2</sub> S  | S <sup>2-</sup> , CN <sup>-</sup>                                                      |
| Cu <sup>2+</sup>            | 0–14  | CuS/Ag <sub>2</sub> S  | Ag <sup>+</sup> , Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>                                        |
| Pb <sup>2+</sup>            | 2–14  | PbS/Ag <sub>2</sub> S  | Ag <sup>+</sup> , Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup>                     |

<sup>a</sup> Ein Richtwert für die Grenzkonzentration ist  $\sqrt{K_L}$  des betreffenden Silberhalogenids bzw. Metallsulfids.

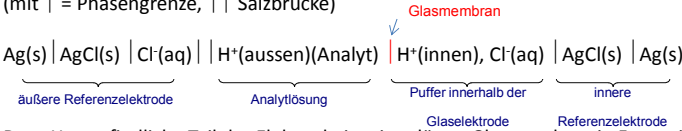
<sup>b</sup> Weiterhin sind Störungen durch Komplexbildung möglich.

**Tab.** Weitere ionenselektive Feststoff-Membran Elektroden

Glaselektrode (pH Elektrode)

⇒ meist verwendete ionenselektive Elektrode (pH-Messung, Säure-Base-Titration mit potentiometrischer Endpunktstittation)

Zellsymbolik einer typischen Glaselektrode  
(mit | = Phasengrenze, || Salzbrücke)



Der pH-empfindliche Teil der Elektrode ist eine dünne Glasmembran in Form einer Kugel am unteren Ende der Elektrode.

### Die Glasmembran als pH-Sensor

ungefähre Zusammensetzung der Glasmembran:  
 $\text{SiO}_2$  72%,  $\text{Na}_2\text{O}$  22%,  $\text{CaO}$  6%

Unter der Einwirkung von Wasser lösen sich aus der Glasoberfläche Alkaliionen heraus  $\Rightarrow$  aus  $\text{Si-O}^- \text{Na}^+$ -Gruppen werden  $\text{Si-O}^- \text{H}^+$ -Gruppen. Dies geschieht in der bis zu 500nm dicken „Quellschicht“. Auf Wasserstoffionen wirkt diese Quellschicht also wie ein Ionentauscher: Alkaliionen der Quellschicht werden gegen Wasserstoffionen ausgetauscht.

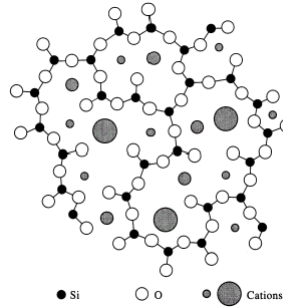
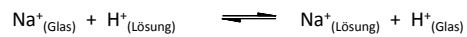
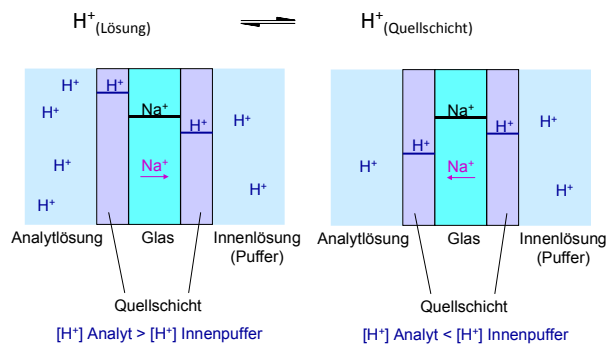


Abb. Struktur der Glasmembran



$\Rightarrow$  reproduzierbares Gleichgewicht zwischen der Glasoberfläche und der Lösung, das nur noch von der Wasserstoffionenkonzentration in der Lösung und in der Quellschicht abhängt.



Werden zwei Lösungen mit den Wasserstoffionenaktivitäten  $A_{\text{H}^+}(\text{innen})$  und  $A_{\text{H}^+}(\text{ausen})$  durch eine solche Glasmembran ( $\text{Na}^+$ -Ionenleiter) voneinander getrennt, bildet sich auf beiden Seiten der Glasmembran ein Oberflächenpotential aus.

#### Erklärungsmodell zur Bildung der Oberflächenpotentiale:

- $\Rightarrow$   $\text{Na}^+$  wird auf in beiden Quellschichten praktisch vollständig von  $\text{H}^+$  verdrängt
- $\Rightarrow$   $\text{Na}^+$  versucht den Konzentrationsgradienten zwischen Quellschicht und Glas auszugleichen - auf der Seite mit der höheren  $[\text{H}^+]$  gelingt das aufgrund der höheren positiven Ladungsdichte aber weniger gut als auf der Seite mit der niedrigeren  $[\text{H}^+]$
- $\Rightarrow$   $\text{Na}^+$ -Ionen werden in Richtung geringerer  $[\text{H}^+]$  abgedrängt
- $\Rightarrow$  messbare Potentialdifferenz

Es bildet sich ein Gesamtpotential entsprechend der Nernstschen Gleichung:

$$E = 0,05916 \log \frac{A_{(H^+)}(aus\;sen)}{A_{(H^+)}(innen)}$$

Für praktisch verwendete Glaselektroden wird das Gesamtpotential wie folgt beschrieben:

$$E = \text{Konstante} + \beta \cdot 0,05916 \log \frac{A_{(H^+)}(aus\;sen)}{A_{(H^+)}(innen)} \quad (\text{bei } 25^\circ\text{C})$$

Konstante → „Asymmetriepotential“  
β → „elektromotorische Effizienz“ oder „Steilheit“

⇒ Kalibration

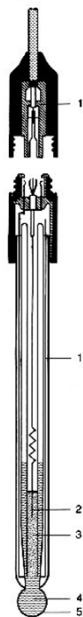
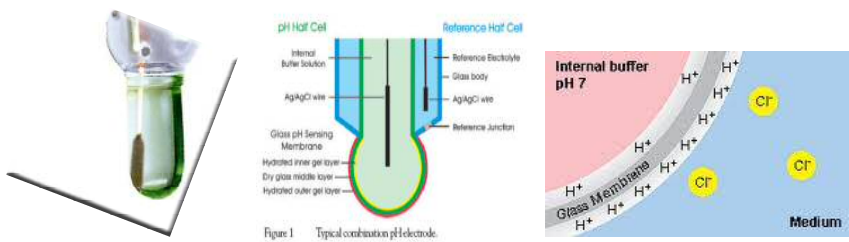
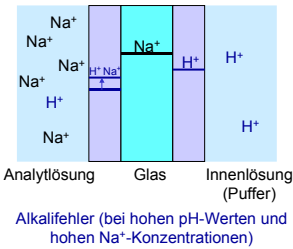


Abb. Querschnitt durch eine Glaselektrode

- 1. Abschirmung
- 2. Silberdraht
- 3. AgCl
- 4. Innenpuffer
- 5. pH-Glasmembran

Die Abbildung links zeigt den Querschnitt durch eine typische Glaselektrode. An der Spitze des inneren Glasrohres befindet sich die Kugelmembran aus der oben beschriebenen speziellen pH-sensitiven Glassorte. Innenrohr und Kugel enthalten den Innenpuffer, eine 3 molare, auf pH 7 gepufferte KCl-Lösung, die gleichzeitig als Elektrolyt der inneren Referenzelektrode dient.

So genannte „Alkalifehler“ treten bei kleinen Wasserstoffionen-konzentrationen und hohen Alkali- ionenkonzentrationen auf



⇒Einfluß der z.B. Na<sup>+</sup>-Konzentration auf den pH-Messwert (niedriger als der „wahre“ pH-Wert)

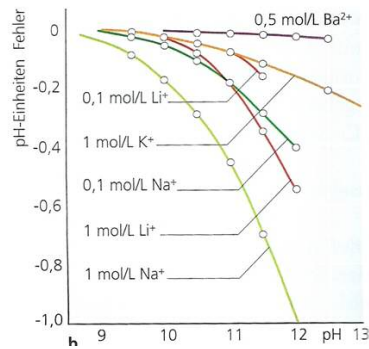


Abb. Alkali-Fehler von pH-Glaselektroden

| Elektroden                | Bestimmbare Ionen | Aufbau der Elektrode                                                        | Störionen ( $K_{ij}$ )                                                  | unterer Bestimmungsbereich (mol/L) |
|---------------------------|-------------------|-----------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|
| Glaselektroden            | $H^+$             | $Li_2O - BaO - La_2O_3 - SiO_2$<br>oder $Na_2O - CaO - SiO_2$               | $Li^+, Na^+$                                                            | $10^{-10}$<br>(mit Korrekturen)    |
|                           | $Na^+$            | $Li_2O - Al_2O_3 - SiO_2$ oder<br>$Na_2O - Al_2O_3 - SiO_2$                 | $Ag^+, H^+$<br>$Li^+, K^+, Cs^+$                                        | $10^{-6}$<br>( $10^{-3}$ )         |
| Flüssigmembran-Elektroden | $Ca^{2+}$         | $(RO)_2 PO_2^-$<br>(R mit $C_8$ bis $C_{16}$ ),<br>z. B. Dioctyl-phosphonat | $Mg^{2+}, Sr^{2+}$<br>( $5 \cdot 10^{-2}$ ,<br>$2 \cdot 10^{-2}$ )      | $10^{-5}$                          |
|                           | $Cl^-$            | Dioctyl-distearyl-ammonium/ $R_2 R'_2 N^+$                                  | $ClO_4^-, I^-, NO_3^-$ ,<br>$SO_4^{2-}$                                 |                                    |
|                           | $K^+$             | Valinomycin/ <i>n</i> -Decan (auch<br>Kronenether geeignet)                 | $Cs^+, NH_4^+$<br>( $3 \cdot 10^{-2}$ )<br>$Na^+$ ( $2 \cdot 10^{-4}$ ) | $10^{-5}$                          |
|                           | $NO_3^-$          | Ni(II)-Komplex eines substituierten <i>o</i> -Phenanthrolins                | $NO_2^-$ ( $6 \cdot 10^{-2}$ )<br>$Br^-$ ( $9 \cdot 10^{-1}$ )          |                                    |

Abb. Weitere Ionenselektive Elektroden (neben den oben schon erwähnten Feststoff-Membran Elektroden)

<http://www.youtube.com/watch?v=rsF4nDGX50>

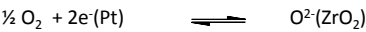
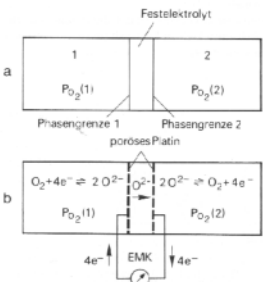
Die Lambda Sonde

Sauerstoffsensoren auf der Basis von Zirkondioxid (ZrO<sub>2</sub>) dotiert mit Calcium- (CaO) oder Yttriumoxid (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) werden unter anderem dazu eingesetzt, den Sauerstoffgehalt in Autoabgasen zu messen. Dadurch kann die Kraftstoffzufuhr so eingestellt werden, daß im Katalysator gleichzeitig Kohlenmonoxid und kurzkettige Kohlenwasserstoffe vollständig oxidiert, bzw. Stickoxide, durch welche der Sommersmog entsteht, vollständig reduziert werden. Man spricht deshalb vom geregelten **Drei-Wege-Katalysator**.

- ⇒ dotiertes ZrO<sub>2</sub> ist ein **Sauerstoffionenleiter** (Festelektrolyt)
- ⇒ Aufbau einer **Sauerstoffkonzentrationskette**



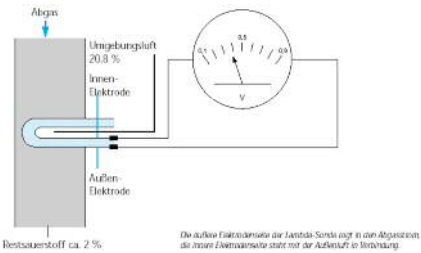
$p_{O_2}(\text{innen})$  und  $p_{O_2}(\text{ausen})$  sind die Sauerstoffpartialdrücke der an die Innen- und Außenelektrode angrenzenden Gasatmosphären. An den Dreiphasengrenzen Atmosphäre | Elektrode | Festelektrolyt stellt sich bei hinreichend großer Temperatur ( $T > 650^\circ\text{C}$ ) das elektrochemische Gleichgewicht



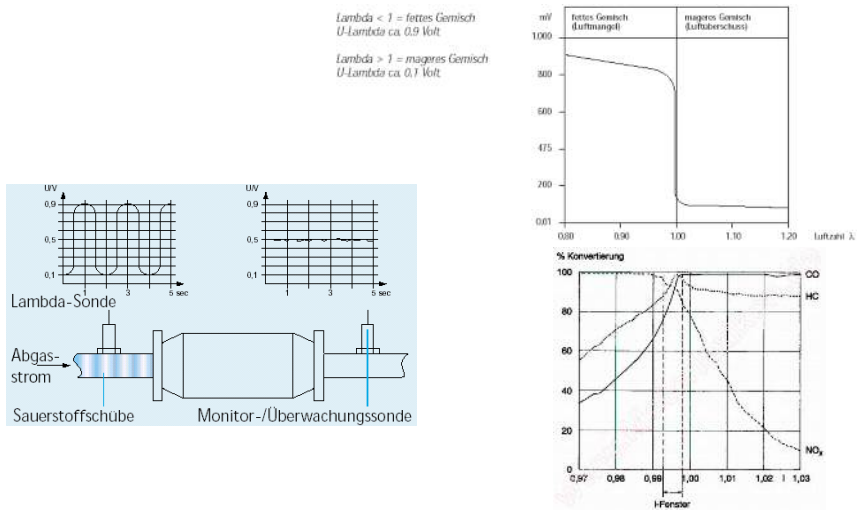
ungehindert ein. Sind  $p_{O_2}(\text{innen})$  und  $p_{O_2}(\text{ausen})$  verschieden, dann kann eine elektrische Potentialdifferenz (Zellspannung) zwischen Außen- und Innenelektrode gemessen werden:

$$E = \frac{R \cdot T}{4 \cdot F} \ln \frac{p''_{O_2}}{p'_t}$$

Der Sauerstoffgehalt der Umgebungsluft liegt normalerweise bei 20,8 %. Dieser Referenzwert wird mit dem Restsauerstoff an der Lambda-Sonde verglichen. Befindet sich im Abgasstrom ein Restsauerstoffgehalt von 2 % („mageres Gemisch“), entsteht aufgrund der Differenz zum Umgebungssauerstoff eine Spannung von ca. 0,1 Volt. Sind weniger als 2 % Restsauerstoff im Abgasstrom enthalten („fettes Gemisch“), macht sich diese erhöhte Differenz zum Außensauerstoff durch eine geänderte (höhere) SONDENSPIGUNG von bemerkbar.



Zur einwandfreien Verbrennung des Benzins im Ottomotor sind je Kilogramm Benzin etwa 14 kg Luft, also ungefähr 11 Kubikmeter, erforderlich. Das Verhältnis der tatsächlich benötigten Luftmenge zum theoretischen Luftbedarf bezeichnet man als Lambda-Wert (Formelzeichen  $\lambda$ ).



Redox titrationen mit potentiometrischer Indikation

Anwendungsbeispiel:

Titration von 100 mL einer 0,1 M  $\text{Fe}^{2+}$  mit 0,2 M  $\text{Ce}^{4+}$ , gesättigte Kalomelbezugselektrode (SCE), Pt-Indikatorelektrode

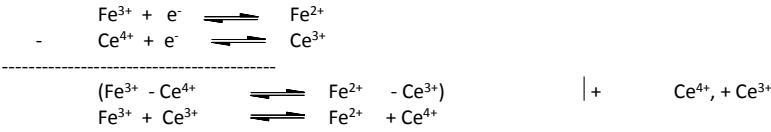
Aufstellen der Halbzellenreaktion als Reduktion:



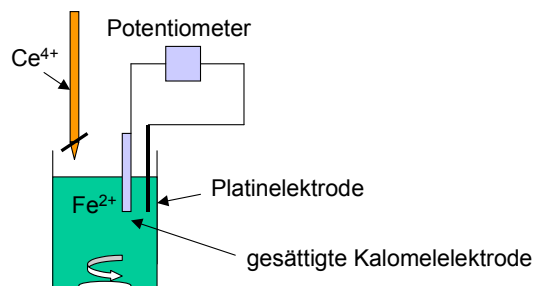
$$E = E^0_{\text{Fe}} - E^0_{\text{Ce}}$$

$$E = 0,767 - 1,70 = -0,933 \text{ V}$$

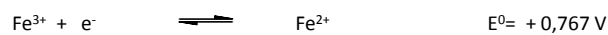
Aufstellen der Gesamtzellreaktion (Subtraktion der Halbzellenreaktionen):



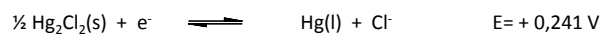
- Wenn die Gesamtspannung ( $E$ ) positiv ist, verläuft die Reaktion spontan in die Vorwärtsrichtung (von links nach rechts)
- Wenn die Gesamtspannung ( $E$ ) negativ ist, verläuft die Reaktion spontan in die umgekehrte Richtung (von rechts nach links)



Zellreaktionen:



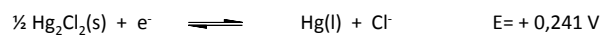
sowie die Reaktion der Referenzzelle (SCE):



$$E = E_{\text{Fe(III)/Fe(II)}} - E_{\text{SCE}}$$

$$E_1 = \left( 0,767 - \frac{0,05916}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \right) - 0,241$$

aber auch gleichzeitig:



$$E = E_{\text{Ce(IV)/Ce(III)}} - E_{\text{SCE}}$$

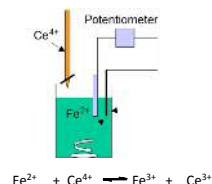
$$E_2 = \left( 1,70 - \frac{0,05916}{1} \log \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]} \right) - 0,241$$

zu jedem Zeitpunkt der Titration müssen beide Gleichungen erfüllt sein!



**Vor dem Äquivalenzpunkt:**

- ⇒ jedes zugesetzte  $\text{Ce}^{4+}$  überführt ein  $\text{Fe}^{2+}$  in ein  $\text{Fe}^{3+}$ , wobei ein  $\text{Ce}^{3+}$  entsteht (Titrationsreaktion)
- ⇒ vor dem ÄP verbleibt unreaktiertes  $\text{Fe}^{2+}$  in Lösung
- ⇒  $[\text{Fe}^{2+}]$ ,  $[\text{Fe}^{3+}]$ ,  $[\text{Ce}^{3+}]$  sind bekannt
- ⇒  $[\text{Ce}^{4+}]$  ist zunächst nicht bekannt (siehe unten)



daher ist es hier einfacher  $E_1$  zur Berechnung der Zellspannung zu verwenden

z.B. Zugabe 30 mL  $\text{Ce}^{4+}$ -Lösung

Äquivalenzvolumen: 50 mL  $\text{Ce}^{4+}$ -Lösung ( $C_{\text{Fe}} \times V_{\text{Fe}} = C_{\text{Ce}} \times V_{\text{Ce}}$ )

( $0,1 \text{ mol/L} \times 0,1 \text{ L} = 0,2 \text{ mol/L} \times x \text{ L}$ )  $\Rightarrow x = 0,05 \text{ L}$

- ⇒ 30/50 des Eisens liegen in Form  $\text{Fe}^{3+}$  vor, 20/50 in Form von  $\text{Fe}^{2+}$  diese Werte werden in obige Gleichung ( $E_1$ ) eingesetzt:

$$E_1 = \left( 0,767 - \frac{0,05916}{1} \log \frac{20}{30} \right) - 0,241 = 0,536 \text{ V}$$

**Am Äquivalenzpunkt:**

Zusatz der stöchiometrisch erforderlichen Menge  $\text{Ce}^{4+}$ :

- ⇒ „fast“ alles Eisen liegt in Form von  $\text{Fe}^{3+}$ , „fast“ alles Cer in Form von  $\text{Ce}^{3+}$  vor, allerdings existieren noch kleine, unbekannte  $[\text{Fe}^{2+}]$ ,  $[\text{Ce}^{4+}]$
- ⇒ beide Gleichungen ( $E_1$ ) und ( $E_2$ ) lassen sich nicht lösen

$$E_2 = 1,70 - \frac{0,05916}{1} \log \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]}$$

$$E_1 = 0,767 - \frac{0,05916}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

aber es ist bekannt das am ÄP  $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Ce}^{3+}]$  und  $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Ce}^{4+}]$



nun läßt sich die Zellspannung berechnen (Addition beider Gleichungen):

$$E + E = 1,70 + 0,767 - \frac{0,05916}{1} \log \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]} - \frac{0,05916}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

$$2E = 2,467 - \left( 0,05916 \cdot \log \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]} + 0,05916 \cdot \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \right)$$

$$2E = 2,467 - \left( 0,05916 \cdot \log \frac{[\text{Ce}^{3+}][\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Ce}^{4+}][\text{Fe}^{3+}]} \right) \quad (\log a + \log b = \log (a \cdot b))$$

da  $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Ce}^{3+}]$  und  $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Ce}^{4+}] \Rightarrow$

$$2E = 2,467 - \left( 0,05916 \cdot \log \frac{1}{1} \right) \Rightarrow E = 1,23 \text{ V}$$

(Mittelwert der Standardpotentiale)

Zellspannung  $\Rightarrow E - E_{\text{SCE}} = 1,23 - 0,241 = 0,99 \text{ V}$

#### Nach dem Äquivalenzpunkt:

$\Rightarrow$  praktisch das gesamte Eisen liegt als  $\text{Fe}^{3+}$  vor ( $= [\text{Ce}^{3+}]$ )

$\Rightarrow$  bekannter Überschuß an  $\text{Ce}^{4+}$  (zugegebenes Volumen  $\text{Ce}^{4+}$  minus Äquivalenzvolumen)

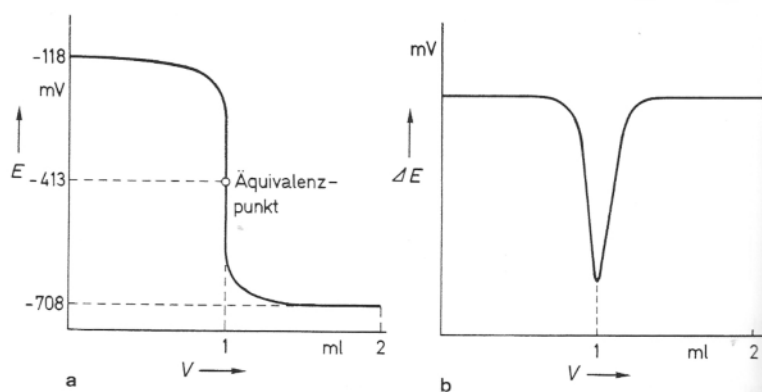
daher ist es hier einfacher  $E_2$  zur Berechnung der Zellspannung zu verwenden

$$E_2 = \left( 1,70 - \frac{0,05916}{1} \log \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]} \right) - 0,241$$

z.B. Zugabe 60 mL  $\text{Ce}^{4+}$ -Lösung:

$$E_2 = 1,459 - \frac{0,05916}{1} \log \frac{50}{10} = 1,418 \text{ V}$$

#### Bsp des Kurvenverlaufs einer Redox titrationen mit potentiometrischer Indikation (willkürlich)



$\Rightarrow$  Erhöhung der Genauigkeit durch Differenzieren der Titrationskurve

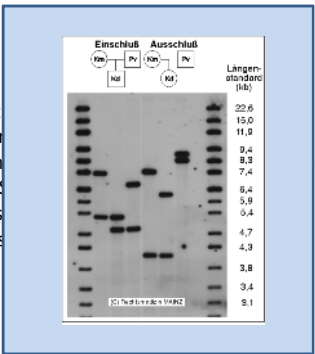
a Direkte Messung, b Differenzialmessung (1. Abteilung)

- neben Redox titrationen (wie im Bsp oben) lassen sich so auch andere Titrationen verfolgen (z.B. Säure-Base Titration (Glaselektrode oder NWE) oder Fällung titrationen (s.o.))
- $\Rightarrow$  auch experimentelle Bestimmung von Stoffkonstanten (z.B. Löslichkeitsprodukt)

Konduktometrie  
Elektrische Leitfähigkeit

Die Fähigkeit einer Elektrolytlösung zum Stromtransport wird durch die **Ladungsträger** im elektrischen Feld zwischen den Elektroden bewirkt. Die Feldstärke  $\vec{E}$  beschleunigt Ionen der Ladung  $z \cdot e_0$  (Elementarladung  $e_0$ ) mit ihrer Geschwindigkeit  $v$  anwachsenden Bremskraft ( $\propto 1/v$ ) entgegen. Nach kurzem Anlaufvorgang eine konstante Transportgeschwindigkeit  $v_{\max}$  (elektrische Kraft = Reibungskraft):

$$v_{\max} = \frac{z \cdot e_0 \cdot \vec{E}}{6 \cdot \pi \cdot Z \cdot r}$$



⇒ Für gegebene  $z$  und  $\vec{E}$ -Werte ⇒ charakteristische Transportgeschwindigkeit für jede Ionensorte ( $f(r,z)$ )

Definition der Leitfähigkeit:

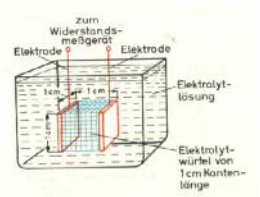
$I = L \cdot U$  mit  $I$  = Strom durch die Elektrolytlösung [A]  
 $L$  = Leitfähigkeit [ $\Omega^{-1}$ ]  
 $U$  = über den Ionenleiter abfallende Spannung [V]

$U = R \cdot I \Rightarrow I = 1/R \cdot U$

⇒ die Leitfähigkeit ist der Kehrwert des elektrischen Widerstandes des Ionenleiters (Einheit, neben  $\Omega^{-1}$ , ist das Siemens S)

Spezifische Leitfähigkeit

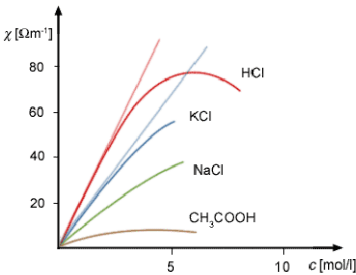
- ⇒ die spezifische Leitfähigkeit ( $\kappa$  [ $S \cdot cm^{-1}$ ]) ist definiert als die Leitfähigkeit eines Würfels mit einer Kantenlänge von 1 cm
- ⇒ wenn die Meßzelle nicht aus zwei Elektroden mit einer Elektrodenfläche von  $1 \text{ cm}^2$  in 1 cm Abstand besteht, muß die Zellkonstante  $l/A$  ( $l$  = Länge,  $A$  = Fläche) bekannt sein



$$\kappa = \frac{l}{A} L$$

Die Leitfähigkeit von Elektrolytlösungen ist abhängig von:

- ⇒ der Konzentration (Anzahl der Ladungsträger)
- ⇒ der Anzahl der Ladungen, die jedes Ion transportiert
- ⇒ der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen ( $v_{\max}$  (s.o.))
- ⇒ der Polarität des Lösungsmittels (beeinflusst den Dissoziationsgrad der Elektrolyten)
- ⇒ der Temperatur (beeinflusst die Zähigkeit des Lsgm.)



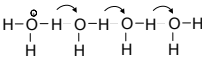
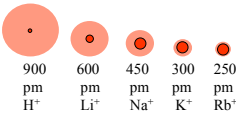
Im elektrischen Feld kann man die Bewegung jeder Ionensorte als unabhängig betrachten, jede transportiert eine bestimmte Ladungsmenge

⇒ die Summe bestimmt die Gesamtleitfähigkeit

Soll die elektrische Leitfähigkeit verschiedener Elektrolyte (oder Ionensorten) untereinander verglichen werden, ist es zweckmäßig, die elektrische Leitfähigkeit durch die Konzentration zu dividieren. Man erhält die **Äquivalentleitfähigkeit  $\Lambda$** :

$$\Lambda = \frac{1000 \cdot \kappa}{c}$$
 mit  $\kappa$  in  $\text{S cm}^{-1}$ ,  $c$  in  $\text{mol L}^{-1}$ ,  $\Lambda$  in  $\text{S cm}^2 \text{mol}^{-1}$

| Kation        | $\Lambda_0$<br>[ $\text{S cm}^2 \text{mol}^{-1}$ ] | Anion         | $\Lambda_0$<br>[ $\text{S cm}^2 \text{mol}^{-1}$ ] |
|---------------|----------------------------------------------------|---------------|----------------------------------------------------|
| $\text{H}^+$  | 350                                                | $\text{OH}^-$ | 197                                                |
| $\text{Li}^+$ | 39                                                 | $\text{F}^-$  | 55                                                 |
| $\text{Na}^+$ | 50                                                 | $\text{Cl}^-$ | 76                                                 |
| $\text{K}^+$  | 74                                                 | $\text{Br}^-$ | 78                                                 |
| $\text{Rb}^+$ | 77                                                 | $\text{I}^-$  | 77                                                 |
| $\text{Cs}^+$ | 78                                                 |               |                                                    |



Tab. Ionenäquivalentleitfähigkeiten in Wasser (25°C)

- ⇒ Einsatzgebiete konduktometrischer Methoden:
- ⇒ Bestimmung von Säure/Base-Konstanten
- ⇒ Kontrolle von Ionenaustauschern (Herst. entionisiertes Wasser)
- ⇒ Leitfähigkeitsdetektor (Flüssigchromatographie, insbesondere Ionenchromatographie)
- ⇒ konduktometrische Titrationen (siehe Bsp. nächste Seite)
- ⇒ Verfolgung chemischer Reaktionen (Bsp. Video)

[http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/6/ac/versuche/vorlesung/\\_vlu/versuche\\_vlu/vsc/de/ch/6/ac/versuche/vorlesung/leitfaehigkeit/leitfaehigkeit\\_vscml.html](http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/6/ac/versuche/vorlesung/_vlu/versuche_vlu/vsc/de/ch/6/ac/versuche/vorlesung/leitfaehigkeit/leitfaehigkeit_vscml.html)

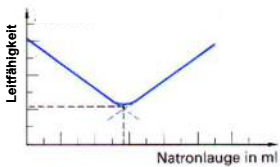


Abb. Titrationskurve der Titration von Salzsäure mit Natronlauge

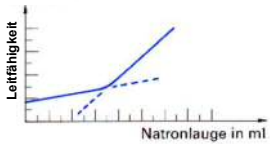


Abb. Titrationskurve der Titration von Essigsäure mit Natronlauge (zunächst allmähliche Zunahme der Leitf. durch ansteigende Ionenkonzentration (z.B.  $\text{Na}^+$ ), dann schnell durch  $\text{OH}^-$ )

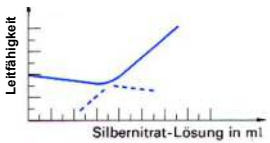


Abb. Titrationskurve der Fällungstiteration einer  $\text{NaCl}$ -Lsg. mit Silbernitrat (Beweglichkeit der Nitrationen ist geringfügig geringer als die der Chloridionen)

### Elektrogravimetrie und Coulometrie

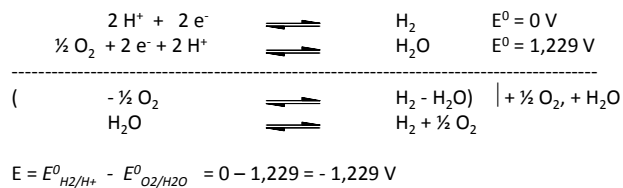
Bei der Potentiometrie (siehe oben) werden Potentialdifferenzen, die sich in Abhängigkeit von Konzentrationsänderungen der interessierenden Komponente (Analyt) ändern, bei vernachlässigbarem Stromfluß für analytische Zwecke ausgenutzt. Bei stromdurchflossenen Zellen findet Stofftransport und –umsatz statt und es müssen zusätzliche Effekte berücksichtigt werden.

Kombination zweier Halbzellen  $\Rightarrow$  **elektrochemische Zelle**

$\Rightarrow$  Erzeugung von Elektrizität  $\Rightarrow$  **galvanische Zelle**

$\Rightarrow$  Zuführung von Strom von aussen  $\Rightarrow$  **elektrolytische Zelle**

Bsp. Elektrolyse von Wasser bzw. Brennstoffzelle



- $\Rightarrow$  für die Wasserelektrolyse muß eine Klemmspannung größer als 1,229 V angelegt werden
- $\Rightarrow$  bei „Entnahme“ von Strom sinkt die Zellspannung
- $\Rightarrow$  **3 Ursachen:**
  - $\Rightarrow$  **Ohmsches Potential**
  - $\Rightarrow$  **Konzentrationspolarisation**
  - $\Rightarrow$  **Überspannung**

#### Ohmsches Potential

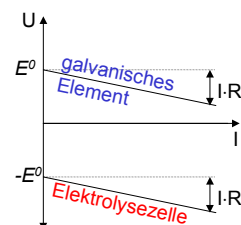
Bei Stromfluß wirkt sich der elektrische Widerstand der Zelle auf die Spannung (Klemmspannung) der Zelle aus:

Ohmsches Potential:  $E_{\text{Ohm}} = I \cdot R$   
mit  $I$  Stromstärke,  $R$  = Widerstand der Zelle

$$E_{\text{galvanisch}} = E^0 - I \cdot R$$

$$E_{\text{Elektrolyse}} = -E^0 - I \cdot R$$

- $\Rightarrow$  **Zahlenwert der galvanischen Zellspannung nimmt ab**
- $\Rightarrow$  **Zahlenwert der erforderlichen Zellspannung zur Elektrolyse nimmt zu**



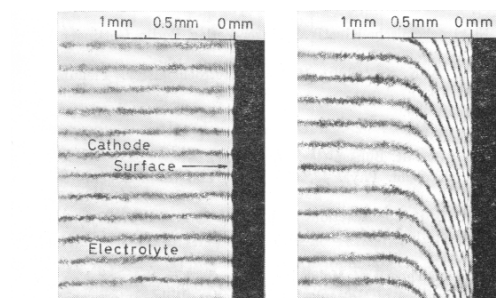
### Konzentrationspolarisation (auch Konzentrationsüberspannung)

Durch Erzeugung oder Verbrauch der elektroaktiven Komponente an der Elektrodenoberfläche kommt es zu Konzentrationsunterschieden a.d. Oberfläche und in der Lösung

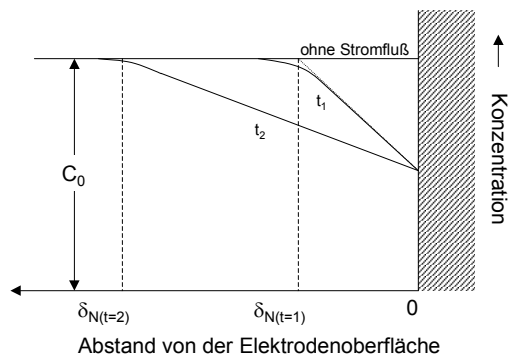
z.B. Elektrolyse einer  $\text{CuSO}_4$ -Lösung (siehe Abb. unten):

$$E_{(\text{Kathode})} = E_{(\text{Kathode})}^0 - \frac{0,05916}{2} \log \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]_s}$$

$[\text{Cu}^{2+}]_s$  = Konzentration an der Elektrodenoberfläche



**Abb.** Sichtbarmachung der kathodischen Diffusionsschicht bei der Elektrolyse von  $\text{CuSO}_4$  (links – stromlos, rechts – bei Stromfluß)



mit  $d_N$  = Dicke der Nernstschen Diffusionsschicht ( $t_1 < t_2$ )

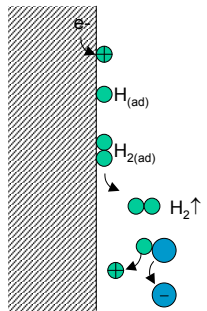
Bei Stromfluß verarmt die Flüssigkeitsschicht an der Elektrodenoberfläche an  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen  $\Rightarrow [\text{Cu}^{2+}]_s$  nimmt ab  $\Rightarrow 1/[\text{Cu}^{2+}]_s$  wird größer  $\Rightarrow \log$  wird größer  $\Rightarrow E_{(\text{Kathode})}$  kleiner und schließlich die Gesamtzellspannung kleiner.

⇒ die Konzentrationspolarisation verringert die Spannung einer galvanischen Zelle und erhöht die für eine Elektrolyse erforderliche Spannung

Überspannung

gehemmte, der elektrochemischen Reaktion vor- oder nachgelagerte chemische Gleichgewichte beeinflussen ebenfalls das Potential der Zelle.

Bsp. Elektrolyse einer schwachen Säure HA ⇒ kathodische Wasserstoffentwicklung:



Der Gesamtvorgang lässt sich in verschiedene Teilschritte aufteilen

$H^+ + e^- \rightarrow H_{ad}$   
(Elektronenübertragung an der Elektrodenoberfläche)

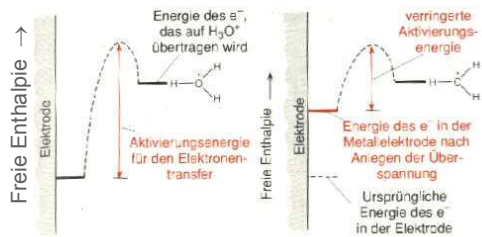
$2 H_{ad} \rightarrow H_{2(ad)}$   
(Bildung von molekularem Wasserstoff, adsorbiert)

$H_{2(ad)} \rightarrow H_{2(g)}$  (Wasserstoffentwicklung)

$HA \rightarrow H^+ + A^-$   
(Kompensation des  $H^+$ -Verbrauchs durch Dissoziation)

andere vorgelagerte Reaktionen: Dehydratisierung, Dekomplexierung  
andere nachgelagerte Reaktionen: z.B. Kristallisation

⇒ alle Reaktionen laufen mit einer bestimmten, endlichen Geschwindigkeit ab  
⇒ die Überspannung ist damit kinetisch bestimmt



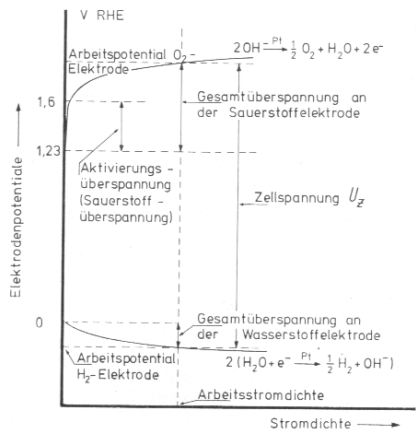
**Abb.** Energieprofil für den Elektronentransfer von einem Metall auf  $H_3O^+$  (links: ohne zusätzliches Potential, rechts: nach Anlegen eines zusätzlichen Potentials an der Elektrode. Die Überspannung erhöht die Energie der Elektronen i.d. Elektrode)

⇒ die geringere Aktivierungsenergie ( $E_a$ ) erhöht unmittelbar die Geschwindigkeit der Reaktion  
⇒ Arrhenius-Gleichung (mit  $k$  = Geschwindigkeitskonstante)

$$k = const \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

Für technische Elektrolyseprozesse und Energiegewinnung aus galvanischen Elementen sind **Überspannungen nachteilig** und sollten daher niedrig gehalten werden (z.B. durch Auswahl des Elektrodenmaterials).

Für Elektrolysen und analytische Anwendungen (in wäßrigen Lösungen) besonders wichtig: Sauerstoffüberspannungen und Wasserstoffüberspannungen (Stichwort: Polarographie (s.u.)).



**Abb.** Elektrodenpotentiale bei der Wasserelektrolyse als Funktion der Stromstärke (Platinelektroden, alkalische Lösung) (Aktivierungsüberspannung = Einsetzen eines „sichtbaren“ Stromes)

RHE „Reversible Wasserstoffelektrode“

|                       | 10 A/m <sup>2</sup> |                | 1000 A/m <sup>2</sup> |                |
|-----------------------|---------------------|----------------|-----------------------|----------------|
|                       | H <sub>2</sub>      | O <sub>2</sub> | H <sub>2</sub>        | O <sub>2</sub> |
| platinisiertes Platin | 0,0154              | 0,398          | 0,040                 | 0,638          |
| glattes Platin        | 0,024               | 0,721          | 0,288                 | 1,28           |
| Cu                    | 0,479               | 0,422          | 0,801                 | 0,660          |
| Graphit               | 0,599               |                | 0,977                 |                |
| Hg                    | 0,9                 |                | 1,1                   |                |

**Tab.** Überspannungen für die Gasentwicklung bei verschiedenen Stromdichten [A/m<sup>2</sup>]

Platinisiertes Platin (Platinmohr) ist ein feines Pulver aus Platin mit guten heterogenkatalytischen Eigenschaften. Das platierte Platin (elektrochemisch hergestellt) hat eine katalytisch wirksame Oberfläche, die wesentlich größer als die geometrische Fläche der Elektrode ist.

**Polarisierbare und unpolarisierbare Elektroden**

⇒ treten Überspannungen (auch Konzentrationsüberspannungen) schon bei sehr geringen Strömen auf, so spricht man von einer **polarisierbaren Elektrode**

Eine Elektrode ist polarisiert, wenn sie trotz anliegendem Potential keinen Strom durchläßt  
Bsp. die Quecksilberelektrode ist in einem Bereich von ca. 0 bis -2 V polarisierbar

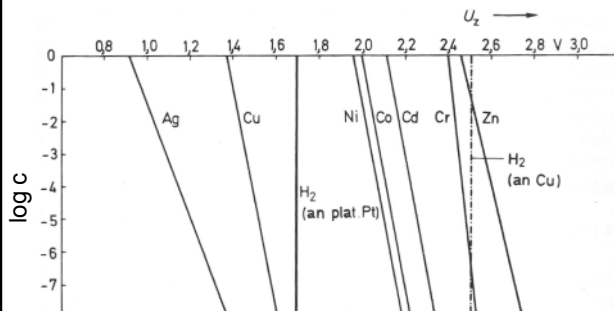
Eine Elektrode ist unpolarisierbar, wenn sie trotz Stromflusses ihr Gleichgewichtspotential nicht ändert

Bsp. Elektroden 2.ter Art (Silber-Silberchlorid-Elektrode, Kalomel-Elektrode ⇒ hohes Maß an Reversibilität aller Reaktionen, keine Konzentrationsgradienten)



**Elektrogravimetrie**  $\Rightarrow$  Abscheiden des Analyten als Festkörper auf einer Elektrode  $\Rightarrow$  Wägung

Die Abscheidung von Metallen wird am besten in schwefelsaurer Lösung vorgenommen; Chloride und Nitrate sind wegen ihrer leichten Oxidierbarkeit nicht geeignet (Zerstörung der Elektrode und Nebenreaktionen)



**Abb.** Zersetzungsspannung von Metallsulfaten in 0,5 molarer Schwefelsäure



**Abb.** Platinelektrode zur Elektrogravimetrie

$\Rightarrow$  zur Abscheidung unedeler Metalle  $\Rightarrow$  Verkupfern von Platinelektroden  
(siehe Abb. – Erhöhung der Wasserstoffüberspannung)

$\Rightarrow$  bei genügend großem Unterschied der Zersetzungsspannung  $\Rightarrow$  elektrogravimetrische Trennung

Probleme: Mitfällung anderer elektroaktiver Komponenten, Gasentwicklung (bei zu hohen Klemmspannungen) stören die Abscheidung  $\Rightarrow$  Kontrolle des Elektrodenpotentials

**Coulometrie**  $\Rightarrow$  Bestimmung der Zahl der Elektronen, die in einer chemischen Reaktion umgesetzt werden (Faradaysches Gesetz)

$$n = \frac{q}{z \cdot F}$$

$n$  = Stoffmenge [mol]  
 $q$  = Elektrizitätsmenge [Coulomb oder A · s (Amperesekunde)]  
 $F$  = Faradaykonstante =  $9,649 \cdot 10^4$  Coulomb/mol  
 $z$  = Zahl der ausgetauschten Elektronen (Elementarreaktion)

Da die Stoffmenge  $n = m/M$  ist ( $m$  = Masse der Substanz [g],  $M$  Molekülmasse oder Atommasse [g/mol]), erhält man:

$$\frac{m}{M} = n = \frac{q}{z \cdot F} \quad \text{bzw.} \quad m = \frac{M \cdot q}{z \cdot F}$$

$\Rightarrow$  gemessene Elektrizitätsmenge  $q$  gibt die Masse  $m$  des Analyten

oft wird bei konstanter (und bekannter) Stromstärke  $I$  gearbeitet (galvanostatisch), dann benötigt man nur noch die Zeit bis zum Erreichen des Endpunktes

$$q = I \cdot t$$

Voraussetzung: Stromausbeute 100% in Bezug auf die interessierende elektrochemische Reaktion (d.h. nur die zu bestimmende Komponente darf Elektronen aufnehmen oder abgeben (z.B. würde eine Gasentwicklung hier zu einer Überbestimmung führen))

**Beispiel 1:**

Bei einer Elektrolyse von Kupfer(II)-sulfat-Lösung an Kupferelektroden fließt  $t = 40$  min lang ein Strom der Stärke  $I = 0,3$  A. Berechnen Sie die Masse  $m$  des an der Kathode abgeschiedenen Kupfers:

$$n = \frac{q}{z \cdot F}$$

$n$  = Stoffmenge [mol]

$q$  = Elektrizitätsmenge [Coulomb oder A · s (Amperesekunde)]

$F$  = Faradaykonstante =  $9,649 \cdot 10^4$  Coulomb/mol

$z$  = Zahl der ausgetauschten Elektronen

$$n = \frac{I \cdot t}{z \cdot F} = \frac{0,3 \cdot 2400}{2 \cdot 96490} = 0,00373 \text{ mol}$$

Atomgewicht Cu = 63,55 g/mol

Lösung:  $m = 0,237$  g Kupfer

**Beispiel 2:** anodische Oxidation von Arsenit (As(III)) zu Arsenat (As(V)):

Allerdings wäre spätestens gegen Ende der Elektrolyse die Konzentration der umzusetzenden Substanz so klein, dass zur Aufrechterhaltung der Stromstärke (im Fall einer galvanostatischen Arbeitsweise) die anzulegende Spannung auch andere Umsetzungen möglich machen würde.

**Erläuterung:**

1. Ficksche Gesetz:

$$J_i = -D_i \frac{dC_i}{dx_i}$$

mit  $J_i$  = Zahl der pro Sekunde durch eine Kontrollfläche transportierten Mole der Komponente  $i$  ( $D_i$  = Diffusionskoeffizient)

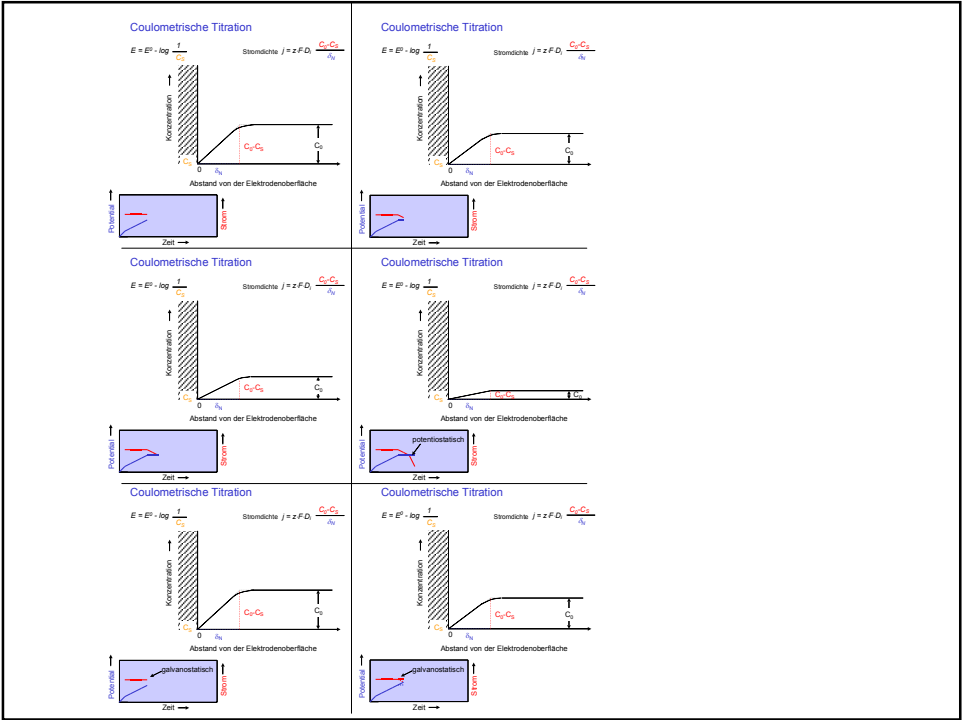
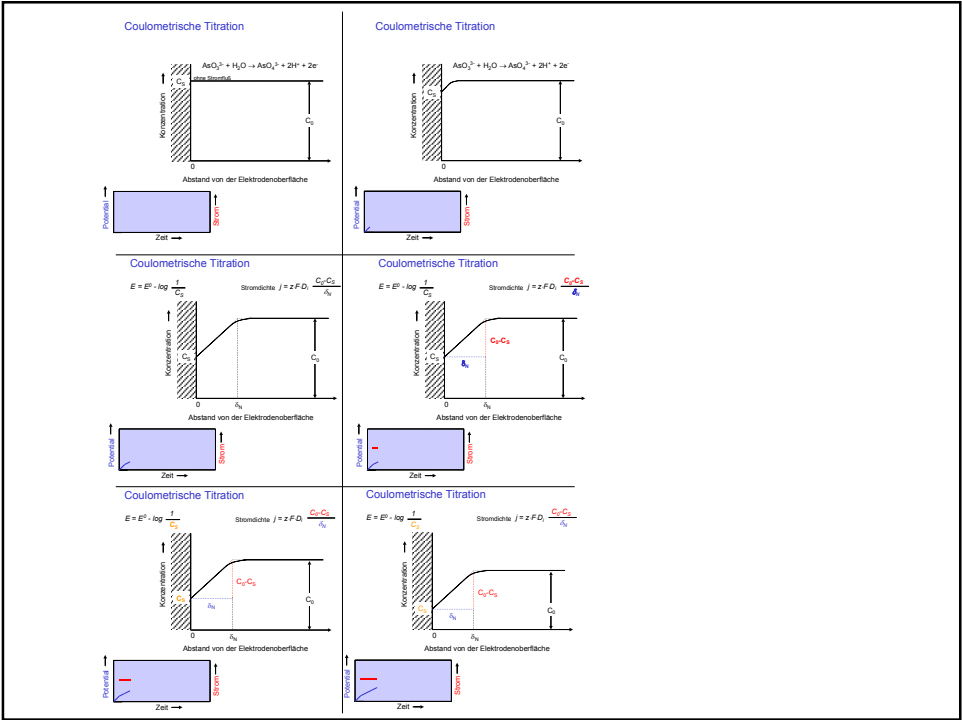
$$\text{mit } j = z \cdot F \cdot J_i \quad j = \text{Stromdichte (A/cm}^2\text{)}$$

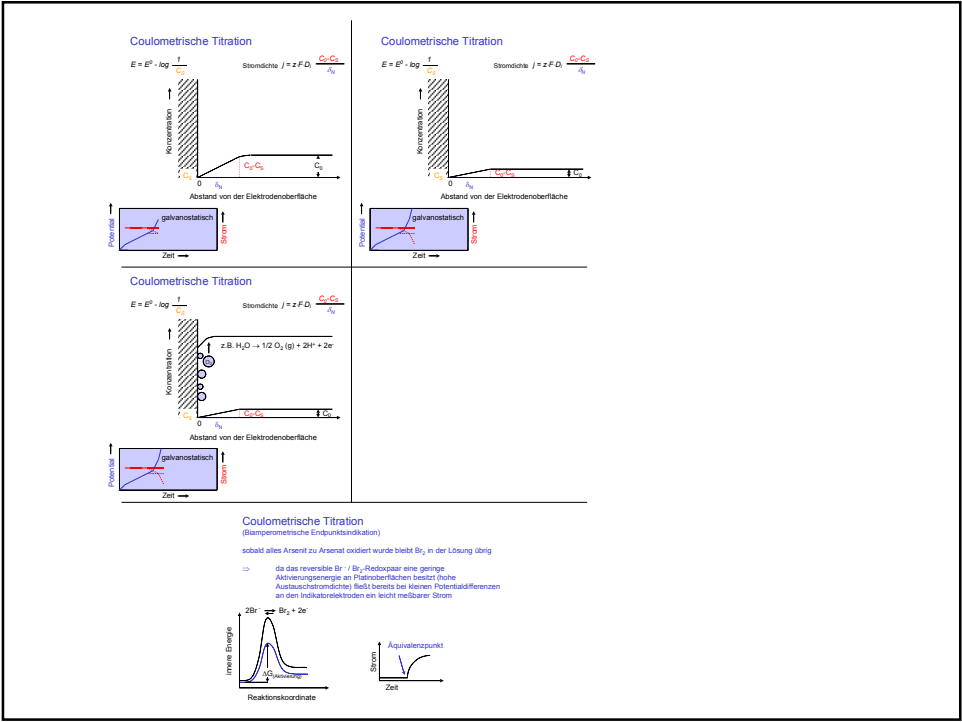
folgt:

$$j = z \cdot F \cdot D_i \frac{dC_i}{dx_i} = z \cdot F \cdot D_i \frac{C_0 - C_s}{\delta_N}$$

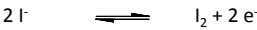
$C_0$  = Konzentration im Lösungsinnen

$C_s$  = Konzentration a.d. Elektrodenoberfläche





- ⇒ „direkte“ coulometrische Verfahren sind unpraktisch
- ⇒ Läßt man dieselbe Reaktion (anodische Oxidation von Arsenit zu Arsenat) aber in Anwesenheit einer hohen Konzentration  $I^-$  ablaufen, wird bei entsprechend höherer Spannung aus Iodid anodisch Iod gebildet:



das seinerseits das Arsenit zu Arsenat oxidiert:



- ⇒ quantitative As(III)-Bestimmung bei Anwesenheit von Iodid

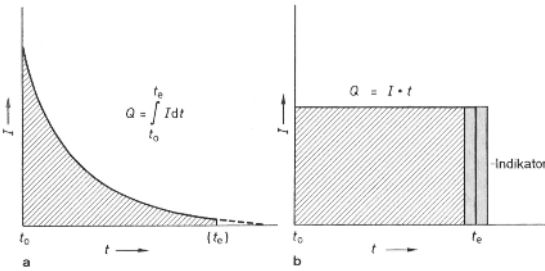
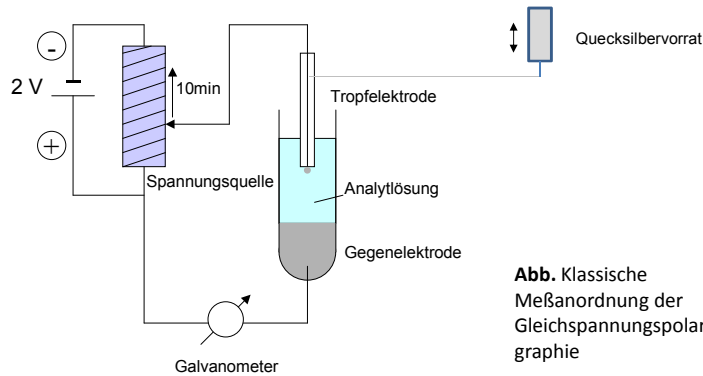


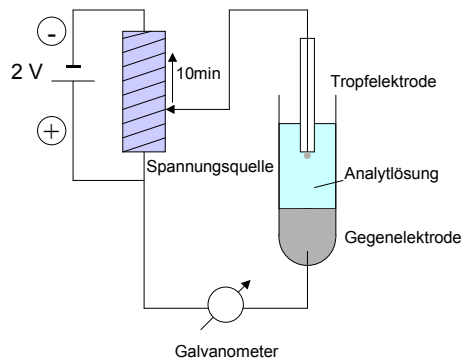
Abbildung 54 a) Potenziostatische Coulometrie, b) galvanostatische Coulometrie.

## Polarographie

Die Polarographie ist eine voltammetrische Analysemethode. Die Voltammetrie umfasst alle elektrochemischen Methoden mit Messung der Stromstärke, die in einer elektrochemischen Messzelle zwischen Festkörperelektroden bei zeitlich veränderter Spannung auftritt, d.h. es werden Strom-Spannungs-Kurven gemessen (Voltammogramme resp. Polarogramme). Als Arbeitselektrode wird meist eine tropfende Quecksilber Elektrode eingesetzt.



**Abb.** Klassische Meßanordnung der Gleichspannungspolarographie



**Abb.** Klassische Meßanordnung der Gleichspannungspolarographie

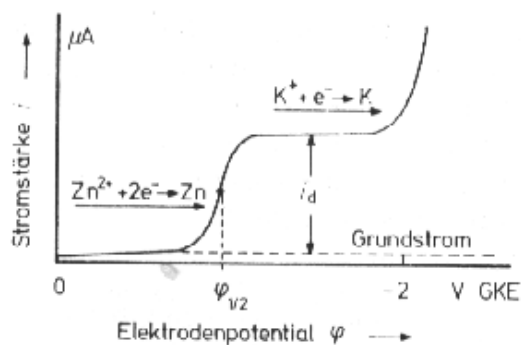
- ⇒ variable Gleichspannungsquelle (zeitlich lineare Änderung von ca.  $200 \text{ mV min}^{-1}$ ) zwischen Tropfelektrode (Hg) und Gegenelektrode
- ⇒ Potential an der Tropfelektrode negativiert sich im Laufe der Zeit von 0 auf 2 V (SCE)
- ⇒ Registrierung des durch die Tropfelektrode fließende Stroms als Funktion des angelegten Potentials („Polarogramm“)

### Vorteile einer Quecksilbertropfelektrode:

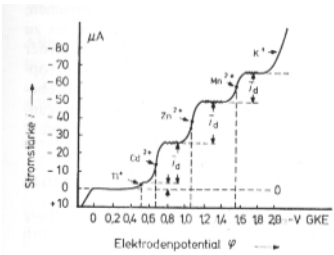
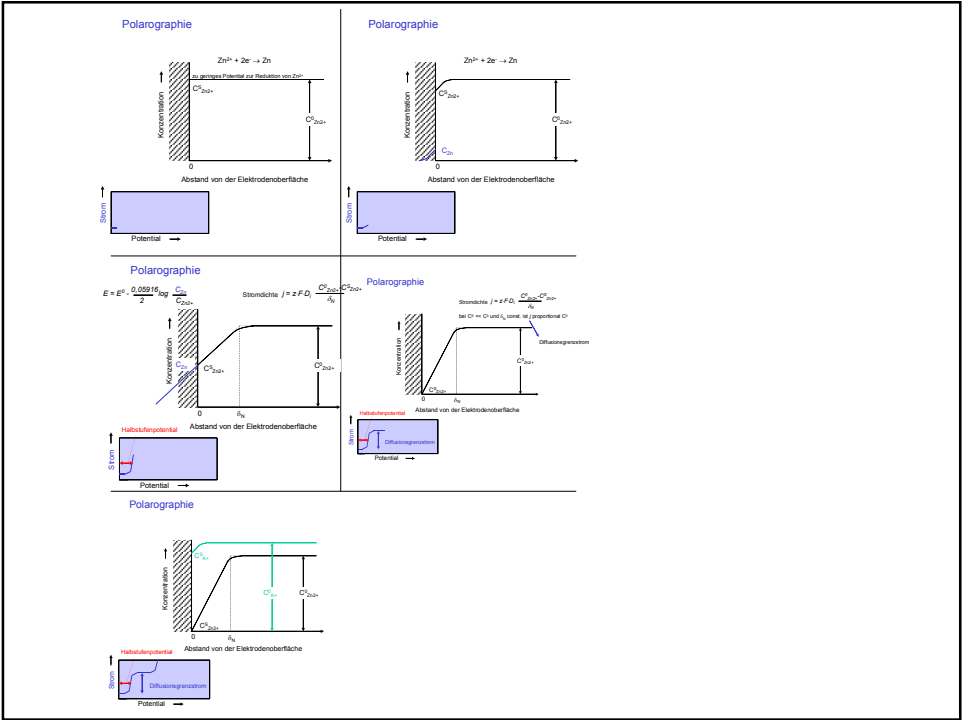
- ⇒ frische Oberfläche mit jedem Tropfen, Vermeidung von „Elektrodenvergiftung“
- ⇒ hohe Überspannung für die Reduktion von  $H^+$  („Wasserstoffüberspannung“) (Möglichkeit zur Bestimmung von Analyten die schwerer zu reduzieren sind als  $H^+$  (z.B. Alkaliionen))
- ⇒ Amalgambildung (Quecksilberlegierungen) erniedrigt das notwendige Potential zur Reduktion von Metallen
 

$K^+ + e^- \rightarrow K(s) \quad E^0 = -2,936 \text{ V}$   
 $K^+ + e^- + Hg \rightarrow K(\text{in Hg}) \quad E^0 = -1,975 \text{ V}$
- ⇒ die durch die Elektrode fließenden Ströme sind aufgrund der kleinen Oberfläche (Tropfendurchmesser ca. 1mm) nur in der Größenordnung von einigen  $\mu A \Rightarrow$  Umsätze während des Versuchs ändern nichts an der Zusammensetzung
- ⇒ Quecksilber verhält sich als relativ edles Element den meisten Lösungen gegenüber chemisch inert

### Gleichstrom-Polarogramme



**Abb.** Polarogramm einer Zink-Ionen (Depolarisator) enthaltenden Lösung (KCl als Leitelektrolyt),  $i_d$  = Diffusionsgrenzstrom der Zinkionen,  $E_{1/2}$  Halbstenpotential (gegen GKE (=SCE) gesättigte Kalomel-Elektrode)



**Abb.** Polarogramm mit mehreren Stoffen gleichzeitig in Lösung.

- ⇒ Halbstufenpotential ⇒ qualitative Analyse
- ⇒ Diffusionsgrenzstrom ⇒ quantitative Analyse

Der nutzbare Spannungsbereich ist abhängig vom verwendeten Lösungsmittel und Elektrolyt. Für wässrige Lösungen wird der Spannungsbereich einerseits durch die **Reduktion von Protonen** zu Wasserstoff begrenzt, andererseits durch die **Oxidation des Quecksilbers**. In sauren Lösungen kann im Bereich von +0.4 bis -1V, in alkalischen Lösungen im Bereich von +0.4 bis -2V gemessen werden.

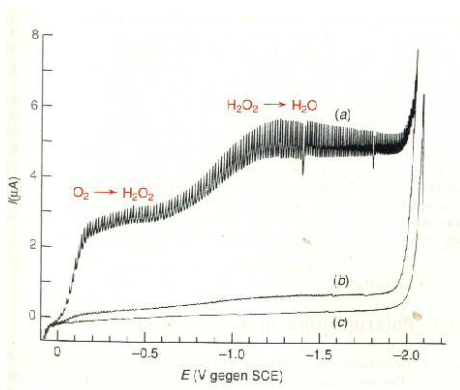
<http://www.youtube.com/watch?v=C8CM7d5e5Vg>



Jaroslav Heyrovský  
(Chemienobelpreis 1959)

## Sonstiges zur Polarographie

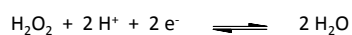
## Sauerstoffentfernung



**Abb.** Polarogramm einer 0,1 M KCl (a) gesättigt mit Luft, (b) nach unvollständiger Entgasung und (c) nach vollständiger Entgasung

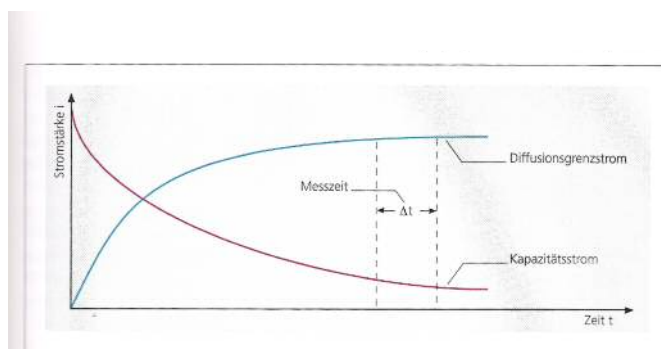


$$E_{1/2} = -0,1 \text{ V (gegen GKE)}$$



$$E_{1/2} = -0,9 \text{ V (gegen GKE)}$$

## Sonstiges zur Polarographie II



**Abb.** Zeitlicher Verlauf und Diffusionsgrenzstrom und Kapazitätsstrom während der Lebensdauer eines Quecksilbertropfens

- ⇒ In der Grundlösung für eine polarographische Analyse wird auch ohne Anwesenheit eines Depolarisators (Analyt) in einer Strom-Spannungskurve ein geringer Stromfluss auftreten ⇒ Aufladung des Tropfens (elektrochemische Doppelschicht)  
⇒ **Kapazitätsstrom (siehe Abb.)**
- ⇒ Kapazitätsstrom nimmt zum Ende der Tropfenlebensdauer ab (geringes Oberflächenwachstum) ⇒ daher ist es sinnvoller am Ende der Tropfenlebensdauer zu messen ⇒ Tast – oder *pulse*-Polarographie (siehe Abb.)



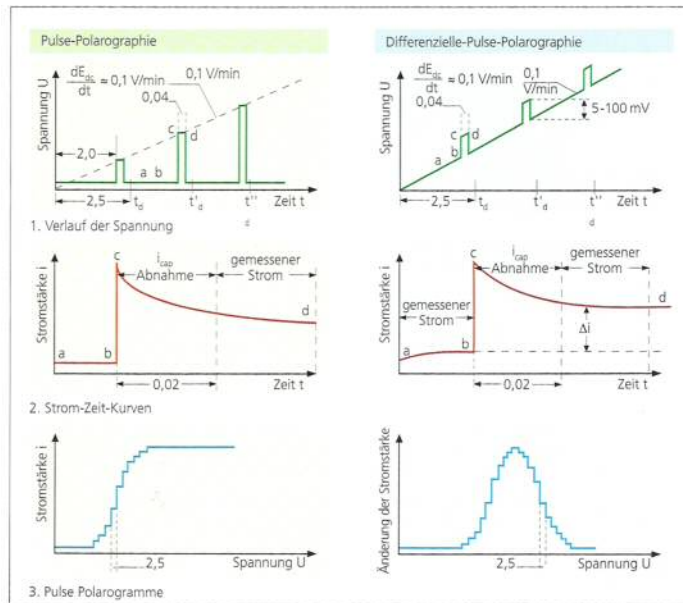


Abb. 4.20 Vergleich von pulse- und differenzieller pulse-Polarographie.

### Inverse Voltammetrie (Stripping-Analyse)

Bei der **Inversvoltammetrie** wird der Analyt an einem Quecksilbertropfen oder einem dünnen Film aus Hg zunächst durch elektrochemische Reduktion im Tropfen oder Film aufkonzentriert. Die elektroaktive Spezies wird dann von der Elektrode durch Umkehr des Spannungsverlaufs entfernt (gestrippt) (Oxidation) (Anodisches Stripping).



Hanging Mercury Drop Electrode (HMDE)

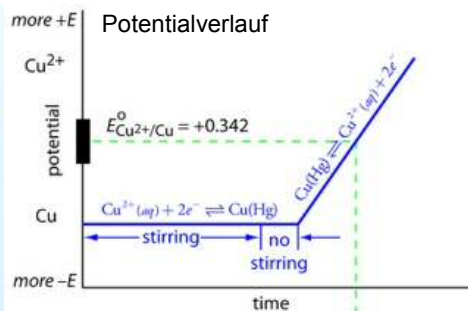
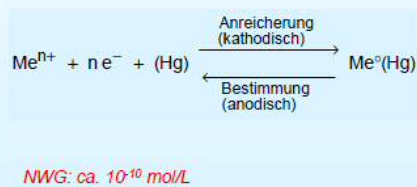
Unterschied (z.B. zur Polarographie): **Voranreicherung**  
Konkret: Abscheidung des Metalls bei konstanter Elektrolysespannung am Hg-Tropfen (Amalgambildung)

- Voraussetzung:  
gute Löslichkeit des Metalls im Hg, ansonsten keine reproduzierbaren Strom-Spannungs-Kurven

- Änderung des Arbeitselektrodenpotentials in anodischer Richtung mit konstanter Änderungsgeschwindigkeit

Wiederauflösung = Bestimmungsschritt

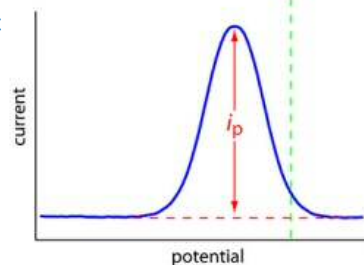
## Anodisches Stripping



$i_p$  anodisch = Wiederauflösung = Bestimmungsschritt

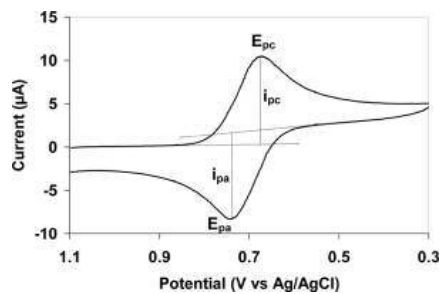
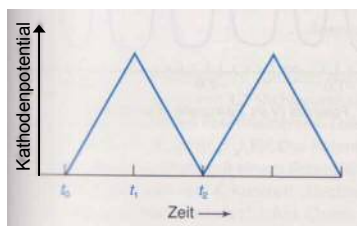
Potentialverlauf:

- zunächst Anreicherung von Cu im Hg-Tropfen (Zeit variabel  $\Rightarrow$  NWG)
- dann positivieren des Potentials über das Standardpotential  $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$  hinaus
- Messung von  $i_p \Rightarrow [\text{Cu}^{2+}]$



## Cyclovoltammetrie (Zyklische Voltammetrie)

Anlegen einer Dreiecksspannung an die Arbeitselektrode:



Messung des Stroms und Auftragung gegen das Potential

$\Rightarrow$  Cyclovoltammogramm

Auswertung von  $E_{pc}$  (kathodischer Peak),  $E_{pa}$  (anodischer Peak),  $i_{pc}$  (kathodischer Peakstrom) und  $i_{pa}$  (anodischer Peakstrom)

Einsatzgebiete

- $\Rightarrow$  Thermodynamik von Redoxreaktionen (z.B. Bestimmung von Redoxpotentialen von Molekülen)
- $\Rightarrow$  Kinetik chemischer Reaktionen
- $\Rightarrow$  Nachweis reaktiver Zwischenstufen

### Zusammenfassung dynamische elektroanalytische Verfahren (mit Stromfluß)

- Konduktometrie (Messung der Leitfähigkeit)
- Elektrogravimetrie (Messung der Gewichts Differenz nach elektrochem. Abscheidung)
- Coulometrie (Messung der „Strommenge“)
- Voltammetrische Methoden (Messung des spannungsabhängigen Stromverlaufs)
  - Polarographie (quantitative Analyse)
  - Inverse Voltammetrie (quantitative Analyse nach Anreicherung)
  - Cylovoltammetrie (Aufklärung von Reaktionskinetik und –mechanismen)

Ursachen für Potentialänderungen bei Stromfluß (Abw. von Nernst)

- Ohmsches Potential
- Konzentrationspolarisation (Konzentrationsüberspannung)
- Überspannung

Wichtige Begriffe:

- Nernstsche Diffusionsschicht
- polarisierbare bzw. unpolarisierbare Elektroden

### Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) und Atomemissionsspektroskopie (AES) auch OES (Optische Emissionsspektroskopie)

Ein wenig historisches .....

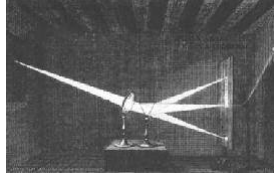
Als ersten Spektroskopiker könnte man Joannes Marcus Marci von Kronland (1595 – 1667), Professor der Medizin an der Universität Prag, bezeichnen, der in einem 1648 erschienen Buch die Entstehung eines Regenbogens auf der Basis von Beugung und Streuung von Licht in Wassertröpfchen erklärte.



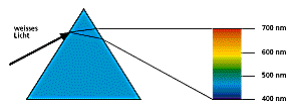
Abb. Joannes Marcus Marci von Kronland

Allerdings wird oft Isaac Newton mit dem Beginn der optischen Spektroskopie in Verbindung gebracht:

1672  $\Rightarrow$  Brief Newton's an die Royal Scientific Society  $\Rightarrow$  Beschreibung der Auftrennung des Sonnenlichts in Spektralfarben durch ein Prisma



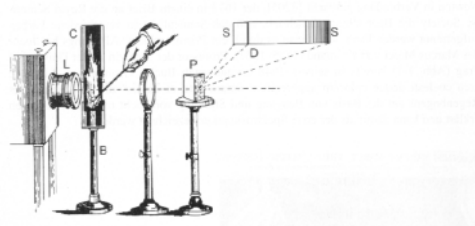
**Abb.** Newtons Prismenexperiment



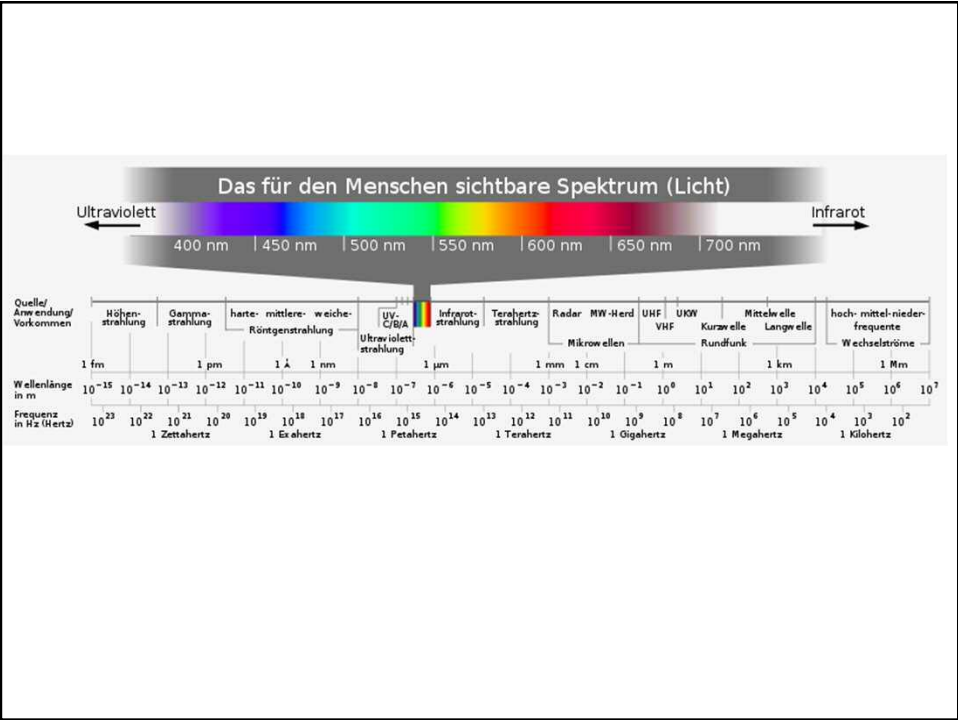
**Abb.** Zerlegung des weißen Lichts im Prisma

Frühe 19. Jahrhundert  $\Rightarrow$  Beobachtung des spektral zerlegten Sonnenlichts  $\Rightarrow$  z.B. Fraunhofer (Absorptionsvorgänge in der Sonnenatmosphäre)

1859 Bunsen und Kirchhoff  $\Rightarrow$  erstes Experiment zur Atomabsorption



**Abb.** Versuchsaufbau von Kirchhoff und Bunsen zur Untersuchung der Lichtabsorption (Linienumkehr) durch Natrium. Die durch die Linse L gebündelte Strahlung einer Lampe durchstrahlt die Flamme eines Bunsenbrenners B, in der mit Hilfe eines Löffels Natriumchlorid eingebracht wird. Das durch das Prisma P spektral zerlegte Strahlungsbündel wird auf dem Schirm S beobachtet. Die Natriumlinien treten dabei als schwarze Unterbrechungen in dem sonst kontinuierlichem Spektrum auf.



| Elektromagnetische Strahlung                                                                               | Wellenlänge (nm) | Frequenz (s <sup>-1</sup> ) | Wellenzahl (cm <sup>-1</sup> ) | Energie (kcal · mol <sup>-1</sup> ) (kJ · mol <sup>-1</sup> ) (eV) | Wechselwirkungsart                                           |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|-----------------------------|--------------------------------|--------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|
| Kernresonanz 0,1–10 m                                                                                      | 10 <sup>10</sup> | 3 · 10 <sup>7</sup>         | 10 <sup>-3</sup>               | 3 · 10 <sup>-6</sup> 1,2 · 10 <sup>-5</sup> 1,2 · 10 <sup>-7</sup> | Anregung von magnetischen Übergängen der Atomkerne (I > 0)   |
| ESR 0,1–10 cm                                                                                              | 10 <sup>8</sup>  | 3 · 10 <sup>9</sup>         | 10 <sup>-1</sup>               | 3 · 10 <sup>-4</sup> 1,2 · 10 <sup>-3</sup> 1,2 · 10 <sup>-6</sup> | Anregung ungepaarter Elektronen                              |
| Mikrowellen 0,1–10 cm                                                                                      | 10 <sup>6</sup>  | 3 · 10 <sup>11</sup>        | 10                             | 3 · 10 <sup>-2</sup> 1,2 · 10 <sup>-1</sup> 1,2 · 10 <sup>-3</sup> | Rotationen von Molekülen                                     |
| IR 0,78–10 <sup>5</sup> µm<br>IR C 3000–10 <sup>6</sup> nm<br>IR B 1400–3000 nm<br>IR A 780–1400 nm        | 10 <sup>4</sup>  | 3 · 10 <sup>13</sup>        | 10 <sup>3</sup>                | 3 12 1,2 · 10 <sup>-1</sup>                                        | Raman<br>Anregung von Molekülschwingungen                    |
| VIS 380–780 nm<br>UV 200–400 nm<br>UV A 315–400 nm<br>UV B 280–315 nm<br>UV C 200–280 nm<br>VUV 100–200 nm | 10 <sup>2</sup>  | 3 · 10 <sup>15</sup>        | 10 <sup>5</sup>                | 3 · 10 <sup>2</sup> 1,2 · 10 <sup>3</sup> 12,4                     | Anregung von Elektronenübergängen, Emission, Flammen-AA, PAS |
| Röntgenstrahlung 0,01–10 nm                                                                                | 1                | 3 · 10 <sup>17</sup>        | 10 <sup>7</sup>                | 3 · 10 <sup>4</sup> 1,2 · 10 <sup>5</sup> 1,2 · 10 <sup>3</sup>    | Entfernung der Elektronen aus inneren Energieniveaus         |
| Mössbauer 100 keV<br>γ-Absorption                                                                          | 10 <sup>-2</sup> | 3 · 10 <sup>19</sup>        | 10 <sup>9</sup>                | 3 · 10 <sup>6</sup> 1,2 · 10 <sup>7</sup> 1,2 · 10 <sup>5</sup>    | Resonanzabsorption der Kerne                                 |
| γ-Strahlung > 1 MeV                                                                                        | 10 <sup>-4</sup> | 3 · 10 <sup>21</sup>        | 10 <sup>11</sup>               | 3 · 10 <sup>8</sup> 1,2 · 10 <sup>9</sup> 1,2 · 10 <sup>7</sup>    | Kernumwandlungen                                             |

AAS Atomabsorptionsspektroskopie, PAS Photoakustische Spektroskopie, VUV Vakuum UV

**Tab.** Wellenlänge (bzw. Energie) der elektromagnetischen Strahlung und jeweilige Wechselwirkung mit Materie (Kerne, Elektronen, Moleküle)

### Physikalische Grundlagen AAS (I)

Atomspektren  $\Rightarrow$  Linienspektren, die für die emittierenden oder absorbierenden Atome (Elemente) spezifisch sind

Kirchhoff: „Jede Materie kann auf der Wellenlänge Strahlung absorbieren, auf der sie auch selbst Strahlung emittiert“

Atomspektren tragen Informationen über den Atombau der Elemente. Die grundlegenden Prozesse bei der optische Atomspektroskopie stehen mit den äußeren Elektronen der Atome in Verbindung (im Gegensatz z.B. zur Röntgenspektroskopie).

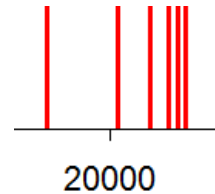
#### Einfachster Fall: Wasserstoff

Im Jahr 1885 veröffentlichte Balmer eine mathematische Beschreibung der Atomlinien des Wasserstoffs:

$$\nu' = 1/\lambda = R(1/2^2 - 1/n^2) \quad <1>$$

mit  $\nu'$  = Wellenzahl [ $\text{cm}^{-1}$ ],  $\lambda$  = Wellenlänge [cm],  $R$  = Rydberg-Konstante ( $109677 \text{ cm}^{-1}$ ) und  $n = 3, 4, 5, \dots$

| $n$ | $\nu'$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] (berechnet nach Gl. <1>) |
|-----|------------------------------------------------------|
| 3   | 15233                                                |
| 4   | 20564                                                |
| 5   | 23032                                                |
| 6   | 24373                                                |
| 7   | 25181                                                |
| 8   | 25706                                                |



Bohr erklärt diesen Zusammenhang später durch **diskrete Energieniveaus**, die sich durch unterschiedliche **Orbitale** der Elektronen ergeben. ( $n$  in Gl. <1> = **Hauptquantenzahl**)

$\Rightarrow$  Balmer beschrieb also die Lichtabsorption des Wasserstoffatoms (z.B. in der Sonnenatmosphäre), wenn das Elektron von der „2ten Schale“ ( $n = 2$ ) auf die 3te, 4te, 5te usw. angehoben wird.

Die Wellenlänge des absorbierten Lichts ergibt sich über  $\lambda = 1 / \nu'$ :

| $n$ | $\lambda$ [nm] |
|-----|----------------|
| 3   | 656            |
| 4   | 486            |
| 5   | 434            |
| 6   | 410            |
| 7   | 397            |
| 8   | 389            |

Die dabei aufgenommene Energie  $E$  [J] lässt sich ebenfalls leicht berechnen über:

$$E = h \cdot \nu = h \cdot c / \lambda = h \cdot c \cdot \nu' \quad <2>$$

mit  $h$  = Plancksches Wirkungsquantum ( $6.623 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ ),  $\nu$  = Frequenz des absorbierten Lichts [ $\text{s}^{-1}$ ],  $c$  = Lichtgeschwindigkeit ( $3 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ )

⇒ Balmers Gleichung kann verallgemeinert werden und es ergeben sich verschiedene „Serien“ von Linien im Wasserstoffspektrum :

$$\nu' = 1/\lambda = R(1/n_1^2 - 1/n_2^2) \quad <3>$$

wobei  $n_2$  eine Serie von ganzen Zahlen  $> n_1$  ist und  $n_1 = 1,2,3,4,\dots$   
( $n_1 = 1$  Lyman,  $n_1 = 2$  Balmer,  $n_1 = 3$  Paschen,  $n_1 = 4$  Brackett,  $n_1 = 5$  Pfund Serie)

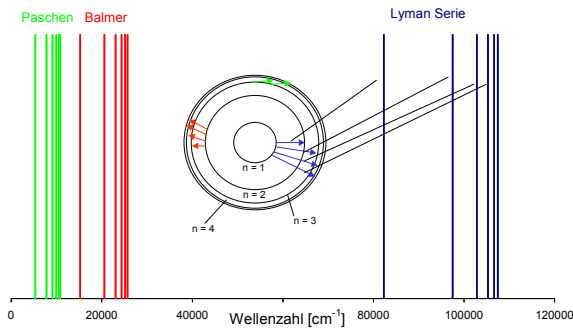


Abb. Linienspektrum des Wasserstoffs als Funktion der Wellenzahl ( $\nu'$ ) (welche proportional zur Energie ( $E = h \cdot c \cdot \nu'$ ) der absorbierten Strahlung ist)

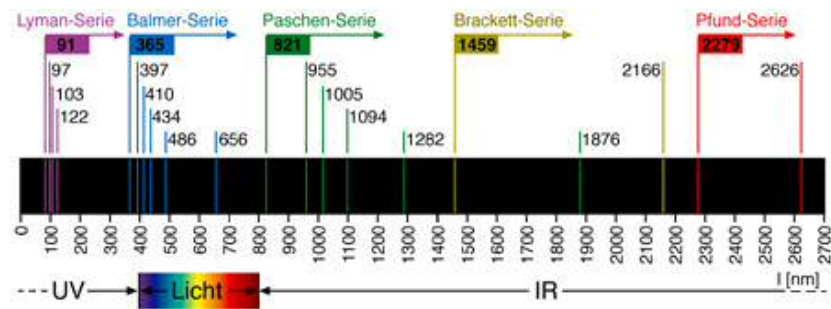
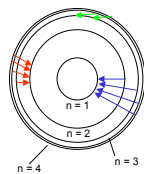


Abb. Linienspektrum des Wasserstoffs als Funktion der Wellenlänge



Beim „Zurückfallen“ der Elektronen auf weiter innenliegende „Schalen“ wird Strahlung mit der gleichen Wellenlänge emittiert

⇒ Atomemission

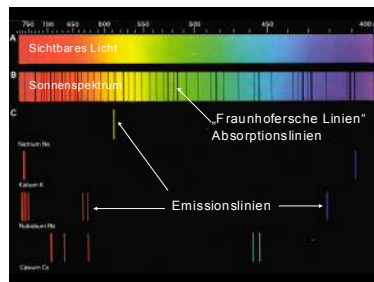




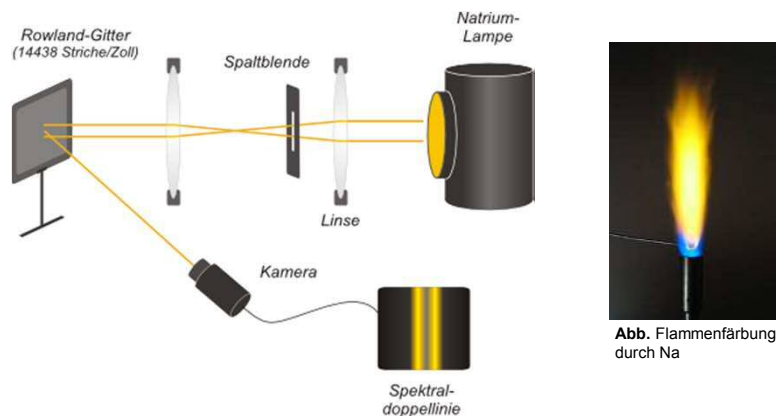
In der Abbildung oben (a) wird das Absorptionsspektrum des Natriums wiedergegeben. Nach kürzeren Wellenlängen hin (zunehmende Energie) erscheinen die Linien der Hauptserie in immer engeren Abständen und nehmen dabei an Intensität ab, bis schließlich eine „Konvergenzstelle“ auftritt, jenseits derer man keine Linien mehr beobachtet, sondern eine kontinuierliche Absorption  $\Rightarrow$  Ionisierungsenergie des Natriums

**Absorptionsspektrum** vergleichsweise **linienarm** (begrenzte Anzahl von Übergangsmöglichkeiten vom Grundzustand aus)

**Emissionsspektren** sind **komplexer**  $\Rightarrow$  das Leuchtelektron der angeregten Atome kann durch Stöße mit anderen Atomen „beliebige“ Terme (beliebige  $n$  und  $l$ ) erreichen und auf verschiedene Niveaus „zurückfallen“ (vergleiche obige Abbildung (b)).



### Die Natrium-Doppellinie

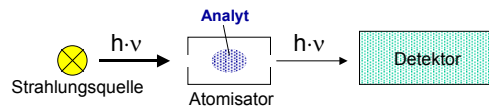


Durch die Kopplung des Elektronenspins mit seinem Bahndrehimpuls (Spin-Bahn-Kopplung) ist der 3p-Zustand in zwei Zustände mit Gesamtdrehimpuls  $1/2$  bzw.  $3/2$  aufgespalten, je nachdem ob Spin und Bahndrehimpuls parallel oder antiparallel eingestellt sind. (Kopplung zweier magnetischer Momente)

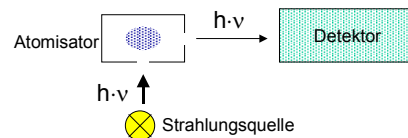
Die beobachtete Aufspaltung der Natrium-D-Linie sowie ähnlicher Linien anderer Alkalimetalle veranlasste Goudsmit und Uhlenbeck im Jahre 1925, die Existenz des Elektronenspins zu postulieren

### Methoden der optischen Atomspektroskopie

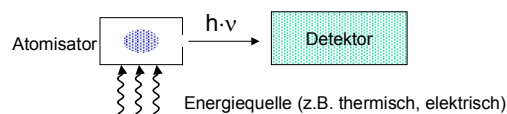
Erfolgt die Anregung durch optische Strahlung und nehmen die Atome definierte Energiebeträge dieser Strahlung auf (s.o.)  $\Rightarrow$  Beobachtung des **Absorptionsspektrums**



Wird die durch die Strahlungsabsorption aufgenommene Energie zumindest von einem Teil der Atome wieder in Form von Strahlung abgegeben  $\Rightarrow$  Beobachtung des **Fluoreszenzspektrums**



Erfolgt die Anregung der Atome durch thermische oder elektrische Energie, d.h. durch Zusammenstöße mit anderen Teilchen, und gibt zumindest ein Teil der Atome die aufgenommene Energie in Form von Strahlung wieder ab  $\Rightarrow$  Beobachtung des **Emissionsspektrums**



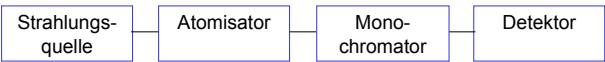
### Das Spektrometer (AAS)



**Abb.** Sir Alan Walsh 1952



**Abb.** Erster Entwurf einer analytische genutzten Atomabsorption aus einem Bericht aus dem Jahre 1952.



Blockdiagramm eines Atomabsorptionsspektrometers

**Strahlungsquellen**

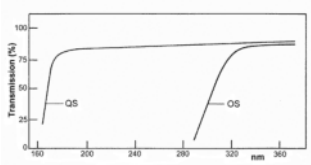
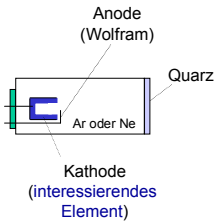
- Linienstrahler
- Kontinuumstrahler

**Linienstrahler**

Linienstrahler sind spektrale Strahlungsquellen, in denen das interessierende Element während des Betriebs verdampft und angeregt wird, sodass es sein Spektrum aussendet.

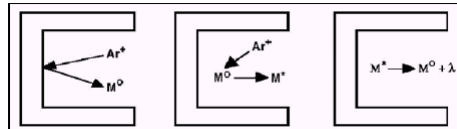
**Hohlkathodenlampen**

Der am häufigsten eingesetzte Strahler in der AAS ist die Hohlkathodenlampe (HKL). Wie der Name impliziert, wird das interessierende Element in Form einer hohlen, zylindrischen Kathode eingesetzt. Die Anode besteht in der Regel aus Wolfram. Beide Elektroden sind in ein unter geringem Druck (ca. 1kPa oder 10 mbar) mit einem Edelgas (Ne oder Ar) gefüllten Glaszylinder eingeschmolzen, der an der Strahlungsaustrittsseite ein Quarzfenster besitzt (siehe Zeichnung).



**Abb.** Transmissionspektren von Glas (OS) und Quarz (QS)

Wird eine Spannung von etwa 100-200 V zwischen den Elektroden angelegt so kommt es zu einer Glimmentladung. Elektronen treten aus der Kathode aus und bewegen sich in Richtung Anode. Auf ihrem Weg ionisieren sie Edelgasatome ( $e^- + \text{Ar} \rightarrow 2e^- + \text{Ar}^+$ ). Die Argonkationen werden im elektrischen Feld in Richtung Kathode beschleunigt. Beim Auftreffen schlagen sie Metallatome aus der Kathodenoberfläche heraus (*engl. „sputtern“*). Die Metallatome werden im Hohlraum ihrerseits durch Wechselwirkung mit Elektronen oder Stöße mit Ionen zur Strahlung angeregt.



HKLs lassen sich für praktisch alle mit der AAS bestimmbaren Elemente herstellen.

Welche Elemente lassen sich mit der AAS bestimmen  $\Rightarrow$  praktisch **alle Metalle** (Li  $\rightarrow$  U), aber auch **einige Halb- und Nichtmetalle** z.B. As, B, P, Si (z.T. mit schlechten Nachweisgrenzen).

Um den Aufwand zur Bestimmung verschiedener Elemente in der gleichen Probe zu verringern, werden auch **Mehrelementlampen** eingesetzt (Vermischen verschiedener Metallpulver, Pressen in Hohlkathodenform, Sintern).

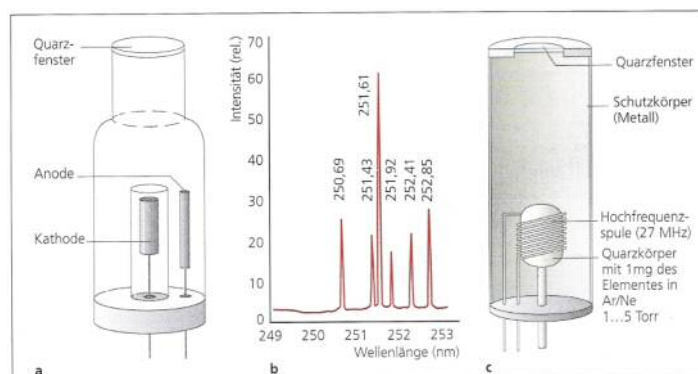
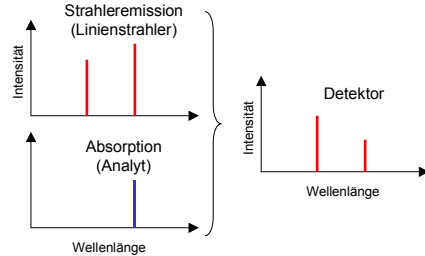


Abb. 6.4 (a) Hohlkathodenlampe (HKL), (b) Emissionsspektrum einer Si-HKL, (c) elektrodlose Entladungslampe (engl. electrodeless discharge lamp, EDL).

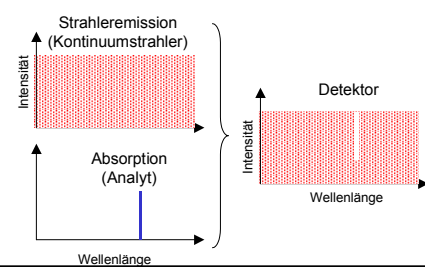
Verwendung von EDL's vor allem für **leichtflüchtige Elemente** (Schwierigkeiten HKL's herzustellen) z.B. für As, Rb, Cs oder P.

#### Kontinuumstrahler

Strahlung verteilt sich „kontinuierlich“ auf einen größeren Wellenlängenbereich. Unterschiede in den Meßprinzipien bei der Verwendung von Linien- und Kontinuumstrahlern ergeben sich aus den beiden Graphiken unten.



Vergleich Verwendung  
Linienstrahler/Kontinuumstrahler:  
**Linienstrahler**



Vergleich Verwendung  
Linienstrahler/Kontinuumstrahler:  
**Kontinuumstrahler**

Die Energieverteilung des Gesamtprozesses lässt sich wie folgt ausdrücken:

$$E_e = E_{D_2}^* = E_{D^+} + E_{D^-} + h\nu$$

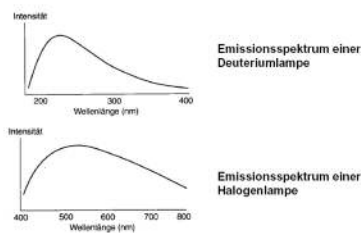
$E_{D^+}$  und  $E_{D^-}$  = kinetische Energien der beiden Deuteriumatome

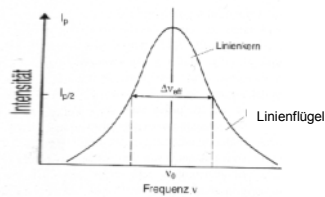
Die Summe von  $E_{D^+}$  und  $E_{D^-}$  kann kontinuierlich von 0 bis  $E_{D_2}^*$  variieren  $\Rightarrow$  „quasi“ kontinuierliches Spektrum ( $h\nu$ )

#### Halogenglühlampe

Elektrisch geheizte Metallwendel (Wolfram) in einem mit Spuren von Halogenen gefüllten Glaskolben (Quarz)  $\Rightarrow$  höhere Temperaturen des Wolframdrahts. Hohe Strahlungsintensitäten oberhalb von 300 nm

$\Rightarrow$  Deuteriumlampe und Halogenglühlampe ergänzen sich in ihren Einsatzbereichen





**Abb.** Linienprofil und Halbwertsbreite einer Spektrallinie

Ursache verschiedene Verbreiterungsmechanismen

- ⇒ natürliche Linienbreite
- ⇒ Dopplerverbreiterung
- ⇒ Stoßverbreiterung
- ⇒ Selbstabsorption

#### Natürliche Linienbreite

Nach der **Heisenbergschen Unschärferelation** (1927) ist es prinzipiell unmöglich Ort und Impuls eines Teilchens mit beliebiger Genauigkeit zu ermitteln.

$$\Delta p_x \cdot \Delta x = \frac{h}{2\pi} \quad \text{mit } \Delta p_x = \text{Unschärfe des Impulses } (p = m \cdot v)$$

$h = \text{Plancksches Wirkungsquantum}$

Die minimale Halbwertsbreite einer Linie rührt nun daher, dass ein angeregtes Atom nur eine sehr kurze Zeit (eben  $\Delta t$  oder  $t$ ) im angeregten Zustand verbleibt (**Relaxationszeit**,  $10^{-9} - 10^{-8}$  s), bevor es die Anregungsenergie in Form eines Photons wieder abstrahlt.

⇒ Heisenbergschen Unschärferelation ⇒ Energieniveaus des angeregten Zustands sind nur mit einer Unsicherheit  $\Delta E$  bestimmbar, die mit der Beobachtungszeit  $\Delta t$  verknüpft ist :

$$\Delta E \cdot \Delta t = \frac{h}{2\pi}$$

Bsp.

Angenommen die mittlere Lebensdauer des angeregten Natriumatoms beträgt  $1 \cdot 10^{-9}$  s. Die Wellenlänge des Übergangs des „Leuchtelektrons“ des Natriums vom 3p zum 3s Orbital beträgt ca. 590 nm ( $590 \cdot 10^{-9}$  m) (siehe Abb. oben). Berechnen Sie den Näherungswert für die Breite der so erzeugten Emissionslinie.

$$\Delta E \cdot \Delta t = \frac{h}{2\pi} \quad \text{mit} \quad E = h \cdot \nu \quad \text{bzw.} \quad \Delta E = h \cdot \Delta \nu$$

ergibt sich:

$$h \cdot \Delta \nu \cdot \Delta t = h / 2\pi \quad \text{bzw.} \quad \Delta \nu \cdot \Delta t = 1 / 2\pi$$

$$\Delta t = 1 \cdot 10^{-9} \text{ s} \quad \Rightarrow \quad \Delta \nu = 1 / (2\pi \cdot 1 \cdot 10^{-9}) = 1,59 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$$

(Unschärfe der Frequenz)

Beziehung zwischen der Unschärfe der Frequenz und Unschärfe der Wellenlänge  $\Rightarrow$   
Umstellen von  $c = \nu \cdot \lambda$  nach:

$$y = f(x) \quad \longrightarrow \quad f(x) = x^n \quad \longrightarrow \quad f'(x) = n \cdot x^{n-1} \text{ (Potenzregel)}$$

$\nu = c \cdot \lambda^{-1}$  und differenzieren der Frequenz ( $d\nu$ ) nach  $\lambda$ :

$$dy = f'(x) dx$$

$$d\nu = -1 c \lambda^{-2} d\lambda$$

Durch Umstellen und Näherung ( $d\nu \Rightarrow \Delta\nu$  und  $d\lambda \Rightarrow \Delta\lambda_{1/2}$ ) ergibt sich:

$$\Delta\nu = -1 c \lambda^{-2} \Delta\lambda_{1/2}$$

$$(\Delta\nu \lambda^2) / c = - \Delta\lambda_{1/2} \quad \text{bzw.} \quad |\Delta\lambda_{1/2}| = (\Delta\nu \lambda^2) / c$$

$$|\Delta\lambda_{1/2}| = (1,59 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1} \times (590 \cdot 10^{-9} \text{ m})^2) / (3 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1})$$

$$|\Delta\lambda_{1/2}| = 1,84 \cdot 10^{-13} \text{ m} = 0,184 \text{ pm}$$

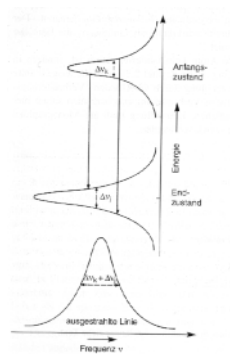
wäre die mittlere Lebensdauer  $1 \cdot 10^{-8} \text{ s}$  ergibt sich:

$$|\Delta\lambda_{1/2}| = (1,59 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1} \times (590 \cdot 10^{-9} \text{ m})^2) / (3 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1})$$

$$|\Delta\lambda_{1/2}| = 1,84 \cdot 10^{-13} \text{ m} = 0,0184 \text{ pm}$$

$\Rightarrow$  je kürzer die Lebensdauer im angeregten Zustand (Relaxationszeit) desto breiter wird die Linie

Natürliche Halbwertsbreiten sind vergleichsweise gering.

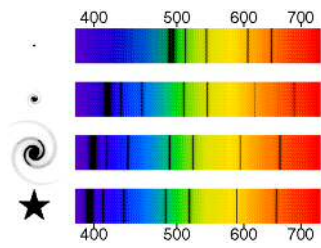


**Abb.** Natürliche Linienverbreiterung als Folge der verbreiterten Energieniveaus des Übergangs

#### Dopplerverbreiterung

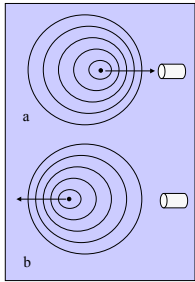
$\Rightarrow$  ungeordnete thermische Bewegung der Atome (Maxwell-Verteilung) im Atomisator (Geschw. ca. 1000 m/s im Vergleich zu 300.000.000 m/s)  $\Rightarrow$  Dopplerverbreiterung

Identische Ursache: Rotverschiebung der Fraunhoferschen Linien in Spektren entfernter Galaxien



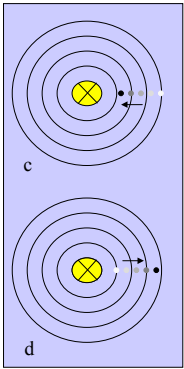
**Abb.** Rotverschiebung von Fraunhoferschen Linien eines Sterns und dreier verschieden entfernter Galaxien  $\Rightarrow$  Funktion der Geschwindigkeit (je weiter entfernt desto schneller entfernen sich die Galaxien von der Erde).

Durch die Rotverschiebung kann in diesem Fall ermittelt werden, daß die helle Galaxis sich mit 3000 km/s entfernt, die mittelhelle Galaxis mit 15000 km/s und die schwächste und entfernteste Galaxis mit 75000 km/s.



**Abb.** Schematische Darstellung der Rot- (b) bzw. Blauverschiebung (a).

**Abb.** Ursache der Dopplerverbreiterung in der AAS.  
c) Ein Atom, das sich auf die Strahlungsquelle zubewegt, trifft häufiger auf Wellenkämme und absorbiert daher Strahlung, deren Frequenz niedriger ist.  
d) Ein Atom, das sich in die gleiche Richtung wie die Strahlung bewegt, trifft seltener auf Wellenkämme und absorbiert daher Strahlung, deren Frequenz höher ist



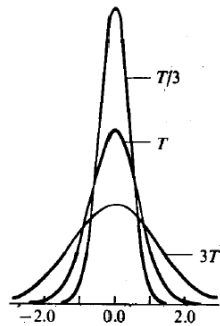


Die Halbwertsbreite  $\Delta\lambda_D$  der durch die Dopplerverbreiterung beeinflussten Linie ist gegeben durch:

$$\Delta\lambda_D = \frac{2\lambda}{c} \sqrt{\frac{2RT \ln 2}{M}} = 7,16 \cdot 10^{-7} \lambda_0 \sqrt{\frac{T}{M}}$$

d.h. die Halbwertsbreite ist direkt proportional der Wellenlänge und der Wurzel aus der absoluten Temperatur  $T$  und umgekehrt proportional der Wurzel aus dem Atomgewicht  $M$  des Strahlers (Absorbers).

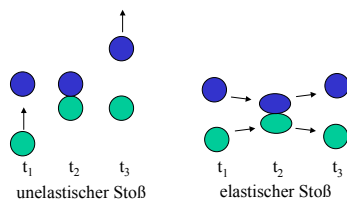
Für das erste Resonanzliniendublett des Natriums ergibt sich bei einer Temperatur von 2500 K eine Dopplerverbreiterung von 4,5 pm.



**Abb.** Einfluß der Temperatur auf das Linienprofil (Dopplerverbreiterung)

### Stoßverbreiterung

Stoßverbreiterung wird durch Kollisionen der absorbierenden (emittierenden) Spezies mit anderen Molekülen, Atomen oder Ionen verursacht. Bei Atmosphärendruck und Temperaturen von 2500 K, wie sie für Atomisatoren in der AAS typisch sind, erleidet ein Atom ungefähr 10 Zusammenstöße pro ns mit anderen Teilchen. Die Dauer eines Zusammenstoßes liegt im Bereich weniger ps ( $\Rightarrow$  mehrere Zusammenstöße während der Lebensdauer eines angeregten Zustandes).



Elastische und unelastische Stöße der Atome mit anderen Atomen oder Molekülen können die Linienbreite beeinflussen.

So können unelastische Stöße von angeregten Atomen die Anregungsenergie komplett oder teilweise auf einen Stoßpartner übertragen ( $\Rightarrow$  strahlungsloser Übergang („Quenching“)).

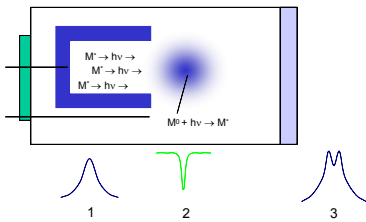
Elastische Stöße können kleine Änderungen der Energieniveaus zur Folge haben (auch von Atomen im Grundzustand)

- ⇒ Linienverbreiterung
- ⇒ Beeinflussung der Relaxationszeit angeregter Atome (Heisenberg)

Die Stoßverbreiterung ist stark vom Druck abhängig (daher auch Druckverbreiterung genannt ⇒ so bewirkt bei der Hochdruck-Hg-Lampe diese Art von Druckverbreiterung, dass über den gesamten UV und sichtbaren Bereich Strahlung erzeugt wird).

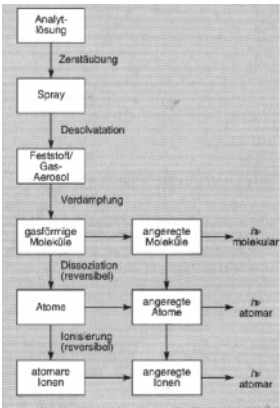
Größenordnung der Stoßverbreiterung: ca. 1 pm

Selbstabsorption und Selbstumkehr



1. Von einer HKL wird eine Emissionslinie ausgestrahlt. Doppler- und Stoßverbreiterung bewirken die Form der Bande (1).
2. Vor der Hohlkathode bildet sich während des Betriebs der HKL eine Atomwolke aus, mit vergleichsweise hohen Atomkonzentrationen (im Grundzustand M<sup>0</sup>). Diese absorbieren einen Teil der Strahlung – bei den niedrigeren Temperaturen in diesem Bereich schmalbandiger (Doppler).
3. Strahlungsprofil (3) verläßt die HKL („Selbstumkehr“)

Atomisierung



Aufgabe einer Atomisierungseinrichtung ist es, möglichst viele freie Atome im Grundzustand zu erzeugen und diese möglichst lange im Absorptionsvolumen zu halten.

Flammenatomisierung  
Elektrothermisches Atomisieren

Während der Atomisierung spielen verschiedene Prozesse eine Rolle, die in der Abbildung zusammengefaßt sind.

Abb. Während der Atomisierung auftretende Prozesse

Flammenatomisierung

Flammentypen

| Brenngas    | Oxidants         | Temperaturen [°C] | max. Brenngeschwindigkeit [cm s <sup>-1</sup> ] |
|-------------|------------------|-------------------|-------------------------------------------------|
| Erdgas      | Luft             | 1700-1900         | 39-43                                           |
| Erdgas      | Sauerstoff       | 2700-2800         | 370-390                                         |
| Wasserstoff | Luft             | 2000-2100         | 300-440                                         |
| Wasserstoff | Sauerstoff       | 2550-2700         | 900-1400                                        |
| Acetylen    | Luft             | 2100-2400         | 158-266                                         |
| Acetylen    | Sauerstoff       | 3050-3150         | 1100-2480                                       |
| Acetylen    | Distickstoffoxid | 2600-2800         | 285                                             |

Anforderungen an ideale Flammen in der AAS

- ⇒ genügend thermische Energie um den Analyt zu atomisieren ohne den Analyt merklich zu ionisieren
  - ⇒ transparent für die Absorptionsstrahlung und geringe Strahlungsemission
  - ⇒ möglichst niedrige Brenngeschwindigkeit (lange Aufenthaltszeit der Analyten)
  - ⇒ möglichst große Länge (Absorptionsvolumen - Empfindlichkeit)
  - ⇒ möglichst sicher (Explosion)
- 
- ⇒ meistens werden Acetylen-Luft- und Acetylen-Lachgas-Flammen verwendet

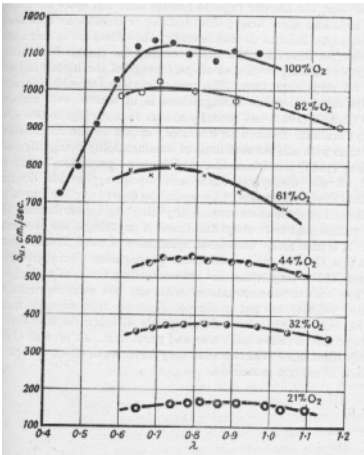


Abb. Änderung der Brenngeschwindigkeit als Funktion des Brenngas/Oxidants-Verhältnisses ( $\lambda$ ) (1=stöchiometrisch) und des Sauerstoffgehaltes des Oxidants (aus Flames, Gaydon, Wolfhard, 1953)

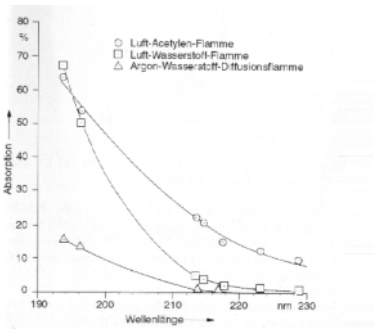
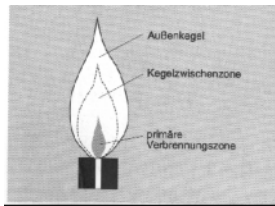


Abb. Eigenabsorption einiger Flammen (Argon-Wasserstoff-Diffusionsflamme: keine Zugabe von Sauerstoff ( $O_2$  diffundiert von aussen in die Flamme ein))

### Flammenstruktur



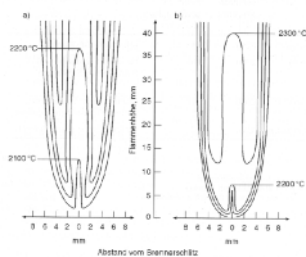
**Abb.** Schema einer Acetylen/Luft-Flamme

wichtige Bereiche der Flamme:

**primäre Verbrennungszone** (blaue Lumineszenz)  
– noch kein thermisches Gleichgewicht, kälter –  
selten analytisch genutzt

**Kegelzwischenzone** – heißester Bereich der Flamme – oft reich an freien Atomen –  
am häufigsten verwendete Teil der Flamme

**Außenkegel** – sekundäre Verbrennungszone – oft der Ort der Oxidbildung der  
Analyten



**Abb.** Temperaturverteilung a) in einer brenngasreichen und  
b) stöchiometrischen Luft-Acetylen-Flamme

Auswahl und Einstellung des Verhältnisses  
Brenngas/Oxidants kann entscheidend sein  $\Rightarrow$  z.B.  
brenngasreiche (reduzierende) Luft-Acetylen-  
Flamme zur Bestimmung von Elementen die eine  
hohe Affinität zu Sauerstoff besitzen, beispielsweise  
Cr)

### Einfluß der Temperatur auf Atomspektren

Die Temperatur übt einen starken Einfluß auf das Verhältnis angeregter zu der nicht angeregter Atome in einem Atomisierungsmedium aus. Die Größe dieses Effekts kann mit der Boltzmann-Gleichung bestimmt werden:

$$\frac{N_j}{N_0} = \frac{P_j}{P_0} e^{\left(-\frac{E_j}{kT}\right)}$$

mit  $N_j$  und  $N_0$  für die Zahl der Atome im angeregten und im Grundzustand,  $k$  Boltzmannkonstante ( $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ ),  $T$  absolute Temperatur [K],  $E_j$  Energiedifferenz zwischen angeregtem und Grundzustand [J] und  $P_j$  und  $P_0$  statistische Faktoren, die anhand der Zahl der Zustände festgelegt werden, die auf dem jeweiligen Quantenniveau gleiche Energie besitzen.

Bsp.

Berechnen Sie das Verhältnis der Zahl von Natriumatomen im angeregten 3p-Zustand zur Zahl im Grundzustand bei 2500 K.  
(Wellenlänge ( $\lambda$ ) der gelben Natriumlinie 589 nm)

Berechnung von  $E_j$ :

$$E_j = h \cdot \nu = h \cdot c / \lambda$$

$$E_j = \frac{6,632 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \times 3 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}}{590 \cdot 10^{-9} \text{ m}} = 3,37 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

es gibt zwei Quantenzustände auf dem 3s-Niveau und sechs auf dem 3p-Niveau  $\Rightarrow$

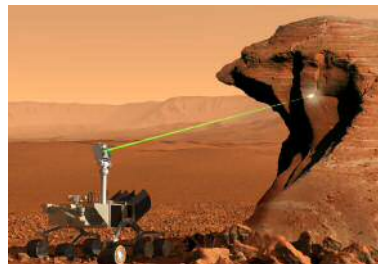
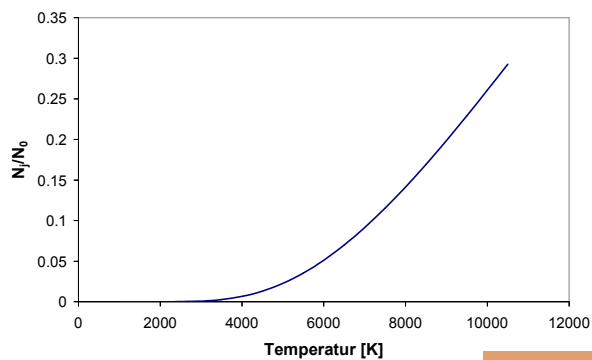
$$\frac{P_j}{P_0} = \frac{6}{2} = 3$$

Einsetzen in die Boltzmann-Gleichung:

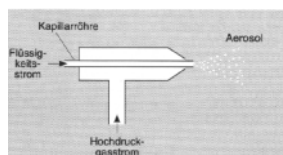
$$\frac{N_j}{N_0} = 3 \times e^{\left( \frac{-3,37 \cdot 10^{-19} \text{ J}}{1,38 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1} \times 2500 \text{ K}} \right)}$$

$$\frac{N_j}{N_0} = 1,7 \cdot 10^{-4}$$

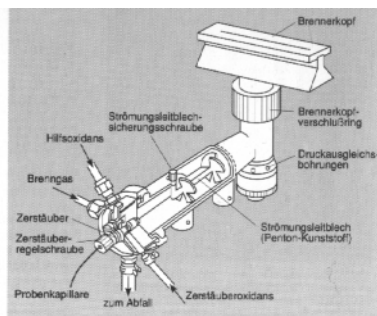
also lediglich 0,017 % der Natriumatome befinden sich bei 2500 K im angeregten Zustand  $\Rightarrow$  ca. 99,98 % im Grundzustand.



[http://www.youtube.com/watch?v=2UeE\\_Dhyluo](http://www.youtube.com/watch?v=2UeE_Dhyluo)



**Abb.** Koaxialzerstäuber. Der Hochdruckgasstrom (üblicherweise das Oxidants) strömt mit hoher Geschwindigkeit am Kapillarende vorbei und zerteilt die austretende Flüssigkeit in feine Tröpfchen (Aerosol).



**Abb.** Laminarstrombrenner

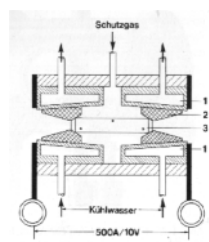
Das Aerosol wird mit dem Brenngas gemischt und fließt an einer Reihe von Prallflächen vorbei, die alle außer die feinsten Tröpfchen abfangen (ein großer Teil der Probe sammelt sich folglich am Boden der Mischkammer). Die Mischung Aerosol/Brenngas/Oxidants werden in einer 5-10 cm langen Schlitzbrenner verbrannt.

#### Vorteile der Flammen-Atomisatoren:

gute Reproduzierbarkeit,  
isotherme Bedingungen  
geringer Untergrund  
wenig Interferenzen  
preisgünstig (technisch einfach) <http://www.youtube.com/watch?v=-fCX8OFBO-A>

#### Elektrothermische Atomisatoren (Heizvorgang durch Strom)

Statt einer Flamme wird ein beheiztes Graphitrohr zur Atomisierung verwendet.



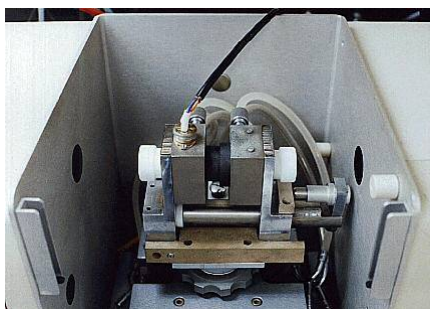
**Abb.** Graphitrohrfurn von Perkin-Elmer

Wenige Mikroliter der Probe werden durch eine Bohrung in das Graphitrohr gegeben

- ⇒ Temperaturerhöhung
- ⇒ Eindampfen
- ⇒ weitere Temperaturerhöhung
- ⇒ Veraschen (z.B. org. Matrix)
- ⇒ schnelles Aufheizen auf 2300 bis 3300 K
- ⇒ Atomisierung (ca. 500 A bei 10 V)



**Abb.** Graphitrohre für die ET AAS (auch GF AAS (Graphite Furnace AAS))



**Abb.** Graphitofen-AAS

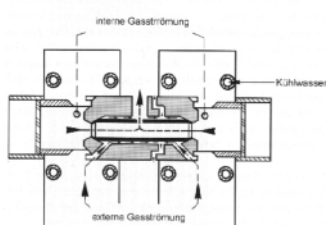
<http://www.youtube.com/watch?v=7MvG6VYBh8o>

#### Vorteil der ET AAS gegenüber der FAAS

bessere Nachweisgrenzen  
(2-3 Größenordnungen (längere Aufenthaltszeiten der Atome im Absorptionsvolumen, keine Verdünnung durch Brenngase))

#### Nachteil der ET AAS gegenüber der FAAS

schlechtere Reproduzierbarkeit  
starke Matrixeffekte (z.B. Einfluss organischer Begleitsubstanzen auf die Signalhöhe)



**Abb.** Interne und externe Schutzgasströmung (Perkin-Elmer)

GF AAS sollte unter Schutz- bzw. Spülgas betrieben werden:

- ⇒ um eine Oxidation des Graphitrohrs zu unterbinden
- ⇒ um die bei der Trocknung bzw. Veraschung entstehenden Gase aus dem Absorptionsvolumen auszutreiben (Verringerung von Matrixeffekten)

### Graphitrohr-Varianten

#### Quergeheizte Atomisatoren

- ⇒ längsgeheizte Atomisatoren zeigen einen Temperaturgradienten entlang der Absorptionsachse
- ⇒ schlechte Reproduzierbarkeit der Ergebnisse sowie „Memory“-Effekte

Alternative: Quergeheizte Atomisatoren

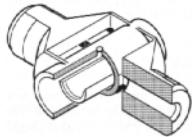
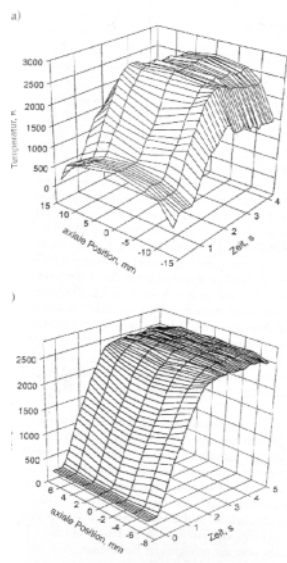


Abb. Quergeheizter Atomisator



**Abb.** Temperaturverteilung in der Gasphase über die Länge von Graphitrohren während des Atomisierungsschritts (oben: Längsgeheiztes Graphitrohr, unten: quergeheiztes Graphitrohr)



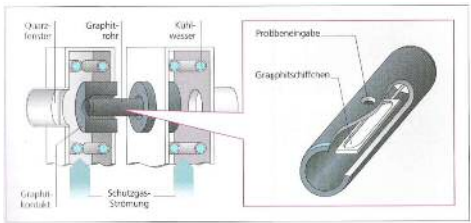
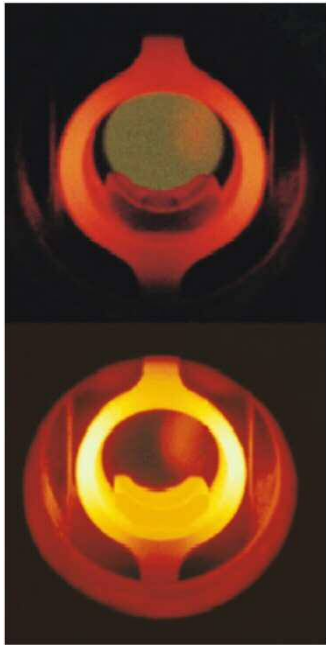
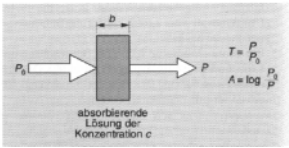


Abb. 6.6: Aufbau eines Graphitrofens – Graphitrohr mit UV-ov-Plattform.

**Abb.** Verschiedene Aufheizphasen eines quergeheizten Graphitrohrs

Das Lambert-Beersche Gesetz

In der Abbildung ist ein Strahl parallelen Lichts abgebildet, bevor und nachdem er eine Absorptionsvolumen (wässrige Lösung in einer Küvette, Atomwolke in einem Graphitrohr) mit der Dicke  $b$  cm und der Konzentration  $c$  einer absorbierenden Spezies durchquert hat.



In Folge der Wechselwirkungen zwischen den Photonen und den absorbierenden Teilchen wird die Strahlungsleistung  $P_0$  der Strahlung auf  $P$  abgeschwächt. Der **Transmissionsgrad  $T$**  (transmittance) entspricht dann dem Bruchteil der einfallenden Strahlung, der die Küvette wieder verläßt:

$$T = \frac{P}{P_0} \quad \text{oder in \%} \quad \% T = \frac{P}{P_0} \cdot 100$$

Die **Extinktion  $A$**  (engl. *absorbance*) einer Lösung oder eines Gasvolumens wird durch folgende Gleichung definiert:

$$A = -\log_{10} T = \log \frac{P_0}{P}$$

wachsende Abschwächung:

⇒ abnehmende  $T$

⇒ zunehmende Extinktion  $A$

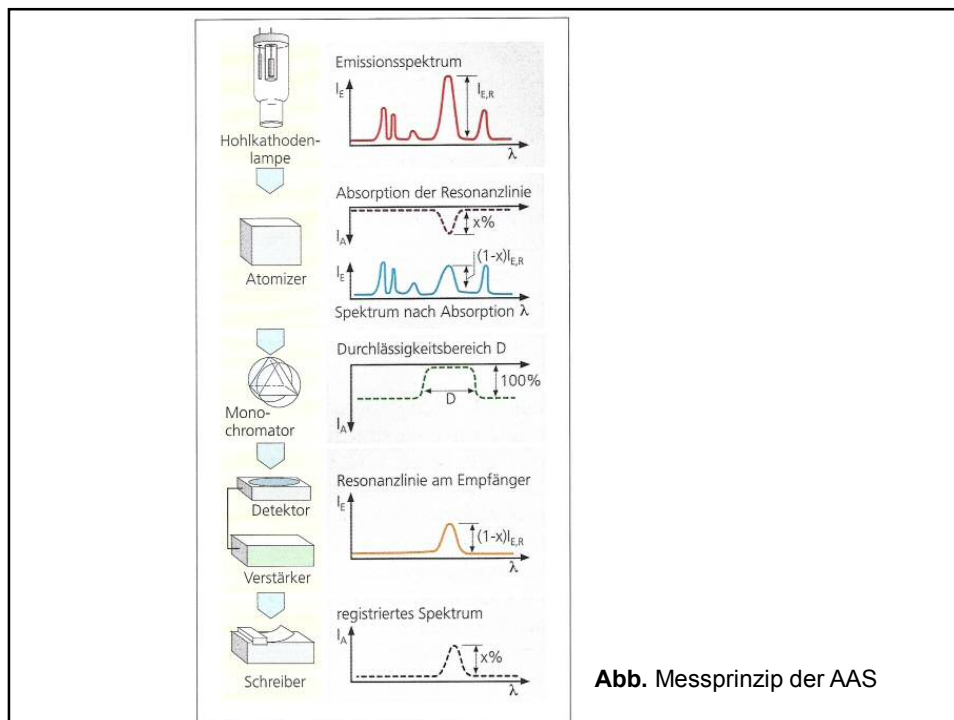
**Lambert-Beersches Gesetz:**

$$A = a \cdot b \cdot c \quad \text{mit } a = \text{Extinktionskoeffizient}$$

Die Größe von  $a$  ist abhängig von den für  $b$  und  $c$  verwendeten Einheiten. Oft wird  $b$  in cm und  $c$  in  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  angegeben ⇒  $a$  in  $\text{L} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ . Wird die Konzentration  $c$  in  $\text{Mol} \cdot \text{L}^{-1}$  und  $b$  in cm angegeben, nennt man den Extinktionskoeffizienten den **molaren Extinktionskoeffizienten** (spezielles Symbol  $\epsilon$ ).

Häufiger findet man das Lambert-Beersche-Gesetz in der Form:

$$\log \frac{P_0}{P} = A = \epsilon \cdot c \cdot d \quad \text{mit } d = \text{Schichtdicke der Küvette}$$



**Abb. Messprinzip der AAS**

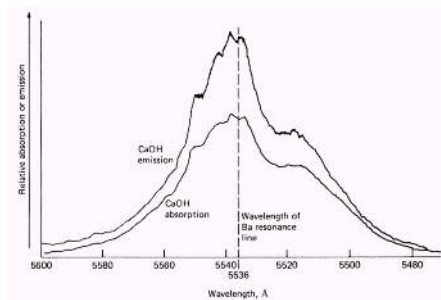
### Störungen und deren Korrektur

- ⇒ spektrale Störungen
- ⇒ chemische Störung

### Spektrale Störungen

Absorption einer störenden Spezies überlappt mit der des Analyten (bzw. liegt so nahe an der interessierenden Linie, dass die Auflösung des Monochromators nicht ausreicht)

- ⇒ Störungen aufgrund von Überlappungen einzelner Linien verschiedener Elemente eher selten  
z.B. Vanadiumlinie bei 308,211 nm und Aluminium bei 308,215 nm  
Ausweg: Nutzung einer anderen Linie: Aluminiumbestimmung bei 309,27 nm
- ⇒ „breitbandige“ Absorption oder Streuung von Strahlung durch die Probenmatrix (z.B. Absorption durch Moleküle oder Streuung an in der Flamme oder dem Ofen gebildeten Partikeln (z.B. Metalloxide, Rußpartikel bei organischen Matrices))



**Abb.** Molekulares Flammenemissions- und absorptionsspektrum von Calciumhydroxid sowie die Lage der Ba-Linie.

- ⇒ Folge: positiver Fehler bei der Bariumbestimmung durch Calcium (Überbestimmung von Barium)

### Untergrundkorrekturmethoden

Alle Untergrundkompensationstechniken basieren auf dem gleichen Prinzip: Es werden quasisimultan mit Hilfe eines **Mess-** und eines **Referenzstrahls** getrennte Messungen durchgeführt. Für eine optimale Untergrundkompensation müssen die folgenden Bedingungen erfüllt sein:

- der Referenzstrahl sollte im Gegensatz zum Messstrahl durch die atomare Absorption nicht geschwächt werden.
- sowohl der Referenz- als auch der Messstrahl werden durch nichtspezifische (breitbandige) Absorptionen gleich stark absorbiert.

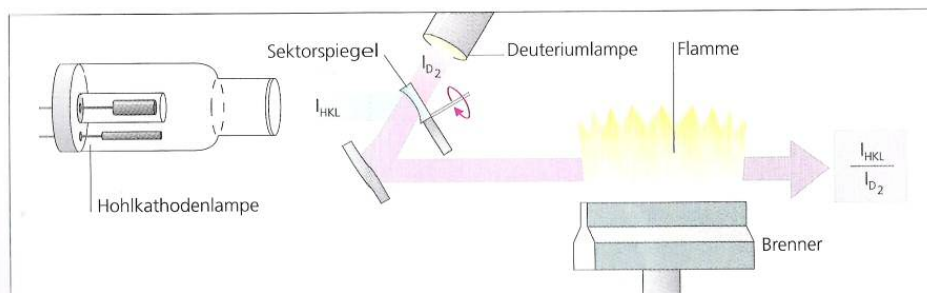
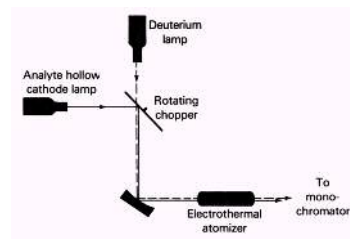
In der Praxis kommen verschiedene Kompensationsmethoden zur Anwendung:

- die Untergrundkompensation mit einem Kontinuumstrahler
- die Ausnutzung des Zeemann-Effektes zur Untergrundkompensation
- die Verwendung von Hohlkathodenlampen, die mit hohen Stromstärken gepulst werden (Smith-Hieftje-Untergrundkorrektur)

#### Untergrundkorrektur mit einem Kontinuumstrahler (FAAS und ETAAS)

Eine Deuteriumlampe (s.o.) dient als Quelle für eine kontinuierliche Strahlung und wird durch einen Chopper abwechselnd mit der Linienstrahlung aus der HKL durch das Absorptionsvolumen geleitet.

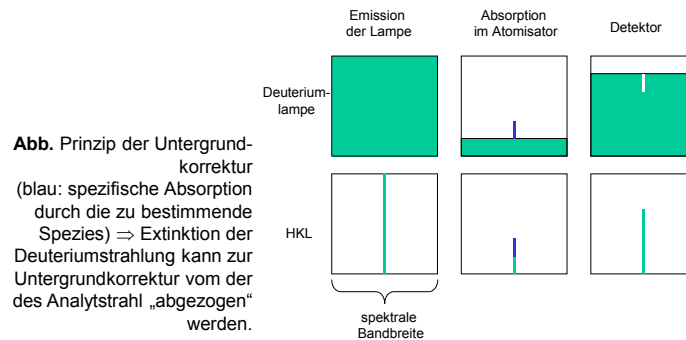
**Abb.** Schema eines Untergrundkorrektursystems für Kontinuumsstrahler.



**Abb. 6.9** Funktionsweise eines Deuterium-Untergrundkompensators

Die Spaltbreite (Monochromator) sollte ausreichend groß sein, so dass der Anteil der Strahlung der kontinuierlichen Quelle, der von dem Analyten absorbiert wird, zu vernachlässigen ist.

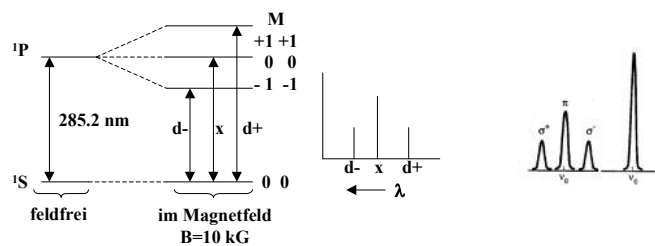
- ⇒ Schwächung des Lichts (Deuteriumlampe) entspricht Breitbandabsorption/Streuung (Untergrundabsorption)
- ⇒ Licht der HKL wird sowohl vom Analyten als auch vom Untergrund absorbiert



#### Untergrundkorrektur mit Hilfe des Zeemann Effektes (ETAAS)

Werden Atome einem starken Magnetfeld ausgesetzt, findet eine Aufspaltung der Elektronenenergieniveaus der Atome statt

⇒ Bildung mehrerer Absorptionslinien (Summe der Extinktionen bleibt gleich)



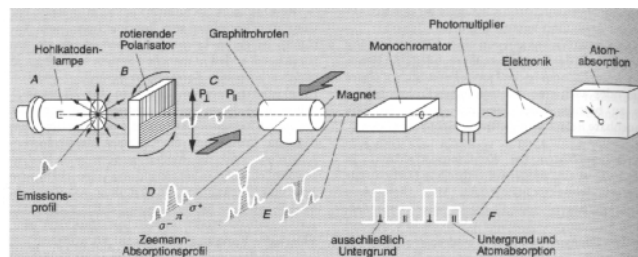
**Abb. Zeeman-Effekt – Energieniveaus in starken Magnetfeldern**

Die Aufspaltung führt zu einer zentralen  $\pi$ -Linie und zwei  $\sigma$ -Satellitensignalen.  $\pi$ - und  $\sigma$ -Linien zeigen unterschiedliches Ansprechverhalten auf polarisierte Strahlung:

- das  $\pi$ -Signal absorbiert nur Strahlung, die parallel ( $\parallel$ ) zum externen Magnetfeld polarisiert ist.
- die  $\sigma$ -Signale absorbieren nur Strahlung, die senkrecht ( $\perp$ ) zum externen Magnetfeld polarisiert ist.

Prinzip (siehe Abb.):

- ⇒ nichtpolarisierte Strahlung wird durch einen drehenden Polarisator (B) in zwei Komponenten getrennt -  $P_{\perp}$  und  $P_{\parallel}$  (C).
- ⇒ ein Permanentmagnet umgibt den Ofen und spaltet die Energieniveaus so auf, dass die drei bei D gezeigten Absorptionssignale entstehen.
- ⇒ das mittlere Signal ( $\pi$ ) des Analyten absorbiert nur  $\parallel$ -Strahlung  $\Rightarrow$  „normale“ Absorption (also Absorption durch Analyt und Untergrund) im  $\parallel$ -Fall (Abb. links von E).
- ⇒ im  $\perp$ -Fall könnten zwar die  $\sigma$ -Signale des Analyten absorbieren, allerdings liegt die Wellenlänge aus der Quelle zu weit weg um die Analyten anzuregen (Abb. rechts von E)  $\Rightarrow$  also ausschließlich Absorption durch Untergrund (Abb.F)
- ⇒ Subtraktion der Absorption während des Halbzyklus ( $\perp$ ) von der Absorption während des Halbzyklus ( $\parallel$ ).

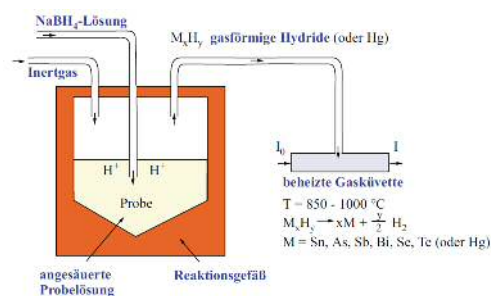


**Abb.** Schema eines Gerätes für die elektrothermische Atomabsorption mit Zeeman-Untergrundkorrektur

### Spezielle AAS-Techniken – Hydridtechnik

Vorteile:

- selektive Verflüchtigung der Analyten und damit Abtrennung von der Matrix
- gute (niedrige) Nachweisgrenzen
- insbesondere As, Bi, Sb, Se, Te, Sn

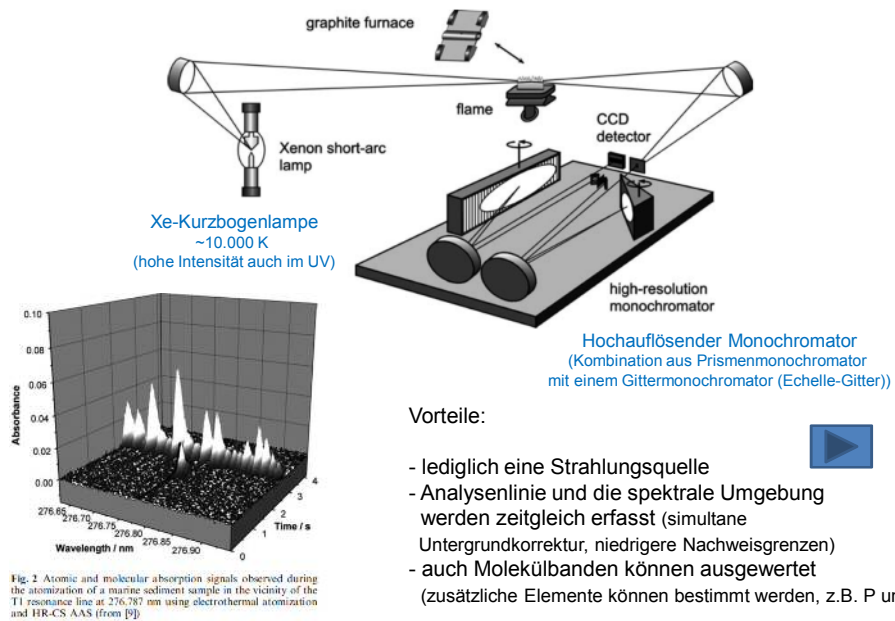


### Kaltdampftechnik (Quecksilberbestimmung)

- zunächst Anreicherung von Hg auf Gold (Amalgambildung –Hg-Anreicherung)
- schnelles Aufheizen – Überführung in Küvette

Vorteil: empfindliche und selektive Quecksilberbestimmung

## HR-CS-AAS (High-Resolution Continuum Source AAS)



## Chromatographische Techniken

→ immense Bedeutung für die Analytik (insbesondere organische Analytik)

### Bücher:

K. Camman, Instrumentelle Analytische Chemie, Spektrum 2001  
 W. Gottwald, "GC für Anwender", Verlag Chemie, 1995  
 G. Schomburg, "Gaschromatographie", Verlag Chemie, 1987  
 Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, Vol. B, Nr. 5, "Analytical methods", 1994



Abb. M.S. Tswett

### Historisches

- Entwicklung der ersten chromatographischen Technik durch *Mikhail Semenovich Tswett* im Jahr 1903 (Trennung verschiedener Chlorophylle aus Blättern an Calciumcarbonat)
- Wortbedeutung Chromatographie: *chroma* (gr.): Farbe; *graphein* (gr.): schreiben ⇒ „Farbschreiben“

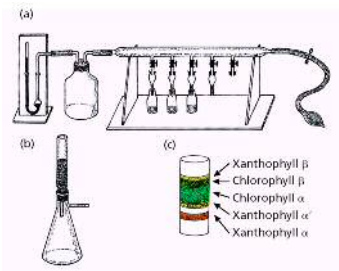


Abb. Illustrationen aus Tswetts erster Publikation

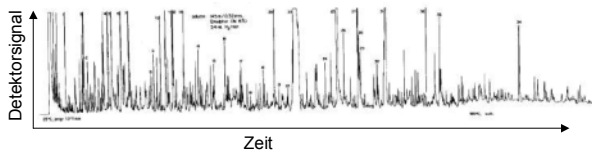


Abb. Chromatogramm einer Tabakrauchfraktion. Von den etwa 3000 in dieser Fraktion vorhandenen Komponenten konnten ca. 1000 chromatographisch getrennt werden.

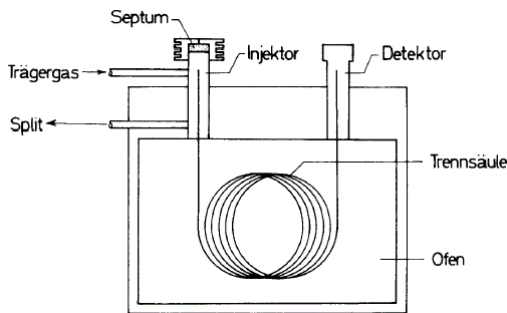
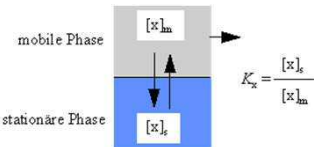


Abb. Beispiel eines einfachen chromatographischen Systems (Gaschromatograph)

**Grundlage aller chromatographischer Trennmethode:**

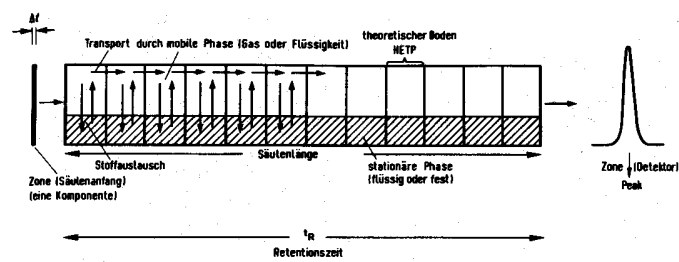
- ⇒ Unterschiede der Verteilungsgleichgewichte der Komponenten (unterschiedliche Verteilungskoeffizienten  $K$ ) einer Mischung in einem Zweiphasensystem
- sowie
- ⇒ die relative Bewegung der beiden Phasen zueinander



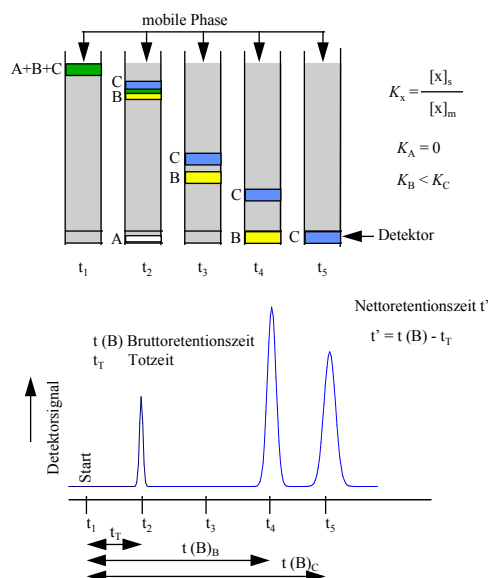


| Stationäre Phase | mobile Phase                                                    |                                             |                                                                                                                                                  |
|------------------|-----------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                  | Gasförmig                                                       | überkritisch                                | flüssig                                                                                                                                          |
|                  | GC<br>Gas Chromatography                                        | SFC<br>Supercritical-Fluid Chromatography   | LC<br>Liquid Chromatography                                                                                                                      |
| Fest             | 1. Adsorptionschromatographie (Gas-Solid Chromatography (GSC))  | 1. SFC (Supercritical-Fluid Chromatography) | 1. Dünnschichtchromatographie (Thin-Layer Chromatography (TLC))<br>2. Ionenchromatographie (IC)<br>3. Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC) |
| Flüssig          | 1. Verteilungschromatographie (Gas-Liquid Chromatography (GLC)) | 1. SFC                                      | 1. RP-HPLC (Reversed Phase High Performance Chromatography)                                                                                      |

alle chromatographischen Verfahren basieren auf einer wiederholten Einstellung des Gleichgewichts in mobiler und stationärer Phase (Einsatz von Säulen)



**Abb.** Die Trennung von Substanzen in einer chromatographischen Säule ist optimal, wenn möglichst viele Phasenübergänge bei möglichst geringer Verbreiterung der ursprünglich aufgegebenen Zonen stattfinden. (aus Schomburg)



### Chromatographische Kenngrößen

- **Meßgröße**  $\Rightarrow$  Dektorsignal als Funktion der Bruttoretentionszeit ( $t(B)$ )
- **Bruttoretentionszeit ( $t(B)$ )**  $\Rightarrow$  Zeit zwischen Aufbringen der Komponenten auf die Säule (Injektion) und der Detektion (Peakmaximum)
- **Totzeit ( $t_t$ )**  $\Rightarrow$  kleinste mögliche Retentionszeit für Substanzen, die keine Wechselwirkung mit der stationären Phase eingehen (Inerts Substanzen z.B. Luft in der GC)

- mittlere Strömungsgeschwindigkeit der mobilen Phase ( $v$ )

$v = L / t_T$

L Länge der Säule [cm]  
 $t_T$  Totzeit [s]

(mittlere Geschwindigkeit da sich  $v$  bei komprimierbaren mobilen Phasen (z.B. Gasen) entlang der Säule ändert)

- **Nettoretentionszeit ( $t'$ )**  $\Rightarrow$  Bruttoretentionszeit minus Totzeit  
 $t' = t(B) - t_T$

- **Kapazitätsfaktor  $k'$**  (auch Retentionsfaktor)  $\Rightarrow$  andere Größe zur Beschreibung der Retention (Maß um wieviel länger sich eine Substanz in der stationären Phase aufhält als in der mobilen Phase)

$k' = \frac{t'}{t_r} = \frac{t(B) - t_r}{t_r}$   $k'$  (dimensionslos) ergibt sich unmittelbar aus dem Chromatogramm - ideale Werte für  $k'$  liegen zwischen 1 und 5

• Trennstufenzahl und Bodenhöhe (HETP)

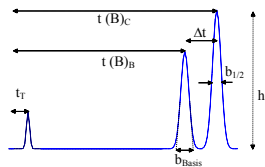
- ⇒ der eigentlich dynamische chromatographische Trennvorgang lässt sich zerlegen in nacheinander ablaufende diskrete Trennschritte (Abb. oben)
- ⇒ in jedem dieser theoretischen Böden kommt es zur Gleichgewichtseinstellung zwischen den beiden Phasen (höhere Bodenzahl ⇒ bessere Trennung)

- ⇒ die theoretische Trennstufenzahl ( $N_{th}$ ) lässt sich aus der Signalbreite (Halbwertsbreite  $b_{1/2}$ ) oder der Basislinienbreite ( $b_{Basis}$ ) ermitteln:

$$N_{th} = 16 \left( \frac{t(B)}{b_{Basis}} \right)^2$$

- ⇒ Höhe einer theoretischen Trennstufe (HETP, height equivalent to a theoretical plate) ergibt sich dann:

$$HETP = \frac{L}{N_{th}}$$



Gas-Chromatographie (GC)

- Gaschromatographie ist die am weitesten verbreitete analytische Technik ⇒ ca. 30.000 Geräte / Jahr
- GC ist die Methode der Wahl für die Trennung flüchtiger Verbindungen (organisch und anorganisch)  
⇒ Molekulargewichtsbereich ⇒ von 2 bis > 1000

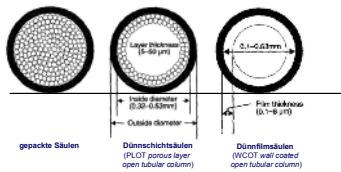
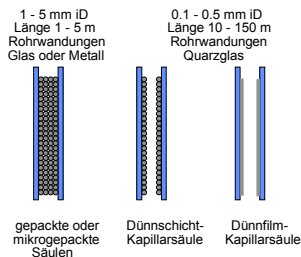


Abb. Säulentypen in der GC

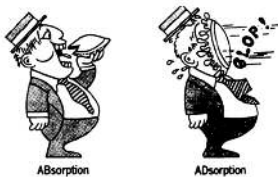


Abb. Mechanismen der Verteilung zwischen mobiler und stationärer Phase (ABsorption ≡ "Auflösen im Ganzen"; ADsorption ≡ "Verbleiben auf der Oberfläche")

- heutzutage fast ausnahmslos Einsatz von Kapillarsäulen (insbesondere Dünnsäulen) in der organischen Spurenanalytik
- ⇒ guter Stoffaustausch zwischen mobiler und stationärer Phase
- ⇒ hohe Permeabilität (geringer Druckabfall)
  - ⇒ Möglichkeit lange Säulen einzusetzen
  - ⇒ hohe Trennstufenzahl ( $N_{th}$ )
  - ⇒ geringere Anforderungen an die Selektivität der Säule
  - ⇒ Säulen sind universeller einsetzbar

Säulenparameter für Dünnsäulen:

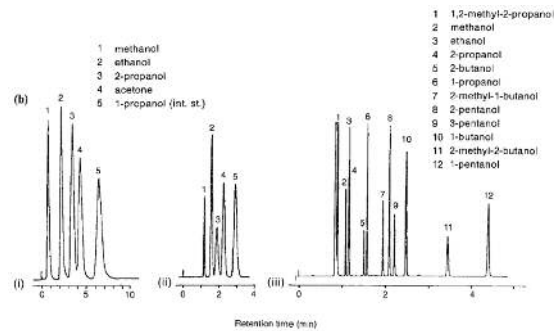
- Durchmesser
- Länge ( $N_{th}$ )
- stationäre Phase ( $a$ )
- Filmdicke ( $k'$ )

Charakteristische chromatographische Größen in Abhängigkeit vom Säulendurchmesser

| innerer Durchmesser [mm] | HETP [mm] | $N_{th}$ [m <sup>-1</sup> ] | typische Flußraten (H <sub>2</sub> ) [ml/min] | Probenkapazität pro Substanz |
|--------------------------|-----------|-----------------------------|-----------------------------------------------|------------------------------|
| 0.1                      | 0.1       | 10000                       | 0.2-0.5                                       | < 1 ng                       |
| 0.18                     | 0.18      | 5556                        | 0.4-1.0                                       |                              |
| <b>0.22</b>              | 0.22      | 4545                        | 0.8-2.0                                       |                              |
| <b>0.32</b>              | 0.32      | 3125                        | 1.7-4.0                                       | > 200 ng                     |
| 0.53                     | 0.53      | 1887                        | 3-50                                          |                              |
| "wide bore"              |           |                             |                                               |                              |



- ⇒ *geringere i.D. haben zwar hohe Trennstufenzahlen, erlauben aber nur geringe Flußraten und geringe Substanzmengen*
- ⇒ *größere i.D. ("wide bore") haben zwar nur niedrige Trennstufenzahlen, erlauben aber höhere Flußraten und größere Substanzmengen*
- ⇒ *individuelle Auswahl für jedes Trennproblem ("Standardsäulen": 0.22 oder 0.32 mm iD, 1 µm Filmdicke, 25-50 m Länge)*



**Abb.** Vergleich der Trennung auf einer gepackten Säule (links) (2 m Länge, 3 mm i.D.), einer *wide bore* Kapillarsäule (Mitte) (10 m Länge, 0.53 mm i.D., FD 2 µm) und einer "Standard"-Kapillardünnsäule (rechts) (25 m Länge, 0.25 mm i.D., FD 0.25 µm)

### Mobile Phasen in der GC

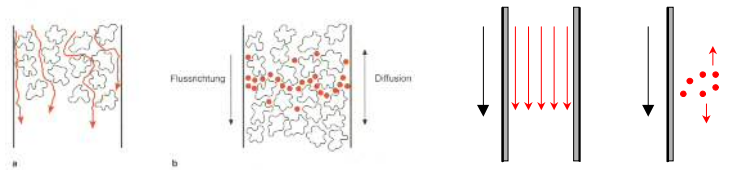
⇒ hauptsächlich Helium, aber auch N<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>

⇒ *Einfluß der mobilen Phase auf Peakverbreiternde Prozesse* **Van-Deemter Gleichung:**

$$HETP = A + \frac{B}{v} + C \cdot v$$

mit

- A = Term zur Beschreibung der Eddy-Diffusion
- B = Term zur Beschreibung der Longitudinaldiffusion
- C = Term zur Beschreibung des Massentransfers

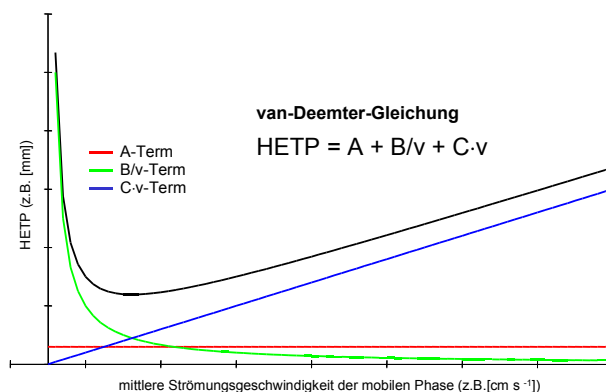


**Abb.** Schematische Darstellung der Eddy-Diffusion (a) und der Longitudinaldiffusion (b) bei gepackten Säulen (links) und Kapillarsäulen (rechts)

**Eddy-Diffusion** ⇒ unterschiedliche Wegstrecken durch das Packungsmaterial ansonsten gleicher Moleküle führen zu einem Erreichen des Detektors zu unterschiedlichen Zeitpunkten ⇒ Peakverbreiterung (nicht relevant bei Kapillarsäulen)

**Longitudinaldiffusion** ⇒ zufällige Bewegung der Moleküle (molekulare Diffusion) entlang der Säulenachse ⇒ Peakverbreiterung

**Massentransfer** ⇒ Gleichgewichtseinstellung an der Phasengrenze stationäre/mobile Phase benötigt Zeit ⇒ da die mobile Phase aber in Bewegung ist, kann sich der Gleichgewichtszustand nicht vollständig einstellen ⇒ Zunahme der Höhe eines theoretischen Bodens (HETP)



**Abb.** Beiträge der Eddy-Diffusion (A-Term), der Longitudinaldiffusion (B-Term) und des Massentransfers (C-Term) zum Kurvenverlauf der van-Deemter Funktion (schwarze Kurve)

- ⇒ Minimum der Funktion ⇒ optimale mittlere Geschwindigkeit der mobilen Phase (Effizienz der Trennung erreicht maximalen Wert)
- ⇒ zwei der Terme hängen mit dem Diffusionskoeffizienten der zu trennenden Substanzen in der Gasphase ab (B-Term und C-Term)
- ⇒ Stickstoff kann als Trägergas eingesetzt werden (inert, preisgünstig), He ist besser (aber auch teurer) und  $H_2$  ideal (hat aber auch gravierende Nachteile: Explosionsgefahr!)

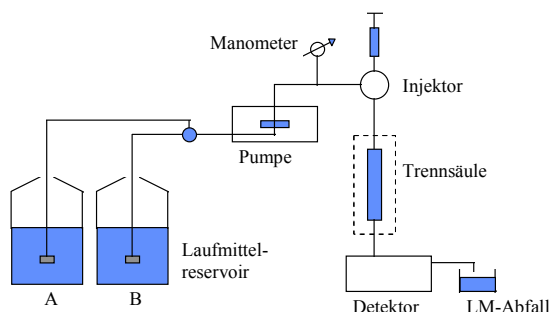
### Flüssigchromatographie (LC, *Liquid Chromatography*)

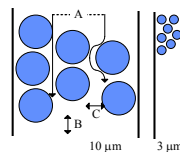
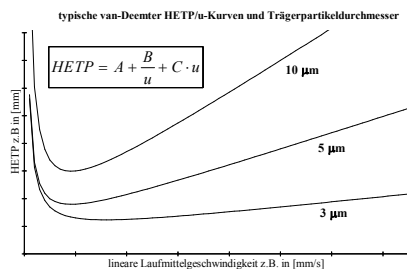
- HPLC (High Performance (or Pressure) Liquid Chromatography)
- Ausschlusschromatographie (Size Exclusion Chromatography) (SEC))
- Affinitätschromatographie
- Ionenchromatographie
- Dünnschichtchromatographie (TLC, Thin-Layer Chromatography)
- Kapillar-Elektrophorese (CE)

### Hochdruckflüssigchromatographie (HPLC)

wesentliche Unterschiede zur GC:

- Selektivität hängt nicht nur von der stationären Phase ab sondern auch von der mobilen Phase (Laufmittel)
- Stofftransport in flüssiger Phase ist deutlich langsamer (kleinere Diffusionskoeffizienten)
- bei der GC nur Trennung von Substanzen, die sich bis ca. 400°C unzerstört verdampfen lassen





Van-Deemter-Gleichung:

$$HETP = A + \frac{B}{u} + C \cdot u$$

- A = Einfluß der Streudiffusion (Eddy-Diffusion) auf die Signalverbreiterung, strömungsunabhängiger Term, abhängig von der Art des Korns und der Packung
- B = Einfluß der axialen molekularen Diffusion auf die Signalverbreiterung, bei der LC von geringerer Bedeutung als bei der GC (kleinere Diffusionskoeffizienten)
- C = Term der nicht optimalen Einstellung des Verteilungsgleichgewichtes (endliche Geschwindigkeit des Massenüberganges)

A & C sehr wichtig bei der LC (A  $\Rightarrow$  Wegunterschiede; C  $\Rightarrow$  kleinere Diffusionskoeffizienten)

$\Rightarrow$  kleinere Korngrößen vorteilhaft

**Abb.** Präparative und analytische HPLC-Säulen



Stationäre und mobile Phasen

**Verteilungschromatographie / Adsorptionchromatographie**

- in der Vergangenheit vor allem Flüssigkeits-Flüssigkeits-Chromatographie

$\Rightarrow$  polare stationäre Phasen, wie Wasser oder Triethylenglycol adsorptiv an poröse anorganische Träger gebunden (speziell Kieselgel)

- ⇒ mobile Phasen: unpolare Laufmittel wie Hexan oder Isopropylether
- ⇒ **unpolare Analyten eluieren zuerst (Normalphasen-Chromatographie (Graphik nächste Seite))**
- Nachteil:** stationäre und mobile Phase praktisch unlöslich ineinander sein müssen
- ⇒ große Polaritätsunterschiede der beiden Phasen schränken den Anwendungsbereich stark ein
- ⇒ Daher finden heutzutage vorwiegend chemisch-gebundene Phasen Verwendung (sowohl in der Normalphasen- und Umkehrphasen (**Reversed-Phase**)-Chromatographie) (Graphik nächste Seite)

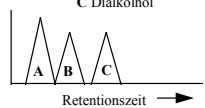
Polarität der Analyten:

$A < B < C$

z.B. **A** Alkan,  
**B** Monoalkohol  
**C** Dialkohol

⇒

**polare Analyten eluieren zuerst (Umkehrphasen-Chromatographie)**



Normalphasen-Chromatographie



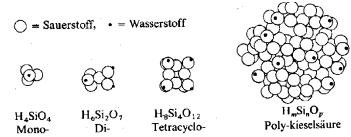
Umkehrphasen-Chromatographie

### Stationäre Phasen

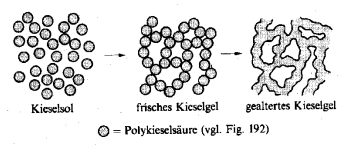
Silicagel (Kieselgel)

- ⇒ *Stationäre Phase und insbesondere Trägermaterial für chemisch gebundene stationäre Phasen i.d. HPLC*





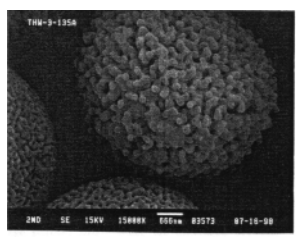
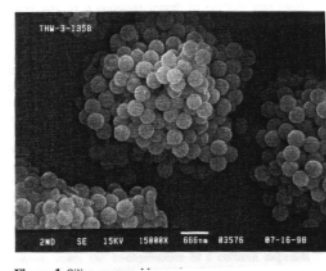
**Abb.** Veranschaulichung der Kondensation von Mono- zu Polykieselsäure (Bildung von Kieselgel-Partikeln)(aus: Hollemann/Wiberg)



**Abb.** Bildung der Porenstruktur von Kieselgel-Partikeln  
(aus: Hollemann/Wiberg)

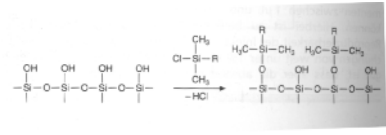
**Eigenschaften**

- ⇒ vergleichsweise einfacher Herstellungsprozeß (auch monodisperse Partikel)
- ⇒ grosse spezifische Oberfläche (Porosität – Porenstruktur und –grösse durch Zugabe von Porogenen steuerbar)
- ⇒ inert gegenüber polaren und unpolaren Lösungsmitteln (z.B. kein Quellen)
- ⇒ Druckstabilität
- ⇒ einfache chemische Modifizierung der Oberfläche



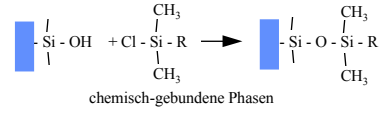
**Abb.** Mikroskopische Aufnahmen von Kieselgel-Partikeln für die HPLC

⇒ *poröse, sphärische Mikropartikel mit Durchmessern oft < 5 µm mit chemisch gebundenen Phasen*



**Abb.** Chemische Modifizierung von Kieselgel mit Alkyldimethylchlor-silanen

⇒ unterschiedliche Funktionalitäten ⇒ unterschiedliche Polaritäten



**Normalphasen**  
R = -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CN (Cyanopropyl-)  
-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>OH (Diol-)  
-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> (Amino-)

**Umkehrphasen**  
R = -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>3</sub> (n-Butyl-) C4-Phase  
-(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>CH<sub>3</sub> (n-Octyl-) C8-Phase  
-(CH<sub>2</sub>)<sub>17</sub>CH<sub>3</sub> (n-Octadecyl-) C18-Phase

⇒ heutzutage basieren ca. 80% aller HPLC-Trennungen auf Umkehrphasen (insbesondere C18-Phasen)

**Mobile Phasen**

Auswahlparameter:

- ⇒ *Balance der intermolekularen Wechselwirkungen zwischen Analyt und den beiden Trennphasen*
- Polarität der stationären Phase ~ Polarität der Analyten (**Kapazitätsfaktor *k'*** zwischen 2 und 5)
  - Polarität der mobilen Phase ⇒ elutrope Reihe

| Lösungsmittel | Polaritätsindex P' (nach Snyder) | Viskosität 25°C [mPa s] | UV cutoff [nm] |
|---------------|----------------------------------|-------------------------|----------------|
| Heptan        | 0.2                              | 0.4                     | 195            |
| Butanol       | 3.9                              | 2.6                     | 210            |
| Dioxane       | 4.8                              | 1.2                     | 215            |
| Methanol      | 5.1                              | 0.54                    | 205            |
| Acetonitril   | 5.8                              | 0.34                    | 190            |
| Wasser        | 10.2                             | 0.89                    | 187            |

zunehmende Elutionsstärke bei Normalphasen-Chrom.  
↓  
zunehmende Elutionsstärke bei Umkehrphasen-Chrom.  
↑

**Tab.** Eigenschaften einiger gebräuchlicher Laufmittel

- Polaritätsindex P' ⇒ numerisches Maß der relativen Polarität von Lösungsmitteln
- durch Mischen von geeigneten Lösungsmitteln ⇒ Einstellung beliebiger P'
- wichtig: Entgasung der Lösungsmittel

⇒ entweder **isokratisch** (gleichbleibende Lösungsmittelzusammensetzung) oder unter Einsatz eines **Lösungsmittelgradienten**

## Quantifizierung in der Analytischen Chemie

### Zweck der Analytischen Chemie:

Ermittlung von quantitativen Daten (Stoffmenge, Gehalt, Konzentration) durch Messung von Proben.

### Jede Messung ist Fehlerbehaftet!!!

Fehler können sein:

- zufällige Fehler → statistisch behandelbar
- systematische Fehler → statistisch nicht behandelbar

Fehler treten auf bei:

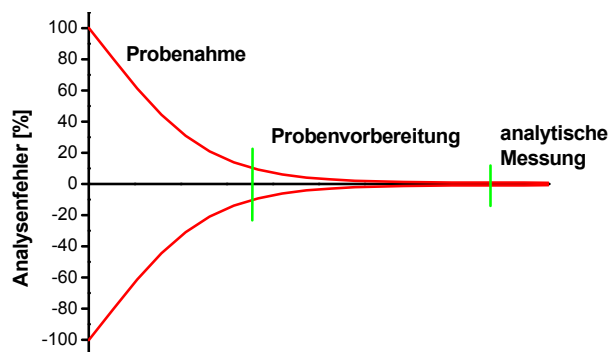
- Messung
- Probenvorbereitung (Verdünnung, Extraktion, Aufschluss, ...)
- Probenahme (repräsentativ?, Lagerung, Kontamination, Störung des Systems,...)

Literatur:  
W. Gottwald, Statistik für Anwender, Wiley-VCH, Weinheim, 2000

Kapitel in:  
M. Otto, Analytische Chemie, Wiley-VCH, Weinheim, 2008

Harris, Lehrbuch der Quantitativen Analyse, Springer, Berlin, 2002

## Fehlerquellen in der Analytischen Chemie



$$\sigma_{\text{Gesamt}}^2 = \sigma_{\text{Probenahme}}^2 + \sigma_{\text{Probenvorbereitung}}^2 + \sigma_{\text{Messung}}^2$$

## Absolut- und Relativmethoden

### Relativmethoden

Es wird eine Größe (Absorption, Spannung, usw.) gemessen, die abhängig von der Konzentration oder Menge einer Substanz ist. Die Zuordnung des Wertes dieser Messgröße zu Konzentration oder Menge geschieht über eine Kalibrierfunktion, die vorher bestimmt werden muss. Ideal ist eine Kalibriergerade. Matrixeinflüsse müssen beachtet werden.

### Absolutmethoden

Bei diesen Verfahren wird eine physikalische Größe bestimmt, z.B. Masse (Gravimetrie), Volumen (Maßanalyse), elektrische Ladung (Coulometrie), die der Konzentration/Menge des Analyten direkt proportional ist. Hier ist keine Kalibrierung, höchstens Validierung mit anderen Verfahren, notwendig.

## Begriffsdefinitionen

### Stichprobe

Wir messen (normalerweise) nie das gesamte System, also sind unsere Proben nur Stichproben. (Achtung: Formeln z.B. bei Excel für Stichproben oder Grundgesamtheit, z.B. bei der Standardabw.)

### Grundgesamtheit

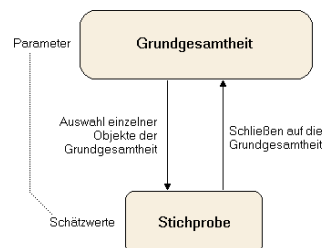
Menge aller Stichprobenwerte, die das System statistisch beschreiben. Normalerweise nicht ermittelbar.

### Kenngößen

Eigenschaften der Stichprobe wie Mittelwert und Standardabweichung

### „Wahrer Wert“

Wert, der mit der Definition einer gegebenen Menge übereinstimmt. Er kann normalerweise nie exakt bestimmt werden.



## Begriffsdefinitionen

### Richtigkeit (trueness)

Der Grad der Übereinstimmung zwischen einem Durchschnittswert, der in einer großen Serie von Messungen erhalten wurde, und einem akzeptierten Referenzwert (= „Wahrer Wert“).

### Präzision (precision)

Maß der Übereinstimmung zwischen voneinander unabhängigen Messwerten (Wiederholungsmessungen), die unter festgelegten Bedingungen erhalten wurden (Streuung).

### Genauigkeit (accuracy)

Der Grad der Übereinstimmung zwischen Messergebnis und dem „Wahren Wert“. Kombination aus Präzision und Richtigkeit (DIN ISO 5725).

### Wiederholpräzision (repeatability)

Gleiche Bedingungen bei Wiederholmessungen, z.B. Methode, Labor, Person.

### Vergleichspräzision (reproducibility)

Gleiche Methode, aber verschiedene Labors und Personen.

## Fehlerarten

### Systematischer Fehler → Richtigkeit

abhängig vom analytischen Verfahren, von der ausführenden Person, etc.

→ korrigierbar!

→ nur durch Methodenvvalidierung erkennbar!

### Zufälliger Fehler (statistischer Fehler) → Präzision

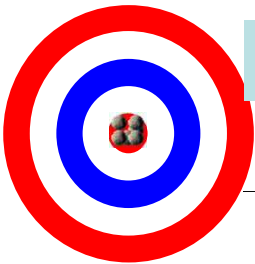
Streuung der physikalischen Messungen.

→ nicht eliminierbar!

→ sehr einfach sichtbar (Streuung der Messwerte)

→ mit statistischen Methoden beschreibbar

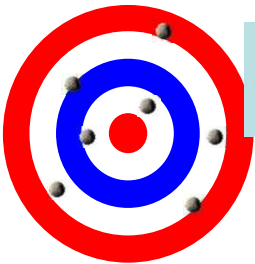
### Präzision und Richtigkeit



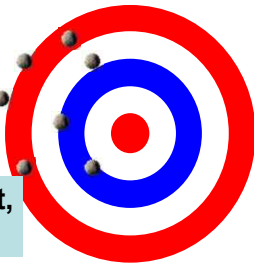
hohe Richtigkeit,  
hohe Präzision!



mangelnde Richtigkeit,  
hohe Präzision!  
→ systematische Fehler



hohe Richtigkeit,  
schlechte Präzision!  
→ zufällige Fehler



mangelnde Richtigkeit,  
schlechte Präzision!

### Statistische Behandlung von Messwerten

#### Ausreißer - Q-Test

Ausreißer sind „Fehlschüsse“ ohne erkennbare Ursache.  
Offensichtlich fehlerhafte Analysen (echter Verfahrensfehler)  
zählen nicht zu den Ausreißern.

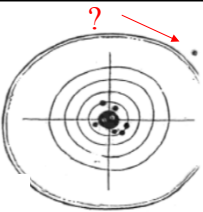
Der Q-Test:

$$Q = \frac{a}{z} \quad \text{oder} \quad Q = \frac{gap}{range}$$

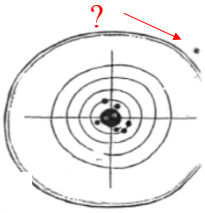
Q = Testgröße  
a = Abstand zwischen vermuteten Ausreißer und nächstliegendem Analysenergebnis  
z = Abstand zwischen vermuteten Ausreißer und am weitesten entferntem Analysenergebnis

Werte für den Q-Test

| Anzahl der Messungen | Kritischer Q-Wert für P = 0,90 | Kritischer Q-Wert für P = 0,95 |
|----------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| 4                    | 0,76                            | 0,831                           |
| 5                    | 0,64                            | 0,717                           |
| 6                    | 0,56                            | 0,621                           |
| 7                    | 0,51                            | 0,570                           |
| 8                    | 0,47                            | 0,524                           |
| 9                    | 0,44                            | 0,492                           |
| 10                   | 0,41                            | 0,464                           |



Ausreißer - Q-Test



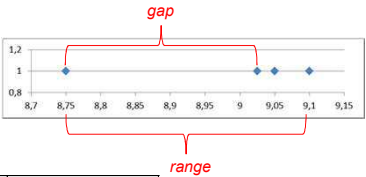
Beispiele: Titration

Verbrauch 9,05 mL; 9,10; 9,025; 8,95

$$Q = \frac{9,025 - 8,95}{9,10 - 8,95} = \frac{0,075}{0,15} = 0,5$$

Verbrauch 9,05 mL; 9,10; 9,025; 8,75

$$Q = \frac{9,025 - 8,75}{9,10 - 8,75} = \frac{0,275}{0,35} = 0,78$$



Werte für den Q-Test

| Anzahl der Mes-<br>sungen | Kritischer Q-Wert<br>für P = 0,90 | Kritischer Q-Wert<br>für P = 0,95 |
|---------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| 4                         | 0,76                              | 0,831                             |
| 5                         | 0,64                              | 0,717                             |
| 6                         | 0,56                              | 0,621                             |
| 7                         | 0,51                              | 0,570                             |
| 8                         | 0,47                              | 0,524                             |
| 9                         | 0,44                              | 0,492                             |
| 10                        | 0,41                              | 0,464                             |

Q gegen 1 -> Ausreißer  
Q gegen 0 -> kein Ausreißer

Statistische Behandlung von Messwerten

Mittelwert und Standardabweichung

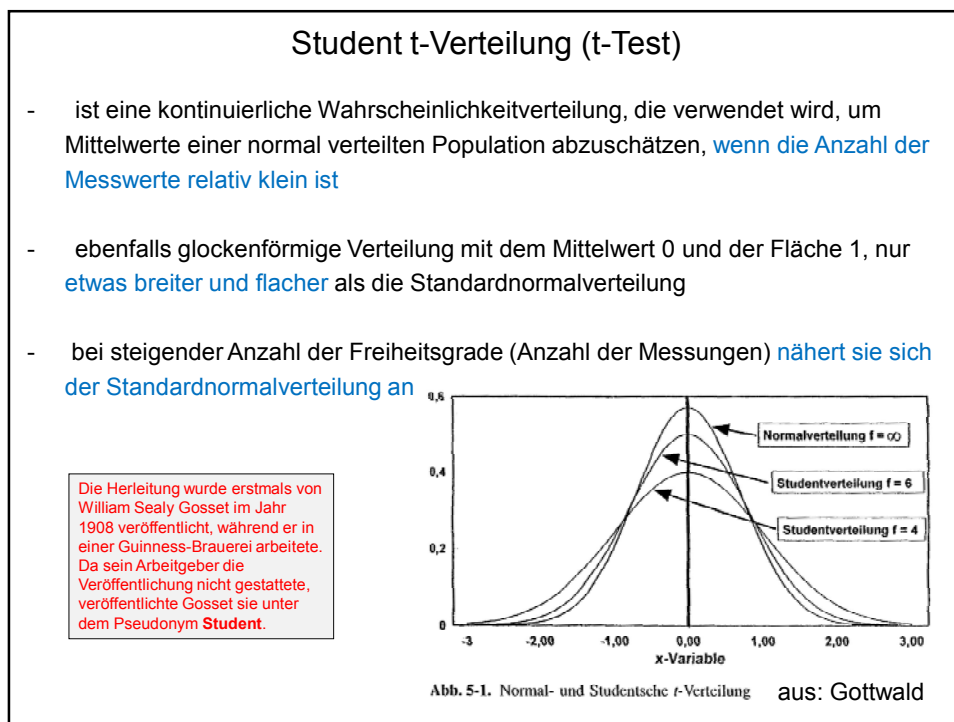
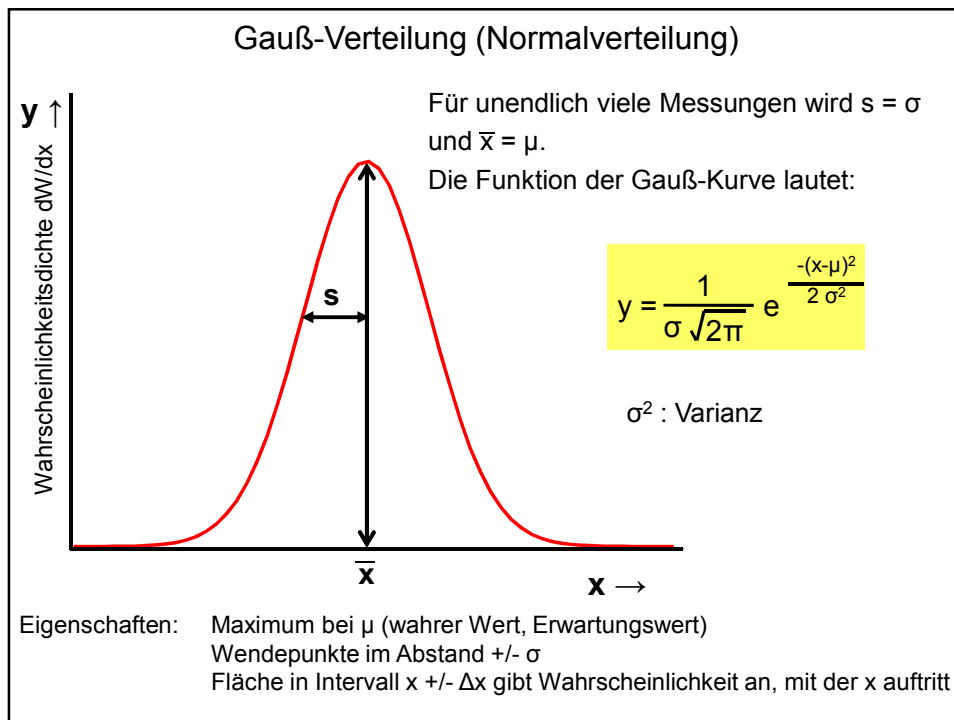
Der arithmetische Mittelwert  $\bar{x}$  von n Einzelwerten  $x_i$  lautet  $\bar{x} = \frac{\sum_i x_i}{n}$

und ist normalerweise die beste durch Messungen zugängliche Schätzung für den „Wahren Wert“  $\mu$ .

Sind die n Zufallsvariablen (Stichprobenanzahl) unabhängig und identisch verteilt (normalverteilt), also beispielsweise eine Stichprobe (analytische Wiederholungsmessungen sind Stichproben einer Grundgesamtheit), so wird die Standardabweichung der Grundgesamtheit der Stichprobe häufig mit unten stehender Formel berechnet.

Die Standardabweichung s gibt an, wie weit die Werte vom arithmetischen Mittelwert abweichen. Je kleiner die Standardabweichung, um so enger liegen die Werte um den Mittelwert.

$$s = \sqrt{\frac{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$





| Werte für den t-Faktor nach Student |                        |       |        |        |        |         |         |
|-------------------------------------|------------------------|-------|--------|--------|--------|---------|---------|
| Zahl der<br>Freiheitsgrade          | Wahrscheinlichkeit [%] |       |        |        |        |         |         |
|                                     | 50                     | 90    | 95     | 98     | 99     | 99,5    | 99,9    |
| 1                                   | 1,000                  | 6,314 | 12,706 | 31,821 | 63,657 | 127,320 | 636,619 |
| 2                                   | 0,816                  | 2,920 | 4,303  | 6,965  | 9,925  | 14,089  | 31,598  |
| 3                                   | 0,765                  | 2,353 | 3,182  | 4,541  | 5,841  | 7,453   | 12,924  |
| 4                                   | 0,741                  | 2,132 | 2,776  | 3,747  | 4,604  | 5,598   | 8,610   |
| 5                                   | 0,727                  | 2,015 | 2,571  | 3,365  | 4,032  | 4,773   | 6,869   |
| 6                                   | 0,718                  | 1,943 | 2,447  | 3,143  | 3,707  | 4,317   | 5,959   |
| 7                                   | 0,711                  | 1,895 | 2,365  | 2,998  | 3,500  | 4,029   | 5,408   |
| 8                                   | 0,706                  | 1,860 | 2,306  | 2,896  | 3,355  | 3,832   | 5,041   |
| 9                                   | 0,703                  | 1,833 | 2,262  | 2,821  | 3,250  | 3,690   | 4,781   |
| 10                                  | 0,700                  | 1,812 | 2,228  | 2,764  | 3,169  | 3,581   | 4,587   |
| 15                                  | 0,691                  | 1,753 | 2,131  | 2,602  | 2,947  | 3,252   | 4,073   |
| 20                                  | 0,687                  | 1,725 | 2,086  | 2,528  | 2,845  | 3,153   | 3,850   |
| 25                                  | 0,684                  | 1,708 | 2,068  | 2,485  | 2,787  | 3,078   | 3,725   |
| 30                                  | 0,683                  | 1,697 | 2,042  | 2,457  | 2,750  | 3,030   | 3,646   |
| 40                                  | 0,681                  | 1,684 | 2,021  | 2,423  | 2,704  | 2,971   | 3,551   |
| 60                                  | 0,679                  | 1,671 | 2,000  | 2,390  | 2,660  | 2,915   | 3,460   |
| 120                                 | 0,677                  | 1,658 | 1,980  | 2,358  | 2,617  | 2,860   | 3,373   |
| ∞                                   | 0,674                  | 1,645 | 1,960  | 2,326  | 2,576  | 2,807   | 3,291   |

### Student t-Verteilung

Vertrauensintervall (Vertrauensbereich)

Das Vertrauensintervall drückt aus, dass der wahre Mittelwert  $\mu$  mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit in einem gewissen Abstand vom gemessenen Mittelwert  $\bar{x}$  liegt.

Für Absolutmethoden (also keine Kalibrierung):  $\mu = \bar{x} \pm \frac{t \cdot s}{\sqrt{n}}$

mit

- s: gemessene Standardabweichung
- n: Zahl der Messungen
- t: Students-Faktor, genauer: t (P;f)
- f: Freiheitsgrade (= n - 1)
- P: Wahrscheinlichkeit

Bsp. (s.o.)  
Verbrauch 9,05 mL; 9,10; 9,025; 8,75

Q-Test » 8,75 ist ein Ausreißer (P=0,9)

9,05; 9,10; 9,025 »  $\bar{x} = 9,0583$

Berechnung  $s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{(n-1)}} = 0,0382$

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{t \cdot s}{\sqrt{n}}$$

t = 2,920 (n=3, P=0,9)

$\mu(n = 3, P = 0,9) = 9,0583 \pm 2,92 \cdot 0,0382/\sqrt{2}$

$\mu = 9,0583 \text{ mL} \pm 0,0788 \text{ mL} (P=0,9)$

Werte für den t-Faktor nach Student

| Zahl der<br>Freiheitsgrade | Wahrscheinlichkeit [%] |       |        |        |        |         |         |
|----------------------------|------------------------|-------|--------|--------|--------|---------|---------|
|                            | 50                     | 90    | 95     | 98     | 99     | 99,5    | 99,9    |
| 1                          | 1,000                  | 6,314 | 12,706 | 31,821 | 63,657 | 127,320 | 636,619 |
| 2                          | 0,816                  | 2,920 | 4,303  | 6,965  | 9,925  | 14,089  | 31,598  |
| 3                          | 0,765                  | 2,353 | 3,182  | 4,541  | 5,841  | 7,453   | 12,924  |
| 4                          | 0,741                  | 2,132 | 2,776  | 3,747  | 4,604  | 5,598   | 8,610   |
| 5                          | 0,727                  | 2,015 | 2,571  | 3,365  | 4,032  | 4,773   | 6,869   |
| 6                          | 0,718                  | 1,943 | 2,447  | 3,143  | 3,707  | 4,317   | 5,959   |
| 7                          | 0,711                  | 1,895 | 2,365  | 2,998  | 3,500  | 4,029   | 5,408   |
| 8                          | 0,706                  | 1,860 | 2,306  | 2,896  | 3,355  | 3,832   | 5,041   |
| 9                          | 0,703                  | 1,833 | 2,262  | 2,821  | 3,250  | 3,690   | 4,781   |
| 10                         | 0,700                  | 1,812 | 2,228  | 2,764  | 3,169  | 3,581   | 4,587   |
| 15                         | 0,691                  | 1,753 | 2,131  | 2,602  | 2,947  | 3,252   | 4,073   |
| 20                         | 0,687                  | 1,725 | 2,086  | 2,528  | 2,845  | 3,153   | 3,850   |
| 25                         | 0,684                  | 1,708 | 2,068  | 2,485  | 2,787  | 3,078   | 3,725   |
| 30                         | 0,683                  | 1,697 | 2,042  | 2,457  | 2,750  | 3,030   | 3,646   |
| 40                         | 0,681                  | 1,684 | 2,021  | 2,423  | 2,704  | 2,971   | 3,551   |
| 60                         | 0,679                  | 1,671 | 2,000  | 2,390  | 2,660  | 2,915   | 3,460   |
| 120                        | 0,677                  | 1,658 | 1,980  | 2,358  | 2,617  | 2,860   | 3,373   |
| ∞                          | 0,674                  | 1,645 | 1,960  | 2,326  | 2,576  | 2,807   | 3,291   |

Vertrauensintervall

Messung des Kohlenhydratgehaltes eines Glycoproteins.

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{t \cdot s}{\sqrt{n}}$$

n = 21, P = 0,9  
t (f=20; P=0,9)=1,725

90% Wahrscheinlichkeit, dass der „wahre“ Wert in diesem Intervall liegt.



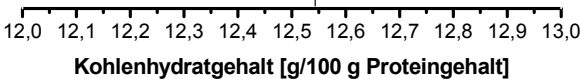
n = 5, P = 0,9  
t (f=5; P=0,9)=2,132

90% Wahrscheinlichkeit, dass der „wahre“ Wert in diesem Intervall liegt.



n = 5, P = 0,5  
t (f=5; P=0,5)=0,741

50% Wahrscheinlichkeit, dass der „wahre“ Wert in diesem Intervall liegt.



Mehr Messungen → schärfere Aussage  
Größere Wahrscheinlichkeit (Sicherheit) → unschärfere Aussage

### Methodenvalidierung

Trotz scheinbar guter Messergebnisse (hohe Präzision) kann der erhaltene Mittelwert der Messungen erheblich vom "wahren Wert" abweichen (z.B. Systematischer Fehler).  
Daher muss eine analytische Methode (analytisches Verfahren) auf ihre Richtigkeit überprüft werden → Validierung.

Zur Validierung stehen z.B. folgende Methoden zur Verfügung:

- Bestimmung der Wiederfindungsrate
- Nutzung von zertifizierten Referenzmaterialien
- Teilnahme an Ringversuchen
- Vergleich mit einer unabhängigen, bereits validierten Methode

### Zertifizierte Referenzmaterialien



National Bureau of Standards

Certificate of Analysis

Standard Reference Material 1577a

Bovine Liver

Table 1. Certified Values of Constituent Elements

| Element    | Content,*<br>(Wt. Percent) | Element    | Content,*<br>(µg/g) |
|------------|----------------------------|------------|---------------------|
| Chlorine   | 0.28 ± 0.01                | Mercury    | 0.004 ± 0.002       |
| Phosphorus | 1.11 ± 0.04                | Molybdenum | 3.5 ± 0.5           |
| Potassium* | 0.996 ± 0.007              | Rubidium*  | 12.5 ± 0.1          |
| Sodium     | 0.243 ± 0.013              | Selenium   | 0.71 ± 0.07         |
| Sulfur     | 0.78 ± 0.01                | Silver     | 0.04 ± 0.01         |
|            |                            | Strontium* | 0.138 ± 0.003       |
|            |                            | Uranium*   | 0.00071 ± 0.00003   |
|            |                            | Vanadium*  | 0.099 ± 0.008       |
|            |                            | Zinc       | 123 ± 8             |

| Element   | Content,*<br>(µg/g) | Element    | Content,*<br>(µg/g) |
|-----------|---------------------|------------|---------------------|
| Arsenic   | 0.047 ± 0.006       | Mercury    | 0.004 ± 0.002       |
| Cadmium   | 0.44 ± 0.06         | Molybdenum | 3.5 ± 0.5           |
| Calcium   | 120 ± 7             | Rubidium*  | 12.5 ± 0.1          |
| Cobalt    | 0.21 ± 0.05         | Selenium   | 0.71 ± 0.07         |
| Copper    | 158 ± 7             | Silver     | 0.04 ± 0.01         |
| Iron      | 194 ± 20            | Strontium* | 0.138 ± 0.003       |
| Lead*     | 0.135 ± 0.015       | Uranium*   | 0.00071 ± 0.00003   |
| Magnesium | 600 ± 15            | Vanadium*  | 0.099 ± 0.008       |
| Manganese | 9.9 ± 0.8           | Zinc       | 123 ± 8             |

\*Dry weight: For drying instructions, see the section of this Certificate on Instructions for Drying.

## Relativmethoden - Kalibrierung

### Begriffsdefinitionen

#### Blindprobe

- Probe, die keinen Analyten enthält (Leerprobe)
- sollte außer dem Analyten auch alle Bestandteile der zu messenden Probe enthalten.
- (manchmal: Probe zur Feststellung, ob kein Analyt anwesend, z.B. durch Kontamination)

#### Blindwert

- Untergrundsignal bei Bestimmungsmethoden (Leerwert)
- Kontamination (Blindwert) bei analytischen Gesamtverfahren.

#### Nachweisgrenze (NWG)

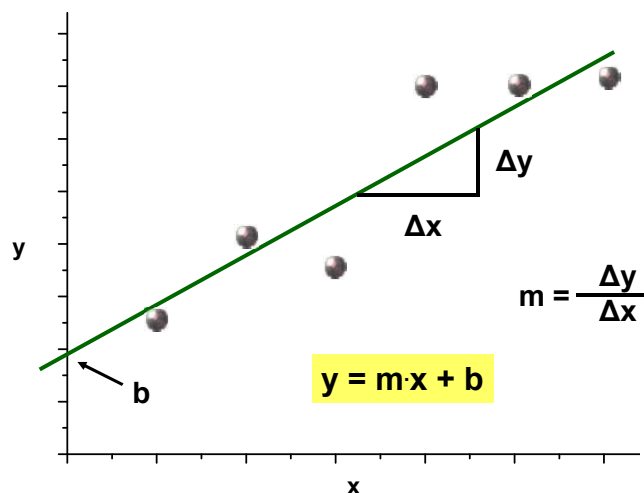
- Die Nachweisgrenze beschreibt die Konzentration eines Analyten mit welcher der Analyt gerade noch nachgewiesen werden kann.
- Nachweisgrenze (NWG) =  $y_B + 3 s_B$ 
  - $y_B$ : Mittelwert des Untergrundsignals bzw. Blindwertes (Leerwertes)
  - $s_B$ : Standardabweichung des Untergrundsignals bzw. Blindwertes (Leerwertes) (der Faktor 3 ist aus der Statistik abgeleitet)

#### Bestimmungsgrenze

- Ab der Bestimmungsgrenze kann die Konzentration mit einer bestimmten Präzision (Vertrauensbereich) angegeben werden.
- Bestimmungsgrenze =  $y_B + 6 s_B$  (Achtung: DIN 32645)

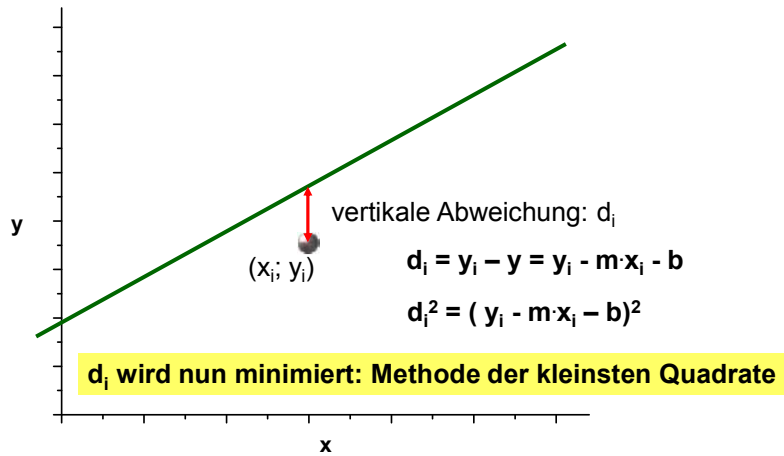
## Kalibrierung

Man verwendet die **Methode der kleinsten Quadrate**, um die „beste“ Gerade ( $y = m \cdot x + b$ ) zu ermitteln. Es wird angenommen, dass die Fehler der y-Werte wesentlich größer als die der x-Werte sind.



### Kalibrierung

Die „beste“ Gerade wird dadurch ermittelt, dass die Summe der Quadrate der vertikalen Abweichungen zwischen den Messpunkten und der Geraden minimiert wird.

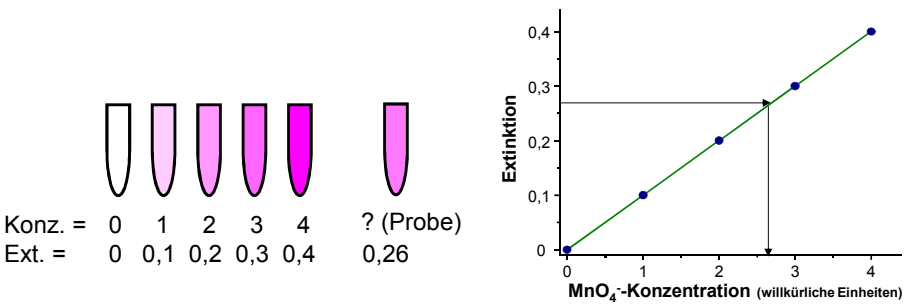


Formeln hierzu: siehe Literatur

### Durchführung einer (externen) Kalibrierung

Beispiel: Photometrische Bestimmung von Permanganat

Der Zusammenhang zwischen Messgröße (hier Extinktion) und gesuchter Größe (hier Konzentration) wird ermittelt.



$$y = m \cdot x + b \quad \longrightarrow \quad x = \frac{y - b}{m}$$

**Die Kalibrierung dient zur Quantifizierung eines Stoffes.**

## Externe Kalibrierung

### Voraussetzung

- Verhältnisse in den Proben ähnlich denen der Standards.
- wenige systematische Fehlerquellen.
- hohe Reproduzierbarkeit aller Analysenschritte bei Standards und Proben.

### Vorteile

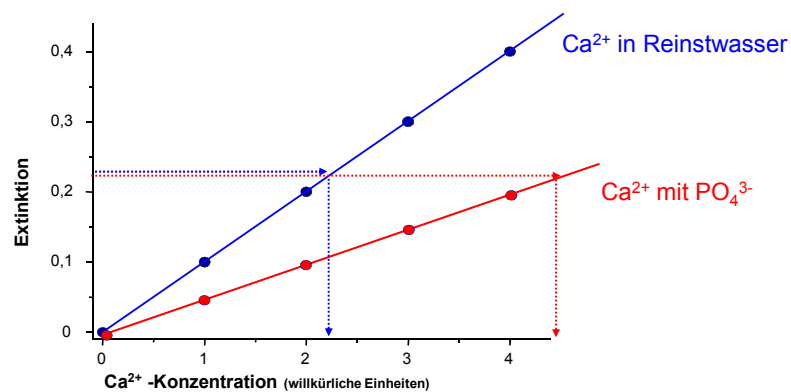
- sehr gut geeignet für Routinebetrieb (viele, ähnliche Proben).
- viele Proben ohne zusätzlichen Aufwand analysierbar.
- Standardlösungen z. T. wieder verwendbar.

### Nachteile

- systematische Fehler schwer erkennbar.
- Matrixeffekte nicht korrigierbar, daher Probleme bei wechselnder Probenart.

## Matrixeffekte bei externer Kalibrierung

Bestandteile der Probe (Matrix) können die Kalibrierfunktion durch unterschiedliche chemische oder physikalische Effekte beeinflussen. Beispiel: chemische Störungen bei der AAS/AES



Werden Matrixeffekte nicht berücksichtigt, kann es zu erheblichen Fehlern bei der Analyse kommen.

## Möglichkeiten zur Verminderung systematischer Fehler bei der Kalibrierung

### Matrixanpassung

- Matrix der Standardlösungen an die Probenmatrix anpassen.
- viele Proben ohne „zusätzlichen“ Aufwand analysierbar.
- oft schwierig, da Probenmatrix nicht immer genau bekannt.

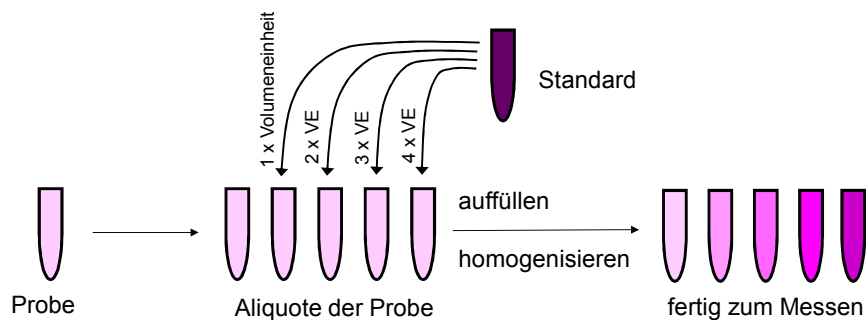
### Standardaddition (Standardzusatzverfahren)

- genaue Anpassung der Matrices.
- hoher Aufwand notwendig.

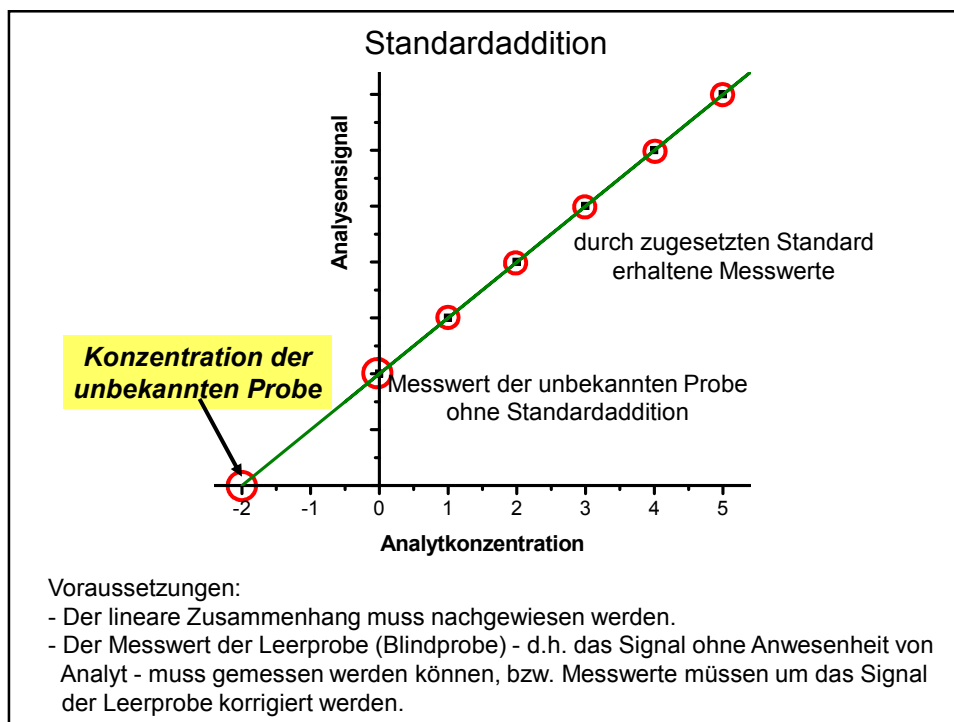
### Interner Standard (Leitlinienmethode)

- Zugabe eines dem Analyten chemisch verwandten Standards in bekannter Konzentration.
- interner Standard darf in der Probe nicht vorhanden sein.
- Berechnung eines Response-Faktors.

### Standardaddition (DIN 32633)

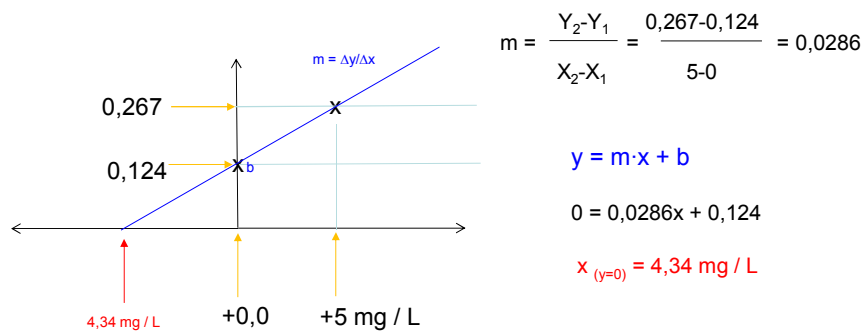


1. Schritt: gleiche Mengen (Aliquote) der Probe in Gefäße (Messkolben) geben.
2. Schritt: Standard zu den Proben geben - in steigender Menge - am besten jeweils ein vielfaches der ersten Zusatzes. Definiertes Volumen oder definierte Masse. Eine Probe bleibt ohne Standard.
3. Schritt: Auffüllen der Gefäße auf ein definiertes (gleiches) Volumen. Homogenisieren.
4. Schritt: Messung der Proben.
5. Schritt: Erstellung und Auswertung der Standardadditionsgeraden.

**Aufgabe:**

Bei einer Bleibestimmung in einer Abwassersprobe (1L) werden 10  $\mu\text{L}$  entnommen und mittels AAS wird eine Absorbanz von 0,124 gemessen. Nach Zugabe von 5 mg Pb eines löslichen Bleistandards zur Gesamtprobe wird bei gleicher Injektionsmenge eine Absorbanz von 0,267 gemessen.

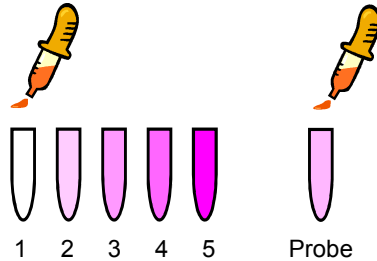
Schätzen Sie über die Methode der Standardaddition die Pb-Konzentration in der Abwasserprobe ab.





### Interner Standard

- Zugabe des internen Standards in gleichen Mengen zu einer Kalibrierreihe des Analyten → Berechnung des Response-Faktors.
- Zugabe des Internen Standards zur Probe.



**Erstellen einer Kalibriergeraden  
bezogen auf internen Standard.**

- Voraussetzung ist, dass interner Standard und Analyt simultan bestimmt werden können.
- Interner Standard muss in seinem chemischen Verhalten ähnlich dem Analyten sein. (→ d.h. Matrix beeinflusst Analyt und Internen Standard gleichermaßen)
- Zugabe des Internen Standards in bekannter, jeweils gleicher Konzentration.
- interner Standard darf in der Probe nicht vorhanden sein