

Analytische Chemie

Termine

Vorlesung Analytische Chemie:

Mo, 08:15 -09:45, Hörsaal C 01

Klausur Analytische Chemie: Sa, 25. Feb. 2012

Voraussichtlich 10:00-12:00 C 01, C02 und C 03

(Bestehen ist Voraussetzung für die Praktikumsteilnahme)

Praktikum Analytische Chemie:

Beginn 19. März 2012

Ende 6. April 2012

jeweils 9:00 - 18:00

Sicherheitsbelehrung am 19. März 2012, Anwesenheitspflicht

Saal 221.03.139 Ost, Saal 221.03.139 West;

Klausurtermin: 14. April 2012

Voraussichtlich 10:00 - 12:00, HS C01 und C03

Skript zur Vorlesung: <http://www.ak-hoffmann.chemie.uni-mainz.de>

⇒ Lehre ⇒ Skripte ⇒ Analytische Chemie

AC-II-Praktikum (Analytische Chemie) WiSe 2010/11

- V1/1 Gravimetrische Bestimmung von Nickel (in Anwesenheit von Cobalt)
- V 1/2 Cerimetrische Eisenbestimmung mit Ferroin als Indikator
- V 1/3 Iodometrische Bestimmung von Kupfer nach Abtrennung von Iodat durch Ionenaustausch
- V 1/4 Komplextometrische Bestimmung von Cobalt durch Rücktitration

- V 2/1 Simultanbestimmung von Chlorid und Nitrat in Mineralwasser mit der Ionenchromatographie
- V 2/2 Potentiometrische Bestimmung von Phosphorsäure in Cola
- V 2/6 Coulometrische Titration von Ascorbinsäure
- V 2/7 Photometrische Bestimmung von Mangan in Stahl
- V 2/8 Argentometrische Simultanbestimmung von Chlorid und Iodid mit potentiometrischer Indikation
- V 2/9 Zinkspurenbestimmung in Weißwein mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS)
(oder Mangan in Wasserpflanzen mit MW-Aufschluss)
- V 2/10 Gas-Chromatographie
- V 2/11 Polarographie

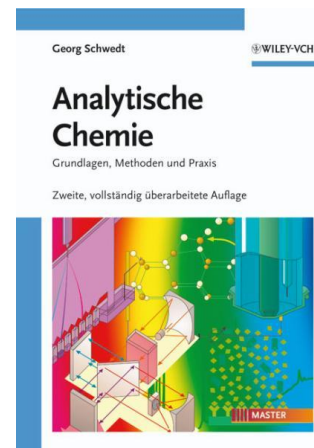
Lehrbücher:

Kunze/Schwedt, Grundlagen der quantitativen Analyse,
Wiley-VCH (2009) (ca. 40 €)

*(viele Grundlagen, Titratchemische Gleichgewichte,
Gravimetrie, Maßanalyse, Fällungsanalysen,
Komplexometrie, Redox, Elektrochemie)*

Schwedt, Analytische Chemie, Wiley-VCH (2008) (ca. 70€)

*(Probenvorbereitung, Chemische Analysenmethoden,
Elektrochemische Methoden, Atomspektrometrie,
Molekülspektrometrie, Trennmethoden)*



Lehrbücher:

Harris, Lehrbuch der Quantitativen Analyse, Vieweg

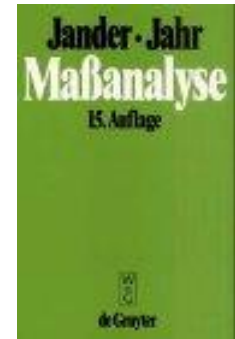
Lehrbuch (2002) (ca. 80 €)

(viele Grundlagen, Titrationen, elektrochemische Verfahren, spektrochemische Verfahren)



Jander/Jahr, Maßanalyse, deGruyter (2002) (ca. 25€)

(klassische nasschemische Analyse, viele praktische Aspekte)



Cammann, Instrumentelle Analytische Chemie, Spektrum

Verlag (2001)(ca. 40 €)

(anorganische und organische instrumentelle Methoden, Probenahme, Elementanalytik, Molekülspektrometrie)



Skoog/Leary, Instrumentelle Analytik, Springer-Verlag
(1996)(ca. 50 €)

(anorganische und organische instrumentelle Methoden, Probenahme, Elementanalytik, Molekülspektrometrie, aber z.T. technischer als Cammann (z.B. Grundlagen der Elektronik))



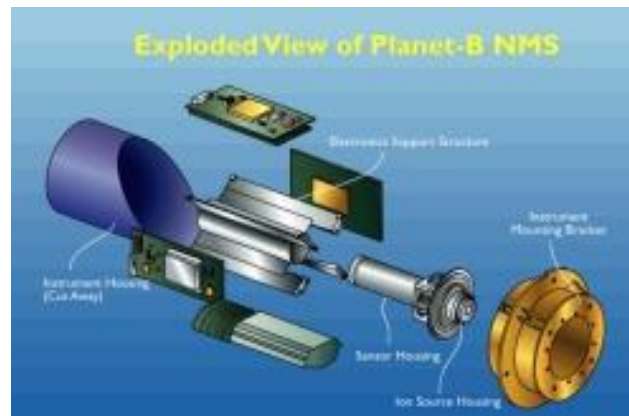
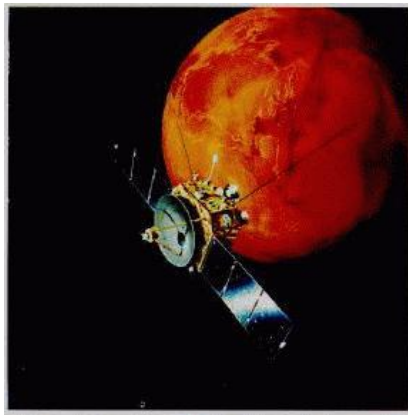
Grundlagen der Analytischen Chemie

WiSe 2011/12

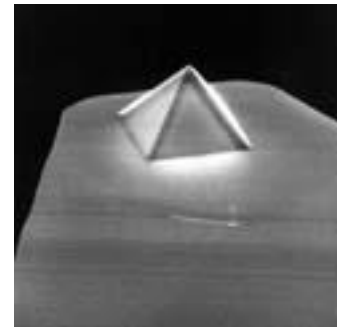
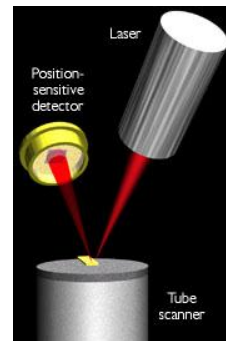
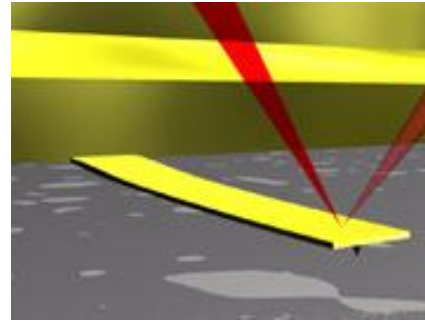
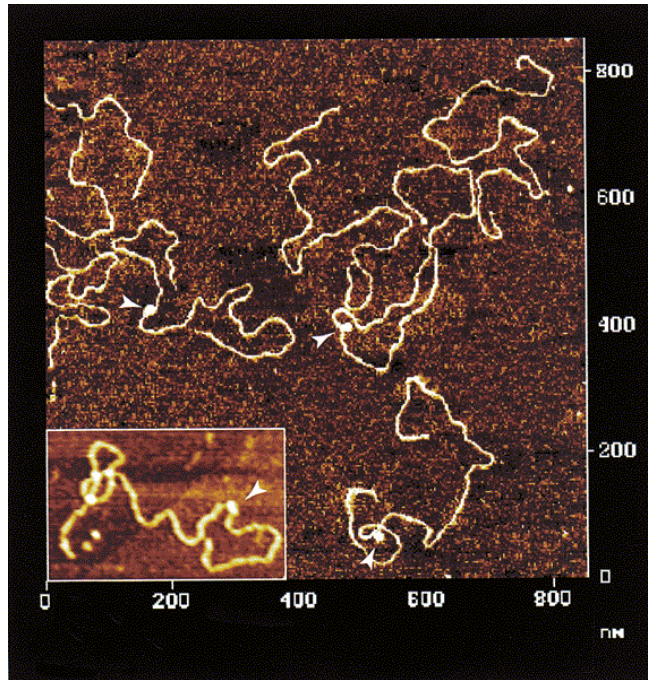
Thorsten Hoffmann

Beispiele aus aktuellen Arbeiten der Analytischen Chemie:

⇒ **Massenspektrometrie im Weltraum** (Untersuchung der Marsatmosphäre)



⇒ **Nachweis von einzelnen Molekülen** (Auffinden von DNA-Sequenzen) (Atomkraftmikroskopie)



A head lies under van Gogh's Patch of Grass

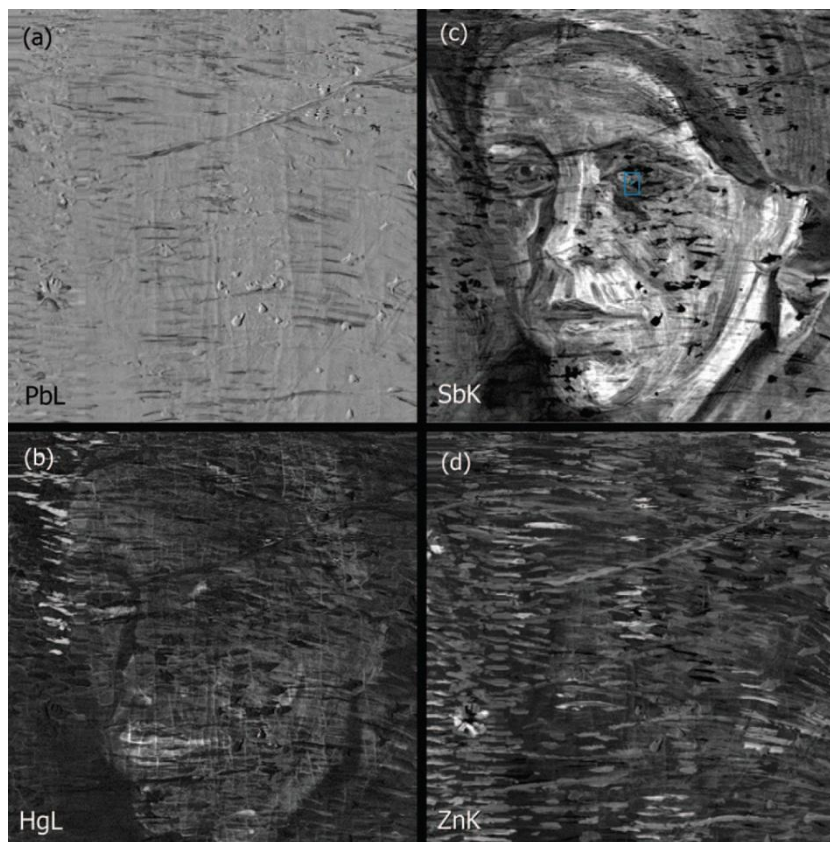


(a) Vincent van Gogh, Patch of Grass, Paris, Apr-June 1887, oil on canvas, 30 cm × 40 cm,

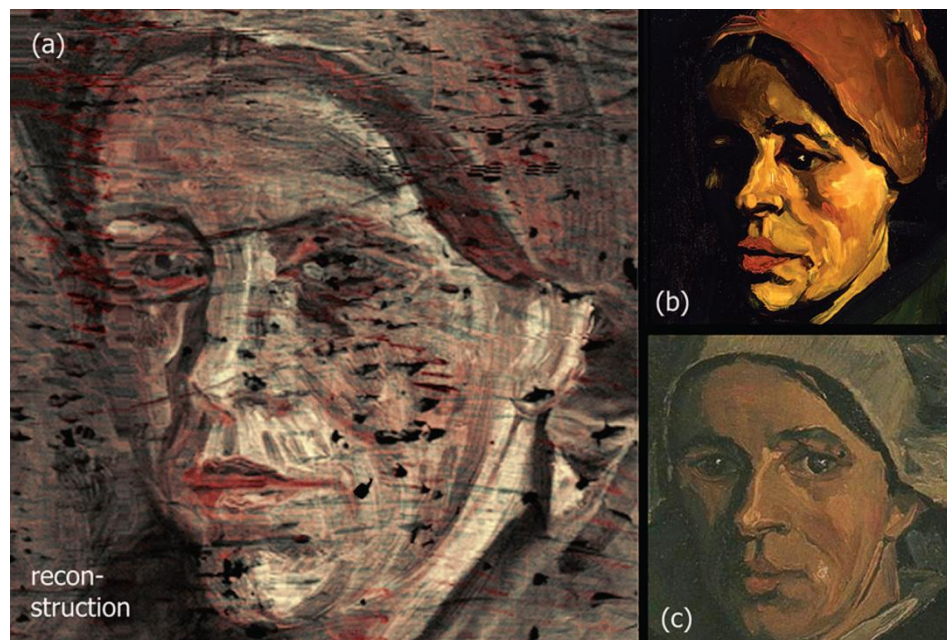
The red frame indicates the field of view in images b and c

(b) X-ray radiation transmission radiograph (XRR)

(c) Infrared reflectograph (IRR).



- (a) Distribution of Pb measured with XRF (black, low intensity; white, high intensity)
- (b) Hg showing distribution of **vermillion**
- (c) Sb showing distribution of **Naples yellow**, paint sample location indicated in the blue frame
- (d) Zn showing distribution of zinc white,



- (a) Tritonal color reconstruction of Sb (yellowish white) and Hg (red) representing the flesh color of the hidden face
- (b) Detail from Vincent van Gogh, *Head of a Woman*, Nuenen, winter 1884-85, oil on canvas
- (c) Detail from Vincent van Gogh, *Head of a Woman*, Nuenen, winter 1884-85, oil on canvas

Vermillion = Cinnabarit (Zinnober (HgS)) **Neapelgelb** = Blei(II)antimonat $\text{Pb}(\text{SbO}_3)_2/\text{Pb}_3(\text{Sb}_3\text{O}_4)_2$

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

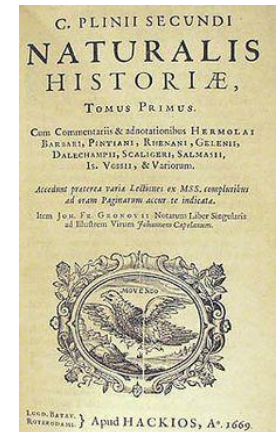
- ⇒ polychlorierte Biphenyle in Milch
- ⇒ Acrolein / Acrylamid in Chips/Pommes etc.
- ⇒ Herbizide in Trinkwasser

Forschung

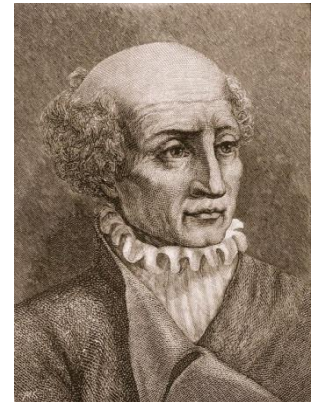
- ⇒ Charakterisierung neuer chemischer Verbindungen
- ⇒ Bioanalytik (z.B. Humangenomprojekt)
- ⇒ Raumfahrt (z.B. Mössbauer-Spektrometer / Mars)

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 „*Probierebüchlein*“ zur Gold- Silber-, Blei-, Kupferbestimmung oder zur Güteprüfung von Schwefel (Schwarzpulverherstellung)



- ⇒ *Paracelsius (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*



Paracelsius



Robert Boyle



Kirchhoff (I) und Bunsen



Carl Remigius Fresenius

Eurocurriculum „Analytische Chemie“

Grundlagen	Ziele d. Analyt. Chemie, Gesetze, Verordnungen, DIN Der analytische Prozess (GLP) Probenahme Probenaufbereitung Bestimmung Ergebnisauswertung
Methoden und ihre Anwendungen	Titrimetrie Gravimetrie Elektroanalyse Trennungungsverfahren Thermische Analyse Organische Elementaranalyse Chemische Sensoren und Biosensoren Biochemische Analyse Immunoassays

Wird in dieser und in späteren VL (4tes Fach Analytische Chemie) behandelt

Wird in dieser und in späteren VL (4tes Fach Analytische Chemie) nur am Rande behandelt

Wird in dieser VL abschließend behandelt

Wird nur in späteren VL (4tes Fach Analytische Chemie) behandelt

Chemische
Analyse

Einzelschritte (vom Grundprinzip zum analyt. Signal)

Säure-Base-Reaktionen

Redox-Systeme

Komplexierungsreaktionen

Fällungsreaktionen

Chromatographie

Katalyse

Kinetik

Physikalische
Analyse
Elementaranalyse

Photometrie

UV/VIS-Spektrometrie freier Atome

Atomabsorptionsspektrometrie

Optische Emissionsspektrometrie

Röntgenfluoreszenz-Analyse

Aktivierungsanalyse

Molekülspezifische
Analyse

UV/VIS-Spektrometrie

IR- und Ramanspektrometrie

Massenspektrometrie

NMR-Spektrometrie

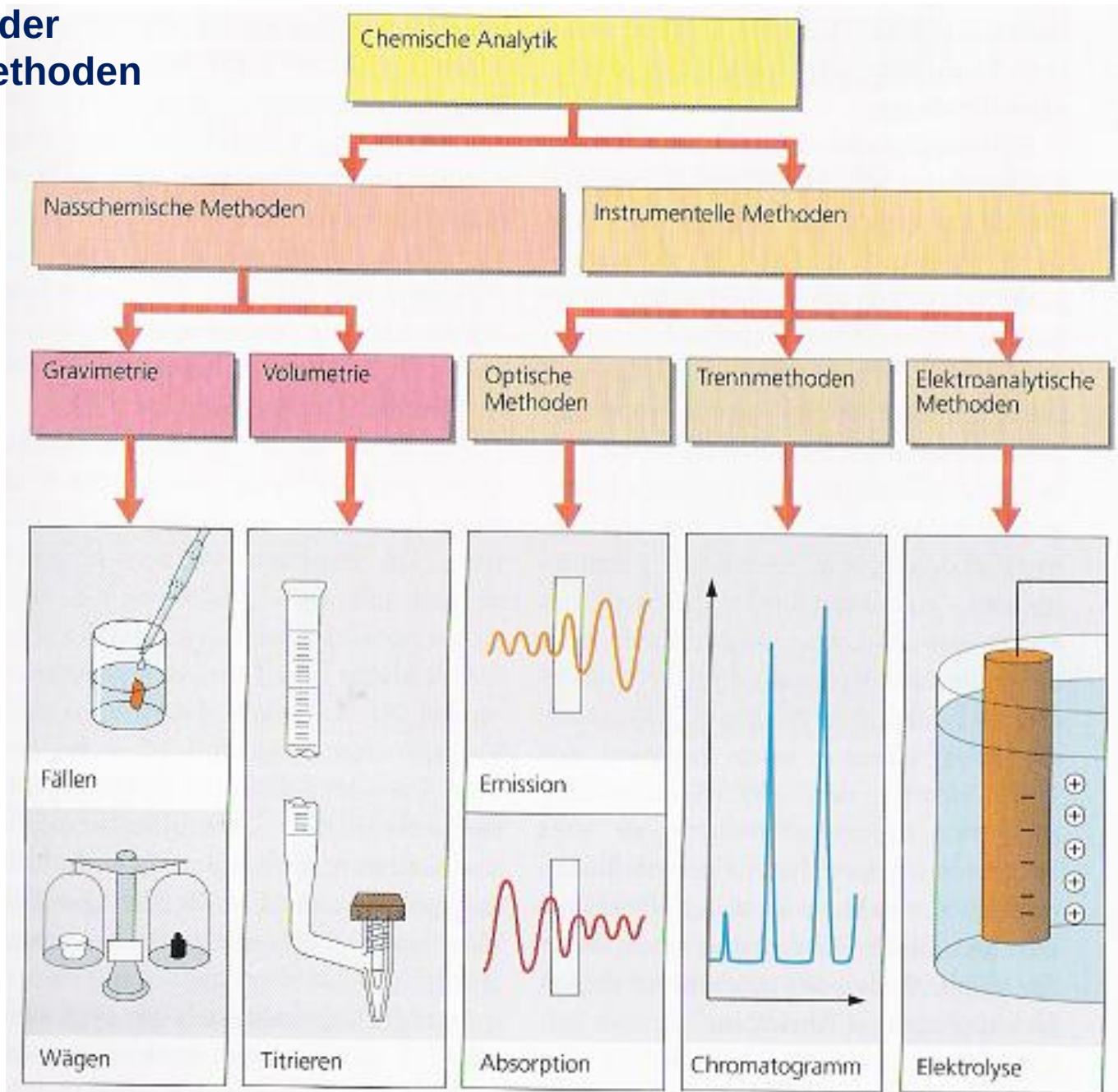
Mikrostrahl- und
Oberflächenanalyse

Elektrosonden Mikroanalyse
Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS)
Auger-Elektronen-Spektroskopie
Röntgenstrahl-Photoelektronen-Spektroskopie

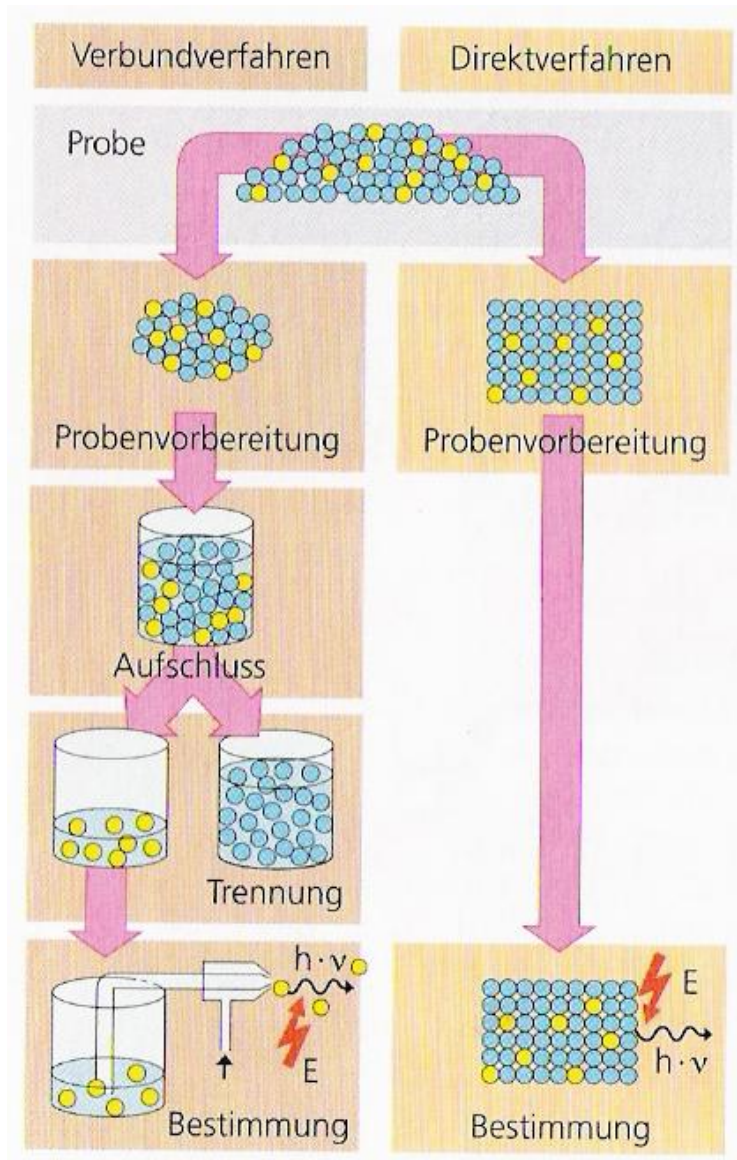
Strukturanalyse

Röntgenbeugung
Kombinierte Anwendungen physikalischer Methoden

Systematik der Analysenmethoden



Gegenüberstellung von Verbund- und Direktverfahren



Experimentelle Fehler

... und ihre Folgen!

oder:
Heilbronner Phantom-Frau

Falsche DNA-Spuren durch kontaminierte
Wattestäbchen

The results are back from the lab:
John Smith is pregnant.



[Courtesy 3M Company, St. Paul, MN.]

Some laboratory errors are more obvious than others, but there is error associated with every measurement. There is no way to measure the “true value” of anything. The best we can do in a chemical analysis is to carefully apply a technique that experience tells us is reliable. Repetition of one type of measurement several times tells us the reproducibility (*precision*) of the measurement. Measuring the same quantity by different methods gives us confidence of nearness to the “truth” (*accuracy*), if the results agree with one another.

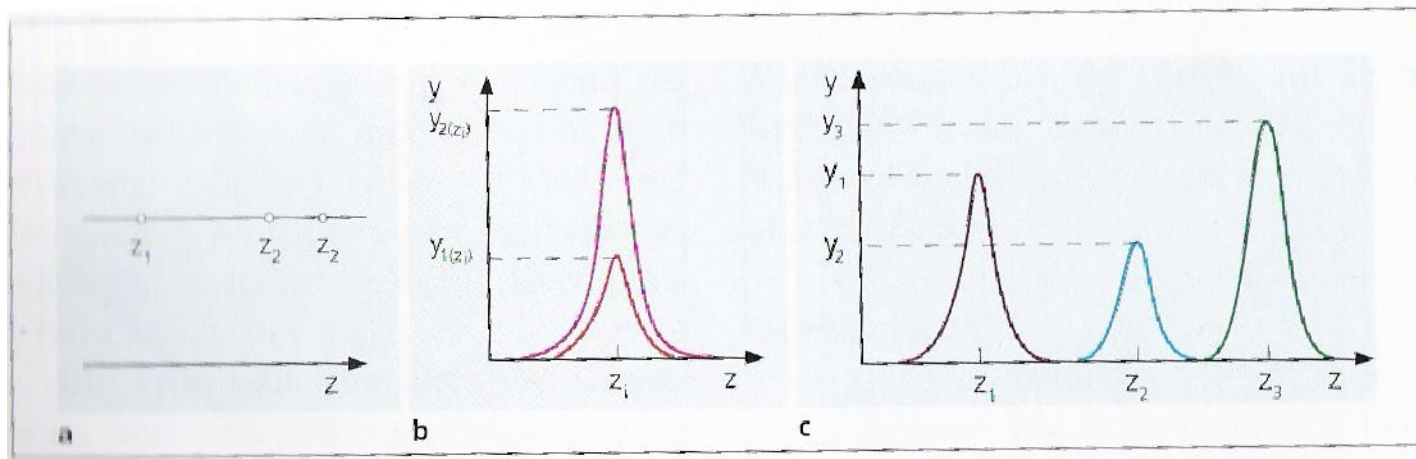
Grundlagen

⇒ qualitative Analyse

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

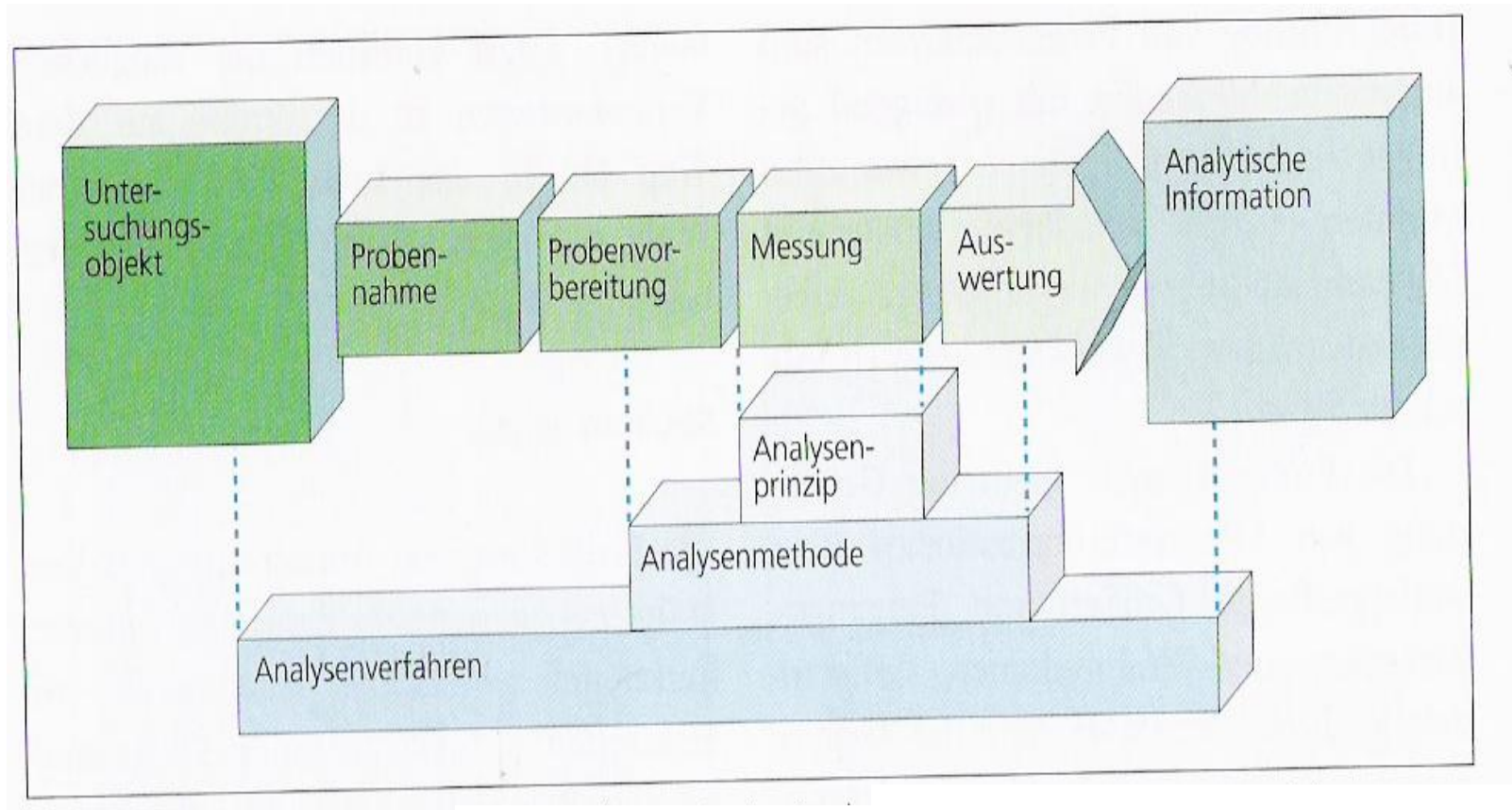
⇒ quantitative Analyse

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 Al^{3+} durch Überführung in AlF_6^{3-} durch Zugabe von 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

Probenahme

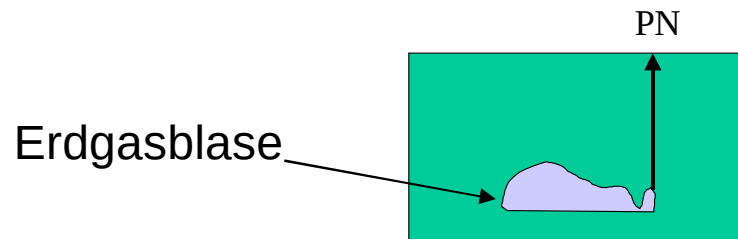
Untersuchungsobjekt

- **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 ⇒ **Analyt** („Spezies“ nicht immer eindeutig, z.B. „Speziesanalytik“
⇒ 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 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)

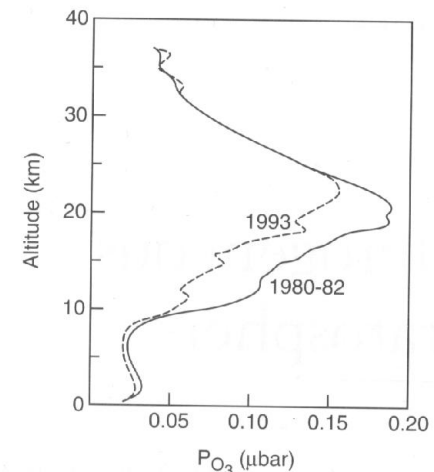
aber

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:

	1 L	10 L	10000 L 10 m ³	10 Mio. L 10000 m ³	10 Mrd. L 10 Mio. m ³	10 Bio. L 10 km ³
entspricht						
Beispiel		Eimer	Becken, Ø = 3 m, 1,5 m tief	kl. Tanker, Fußballfeld, 1 m tief	Müggelsee 7,5 km ² , 1,4 tief	Berlins Fläche 900 km ² , 11 m tief
Konz.	10 g·kg ⁻¹	1 g·kg ⁻¹	1 mg·kg ⁻¹	1 µg·kg ⁻¹	1 ng·kg ⁻¹	1 pg·kg ⁻¹
		1 mL·L ⁻¹	1 mL·m ⁻³	1 mm ³ ·m ⁻³	1 L·km ⁻³	1 mL·km ⁻³
Verhältnis	100	1000	10 ⁶	10 ⁹	10 ¹²	10 ¹⁵
Bezeichnung %		Promille	1 ppm	1 ppb	1 ppt	1ppq
Beispiele (flüssig)		Alkohol im Blut	Nitrat	Schwermetalle in Trinkwasser	Biozide	Dioxin in Muttermilch
oder:			4 Studenten in Berlin	1 Ausländer in China	1 schwarzes Senfkorn in 1000 m ³ 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}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 2×10^{-7} N beträgt.
Temperatur ¹	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 Erstarrungstemperatur des Platins und dem Druck 101325 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 kg von ^{12}C enthalten sind. Die Teilchenzahl in einem Mol beträgt 6.0221367×10^{23} .

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 ²
Druck	Pascal	Pa	N / m ²	kg / (m · s ²)
Energie, Arbeit, Wärmemenge	Joule	J	N · m	m ² · kg / s ²
Leistung	Watt	W	J / s	m ² · kg / s ³
Elektrische Ladung	Coulomb	C		s · A
Elektrisches Potential	Volt	V	W / A	m ² · kg / (s ³ · A)
Elektrische Kapazität	Farad	F	C / V	s ⁴ · A ² / (m ² · kg)
Elektrischer Widerstand	Ohm	Ω	V / A	m ² · kg / (s ³ · A ²)

Abgeleitete SI-Einheiten

Vorsilben der SI-Einheiten

z.B.

Durchmesser der Marsatmosphäre

$$\sim 8000 \text{ km} = 8 \times 10^6 \text{ m}$$

Durchmesser eines DNA-Strangs

$$\sim 10 \text{ nm} = 10 \times 10^{-9} \text{ m} = 1 \times 10^{-8} \text{ m}$$

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

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 $\Rightarrow$ 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}C enthalten sind (6.022×10^{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}C , ^{14}C)

MM CO_2 ($12.011 + 2(15.999)$) = **44.009 g**

3	14	15	16	1				
+3	6 ±4,2	7 ±3,5,4,2	8 -2	9				
B	4470 4100 2.62	C	77.35 63.14 1.251 [□]	N	90.18 50.35 1.429 [□]	O	84.95 53.48 1.696 [□]	F
r	Kohlenstoff	Stickstoff	Sauerstoff					F
±5	12.011	14.006 74 ± 7	15.999 4 ± 3	18.998				
+3	14	15	16	17				
Al	3540 1685	Si	550 317.3	P	717.8 388.4	S	239.1 172.2	

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 (Na^+ und 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. $1 \text{ ppm Fe}^{3+} = 1 \text{ } \mu\text{g Fe}^{3+} / \text{g} (= 1 \text{ mg/kg})$

$1 \text{ ppb Fe}^{3+} = 1 \text{ ng Fe}^{3+} / \text{g} (= 1 \text{ } \mu\text{g/kg})$

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

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

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

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

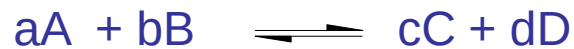
z.B.

$40 \text{ ppb O}_3 \text{ in Luft} = 40 \text{ nL O}_3 \text{ pro Liter Luft}$ („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)

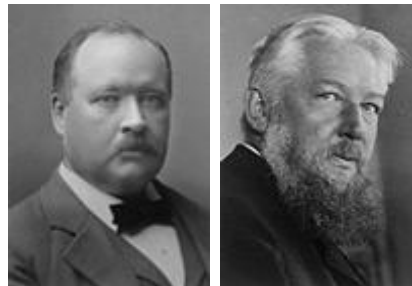
definitionsgemäß ist eine Reaktion begünstigt wenn $K > 1$ ist

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 (H^+) liefern (funktionelles Kriterium)
- Basen sind Hydroxylverbindungen (konstitutionelles Kriterium), die in wässriger Lösung Hydroxidionen (OH^-) bilden (funktionelles Kriterium)

nachteilig:

- ⇒ Beschränkung auf wässrige Systeme
- ⇒ bestimmte Substanzen (z.B. 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)

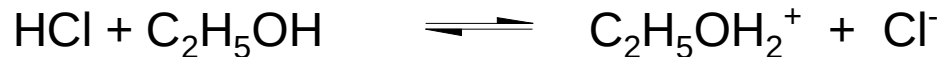


meist in wässrigen Lösungen:



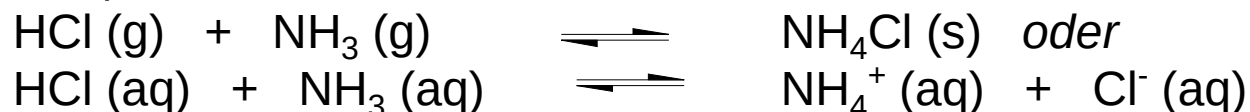
H_3O^+ Oxonium-Ion (Hydroniumion)

aber auch in nicht-wässrigen Lösungsmitteln:



oder:

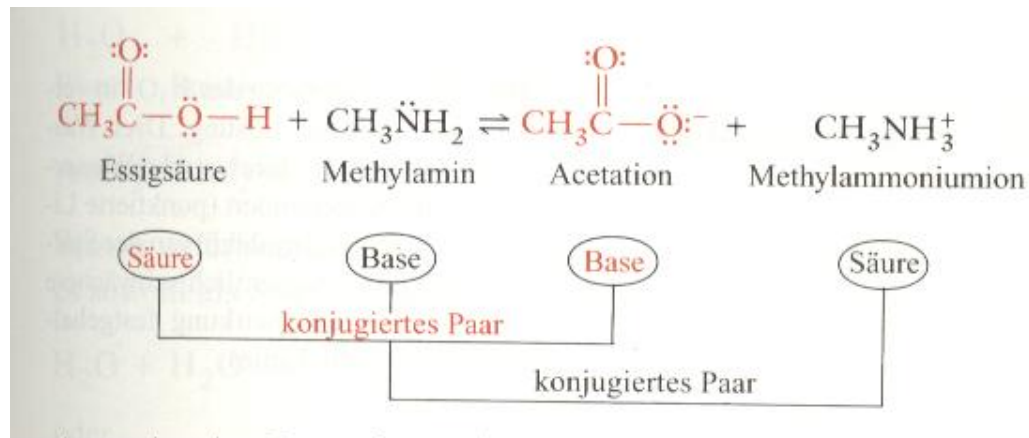
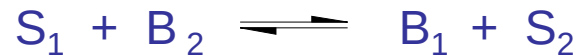
klassische Säure-Base Reaktionen (Chlorwasserstoff (in wässriger Lösung Salzsäure) und Ammoniak)



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

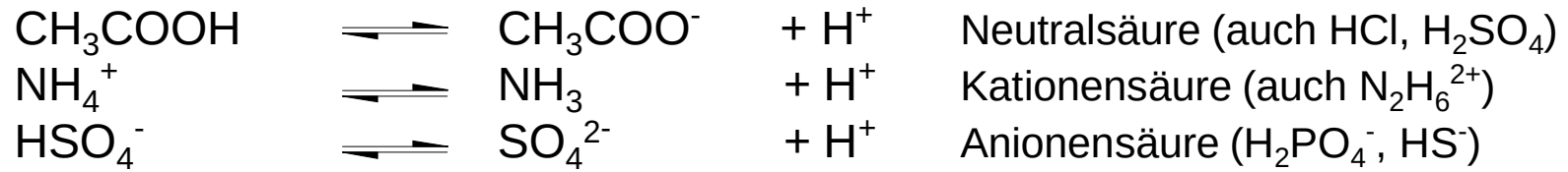
Die Reaktionsprodukte jeder Reaktion zwischen einer *Brønsted*-Säure und einer *Brønsted*-Base (Protolyse) sind die Produkte ebenfalls wieder Säuren bzw. Basen (konjugierte Säuren bzw. Basen)

(allgemein)



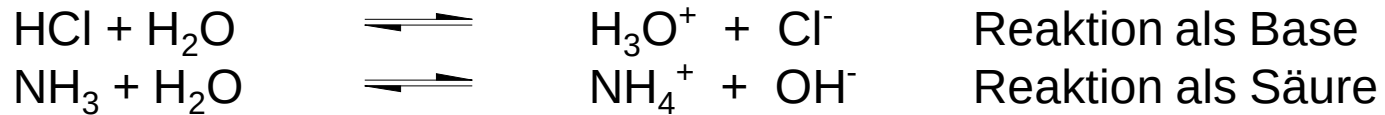
Säure		Base	
H_2SO_4	$\rightleftharpoons$	HSO_4^-	$+\text{H}^+$
HSO_4^-	$\rightleftharpoons$	SO_4^{2-}	$+\text{H}^+$
NH_4^+	$\rightleftharpoons$	NH_3	$+\text{H}^+$
H_3O^+	$\rightleftharpoons$	H_2O	$+\text{H}^+$
H_2O	$\rightleftharpoons$	OH^-	$+\text{H}^+$
H_3PO_4	$\rightleftharpoons$	H_2PO_4^-	$+\text{H}^+$
H_2PO_4^-	$\rightleftharpoons$	HPO_4^{2-}	$+\text{H}^+$
$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	$\rightleftharpoons$	$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$	$+\text{H}^+$

Tab. Konjugierte Säure-Base Paare



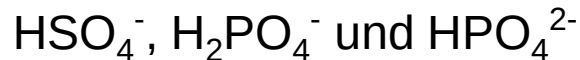
Wasser

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 H_3O^+ -Ionen zu den 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)

Autoprotolyse von Wasser

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



(Protonenübertragung von einem H_2O -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.

$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_w \text{ (Ionenprodukt des Wassers)} = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2$$

(K_w ist konstant, allerdings stark temperaturabhängig)

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

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

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

z.B. H^+ -Ionenkonzentration einer wässrigen Lösung 0.01 M HCl

(1×10^{-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 $10^{-32} [\text{mol}^2/\text{L}^2]$

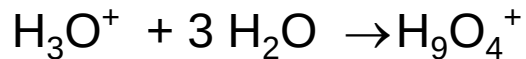
Konzentrierte (wasserfreie) Schwefelsäure:



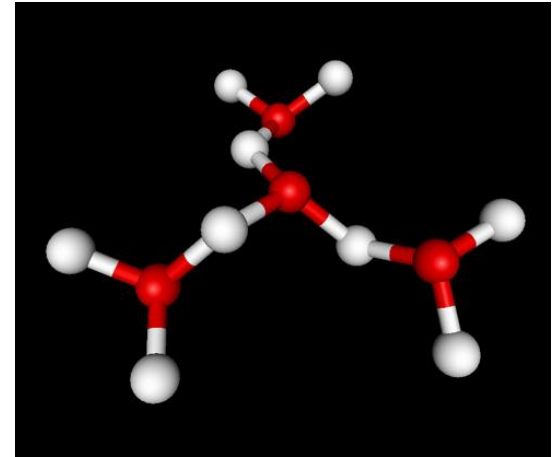
Ionenprodukt $10^{-2} [\text{mol}^2/\text{L}^2]$

Wasserstoff-Ionen (Hydroniumionen, Oxonium-Ionen)

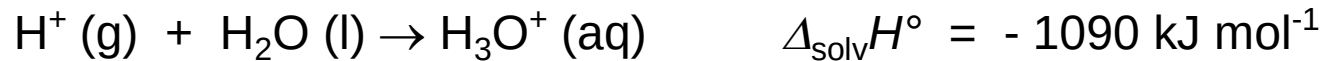
In wässriger Lösung werden H_3O^+ -Ionen weiter hydratisiert:



(Tetraaquawasserstoff-Ion)



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



ist wesentlich größer als die anderer einwertiger Kationen:

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

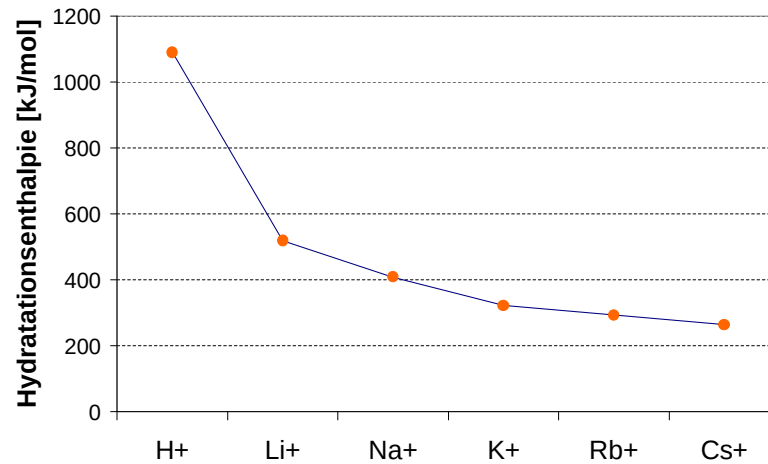
(Max Born)

ε Dielektrizitätskonstante

e Elementarladung

a Ladungszahl des Ions

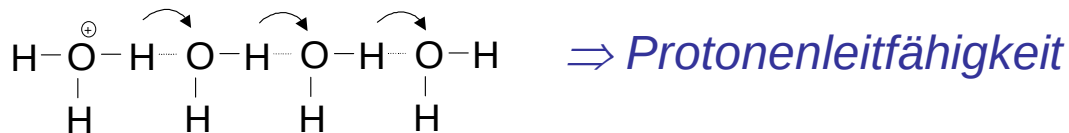
r Ionenradius



Die Lebensdauer eines H_3O^+ -Ions ist in wässrigen Lösungen sehr klein (ca. 10^{-13} s). Ursache – schneller Protonenaustausch:



$\Rightarrow$ hohe Wanderungsgeschwindigkeit im elektrischen Feld



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 H^+ -Ionenkonzentration ($1 \times 10^{-2} \text{ M}$) $\Rightarrow \text{pH } 2$

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 ($\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]$):

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

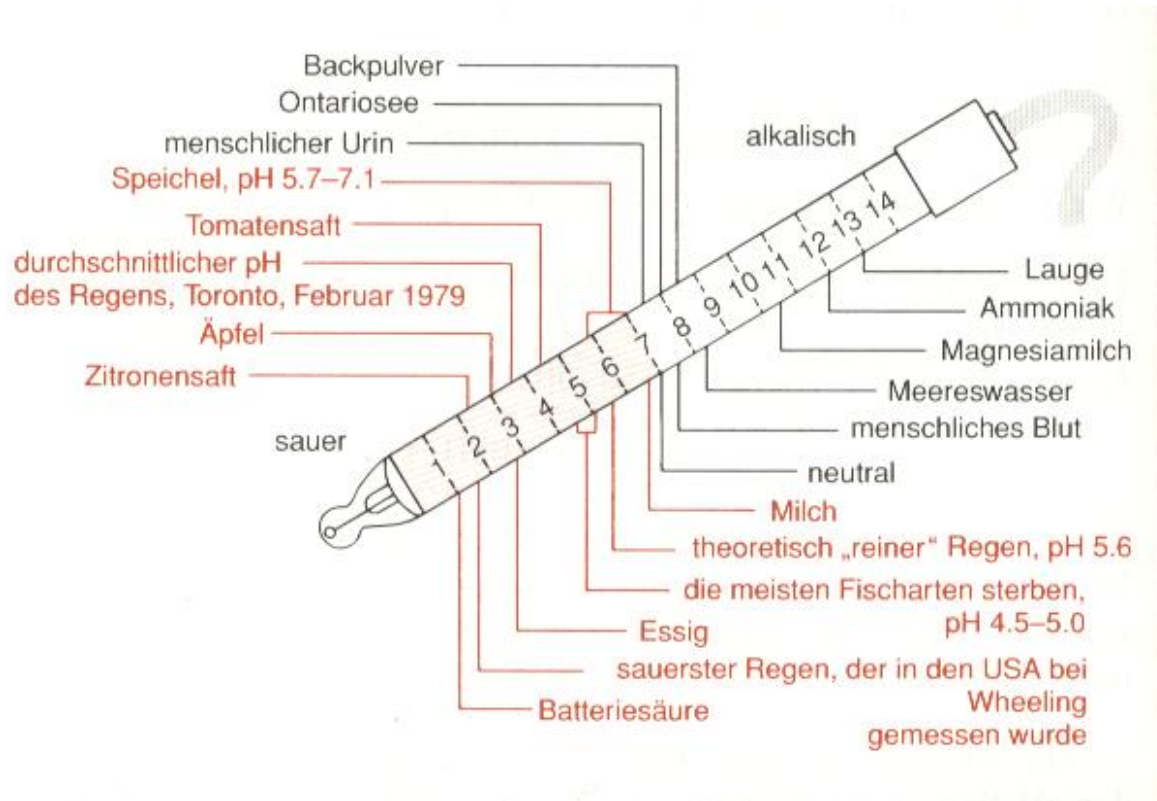


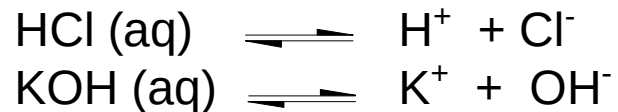
Abb. pH-Werte verschiedener Substanzen

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

⇒ 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.)

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

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

Schwache Säuren und Basen

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

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

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

Säure- und Basen-
exponenten
konjugierter Säure-
Base Paare

$K_S \text{ klein} \Rightarrow pK_S \text{ groß}$

Einteilung der Säurestärke in wässrigen Lösungen:

sehr starke Säuren		pK_S	$< pK_{S(H_3O^+)} (= -1.74)$
starke Säuren	- 1.74	$< pK_S$	< 4.5
mittelstarke Säuren	4.5	$< pK_S$	< 9.5
schwache Säuren	9.5	$< pK_S$	< 15.74
sehr schwache Säuren		pK_S	$> pK_{S(H_2O)} (= 15.74)$

⇒ sehr starke Säuren sind stärker als H_3O^+ -Ionen (Hydroniumionen)

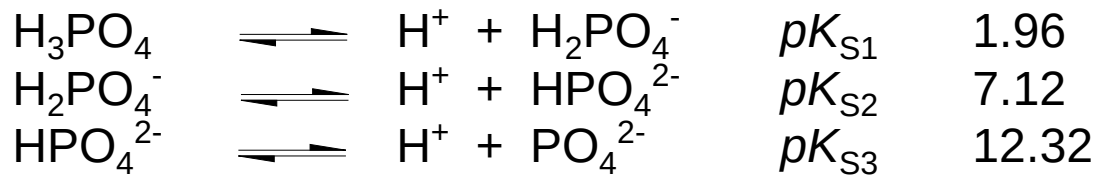
Folge: gleichkonzentrierte wässrige Lösungen sehr starker Säuren zeigen, unabhängig von ihrem pK_S -Wert, alle das gleiche saure Verhalten, da sie alle die gleiche Säure (H_3O^+) enthalten

⇒ nivellierender Effekt des Wassers

Mehrprotonige Säuren und Basen

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

z.B. Phosphorsäure H_3PO_4 (dreiprotonig)



⇒	H_3PO_4	(Phosphorsäure)	sauer
⇒	H_2PO_4^-	(primäre Phosphate)	schwach sauer/neutral
⇒	HPO_4^{2-}	(sekundäre Phosphate)	schwach basisch
⇒	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)



$$\Rightarrow \frac{[H_3O^+] \cdot [A^-]}{[HA]} = K_S \quad \text{und} \quad \frac{[HA] \cdot [OH^-]}{[A^-]} = K_B$$

das Produkt der Protolysekonstanten ergibt:

$$\Rightarrow K_S \cdot K_B = \frac{[H_3O^+] \cdot [A^-] \cdot [HA] \cdot [OH^-]}{[HA] \cdot [A^-]}$$

$$\Rightarrow K_S \cdot K_B = [H_3O^+] \cdot [OH^-] = K_w$$

$\Rightarrow$ Ionenprodukt des Wassers = 1.0×10^{-14}

mit den entsprechenden Exponenten lautet das Ergebnis:

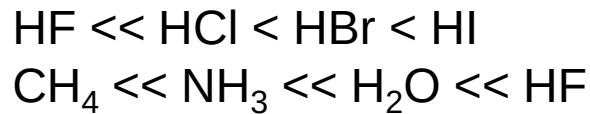
$$pK_S + pK_B = pK_w = 14$$

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

Die Stärke von Säuren

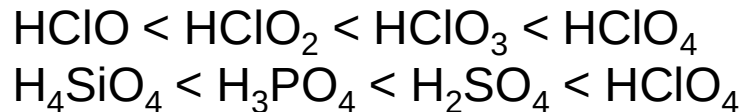
Hydridsäuren

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

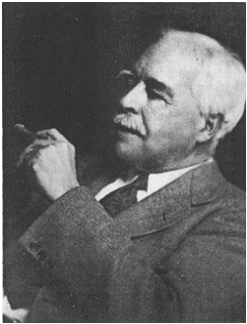


Oxosäuren

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



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

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

$\Rightarrow \text{pH } 13$

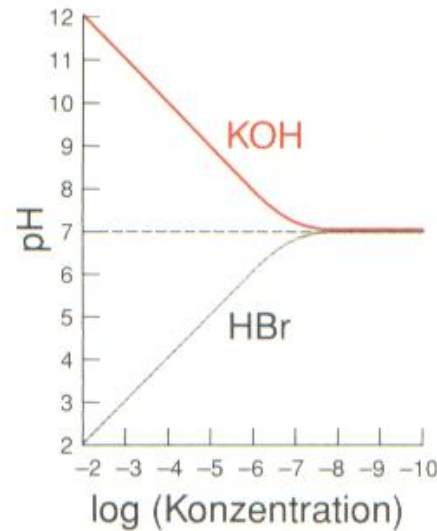
pH einer $1\times 10^{-8} \text{ M}$ KOH ?

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

$\Rightarrow \text{pH } 6$ (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 ?

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

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.

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

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

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

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

Starke Säuren und Basen

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

⇒ 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 ⇒ undissoziierte Säure)

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

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = [\text{HA}] \times K_S \quad \text{bzw.}$$

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

(S_0 steht für Gesamtkonzentration der Säure)

⇒ quadratische Gleichung:

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

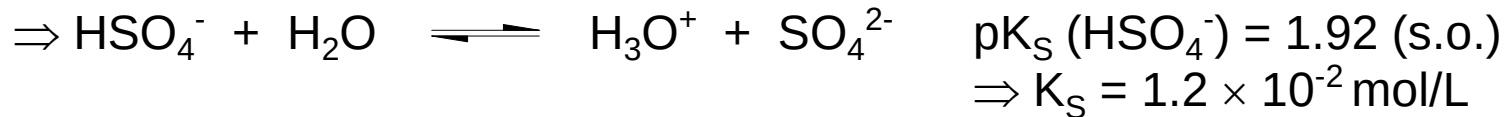
Nur eine der beiden Lösungen ist physikalisch sinnvoll (positive Werte):

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

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 KHSO_4 ?

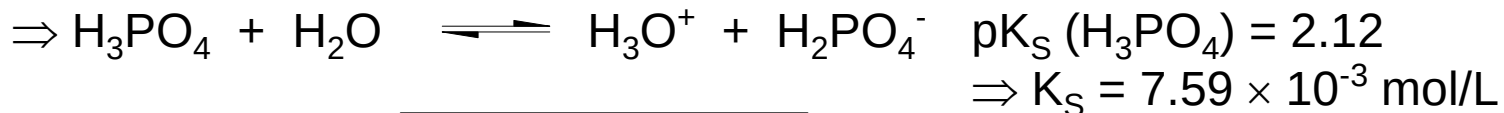


Einsetzen in obige Formel:

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

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 H_3PO_4 -Lösung ?



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

$\Rightarrow$ 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 ($[\text{S}]_0 = [\text{HA}]$)

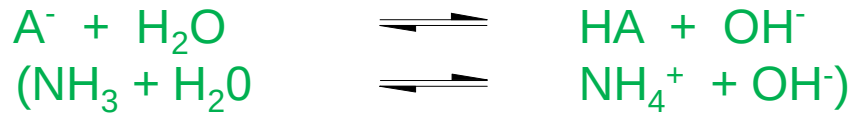
aus

$$\begin{aligned} \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} &= K_S \quad \Rightarrow \quad [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = [\text{S}]_0 \times K_S \\ &\Rightarrow \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{[\text{S}]_0 \times K_S} \\ &\Rightarrow \quad \text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_S - \frac{1}{2} \log[\text{S}]_0 \end{aligned}$$

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

Analog für Basen

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



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

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

aus

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

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

$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{\sqrt{[\text{B}]_0 \times K_B}}$$

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

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)?

⇒ Na^+ -Ion ist kein Protolyt

⇒ 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)?

⇒ Cl^- -Ion ist kein Protolyt

⇒ Ammoniumion (NH_4^+) ist eine schwache Säure ($pK_S = 9.25$)

$$pH = 0.5 \times 9.25 - 0.5 \times \log(0.1) = 4.625 - 0.5 \times (-1)$$

$$pH = 5.13$$

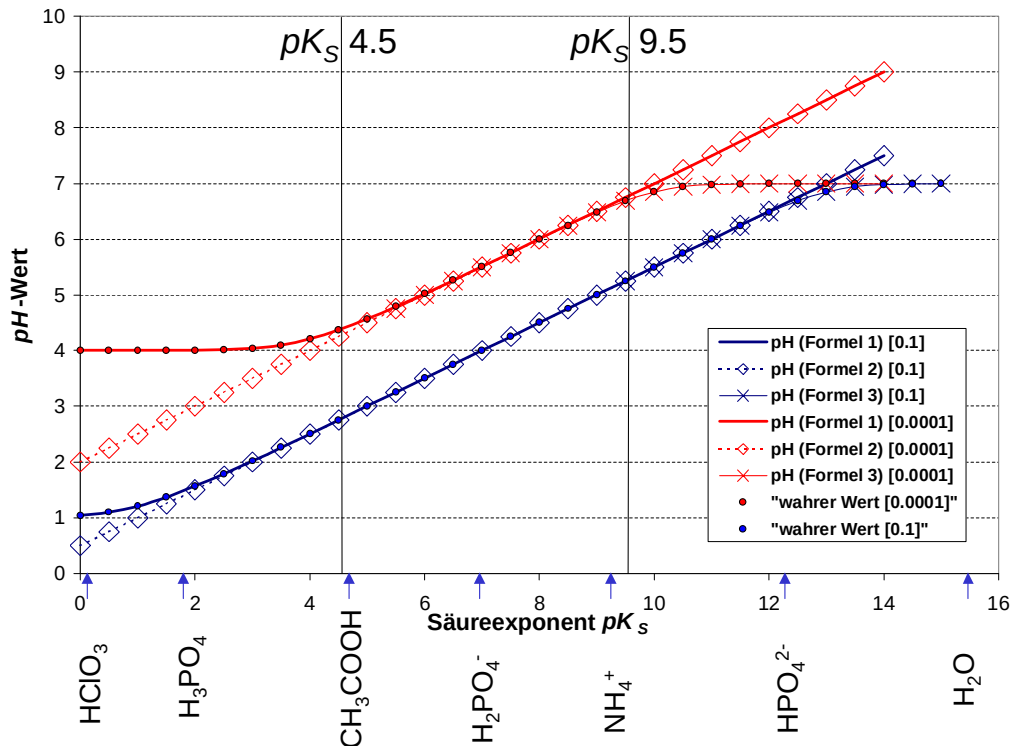
Sehr schwache Säuren und Basen ($pK > 9.5$)

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

unter Verwendung von $\frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{S}]} = K_S$ und $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_W$

sowie der Elektroneutralitätsbedingung $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-]$

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



Formel 0: $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{S}]_0$ (sehr starke Säuren)

Formel 1: $[\text{H}_3\text{O}^+] = -\frac{K_S}{2} + \sqrt{\frac{K_S^2}{4} + K_S \cdot [\text{S}]_0}$ (starke Säuren ($4.5 > \text{p}K_S > -1.74$))

Formel 2: $[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{[\text{S}]_0 \times K_S}$ (schwache Säuren ($4.5 < \text{p}K_S < 9.5$))

Formel 3: $[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{[\text{S}]_0 \times K_S + K_W}$ (sehr schwache Säuren ($\text{p}K_S > 9.5$))

Der Dissoziationsgrad (Protolysegrad)

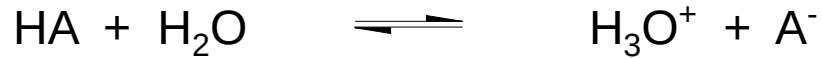
Es wurde bereits erwähnt, dass nur sehr starke Säuren vollständig protolysieren. Zur quantitativen Beschreibung nicht vollständig dissoziierender Elektrolyte wird der Dissoziationsgrad eingeführt:

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

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

im Prinzip kann der Dissoziationsgrad aus der Gesamtkonzentration $[\text{S}]_0$ und dem $\text{p}K_S$ -Wert berechnet werden (analog dem pH-Wert).

Beispiel (schwache Säure):



$\Rightarrow$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] \ll [\text{HA}]$ (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

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

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

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

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

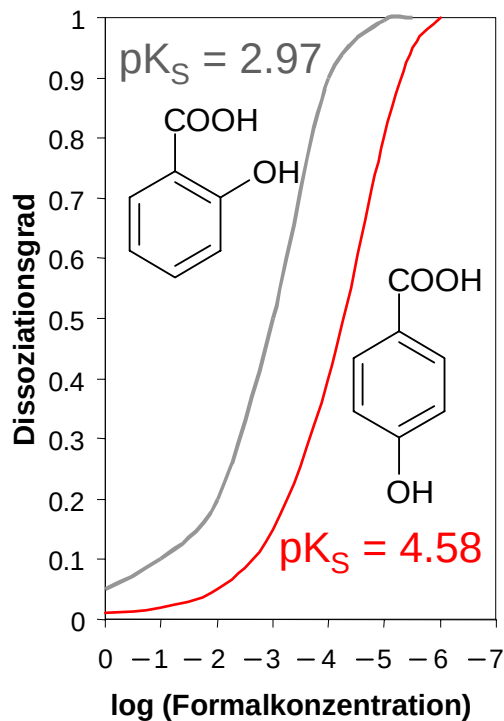


Abb. Vergleich des Dissoziationsgrads α von o- und p-Hydroxybenzoesäure bei verschiedenen Formalkonzentrationen $[S]_0$

$\Rightarrow \alpha$ 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⁻-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)

$$[H_3O^+] = \underbrace{(0.100 \text{ M})}_{\text{Ausgangskonz. an } H^+} \underbrace{\left(\frac{0.5}{100.0 + 10.5} \right)}_{\text{Verdünnungsfaktor}} = 4.525 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

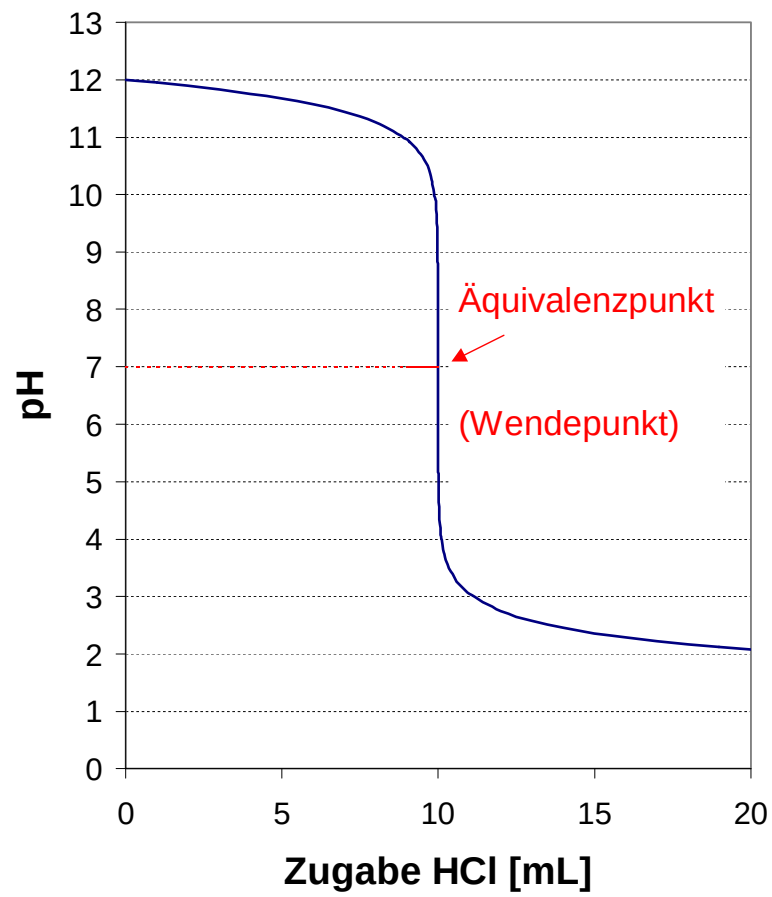
Volumen des H⁺-Überschusses

Gesamtvolumen der Lösung

⇒ 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 ⁺] $\text{II} \times \text{IV}$ [Mol]	[H ⁺] V/III [Mol/L]	<i>pH</i> $-\log(\text{VI})$
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



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⁺-Ion ist kein Protolyt

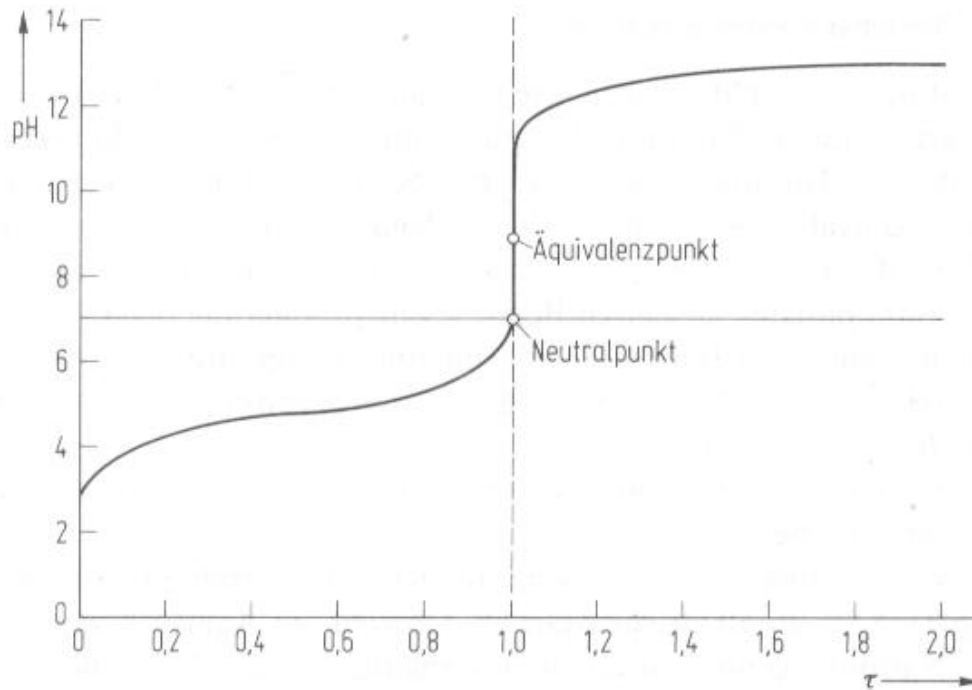
⇒ Acetation (CH₃COO⁻) ist eine schwache Base (pKB = 9.25)

⇒ 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



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

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

$\tau = 1$ entspricht Neutralisationsäquivalent

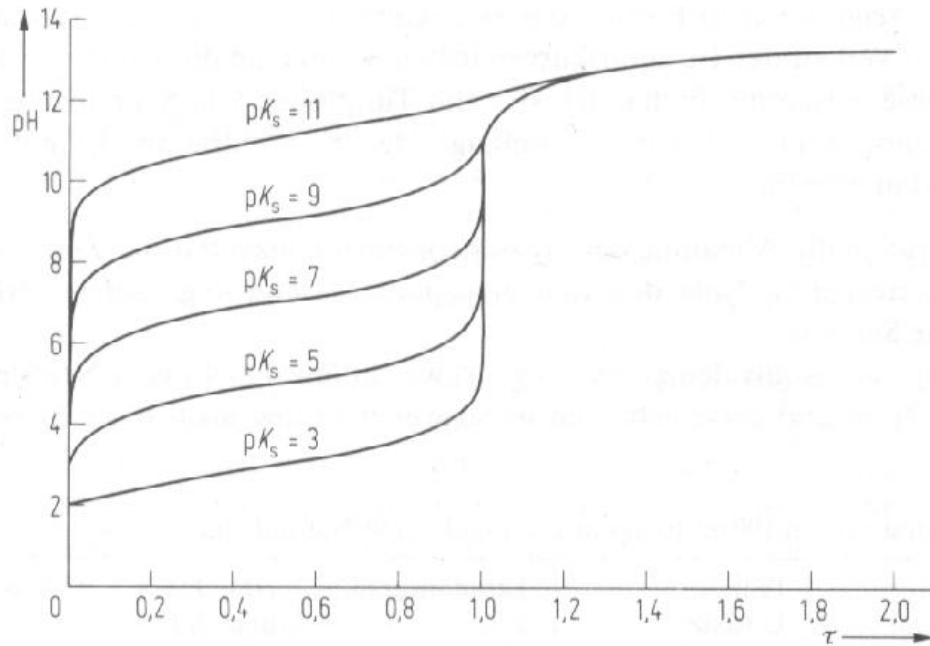


Abb. Titration von Säuren verschiedener Stärken mit Natronlauge

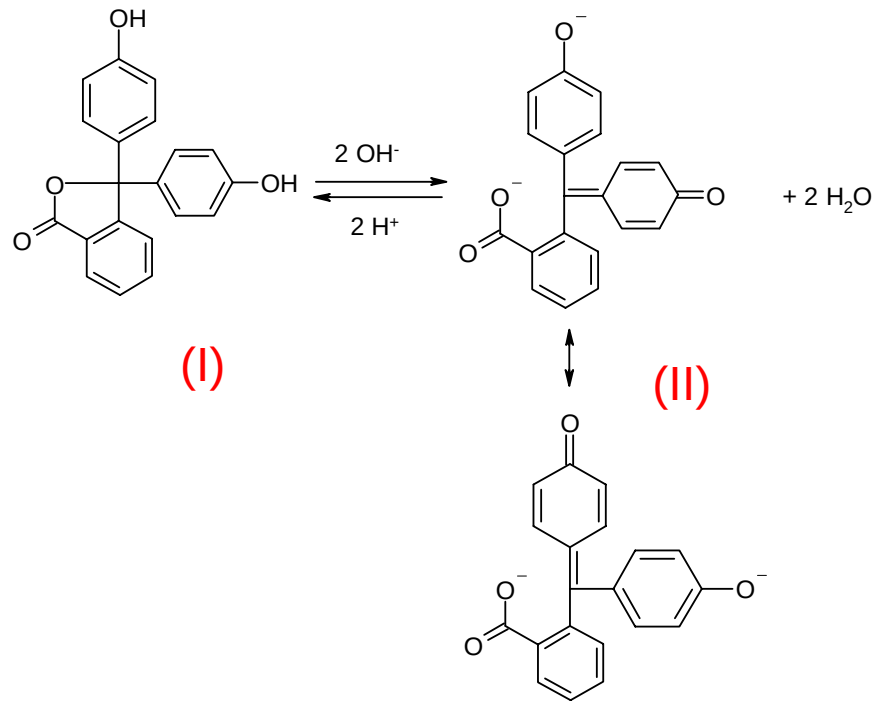
- ⇒ die Änderung der Wasserstoffionenkonzentration (Zunahme des pH-Wertes in der Nähe des Äquivalenzpunktes ist umso größer, je stärker die titrierte Säure ist.
- ⇒ die Lage des Äquivalenzpunktes ($\tau = 1$) weicht umso stärker vom Neutralpunkt ab ($\rightarrow$ alkalisch), je schwächer die titrierte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

Säure-Base-Indikatoren

- ⇒ sind selbst Säuren oder Basen deren verschieden protonierte Spezies unterschiedlich gefärbt sind (oft reversible Protonierung)
- ⇒ organische Farbstoffe (Reaktivfarbstoffe)

z.B. Phenolphthalein: in saurer und neutraler Lösung ⇒ farbl. Lacton (I)

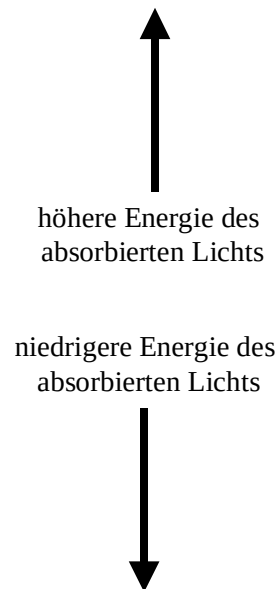
- ⇒ Lactonring öffnet sich bei Zugabe von Lauge und über das gesamte Molekül entsteht ein System konjugierter Doppelbindungen (II)
- ⇒ unterschiedliche Lichtabsorptionseigenschaften



Phenolphthalein in saurer (I) alkalischer Lösung (II)

Zusammenhang zwischen absorbiertem Licht, Energie des absorbierten Lichts und Farberscheinung

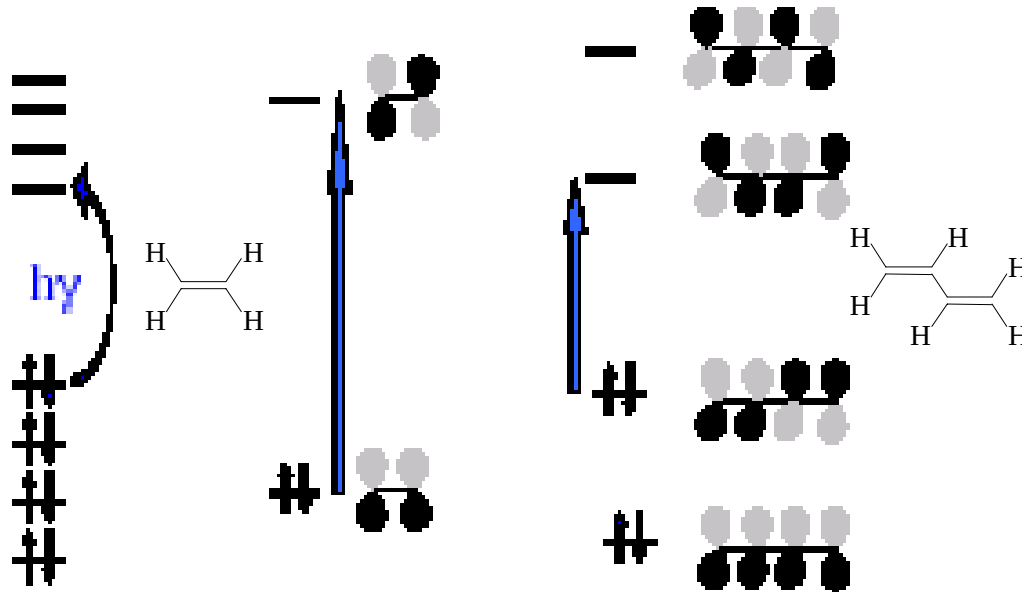
$$E = h \cdot \nu = h \cdot c / \lambda$$



Wellenlänge (nm)	Absorbiert	Ergibt
↑uv		
400-435	Violett	Grün-gelb
430-480	Blau	Gelb
480-490	Grün-blau	Orange
490-500	Blau-grün	Rot
500-560	Grün	Purpur
560-580	Gelb-grün	Violett
580-595	Gelb	Blau
595-605	Orange	Grün-blau
605-750	Rot	Blau-grün
↓ir		

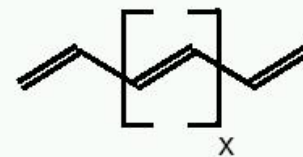
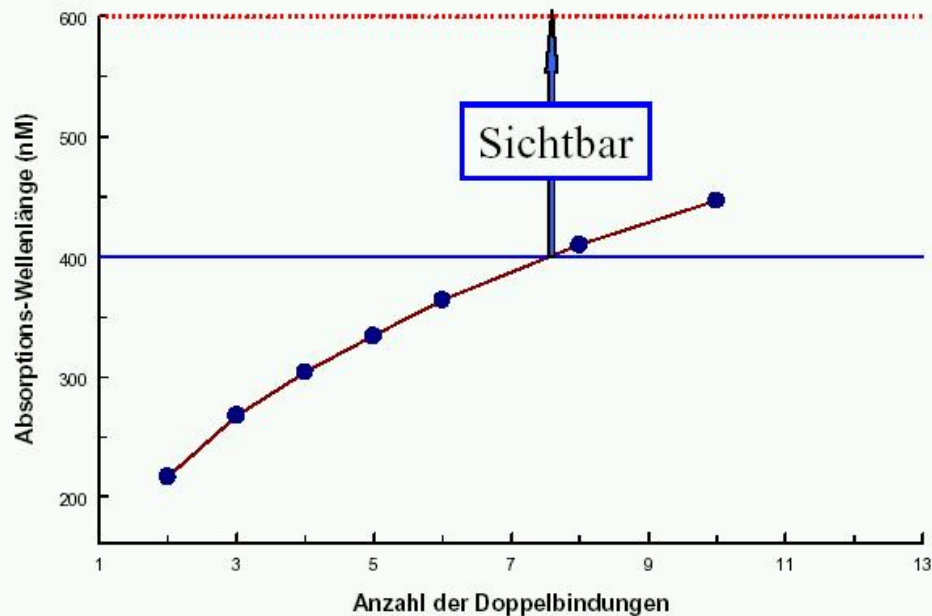
Zusammenhang zwischen Anzahl der konjugierten
Doppelbindungen und absorbiertem Licht ($\Rightarrow$ Farbe)

Elektronische Anregung



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

Polyen-Absorption



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.

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

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

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

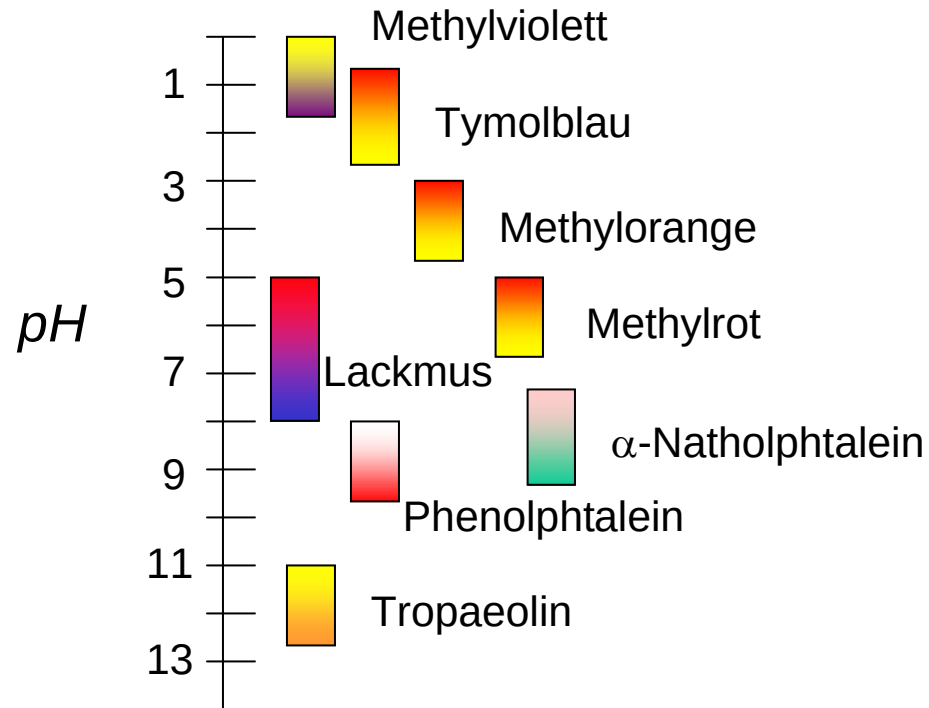
$\Rightarrow$ Umschlagsbereich eines zweifarbigen Indikators ist unabhängig von seiner Konzentration (obige Gl.)(Verhältnis von $[Ind^-]$ und $[HInd]$ bestimmt den Farbton)

$\Rightarrow$ 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 $[Ind^-]$

$\Rightarrow$ Durchführung von Titrations 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)

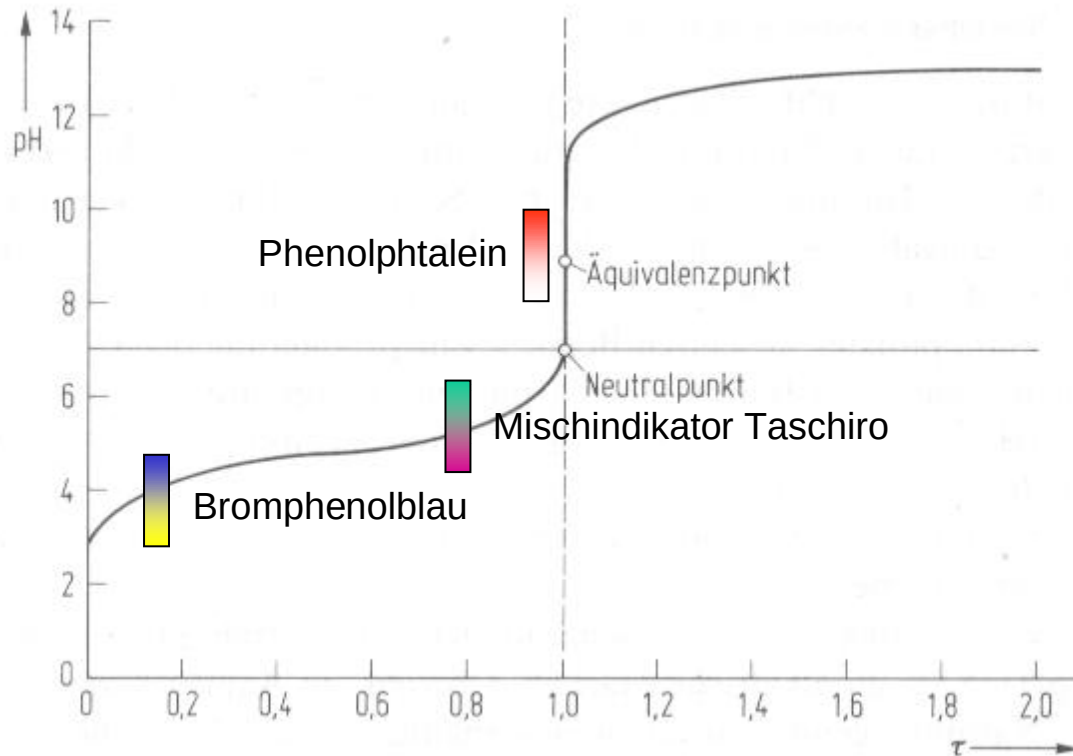
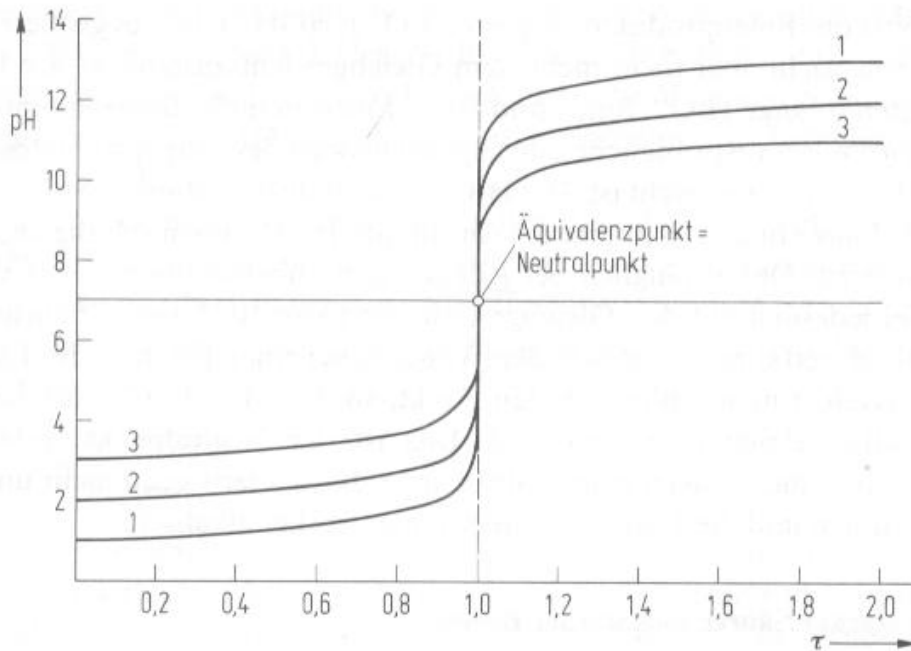


Abb. Titration von 0.1 M Essigsäure mit 10 M Natronlauge - Indikatoreauswahl

Anmerkungen:

nicht zuviel Indikator

(Indikatoren sind selbst Säuren oder Basen $\Rightarrow$ greifen in die Protonenkonzentration ein)



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

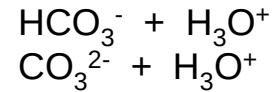
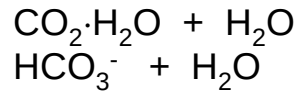
Mischindikatoren $\Rightarrow$ durch Zusatz von inerten Farbstoffen lassen sich oft die Umschlagsbereiche für das menschliche Auge besser wahrnehmen $\Rightarrow$ Komplementärfarben ergeben „nichtfarbige“ Umschlagspunkte, z.B. Taschiro Mischindikator (Methylrot (Rot-Gelb) plus Methylenblau)
 $\Rightarrow$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

Universalindikatoren $\Rightarrow$ Mischung verschiedener Indikatoren

<http://youtu.be/9DkB82xLvNE> (youtube, Titration technique using a buret)

Einfluß von Kohlendioxid

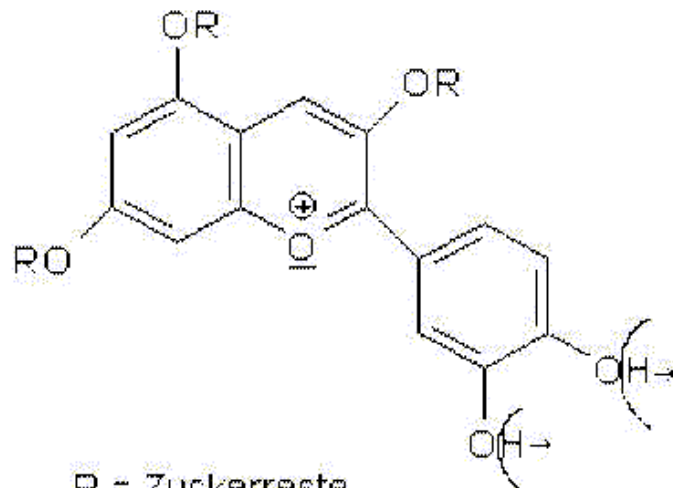
Das in der Luft vorhandene CO_2 wirkt in Wasser als mittelstarke Säure (1. Stufe, $pK_S = 6.52$) bzw. schwache Säure (2. Stufe, $pK_S = 10.40$)



- 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
- d.h. in einer CO_2 -haltigen NaOH-Maßlösung ist ein Teil der OH^- -Ionen in die äquivalente Menge CO_3^{2-} überführt worden
- 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 HCO_3^- nicht als Base)
- zu hohe Werte bei der Titration von Säuren (zu niedrige bei der Titration von Basen) „ CO_2 -Fehler“
- Wenn es die Titranten erlauben, sollten Indikatoren mit Umschlagsbereichen $\text{pH} < 7$ (also im schwach sauren) gewählt werden
- falls dies nicht möglich ist: 1) Ausschluß von CO_2 oder 2) häufiges Einstellen der Maßlösung (z.B. NaOH) gegen eine mittelstarke Säure (z.B. Benzoesäure)

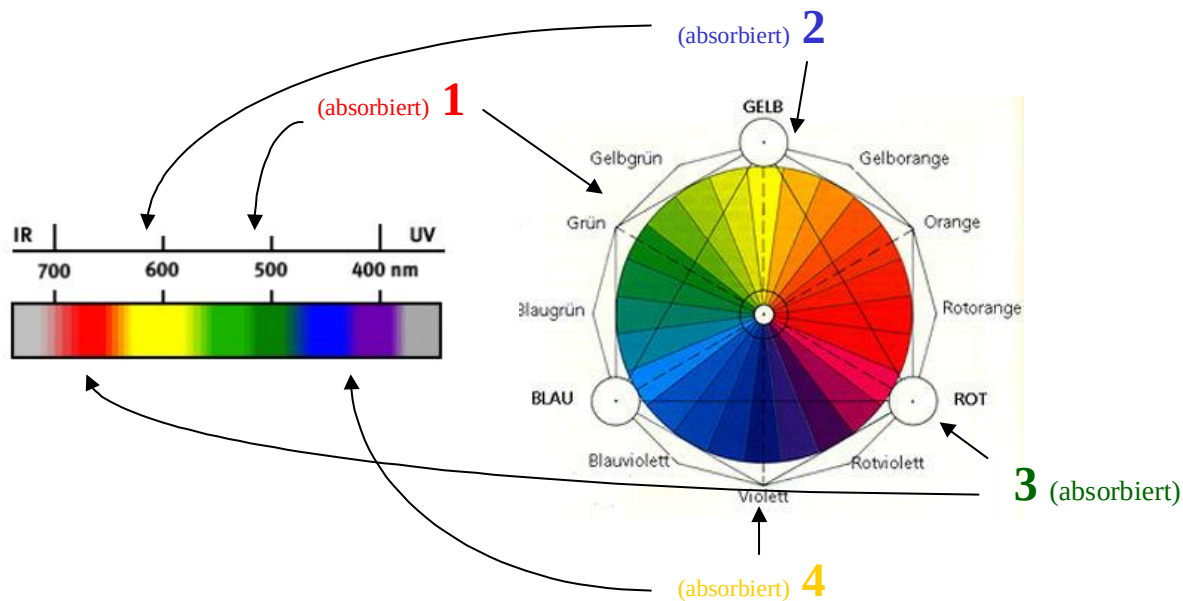
Natürliche Indikatoren

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



R = Zuckerreste

Abb. 3 Strukturformel des Cyanidins⁴



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

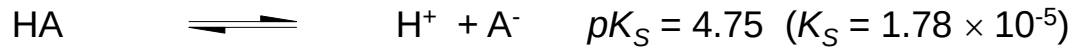
üblicherweise soll der pH-Wert im „physiologischen“ Bereich (d.h. im leicht sauren oder leicht alkalischen) eingestellt werden

→ Mischung einer schwachen Säure [HA] mit ihrer konjugierten Base [A⁻]

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

Essigsäure / Na-Acetat (CH_3COOH / CH_3COONa)

zunächst 0. 1M Essigsäure – Bestimmung des Dissoziationsgrades



wobei $[\text{H}^+] = [\text{A}^-]$ (Protolyse $\Rightarrow$ 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_0 steht für Gesamtkonzentration der Säure)

$\Rightarrow$ quadratische Gleichung:

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

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

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 $[\text{B}]_0 = [\text{A}^-] + [\text{HA}]$)

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

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

(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 CH_3COOH 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

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

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

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

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

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

Henderson-Hasselbalch-Gleichung

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

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 ⁻]	[H ⁺]	[HA]
Mole zu Beginn	0.1	0.01	0.1
Mole nach Zugabe	0.09	-	0.11

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

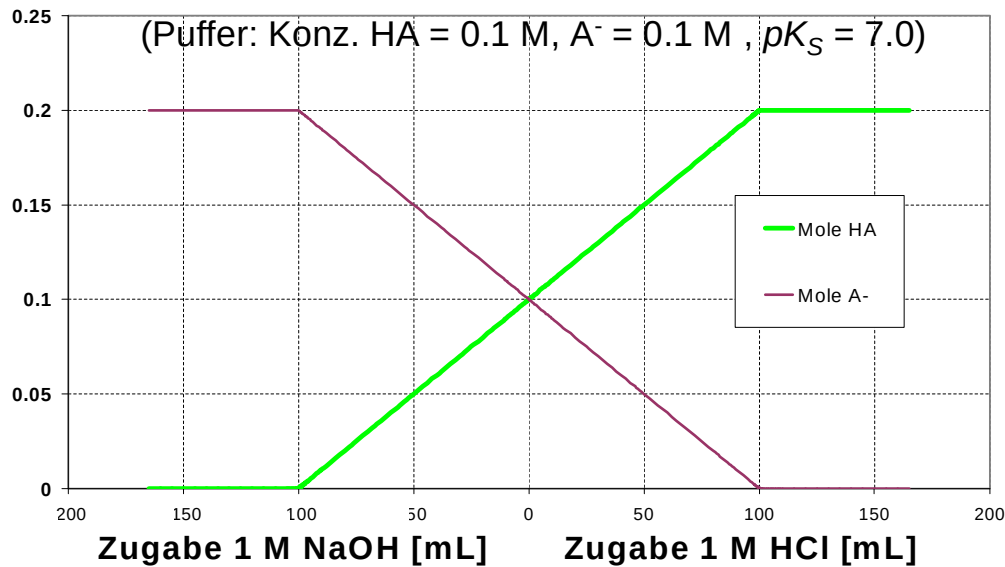
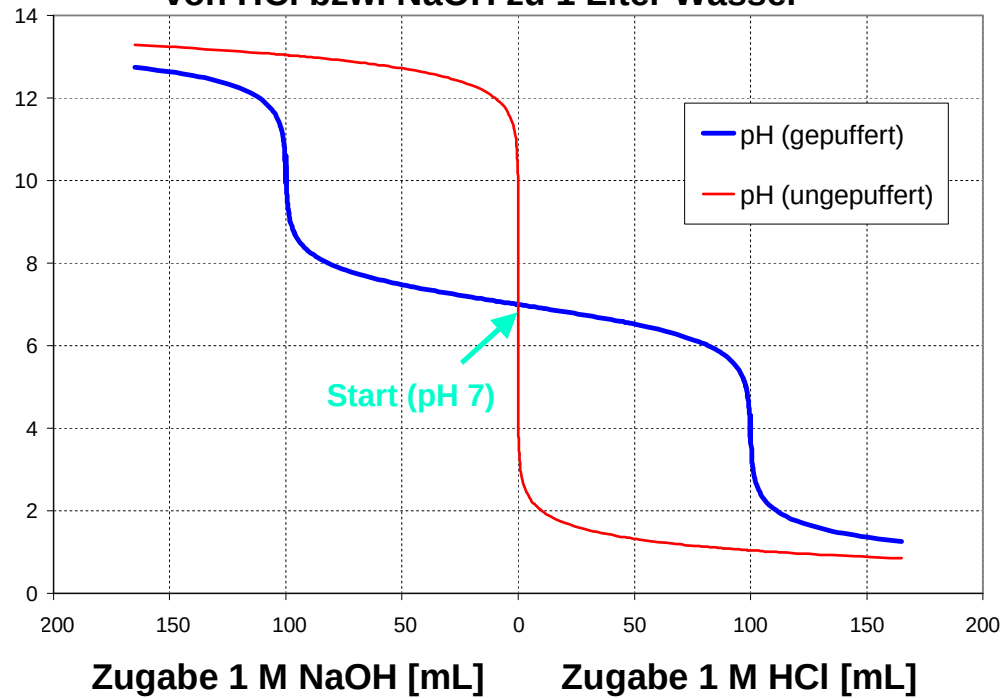
dann Zugabe von 50 mL 1 M NaOH

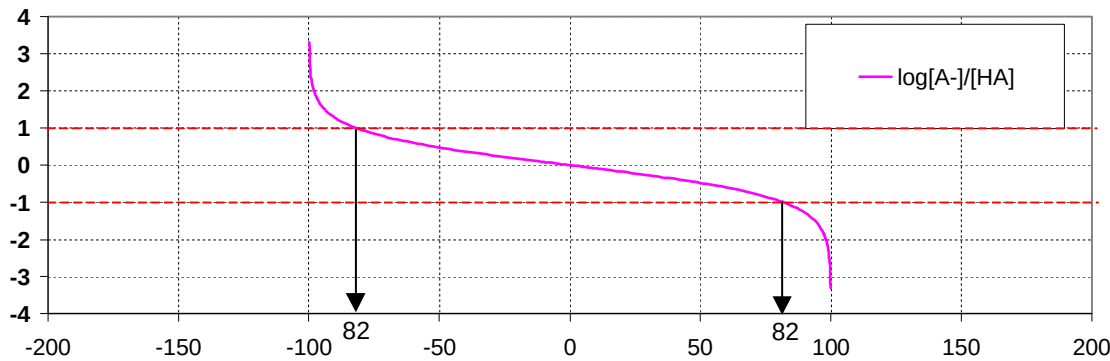


	[A ⁻]	[OH ⁻]	[HA]
Mole zu Beginn	0.09	0.05	0.11
Mole nach Zugabe	0.14	-	0.06

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

Vergleich der pH-Wert-Verläufe bei Zugabe von HCl bzw. NaOH zu 1 Liter Wasser





Zugabe 1 M NaOH [mL] Zugabe 1 M HCl [mL]

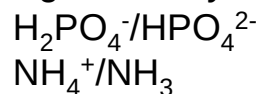
- ⇒ der nutzbare Bereich eines Puffers liegt gewöhnlich bei $pK_S \pm 1$
- ⇒ am besten ein Puffersystem wählen deren pK_S so nah wie möglich am erforderlichen pH liegt
- ⇒ die Pufferkapazität kann durch höhere Pufferkonzentrationen verbessert werden
- ⇒ die Pufferkapazität erreicht ihr Maximum bei $[HA] = [A^-]$

Pufferkapazität β

C_B und C_S ist die Anzahl der Mole starker Basen bzw. Säuren die pro Liter Puffer dazugegeben werden müssen um den pH um eine Einheit zu ändern (z.B. Abb. oben $\beta = 0.082$)

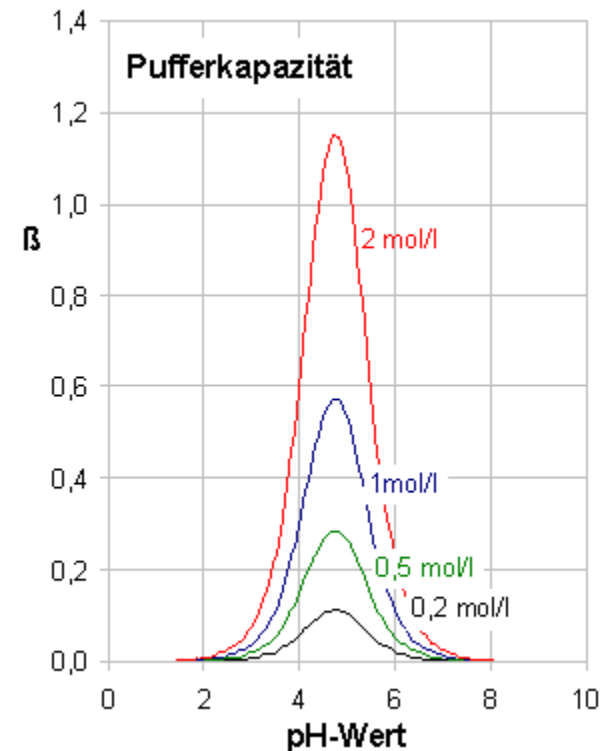
$$\beta = \frac{dC_B}{dpH} = -\frac{dC_S}{dpH}$$

andere wichtige Puffersysteme:



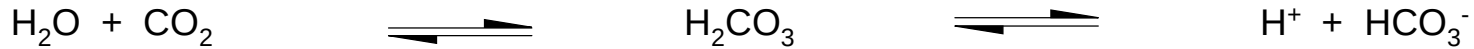
$pH = 7.12$
 $pH = 9.25$

Abb.(unten) Pufferkapazität von Essigsäure/Acetatsystemen unterschiedlicher Konzentrationen



Natürliche Puffer

z.B. Blut (Kohlensäure – Bicarbonatsystem)



$$\text{pH} = \text{pK}_s + \log \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 6.37 + \log \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

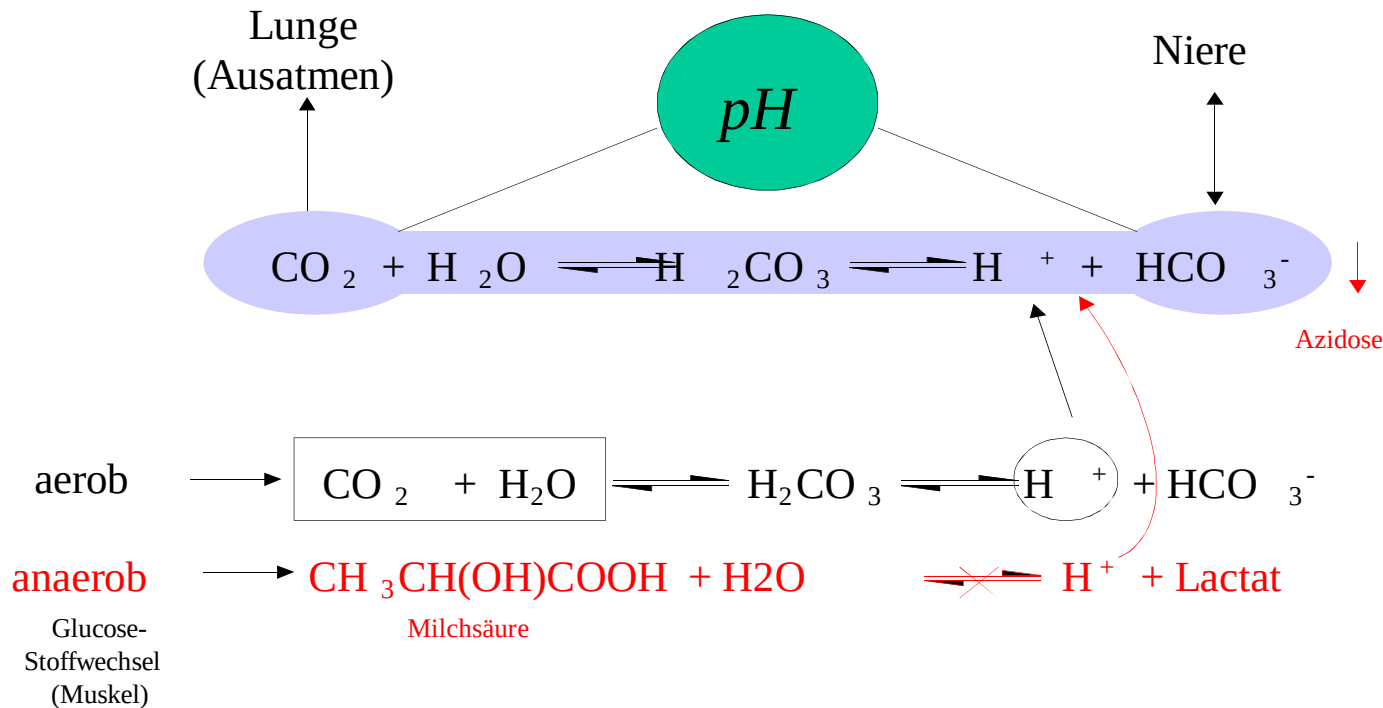


Abb. Das Kohlensäure – Bicarbonatsystem des Blutes bei ausreichender Sauerstoffaufnahme (aerob) und Mechanismus der Übersäuerung bei anaerober Glycolyse (unzureichende Sauerstoffaufnahme) bei kurzzeitigen körperlichen Höchstleistungen

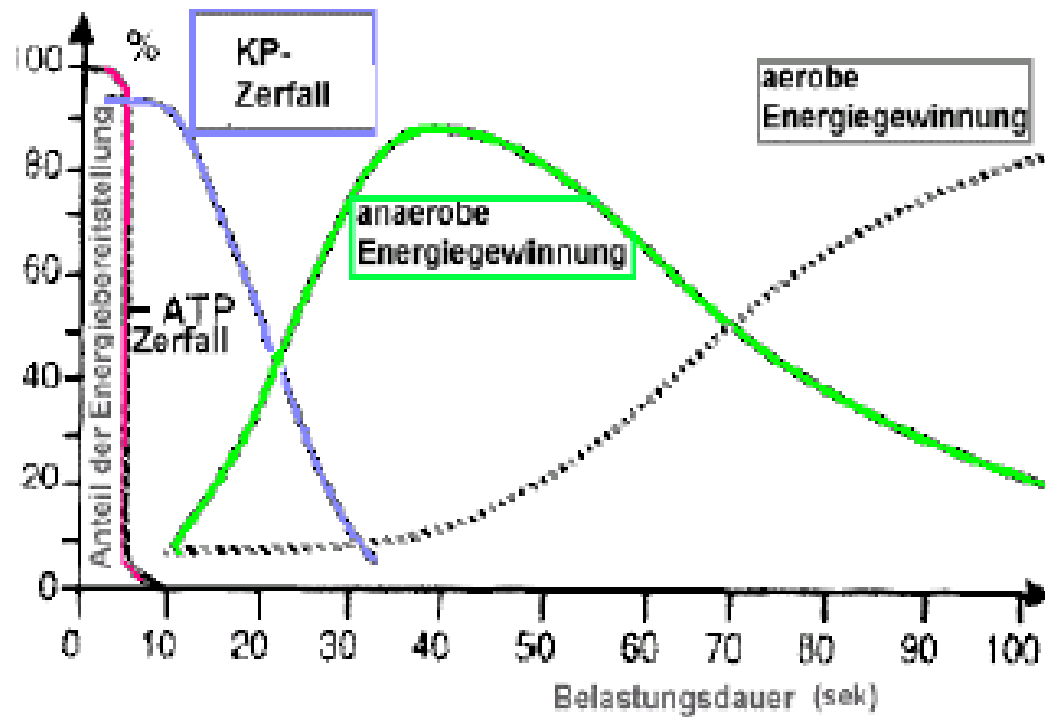
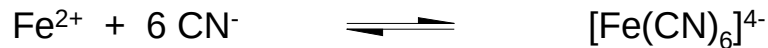


Abb. Zusammenhang zwischen Belastungsdauer und Energiegewinnung (ATP Adenosintriphosphat, KP Kreatinphosphat)

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 (F^- (Fluoro-), Cl^- (Chloro-), Br^- (Bromo-), I^- (Iodo-), OH^- (Hydroxo-), CN^- (Cyano-)) oder neutrale Moleküle (NH_3 (Ammin-), H_2O (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 **einzhähnig** (unidental)

$\Rightarrow$ bestehen zwei oder mehr koordinative Bedingungen $\rightarrow$ **zweizähnige, vierzähnige, sechszähnige** (multidental) Liganden

$\Rightarrow$ im Falle von mehrzähnigen 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.) $\equiv$ Knebsschere

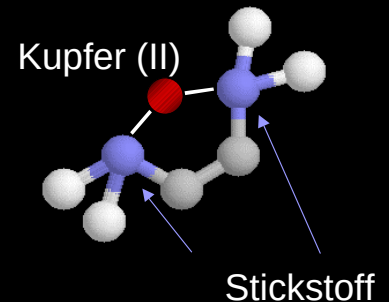
andere wichtige mehrzähnige Liganden:

z.B. ATP Adenosintripbospbat

oder

EDTA Ethylendiamintetraessigsäure

Ethylendiamin-Kupfer (II)-Chelat



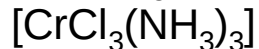
Nomenklatur von Komplexen

- ⇒ in Formeln und Namen wird zuerst das Kation genannt
 - ⇒ in Formeln erst das Zentralatom angeben, dann die Liganden
 - ⇒ 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.), mehrzählige → 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

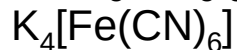
Bsp.



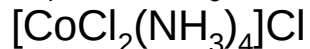
Diamminsilber(I)-chlorid



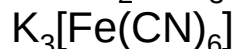
Triammintrichlorochrom(III)



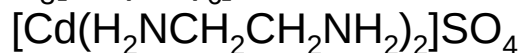
Kaliumhexacyanoferrat(II)



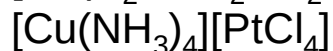
Tetraammindichlorocobalt(III)-chlorid



Kaliumhexacyanoferrat(III)

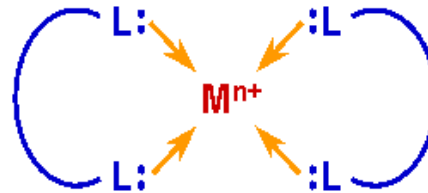


Bisethylendiamincadmium(II)sulfat



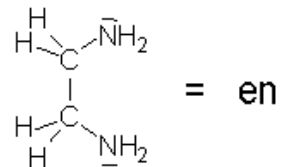
Tetraamminkupfer(II)-tetrachloroplatinat(II)

Metall-Chelatkomplexe

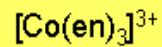


Beispiele:

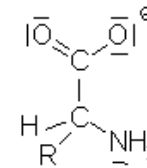
Ethylendiamin



= en



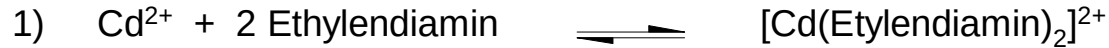
Aminosäuren



- ⇒ 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

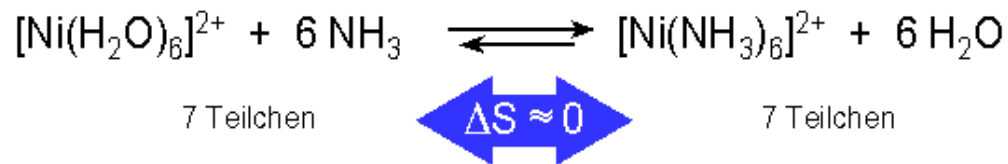
⇒ Reaktionsenthalpie in etwa gleich ⇒ liefert keine Erklärung

in Reaktion 1) sind drei Moleküle verwickelt, in Reaktion 2) fünf Moleküle

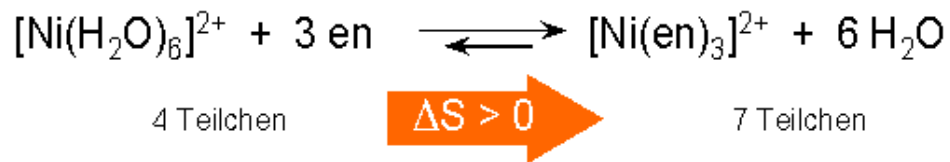
⇒ Entropieverlust (Abnahme der Unordnung) ist für die Etylendiaminreaktion weniger groß ($3 \rightarrow 1$) als für die Methylaminreaktion ($5 \rightarrow 1$)

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

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



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



$$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+} \quad K_k = 2,0 \cdot 10^9 \text{ l}^6/\text{mol}^6$$

$$[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+} \quad K_k = 3,8 \cdot 10^{17} \text{ l}^3/\text{mol}^3$$

Gibbs-Helmholtz-Gleichung:

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

ΔG = freie Bildungsenthalpie

ΔH = Komplexbildungsenthalpie

ΔS = Entropieänderung

z.B. $\Delta H = -34 \text{ kJ mol}^{-1}$

$\Delta S = 230 \text{ J mol}^{-1}$ (für en-Komplexbildung)

z.B. $\Delta H = -34 \text{ kJ mol}^{-1}$

$\Delta S = 0 \text{ J mol}^{-1}$ (für Amminkomplexbildung)

$\Delta G (298) = -103 \text{ kJ mol}^{-1}$ (für en-Komplexbildung)

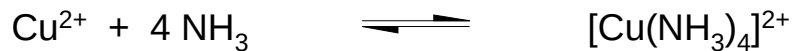
$\Delta G (298) = -34 \text{ kJ mol}^{-1}$ (für Amminkomplexbildung)

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta G}{RT}\right)$$

$\Rightarrow$ in diesem Bsp. wäre $K_{\text{en-Komplex}} \sim 1 \cdot 10^{12} \times K_{\text{Amminkomplex}}$

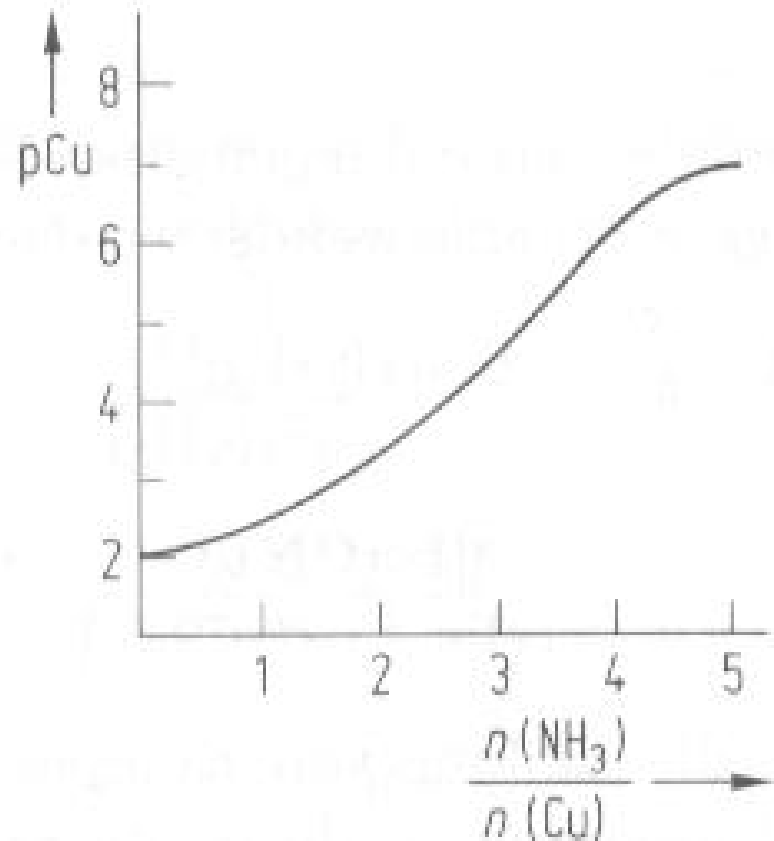
⇒ eine wesentliche Voraussetzung für die Eignung einer Komplexbildungsreaktion zu maßanalytischen Bestimmungen ist eine sprunghafte Abnahme der Konzentration der zu bestimmenden Ionenart in der Nähe des Äquivalenzpunktes

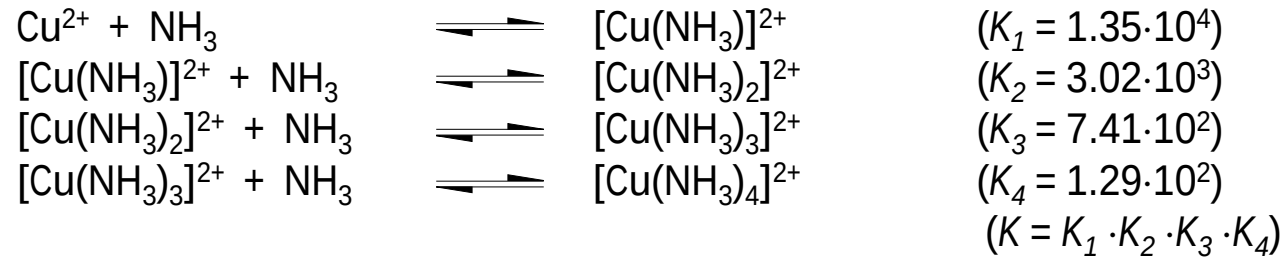
Bsp. Bildung des Kupfertetraamminkomplexes ($K = 3.89 \cdot 10^{12}$)



⇒ folglich (K ist sehr groß) könnte man einen deutlichen Sprung am ÄP erwarten (dies ist aber nicht der Fall, siehe Abb.)

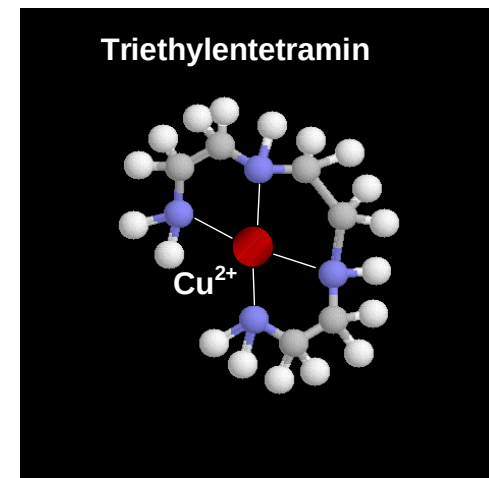
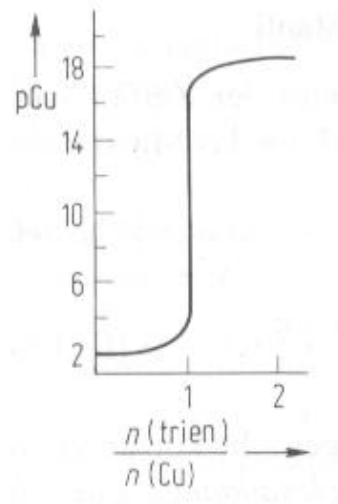
Ursache: Stufenweiser Verlauf der Reaktion Titration einer CuSO_4 -Lsg- (0.01M) mit Ammoniak





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

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



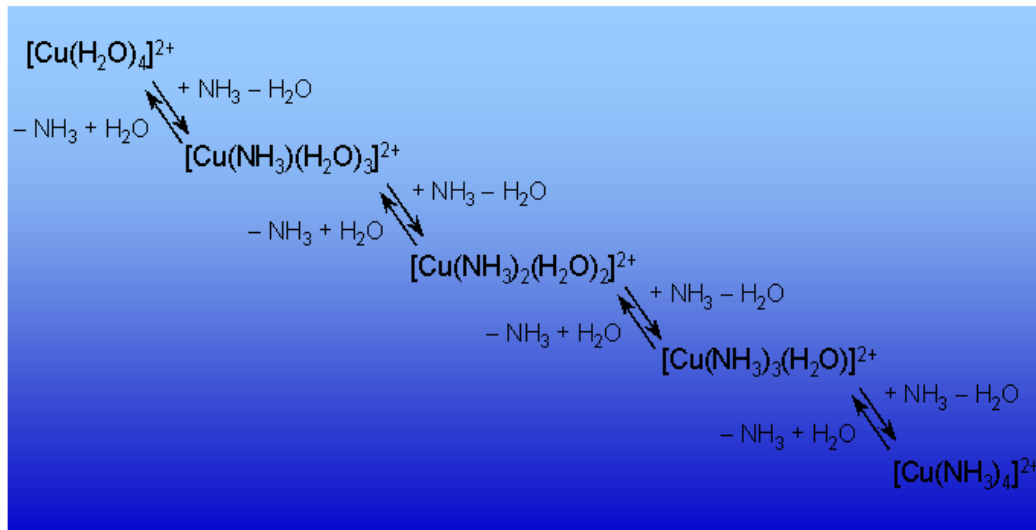
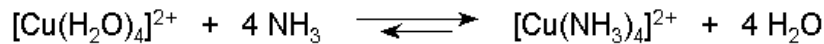


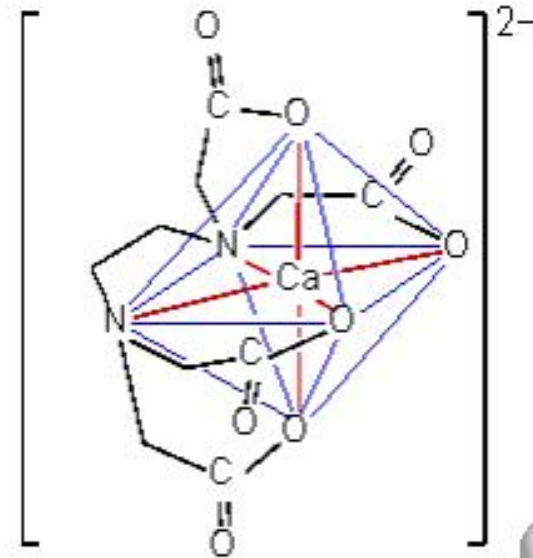
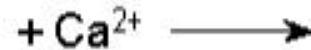
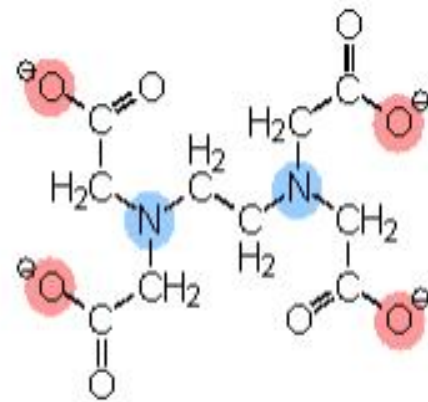
Abb. Ligandenaustauschreaktionen

Etylendiamintetraessigsäure (EDTA)

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

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



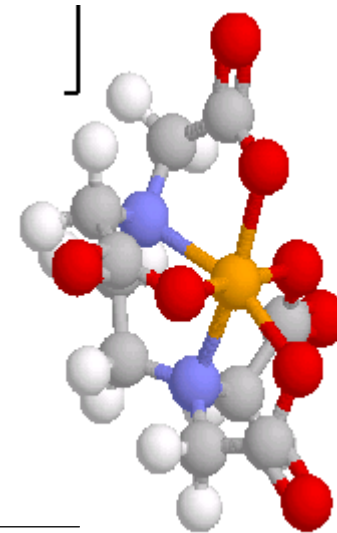


(Verwendung meist in Form des Na-Salzes)

der Anteil der verschiedenen protonierten Spezies hängt vom pH-Wert ab: z.B. Anteil der Form Y^{4-} :

$$\alpha_{\text{Y}^{4-}} = \frac{[\text{Y}^{4-}]}{[\text{H}_6\text{Y}^{2+}] + [\text{H}_5\text{Y}^+] + [\text{H}_4\text{Y}] + [\text{H}_3\text{Y}^-] + [\text{H}_2\text{Y}^{2-}] + [\text{HY}^{3-}] + [\text{Y}^{4-}]}$$

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



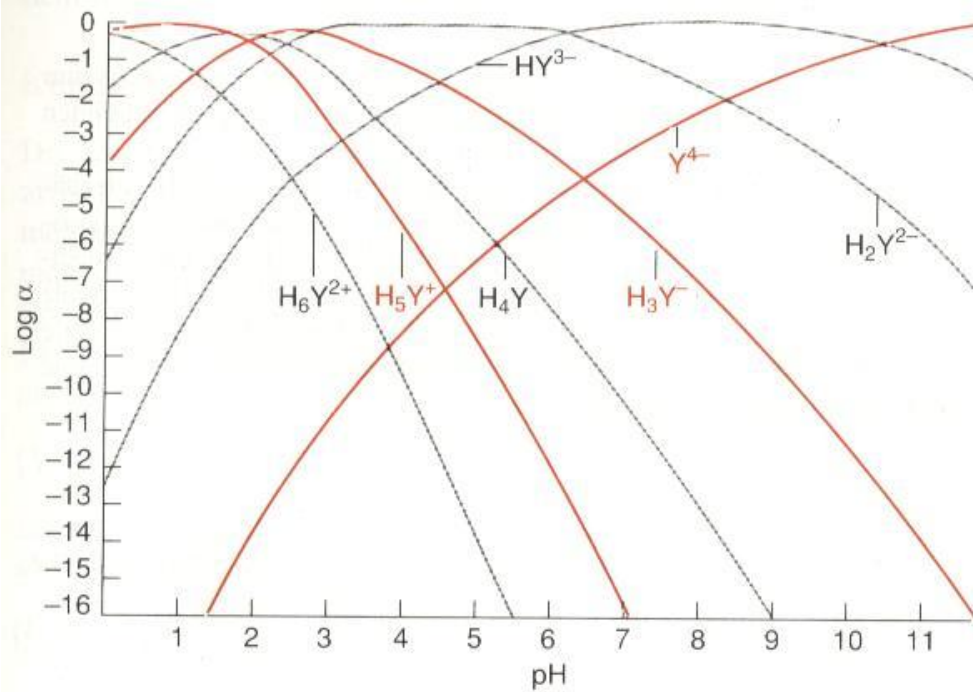


Abb. Spezies-Verteilung für EDTA als Funktion des pH-Werts

EDTA-Komplexe

Stabilitätskonstante eines Metall-EDTA-Komplexes ist die Gleichgewichtskonstante für folgende Reaktion:



⇒ K definiert als Funktion der Konzentration an Y^{4-}

⇒ K üblicherweise sehr groß (Alkalimetalle ausgenommen)

z.B:

Ion	log K	K
K ⁺	0.8	6.31
Ca ²⁺	10.69	4.90x10 ¹⁰
Cu ²⁺	18.80	6.31x10 ¹⁸
Fe ³⁺	25.10	1.25 x10 ²⁵

Effektive Stabilitätskonstante (konditionelle Stabilitätskonstante)

Da bei kleineren pH-Werten nicht alle EDTA-Moleküle als Y⁴⁻ vorliegen (siehe Abb. oben), ist es oft vorteilhaft den Anteil der freien EDTA auszudrücken als:

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

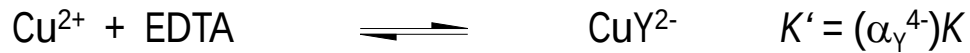
[EDTA] = Gesamtkonzentration aller Spezies, die nicht an M gebunden sind

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

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

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

z.B. Stabilitätskonstante für CuY^{2-} ist (siehe oben) $K = 6.31 \times 10^{18}$. Wie hoch ist die Konzentration an freiem Cu^{2+} ($[\text{CuY}^{2-}] = 0.01 \text{ M}$) bei pH 2 und pH 8?



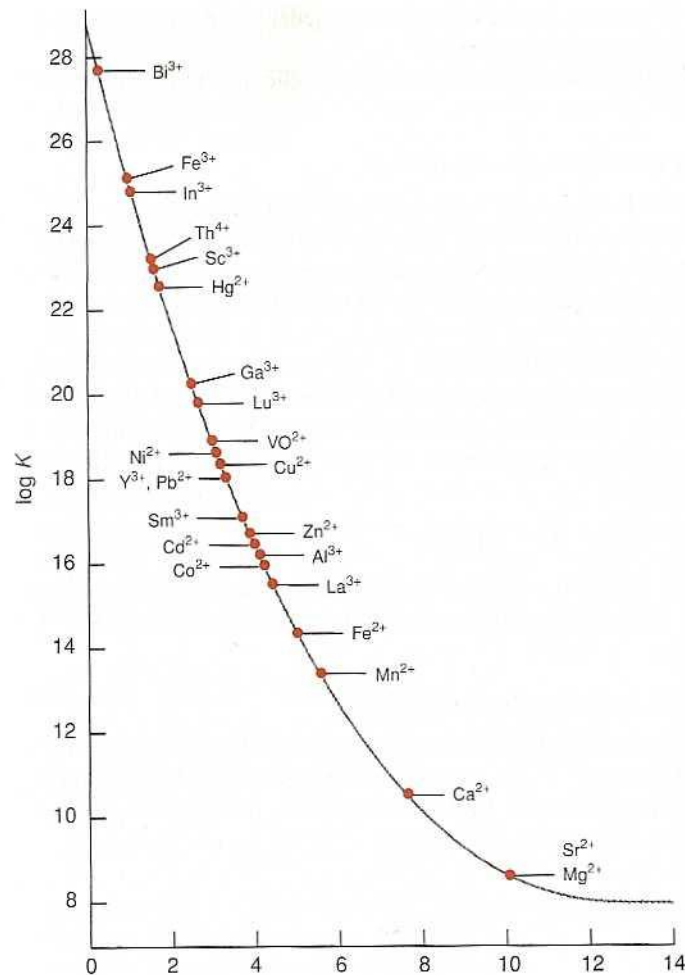
→

da bei der Dissoziation des CuY^{2-} Komplexes gleiche Mengen an EDTA und Cu^{2+} entstehen müssen:

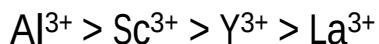
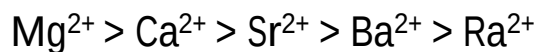
	Cu^{2+}	+	EDTA	$\rightleftharpoons$	CuY^{2-}
Ausgangskonzentration (M)	0		0		0.01
Endkonzentration (M)	x		x		0.01-x

→

Abb. Mindest-pH für eine
erfolgreiche Titration mit EDTA.
Der minimale pH wurde
willkürlich als der pH definiert,
an dem $K' = 1 \times 10^6$ ist.

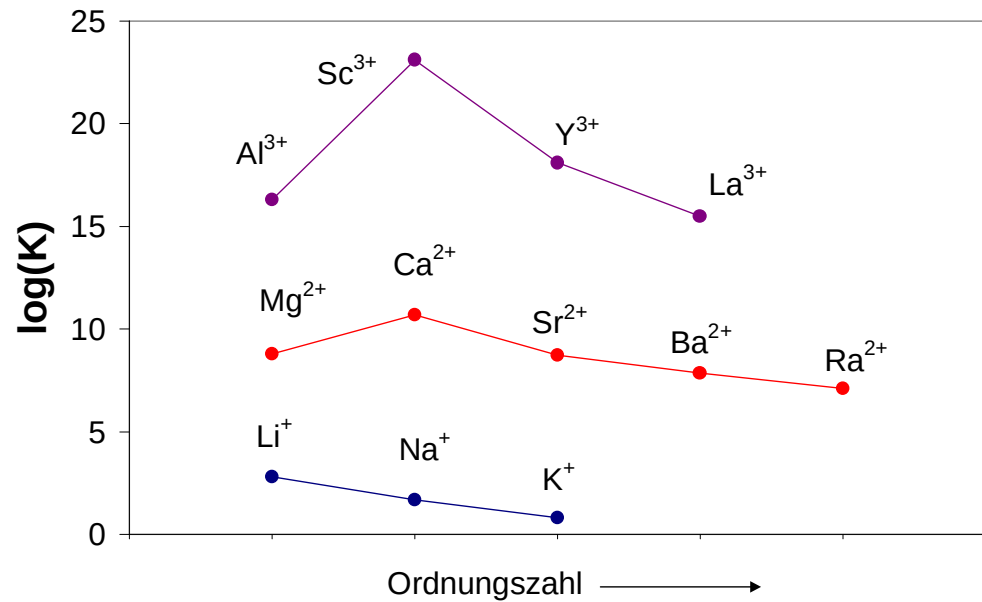


Die Stabilität von Komplexverbindungen hängt unter anderem ab von der Größe und Ladung des Metallions ab, also qualitativ:



tatsächlich verhalten sich allerdings
die beiden ersten Elemente der
zwei- und dreiwertigen Metalle
(also Mg^{2+} , Al^{3+}) anders (Abb.)

Abb. Stabilitätskonstanten für
Metall-EDTA-Komplexe

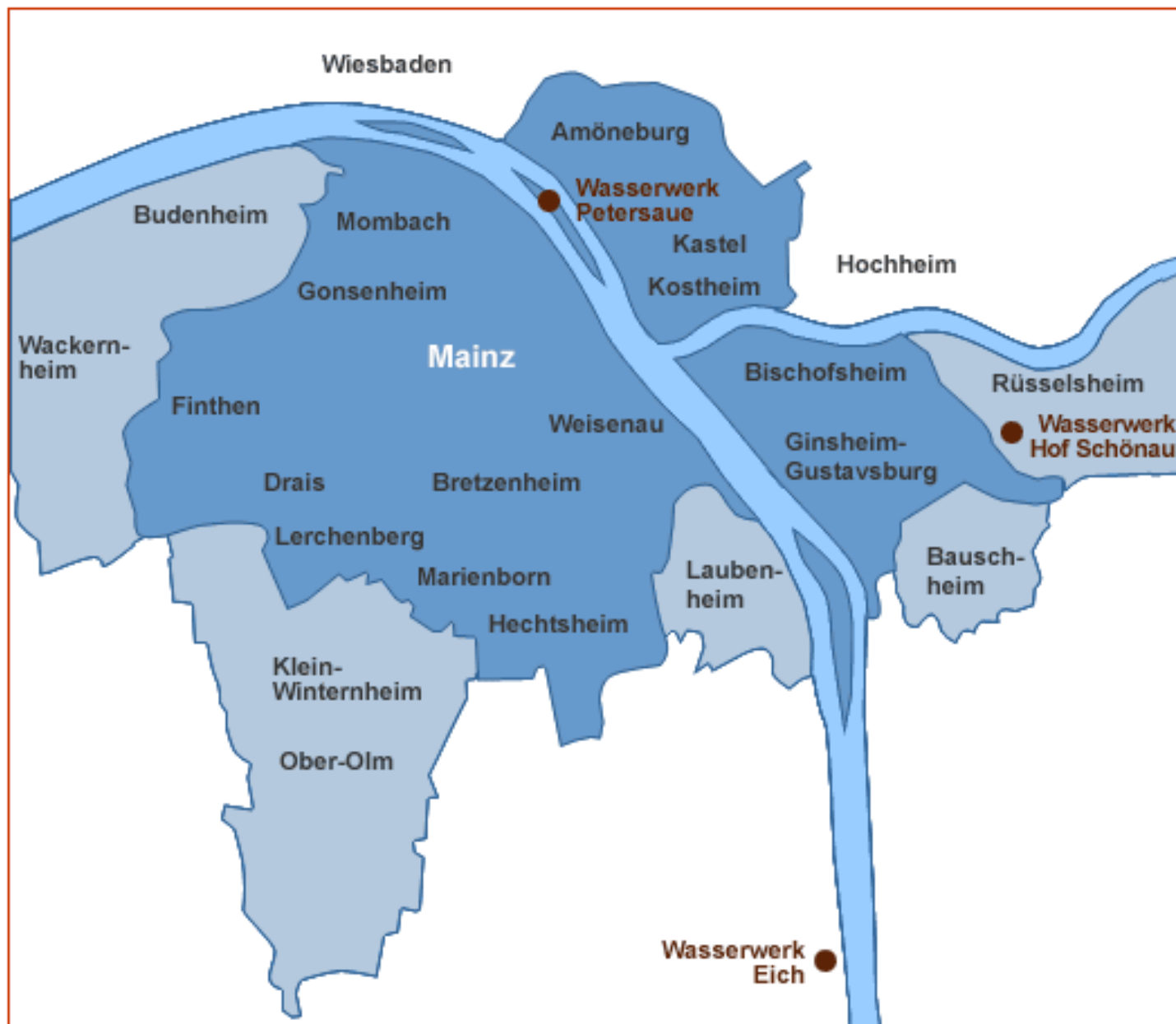


Analysenwerte Trinkwasser

Mittelwerte 2008

Stand: 18.02.2009

	Grenzwert	Hof Schönaue	Petersaue	Eich
Parameter nach §1 Trinkwasserverordnung				
Escherichia coli (E. coli) [Anzahl/100 mL]	0	0	0	0
Enterokokken [Anzahl/100 mL]	0	0	0	0
Coliforme Bakterien [Anzahl/100 mL]	0	0	0	0
Parameter nach Anlage 2 Teil I Trinkwasserverordnung				
Benzol [mg/L]	0,001	< 0,0002	< 0,0002	< 0,0002
Bor [mg/L]	1	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Chrom [mg/L]	0,05	< 0,005	< 0,005	< 0,005
Cyanid [mg/L]	0,05	< 0,005	< 0,005	< 0,005
1,2-Dichlorethan [mg/L]	0,003	< 0,0003	< 0,0003	< 0,0003
Fluorid [mg/L]	1,5	0,20	< 0,20	< 0,20
Nitrat [mg/L]	50	1,17	4,50	2,05
Summe Pflanzenschutz- und -behandlungsmittel (PBSM) [mg/L]	0,0005	< 0,000125	< 0,000125	< 0,000125
Quecksilber [mg/L]	0,001	< 0,0002	< 0,0002	< 0,0002
Selen [mg/L]	0,01	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Tetrachlorethen [mg/L]		< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001
Trichlorethen [mg/L]		< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001
Summe Tetrachlorethen/Trichlorethen [mg/L]	0,01	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001



Mittelwerte 2008	Grenzwert	Hof Schönau	Petersau	Eich
Kupfer [mg/L]	2	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Nickel [mg/L]	0,02	< 0,002	< 0,002	< 0,002
Nitrit [mg/L]	0,5	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Summe Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe [mg/L]	0,0001	< 0,000002	< 0,000002	< 0,000002
Summe Trihalogenmethane [mg/L]	0,05	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005
Parameter nach Anlage 2 Teil II Trinkwasserverordnung				
Antimon [mg/L]	0,005	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Arsen [mg/L]	0,01	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Benzo-(a)-Pyren [mg/L]	0,00001	< 0,000002	< 0,000002	< 0,000002
Blei [mg/L]	0,01	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Cadmium [mg/L]	0,005	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005
Parameter nach Anlage 3 Trinkwasserverordnung				
Aluminium [mg/L]	0,2	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Ammonium [mg/L]	0,5	< 0,04	< 0,04	< 0,04
Chlorid [mg/L]	250	105	40	73
Clostridium perfringens [Anzahl/100 mL]	0	0	0	0
Eisen [mg/L]	0,2	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Färbung (436 nm) [1/m]	0,5	0,13	< 0,05	< 0,05
Geruchsschwellenwert	2 (bei 12°C)	1	1	1
Koloniezahl bei 20°C [Anzahl/1 mL]	100	0	0	0
Koloniezahl bei 36°C [Anzahl/1 mL]	100	0	0	0
Leitfähigkeit [µS/cm]	2500	838	519	723
Mangan [mg/L]	0,05	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Natrium [mg/L]	200	34,7	24,5	39,0
TOC [mg/L]		3,0	0,7	1,8
Oxidierbarkeit als O ₂ [mg/L]	5	1,7	0,5	0,9
Sulfat [mg/L]	240	125	71	124
Trübung [NTU]	1,0	0,11	0,10	0,08
pH-Wert	6,5–9,5	7,32	7,55	7,45

Mittelwerte 2008	Grenzwert	Hof Schönau	Petersau	Eich
Zusätzliche Parameter				
Temperatur [°C]		12,1	13,1	12,3
Gesamthärte [°dH]		23,4	14,0	19,3
Karbonathärte [°dH]		13,1	10,5	12,3
Calcium [mg/L]		140	79	104
Magnesium [mg/L]		16	13	21
Kalium [mg/L]		3,8	3,6	2,1
Sauerstoff [mg/L]		9,0	9,7	8,2
Spektr. Absorptionskoeffizient (SAK 254 nm) [1/m]		5,4	1,2	2,5
Freie Kohlensäure [mg/L]		21,1	9,2	18,1
Gesamtphosphat als P [mg/L]		0,47	0,54	0,45
Silikat als Si [mg/L]		7,78	3,08	7,41
Zink [mg/L]		< 0,05	< 0,05	< 0,05

Wasserhärte ⇒ **Gehalt an Calcium-, Magnesium-, Strontium- und Bariumionen**
 ⇒ Sr und Ba können infolge ihrer zumeist sehr geringen Konzentration in Trink und Betriebswässern (Brauchwässern), für die der Begriff der Härte von Bedeutung ist, vernachlässigt werden. Insgesamt spielt die Menge an gelösten

⇒ **Calcium- und Magnesiumsalzen die dominierende Rolle** 70...90 % Ca, 10....30% Mg

Weiches Wasser ist günstiger für alle Anwendungen, bei denen das Wasser erhitzt wird, z. B. zum Waschen. Nachteilig ist jedoch die starke Schaumbildung bei Waschmitteln und die schlechte Entfernbarekeit von Seife z. B. beim Händewaschen. Weiches Wasser steht in Kristallin-Regionen mit Granit, Gneis, Basalt und Schiefer-Gesteinen zur Verfügung. Auch Regenwasser ist weich.

Hartes Wasser führt zur Verkalkung von Haushaltsgeräten, erhöht den Verbrauch von Spül- und Waschmitteln, beeinträchtigt oder fördert, je nach dem Maß der Härte, den Geschmack und das Aussehen empfindlicher Speisen und Getränke (z. B. Tee). Hartes Wasser kommt aus Regionen, in denen Sand- und Kalkgesteine vorherrschen.

Gesamthärte

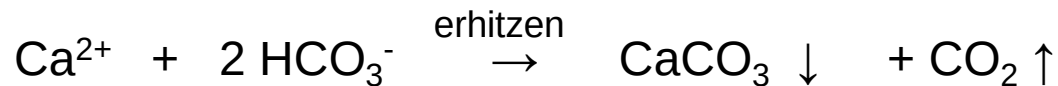
Unter der Wasserhärte versteht man die Stoffmengenkonzentration der Ca^{2+} - und Mg^{2+} - Ionen $c(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ in mmol pro Liter

Die Wasserhärte wurde früher in Grad deutscher Härte (°dH) angegeben. Dabei war 1 °dH formal als 10 mg CaO je einem Liter Wasser definiert. Die anderen Härtebildner wie Magnesium wurden als hierzu äquivalente Menge (7,19 mg MgO pro Liter) definiert.

		Umrechnung für die Einheiten der Wasserhärte					
		°dH	°e	°fH	ppm	mval/l	mmol/l
Deutsche Grad	1 °dH =	1	1,253	1,78	17,8	0,357	0,1783
Englische Grad	1 °e =	0,798	1	1,43	14,3	0,285	0,142
Französische Grad	1 °fH =	0,560	0,702	1	10	0,2	0,1
ppm CaCO ₃ (USA)	1 ppm =	0,056	0,07	0,1	1	0,02	0,01
mval/l Erdalkalitionen	1 mval/l =	2,8	3,51	5	50	1	0,50
mmol/l Erdalkalitionen	1 mmol/l =	5,6	7,02	10,00	100,0	2,00	1

In Bezug auf die Wasserhärte ist die Konzentration des Anions Hydrogencarbonat (HCO_3^-) von spezieller Bedeutung. Man bezeichnet die Konzentration an Hydrogencarbonationen bzw. den hierzu äquivalenten Teil der Erdalkalimetallionen **als Carbonat-, temporäre oder vorübergehende Härte**. Wird Wasser Kohlenstoffdioxid entzogen, bilden sich schwer lösliche Verbindungen wie Calcit und Dolomit als besonders schwer lösliches Mischcarbonat (Kesselstein, Seekreide).

Aufgrund der Temperaturabhängigkeit dieses Gleichgewichtssystems bilden sich auch Ablagerungen bei der Bereitung von Heißwasser (Warmwasseranlagen, Kaffeemaschinen, Kochtöpfe). In den Gewässern findet ein entsprechender Prozess als „biogene Entkalkung“ in Folge des durch die Photosynthese von Wasserpflanzen und Planktonalgen verursachten Verlustes an Kohlenstoffdioxid statt.



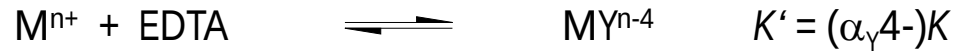
Als **Nichtcarbonat-, permanente oder bleibende Härte** bezeichnet man den Teil der Gesamtwasserhärte, der nicht an Hydrogencarbonat bzw. Carbonat gebunden ist und daher prinzipiell nicht als Calcium- oder Magnesiumcarbonat aus dem Wasser entfernt werden kann. Dieser nicht entfernbare Anteil ist durch Anionen wie z. B. Chloride, Nitrate und Sulfate ausgeglichen („gebunden“)

Regelung für Deutschland seit Mai 2007

- ⇒ Härtebereiche an europäische Standards angepasst und die Angabe Millimol Gesamthärte je Liter wird durch die (aus chemischer Sicht unsinnige) Angabe Millimol Calciumcarbonat je Liter ersetzt.
- ⇒ die neuen Härtebereiche unterscheiden sich kaum von den bisherigen, nur werden die Bereiche 3 und 4 zum Härtebereich „hart“ zusammengelegt und die Ziffern 1,2,3 und 4 werden durch die, bereits benutzten, Beschreibungen „weich“, „mittel“ und „hart“ ersetzt. Die neuen Härtebereich sind wie folgt definiert:

Härtebereich	Millimol Calciumcarbonat je Liter	°dH
weich	weniger als 1,5	weniger als 8,4 °dH
mittel	1,5 bis 2,5	8,4 bis 14 °dH
hart	mehr als 2,5	mehr als 14 °dH

Titrationen



Berechnung der Titration:
Bsp.

50 ml einer 0.05 M Cu^{2+} (gepuffert auf pH 8) mit 0.05 M EDTA

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

$\Rightarrow$ zugesetzte Volumen EDTA am Äquivalenzpunkt = 50 mL

Vor dem Äquivalenzpunkt (Zugabe von 3 mL EDTA):

$$[Cu^{2+}] = \underbrace{\left(\frac{50 - 3}{50} \right)}_{\text{übrigbleibender Anteil } Cu^{2+}} \underbrace{(0.05)}_{\text{Ausgangskonz. } Cu^{2+}} \underbrace{\left(\frac{50}{53} \right)}_{\text{Verdünnungsfaktor}} = 0.044 \text{ M}$$

$\swarrow$ Ausgangsvolumen
 $\nwarrow$ Gesamtvolumen

$$\Rightarrow pCu^{2+} = -\log[Cu^{2+}] = 1.35$$

Metallionenexponent

Am Äquivalenzpunkt (Zugabe von 50 mL EDTA):

⇒ nahezu alles Kupfer liegt in Form von CuY^{2-} vor (Dissoziation wird für die Berechnung von $[\text{CuY}^{2-}]$ vernachlässigt)

$$[\text{CuY}^{2-}] = \underbrace{(0.05)}_{\text{Ausgangs-Konzentration}} \underbrace{\left(\frac{50}{100} \right)}_{\text{Verdünnungs-faktor}} = 0.025 \text{ M}$$

$\nwarrow$ Ausgangsvolumen
 $\nwarrow$ Gesamtvolumen

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

	Cu^{2+}	+	EDTA	$\rightleftharpoons$	CuY^-
Ausgangskonzentration (M)	-		-		0.025
Endkonzentration (M)	x		x		0.025-x

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

Nach dem Äquivalenzpunkt (Zugabe von 51 mL EDTA):

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

Volumen des EDTA-Überschusses
Gesamtvolumen der Lösung

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

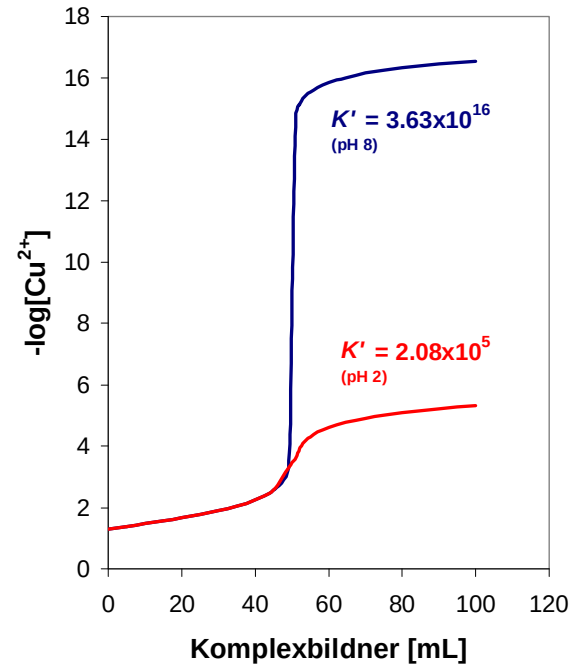
Ausgangsvolumen von Cu^{2+}
Gesamtvolumen der Lösung

⇒ daraus ergibt sich eine Cu^{2+} -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^{2+} -Lsg mit 0.05 M EDTA

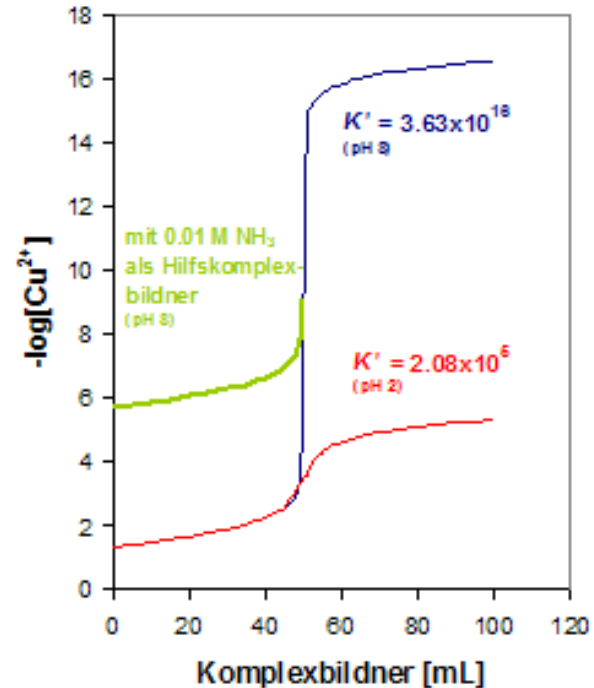


Hilfskomplexbildner

Der für EDTA-Titrations oft 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 Cu^{2+} -Lsg mit 0.05 M EDTA bei Anwesenheit von 0.01 M NH_3 (gepuffert auf pH 8)

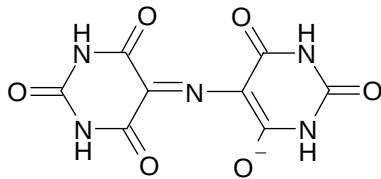
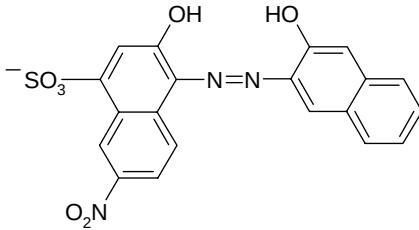


Metallindikatoren

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)

Titrationmethoden mit EDTA

Direkte Titration

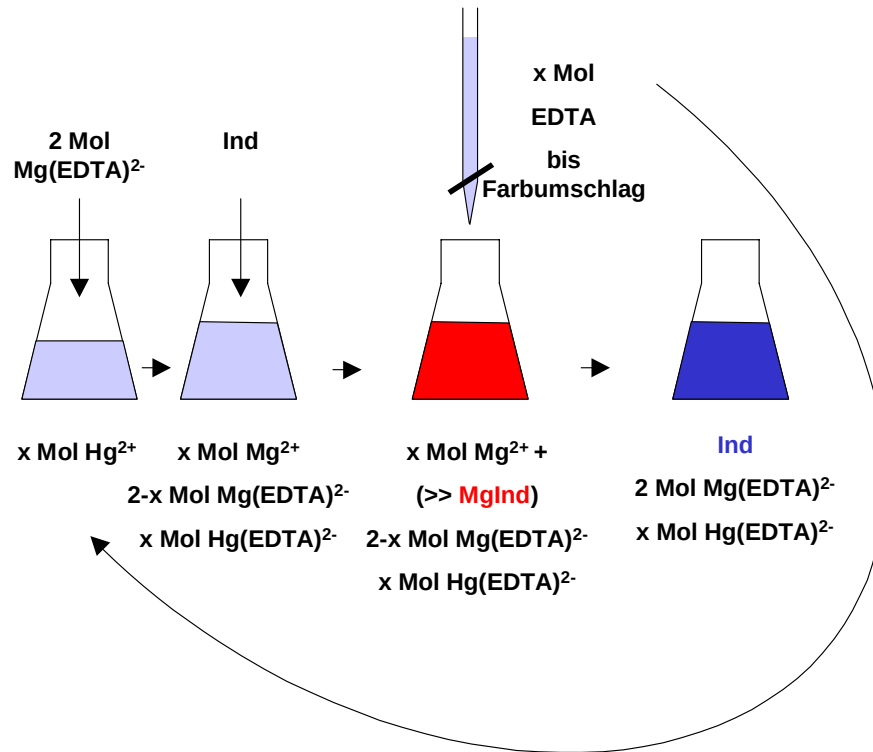
- ⇒ Analyt wird direkt mit einer eingestellten EDTA-Lösung titriert. Voraussetzung: Analyt wird auf einen geeigneten pH gepuffert (konditionelle Stabilitätskonstante groß) und der freie Indikator weist eine von Metall-Indikatorkomplex abweichende Färbung aus.

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: 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 Zn^{2+}

Verdrängungstitration

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

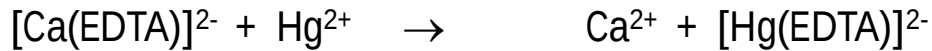
z.B. Cyanid (CN^-) bildet mit vielen Metallionen sehr stabile Komplexe (z.B. Cd^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+}), nicht aber mit Mg^{2+} oder $\text{Ca}^{2+} \Rightarrow$ Bestimmung der Wasserhärte ($[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}]$) in Gegenwart von CN^-

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

Exkurs – wichtige Chelatkomplexe

Medizinische Anwendungen

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



Ausscheidung des Schwermetall-Chelat-Komplexes über den Urin

⇒ in bestimmten Fällen auch Auflösung von calciumreichen Nierensteinen

Andere EDTA Anwendungen:

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

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

Agrochemikalien: Fe^{III} -, Cu^{II} - und Zn^{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.

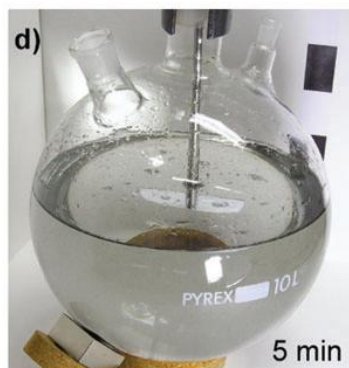
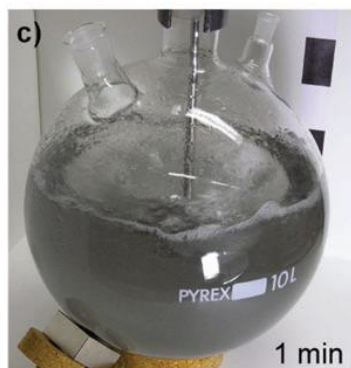
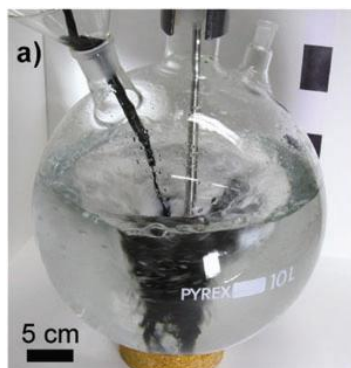
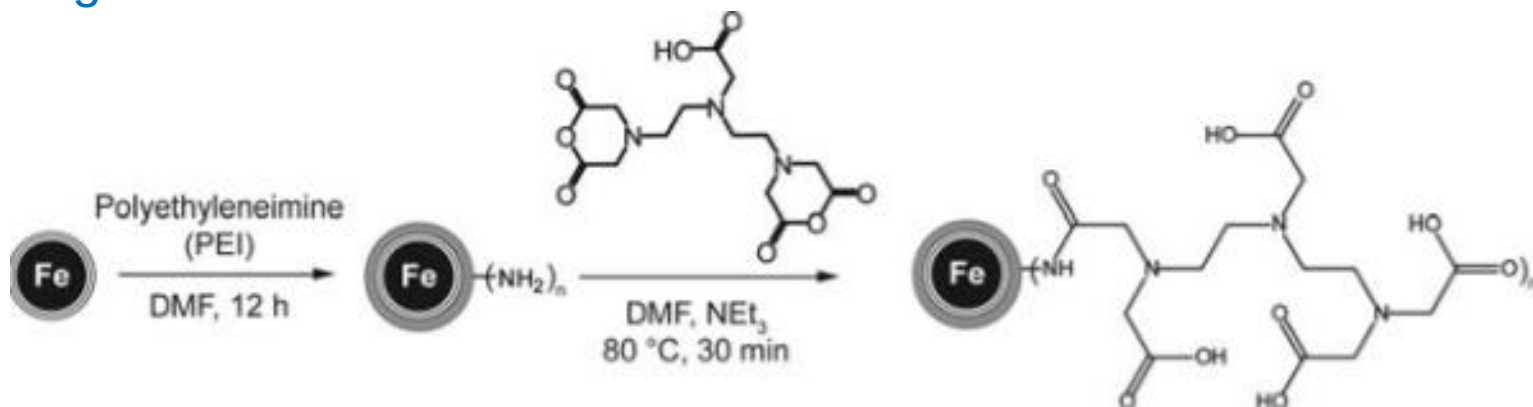
Kosmetika: als Konservierungsstoff

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-Kreislaufbeschwerden, Rheuma und Arthritis verabreicht. Weitere mögliche medizinische Einsatzgebiete sind Arteriosklerose und Durchblutungsstörungen

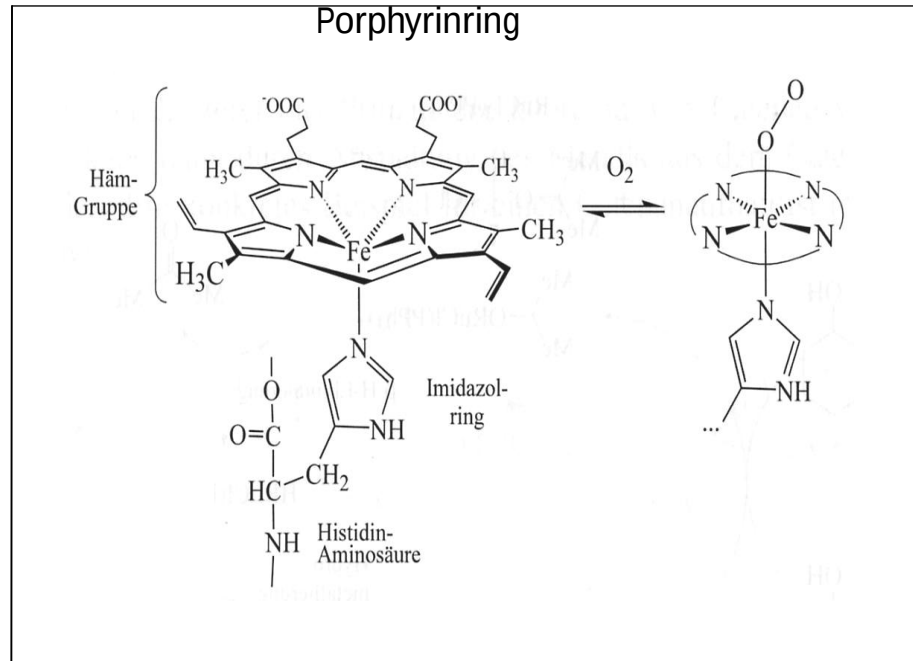
Magnetic EDTA



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**

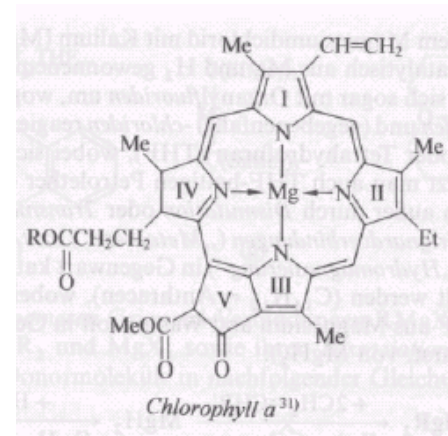
Der **Hämring** im Hämoglobin ist ein Komplex des Eisen(II)-Ions. Mit dem vierzähligen Liganden bildet Fe^{2+} einen Chelatkomplex, der für den Sauerstofftransport durch die roten Blutkörperchen verantwortlich ist. Der Sauerstoff belegt dabei eine noch freie Koordinationsstelle des Fe(II) -Ions.



Die Sauerstoffbindung ist reversibel. Im arbeitenden Muskel mit dem geringeren Sauerstoffpartialdruck wird 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 CO $\Rightarrow$ Kohlenmonoxid blockiert die Komplexbildung mit Sauerstoff.

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

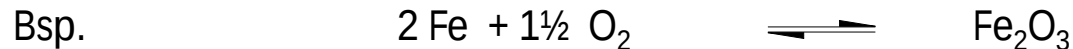


Redox titrationen

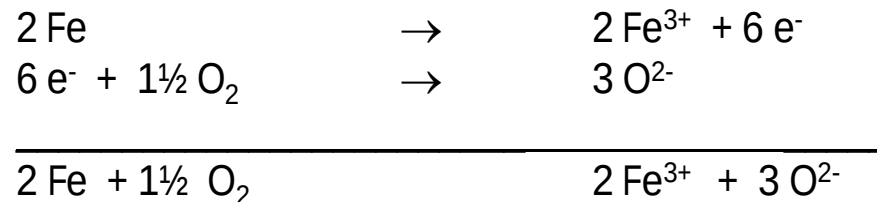


Theoretische Grundlagen

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:



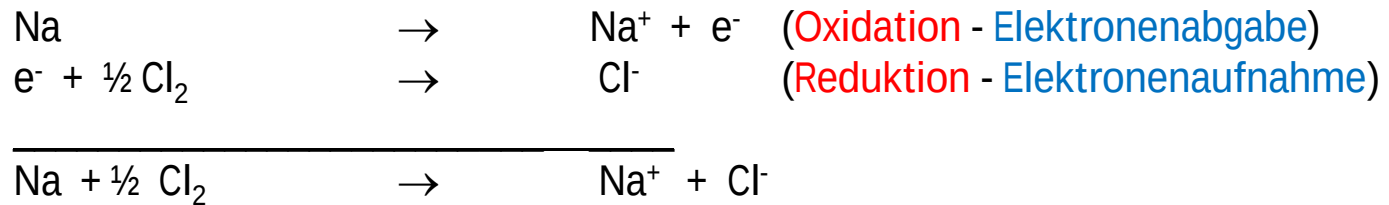
Heutzutage sind beide Begriffe erweitert worden (*Elektronentheorie der Valenz*)



$\Rightarrow$ Unter **Oxidation** versteht man die **Abgabe** von Elektronen

$\Rightarrow$ 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:



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



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

komplette Redoxreaktion (Teilnahme zweier korrespondierender Redoxpaare):



A_{red} wirken reduzierend (überführen B_{ox} in B_{red})
 $\Rightarrow$ Reduktionsmittel (Elektronendonatoren)
 B_{ox} wirken oxidierend (überführen A_{red} in A_{ox})
 $\Rightarrow$ 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 2,20						
I	II	III	IV	V	VI	VII
Li 0,97	Be 1,47	B 2,01	C 2,50	N 3,07	O 3,50	F 4,10
Na 1,01	Mg 1,23	Al 1,47	Si 1,74	P 2,06	S 2,44	Cl 2,83
K 0,91	Ca 1,04	Ga 1,82	Ge 2,02	As 2,20	Se 2,48	Br 2,74
Rb 0,89	Sr 0,99	In 1,49	Sn 1,72	Sb 1,82	Te 2,01	I 2,21
Cs 0,86	Ba 0,97	Tl 1,44	Pb 1,55	Bi 1,67	Po 1,76	At 1,96

Bsp. Oxidationszahl des Schwefels?

- H_2SO_3 (Schweflige Säure) →
- H_2SO_4 (Schwefelsäure) →
- $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (Dithionige Säure) →
- H_2S (Schwefelwasserstoff) →
- S_8 elementarer Schwefel →
- H_2SO_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 H_2O , H_3O^+ bzw. OH^- und Wasser ermittelt

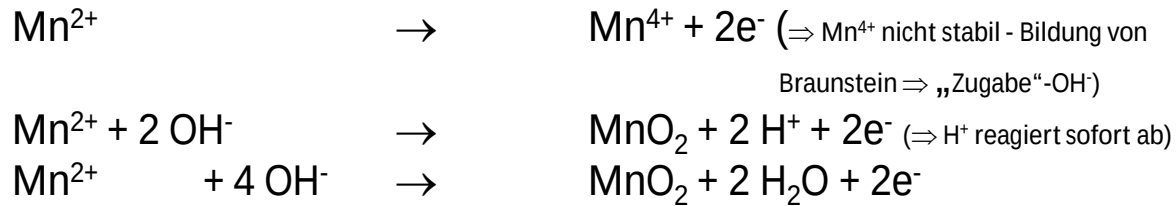
Bsp.

Reaktion zwischen Fe^{2+} und Salpetersäure (HNO_3) ⇒ Edukte bekannt
⇒ NO-Bildung ⇒ NO ist eines der Produkte

Aufstellen der Reaktionsgleichung:



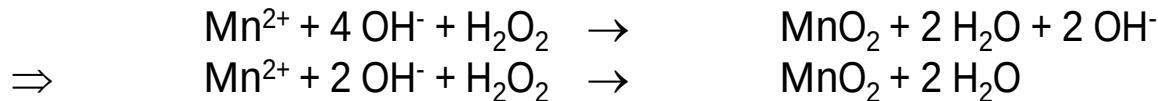
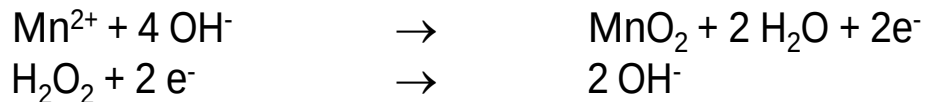
Reaktion von Wasserstoffperoxid mit Mn^{2+} (alkalisch):



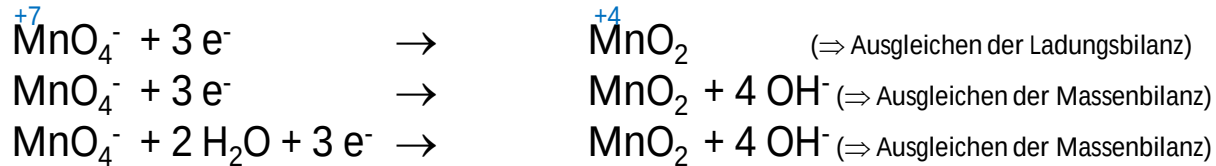
Mangan wird oxidiert $\Rightarrow$ Sauerstoff im H_2O_2 wird reduziert:



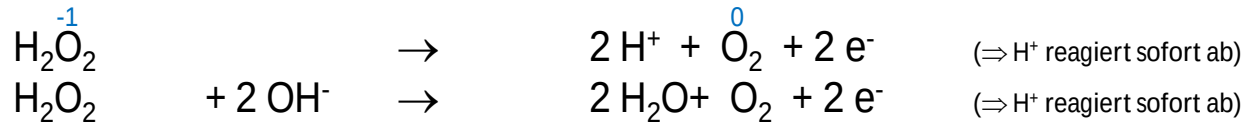
macht zusammen:



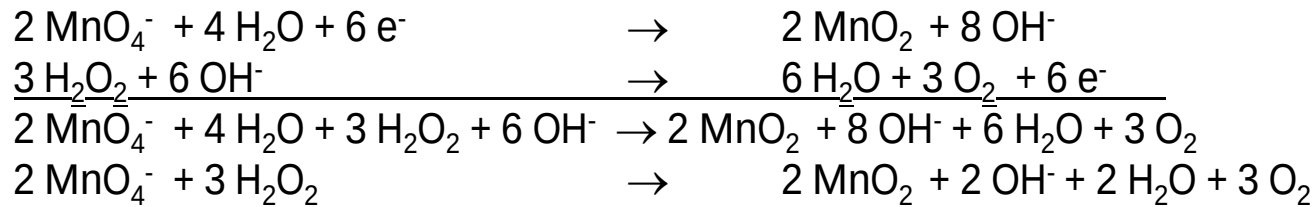
Reaktion von Wasserstoffperoxid mit KMnO_4 (alkalisch):



Mangan wird reduziert $\Rightarrow$ Sauerstoff im H_2O_2 wird oxidiert:



macht zusammen (obere Gleichung mal 2, untere mal 3):



$\Rightarrow$ Stoffe, die sowohl als Reduktions- als auch als Oxidationsmittel wirken können, bezeichnet man als **redoxamphotere** Stoffe

Säure-Base Reaktionen

Übergang von Protonen



Starke und schwache Säuren/Basen

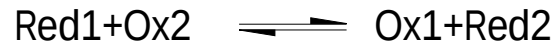
Säure/Basekonstante pK_s

Henderson-Hasselbalch

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

Redoxreaktionen

Übergang von Elektronen



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)

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

⇒ je größer oder positiver E , desto stärker ist die Oxidationskraft

⇒ je kleiner oder negativer E , desto größer ist die Reduktionskraft

Graphische Darstellung der Nernstschen Gleichung

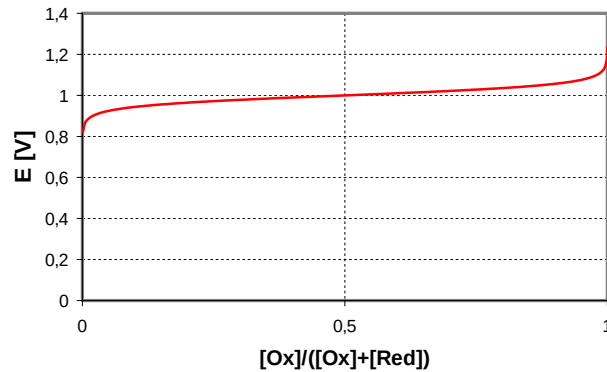


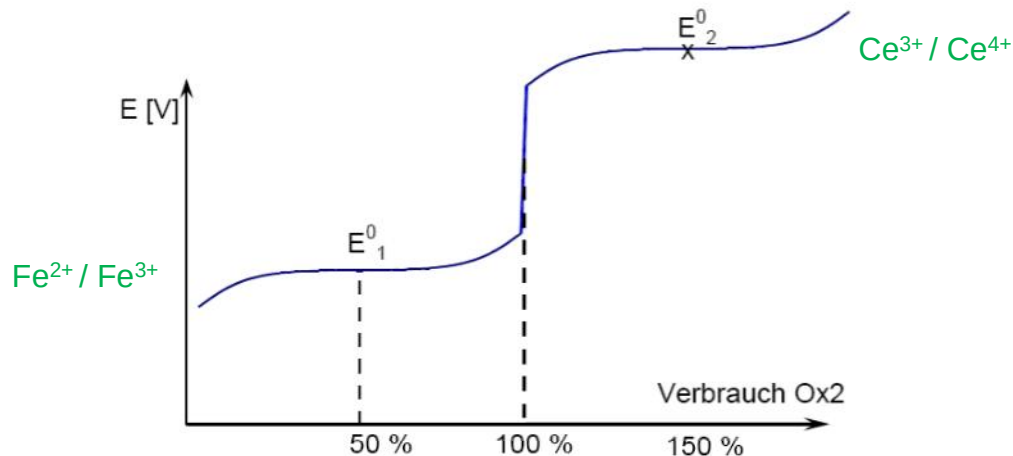
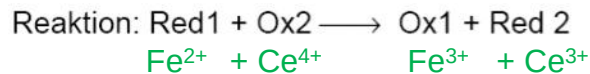
Abb. Potential eines Redoxsystems (Ox/Red) als Funktion der Konzentration der Redoxpartner (für $E^0 = +1V$)

⇒ das Potential eines Redoxpaares wird im Wesentlichen durch E^0 bestimmt

Qualitativer Verlauf einer Redoxtitration

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

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



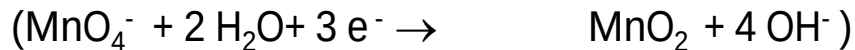
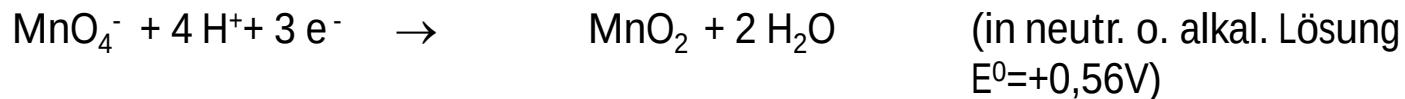
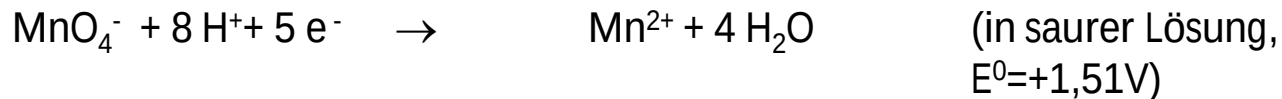
$$E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}) = + 0,77 \text{ V}$$

$$E^0 (\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}) = + 1,44 \text{ V}$$

⇒ die Höhe des Sprunges am Äquivalenzpunkt wird fast ausschließlich von der Differenz der E° -Werte der beiden Systeme bestimmt

⇒ größer diese Differenz, desto kleiner wird auch der Titrationsfehler

Manganometrie



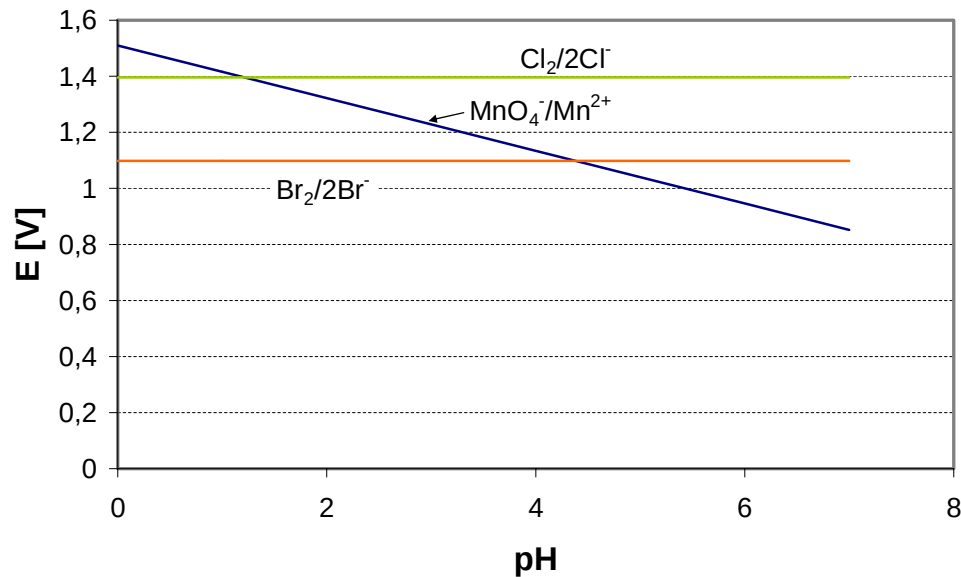
⇒ pH bestimmt Redoxpotential

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:

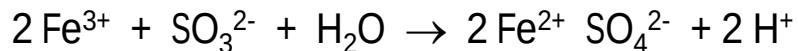
- ⇒ viele Analyten können quantitativ oxidiert und damit quantitativ bestimmt werden (Metallionen (z.B. Fe^{2+}), org. Verb. (z.B. Oxalsäure))
- ⇒ Spuren von Verunreinigungen (z.B. org. Verb.) werden mitoxidiert (z.B. beim Ansetzen der Maßlösung, kein Urtiter)
- ⇒ Vorteil der Manganometrie: KMnO_4 dient 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)

Einschub – Urtiter

primärer Standard = gut wägbare Reinstsubstanzen, die sich zur Herstellung von Lösungen mit genau bekanntem Gehalt (Urtiterlösungen) eignen

Eigenschaften idealer Urtitersubstanzen:

- Ihre Zusammensetzung entspricht exakt ihrer Formel
- Sie reagiert stöchiometrisch, d.h. vollständig gemäß der Reaktionsgleichung
- Sie ist unbegrenzt haltbar, d.h. auch inert gegen Zersetzung und Umwandlung an der Luft
- Sie ist also unempfindlich gegenüber dem Luftsauerstoff
- Sie reagiert nicht mit der Luftfeuchtigkeit und ist nicht hygroskopisch
- Sie gibt aber auch kein Kristallwasser ab, möglichst auch nicht bei Lagerung oberhalb RT
- Sie hat eine große Molmasse und auch eine hohe Äquivalentmasse, so dass der relative Wägefehler gering bleibt.

Beispiele für Urtitersubstanzen:

Kaliumdichromat $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

Natriumoxalat $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ zur Einstellung von Kaliumpermanganat

Oxalsäure $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ für die Einstellung von Laugen oder in der Permanganometrie

z.B. nicht NaOH (Säure/Base) (hygroskopisch, Aufnahme von CO_2)

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

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

Bestimmung von Fe nach Reinhardt-Zimmermann

Problem: In salzsauren Lösungen kann auch das Chlorid von Permanganationen zu Chlor oxidiert werden (siehe Abb. oben)

$\Rightarrow$ Unterbindung der Chloridionenoxidation durch Zugabe einer Mischung aus Mn(II) sulfat, Phosphorsäure und Schwefelsäure (Reinhardt-Zimmermann-Lösung)

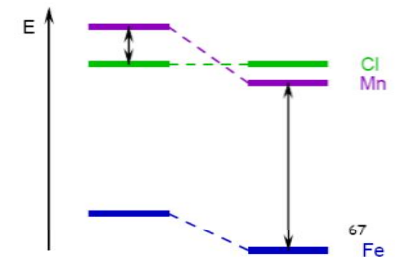
$$E = 1,51 + \frac{0,059}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} - 0,094 \text{pH}$$

1) Erniedrigung von $E_{(\text{Mn(VII)})/(\text{Mn(II)})}$ durch Erhöhung von $[\text{Mn}^{2+}]$

$$E = 0,77 + \frac{0,059}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

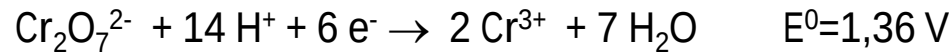
2) Erniedrigung von $E_{(\text{Fe(III)})/(\text{Fe(II)})}$ durch Erniedrigung von $[\text{Fe}^{3+}]$ (Bildung eines farblosen Fe(III) -Phosphorsäurekomplexes)

3) Erleichterung der Erkennung des Umschlagpunktes (ansonsten Bildung von tiefgelben Chlorosäuren des Eisens (z.B. $\text{H}_3[\text{FeCl}_6]$))



Oxidation mit Kaliumdichromat

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

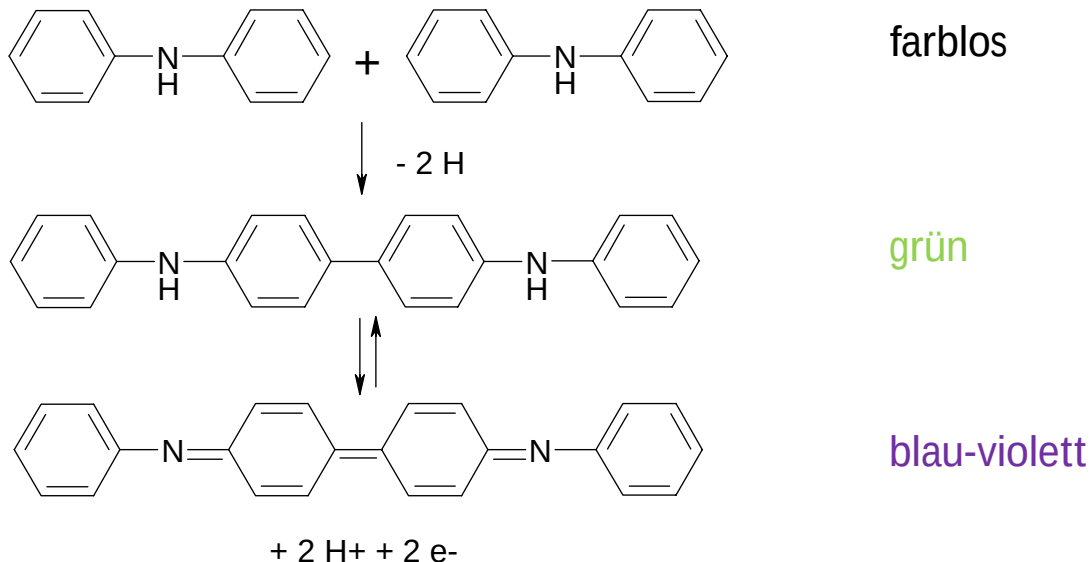


Vorteile: Eignung als Urtitersubstanz, auch Titrationsen in salzsauren Lösungen

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

$\Rightarrow$ Einsatz von Redoxindikatoren

z.B. Diphenylamin

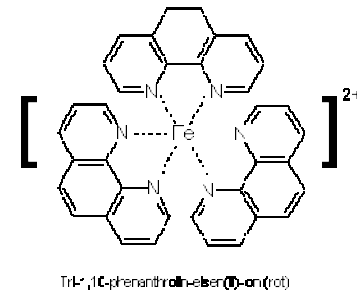


⇒ Farbumschlag hängt nicht vom Oxidations- oder Reduktionsmittel ab, sondern von der Lage der Redoxpotentiale

$$(E^0_{(\text{DPA})}=0,75\text{V})$$

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 Endpunktserkennung (siehe „Elektrochemische Methoden“)

Oxidation mit Ce^{4+} (Cerimetrie)

Einsatzmöglichkeiten ähnlich wie Manganometrie (allerdings nur in saurer Lösung)

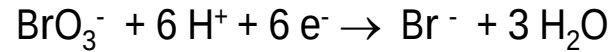


$E^0=1,4-1,7\text{V}$ (abhängig von Art der Säure)

Vorteil: Cer(IV)sulfatlösungen sind stabil

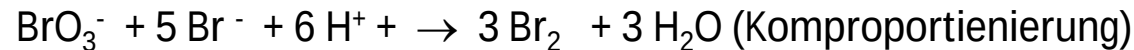
Nachteil: Ce^{4+} ist gelb, Ce^{3+} farblos $\Rightarrow$ Redoxindikatoren

Oxidation mit Kaliumbromat (Bromatometrie)



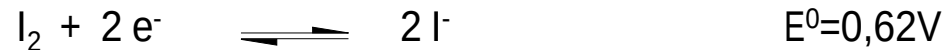
Besonderheit: Endpunktsbestimmung durch irreversible Entfärbung von Farbstoffen (z.B. Methylrot) durch elementares Brom:

Nach Überschreiten des Endpunktes:



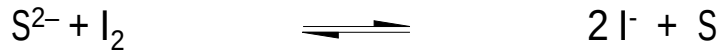
Iodometrie

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

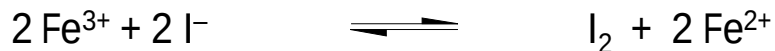


⇒ der zugrundeliegende Vorgang ist völlig umkehrbar

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

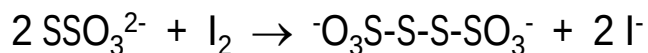


Oxidationsmittel werden mit angesäuerter Kaliumiodid-Lösung im Überschuß reduziert, wobei das Iodid zum elementaren Iod oxidiert wird, z.B.



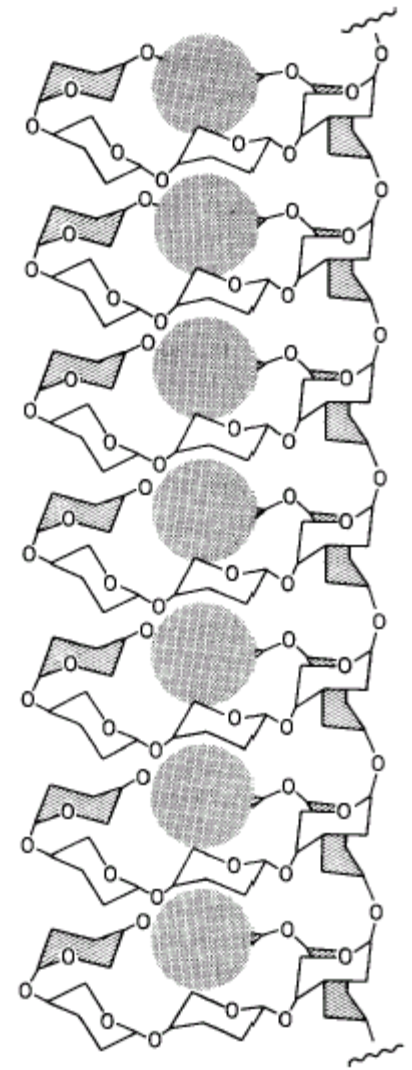
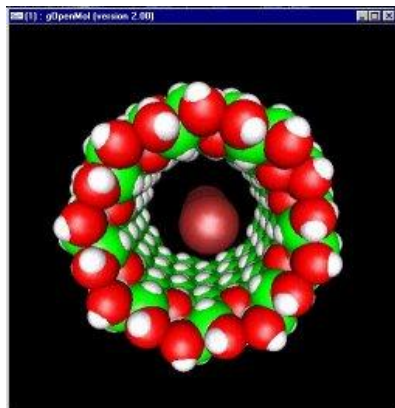
⇒ das entstandene Iod wird anschließend mit der Maßlösung eines geeigneten Reduktionsmittels titriert (z.B. Natriumsulfit, arsenige Säure, Natriumthiosulfat)

⇒ heute wird fast ausschließlich Natriumthiosulfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) zur Titration des Iods verwendet wird (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, 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

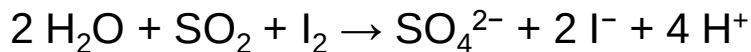


Karl-Fischer-Verfahren (Karl-Fischer Titration)

quantitative Wasserbestimmung durch Titration:

Titration von Wasser mit einer wasserfreien methanolischen Lösung, die Iod, Schwefeldioxid und Pyridin enthält (moderne Reagenzlösungen enthalten statt Pyridin Imidazol)

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 Endpunktsindikation. 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.

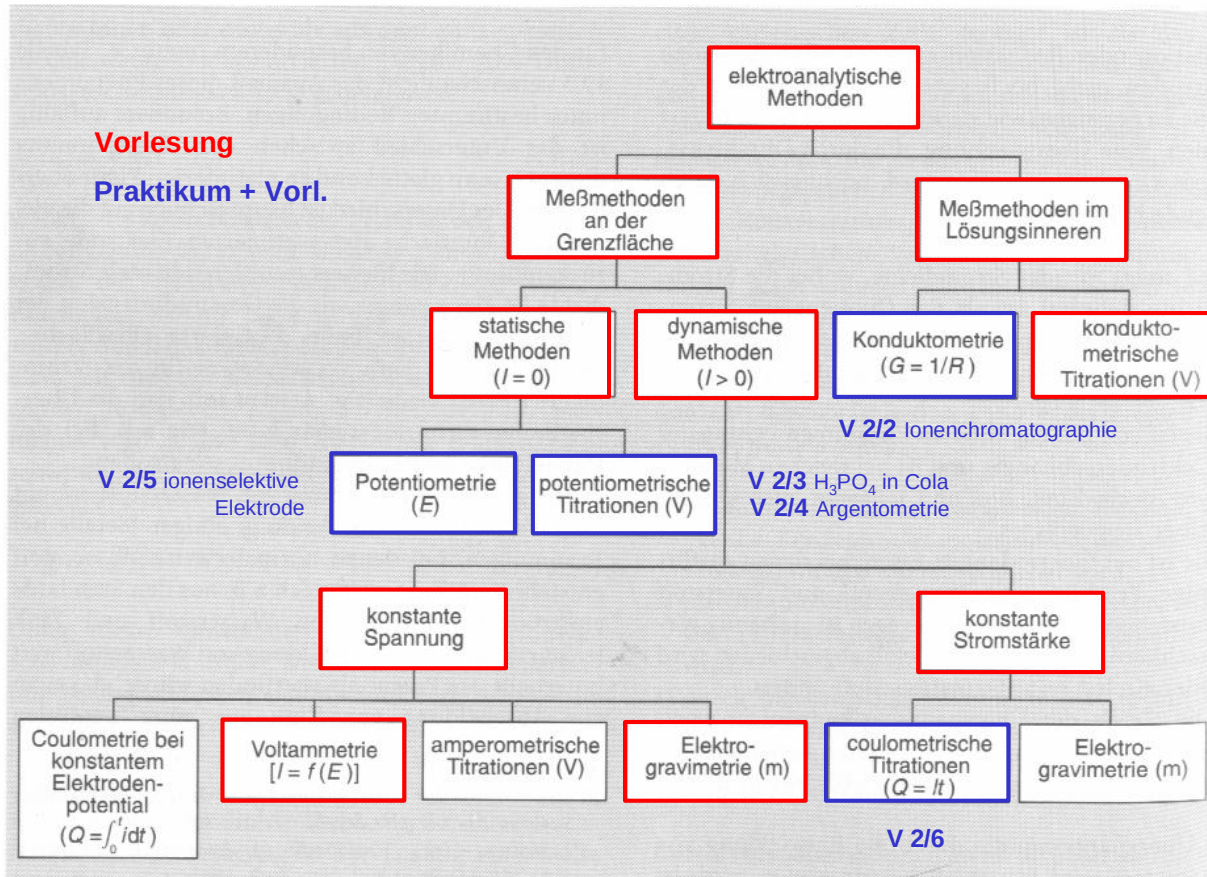
Beispiel einer Redoxtitration

Bei der Manganbestimmung nach Vollard-Wolff wird zweiwertiges Mangan mit Permanganat titriert. In neutraler bis leicht saurer Lösung entsteht als Produkt Braunstein. Formulieren Sie die Redoxgleichungen (Ox- und Red sowie Gesamtgleichung). Sie benötigen 12,8 mL Permanganatlsg. (0,01 mol/L) bis zum ÄP. Welche Menge (mg) Mangan lagen vor ? ($AM_{\text{Mn}} = 54,94$)

Elektroanalytische Methoden

Vorlesung

Praktikum + Vorl.



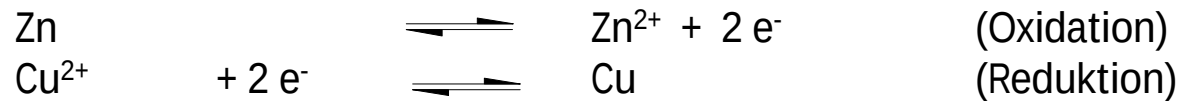
Grundlagen

Redoxpotential

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



Aufteilung in Teilprozesse:



⇒ wird ein Zinkstab in eine 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 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 $\Rightarrow$ Einzelpotentiale

Einzelpotentiale sind allerdings **nicht direkt meßbar** – lediglich Potentialdifferenzen zwischen galvanischen Halbelementen $\Rightarrow$ 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:

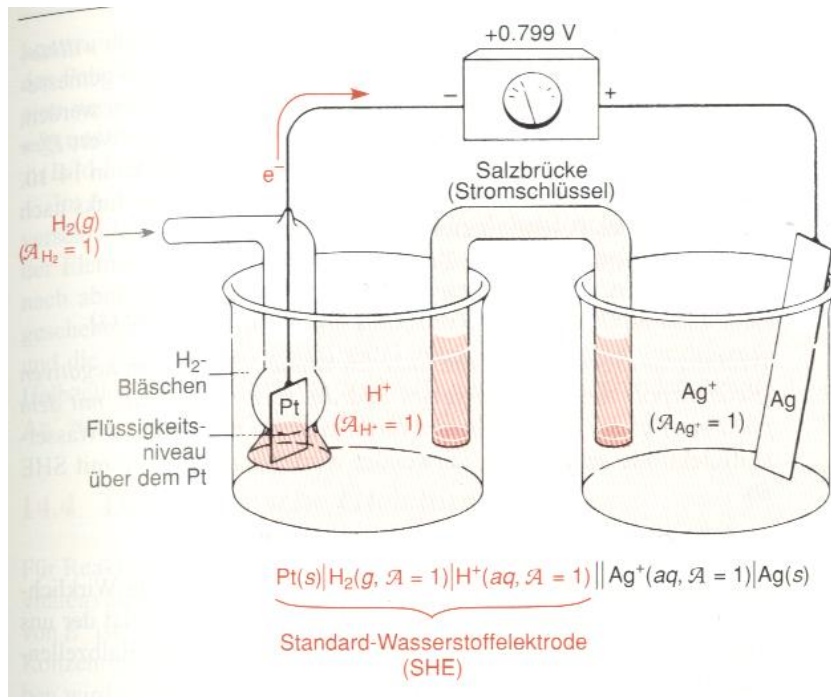
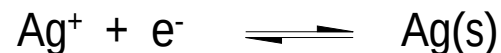


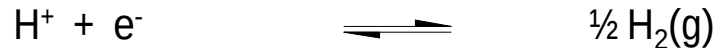
Abb: Galvanische Zelle zur Messung des Standardpotentials der Reaktion



Reaktion in der rechten Halbzelle:



Reaktion in der linken Halbzelle:



Das Potential der Normal-Wasserstoffelektrode wird willkürlich mit Null festgelegt $\Rightarrow$ Die am Potentiometer abgelesene Spannung kann damit der Reaktion in der rechten Zelle zugeschrieben werden.

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

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

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 (9,6485309x10⁴ 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)

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

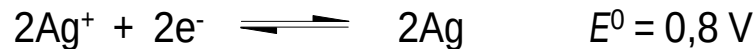
d.h. das Potential ändert sich um 59,16/n mV bei jeder Veränderung des Verhältnisses $[B]^b/[A]^a$ um den Faktor 10

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.:



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

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

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/CdCl₂(0,01 M) und Ag/AgNO₃(0,5 M) zusammengeschaltet werden?

Aufstellen der Halbzellenreaktion als Reduktion:



Abgleichen, sodass gleiche Anzahl Elektronen:



Aufstellen der Nernstschen Gleichungen:



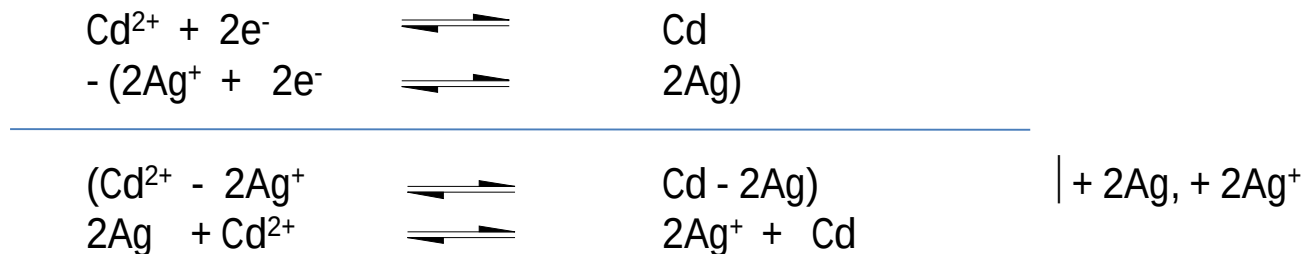
- Wenn die Gesamtspannung (E) positiv ist, verläuft die Reaktion spontan in die Vorwärtsrichtung (von links nach rechts)
- Wenn die Gesamtspannung (E) negativ ist, verläuft die Reaktion spontan in die umgekehrte Richtung (von rechts nach links)

daher spielt die Aufstellung der Gesamtzellreaktion keine Rolle:

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

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

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:

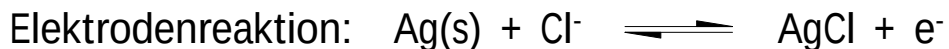
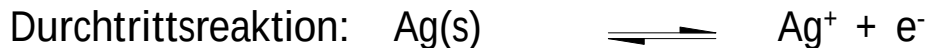
$$E = E^0 - \frac{0,05916}{1} \log \frac{1}{a_{Ag+}} \quad \text{oder auch} \quad \Delta\Phi = \Delta\Phi^0 + \frac{0,05916}{1} \log a_{Ag+}$$

⇒ 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 Ag^+ -Ionen nach:

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

$$a_{Ag+} = \frac{L_{AgCl}}{a_{Cl-}}$$

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

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

oder (zusammenfassen der konstanten Beiträge)

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

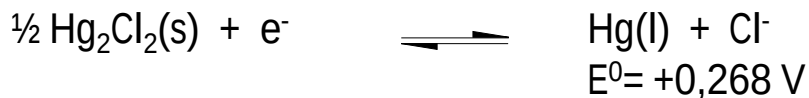
- ⇒ das Elektrodenpotential der Ag/AgCl-Elektrode wird nur von der Aktivität der Cl⁻-Ionen bestimmt
- ⇒ hält man die Cl⁻ Ionenkonzentration konstant (z.B. über festem KCl) ⇒ konstantes Elektrodenpotential ⇒ gut als Referenzelektrode

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

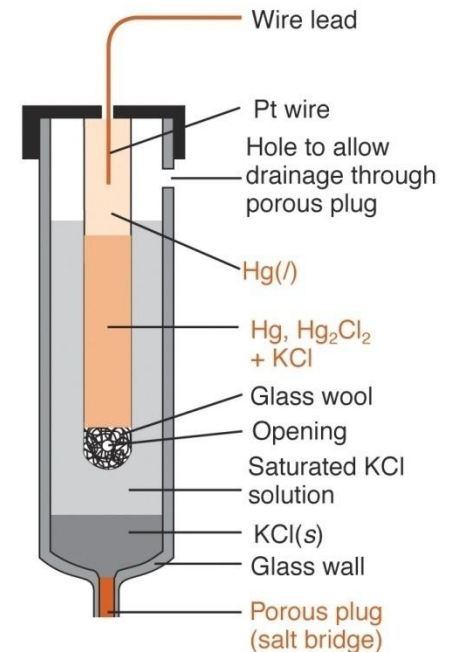
$E = +0,197 \text{ V}$ (gesättigte KCl-Lösung)

weitere Elektrode zweiter Art: Kalomelelektrode

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



Wenn die Zelle mit KCl bei 25°C gesättigt ist, ergibt sich aus der Aktivität der Cl⁻ Ionen ein Potential von + 0,241 V (gesättigte Kalomelelektrode)





Ag/AgCl-Elektroden
für EEG



Gemessen wurden die beiden folgenden Standardpotentiale für Silberelektroden:

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

Eine Elektrode Ag/AgCl/Cl⁻ $E^0 = 0,312 \text{ V}$ (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 ?

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

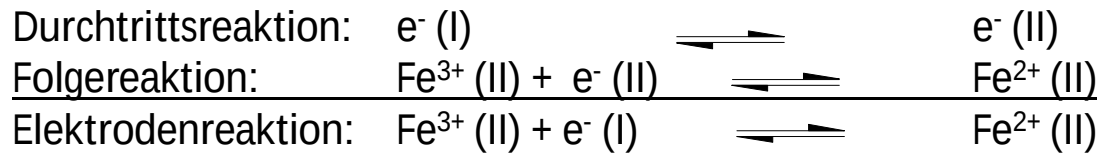
$$E_{\text{Ag} / \text{AgCl} / \text{Cl}^-} = E_{\text{Ag} / \text{Ag}^+}^0 + 0,05916 \log L_{\text{AgCl}} - 0,05916 \log a_{\text{Cl}^-}$$

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

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

Redoxelektroden

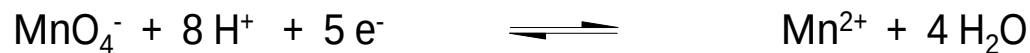
z.B. Platinelektrode (Phase I) in einer $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Lösung (Phase II)



Nernstsche Gleichung:

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

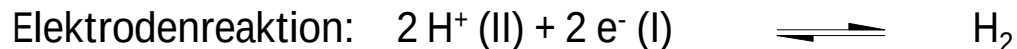
An den Reaktionen in der flüssigen Phase können auch Protonen beteiligt sein, z.B.:



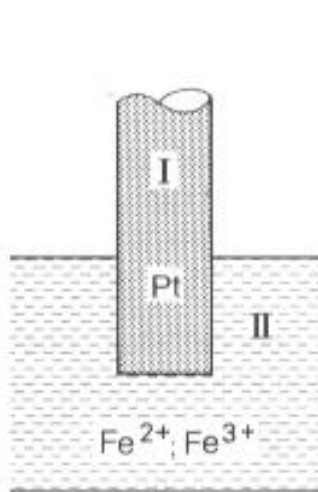
Das Elektrodenpotential ist danach pH-Wert abhängig:

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

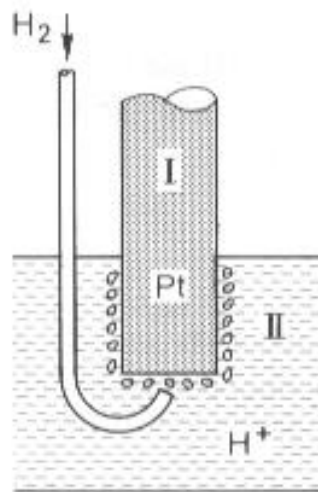
Redoxelektroden, bei denen Gase als Reaktionspartner beteiligt sind, bezeichnet man als Gaselektroden, z.B. NWE



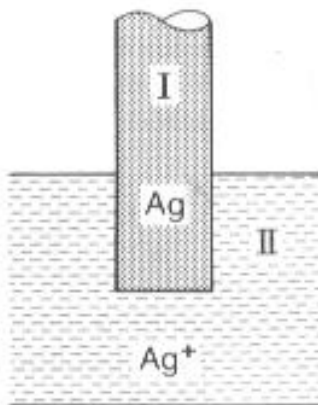
$$E = E^0 - \frac{0,05916}{2} \log \frac{p_{\text{H}_2}}{a_{\text{H}^+}^2} \quad \text{mit } p_{\text{H}_2} \text{ Partialdruck in atm}$$



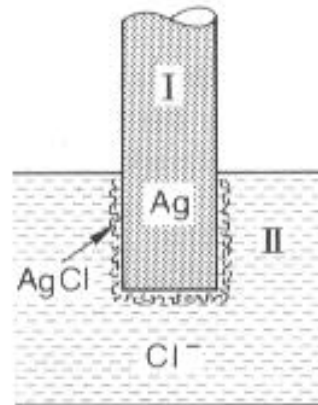
Redoxelektrode
(homogenes System)



Redoxelektrode
(heterogenes System;
Gaselektrode)



Ionenelektrode
erster Art



Ionenelektrode
zweiter Art

Abb. Schematischer Aufbau typischer Vertreter von Redox- und Ionenelektroden

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 $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$ -Verhältnisses

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

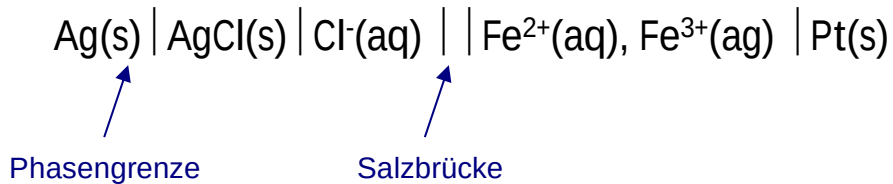
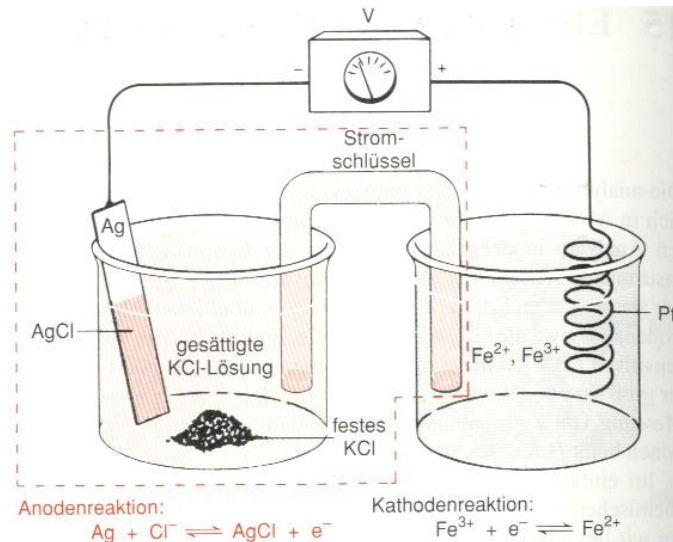


Abb. Bestimmung
des $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -
Verhältnisses mit
einer Silber-
Silberchlorid-
Referenzelektrode

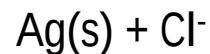


Eine Salzbrücke, auch Stromschlüssel genannt, dient als ionenleitende Verbindung zwischen Elektrolyt-Lösungen. Vermeidung von erhöhten Konzentration von Kationen und Anionen in den Halbzellen durch Halbzellenrkt.. Der Ladungsausgleich erfolgt indem Ionen von rechts nach links (und vice versa) wandern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

Aufstellen der Halbzellenreaktion als Reduktion:



$$E^0 = +0,771 \text{ V}$$



$$E^0 = +0,222 \text{ V}$$

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:

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

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

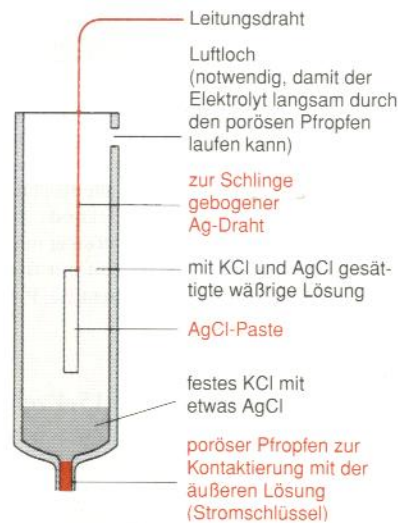
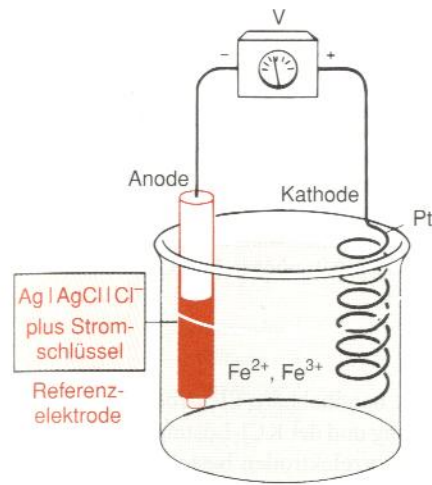
dadurch ergibt sich ein Zellpotential (Differenz):

0,197 V (ges. KCl)

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

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

⇒ 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



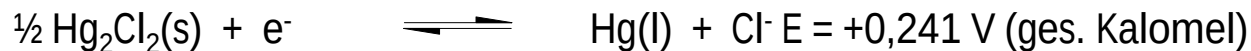
Bsp. II Silberionenkonzentration

Eine Silberelektrode, die in Verbindung mit einer gesättigten Kalomelelektrode 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 Ag^+ -Konzentration

Anwendungsbeispiel: Potentiometrische Fällungstiteration (Argentometrie)

100 mL einer 0,1 M NaCl werden mit 0,1 M AgNO₃ titriert (obige Zelle gesättigte Kalomelelektrode (Referenzelektrode) / Silberdraht (Indikatorelektrode): Berechnung der Titrationskurve

Titrationreaktion:



⇒ Volumen bis zum Äquivalenzpunkt: 100 mL

Vor dem Äquivalenzpunkt:

z.B. nach Zugabe von 80 mL AgNO₃ ⇒

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

Anfangsvolumen
Gesamtvolumen

Zur Berechnung der Zellspannung wird [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 $AgNO_3$) gilt: $[Ag^+] = [Cl^-]$

$$[Ag^+][Cl^-] = [Ag^+]^2 = L_{AgCl}$$

$$[Ag^+] = \sqrt{L_{AgCl}} = 1,34 \cdot 10^{-5}$$

$$E = 0,558 + 0,05916 \log(1,34 \cdot 10^{-5}) = 0,27 \text{ V}$$

Nach dem Äquivalenzpunkt (Zugabe von 105 mL $AgNO_3$):

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

← Überschußvolumen $AgNO_3$
← Gesamtvolumen

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

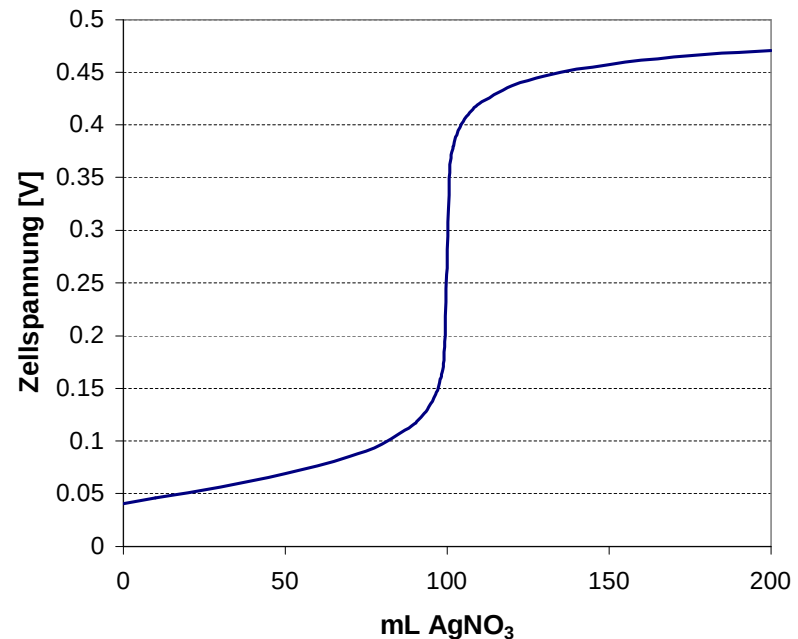


Abb. Titrationskurve der oben diskutierten Titration

Ionenselektive Elektroden

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

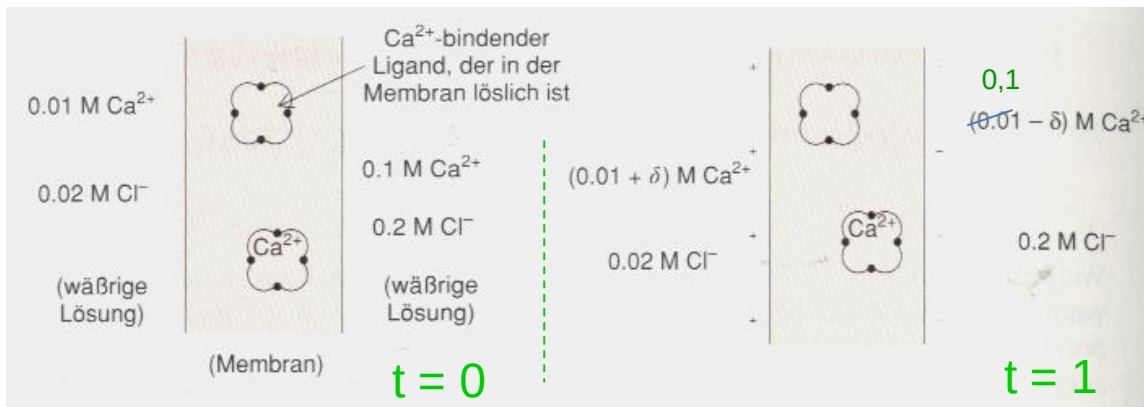
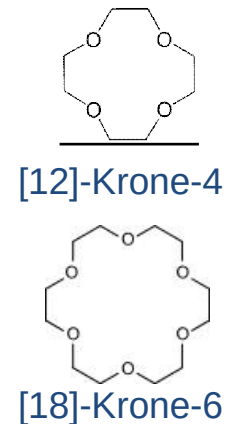


Abb. Wirkungsweise einer ionenselektiven Elektrode



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

Unterschiede der freien Enthalpie (ΔG) als Folge von Konzentrations-(Aktivitäts-)Unterschieden (Konz.1/Konz.2):

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

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

- $\Rightarrow$ einseitige Wanderung von Kationen
- $\Rightarrow$ Ladungsaufbau (Potentialdifferenz)
- $\Rightarrow$ Verhinderung weiterer Ca^{2+} -Ionenwanderung

- $\Rightarrow$ 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:

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

daraus folgt (gleichsetzen der beiden ΔG 's)

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

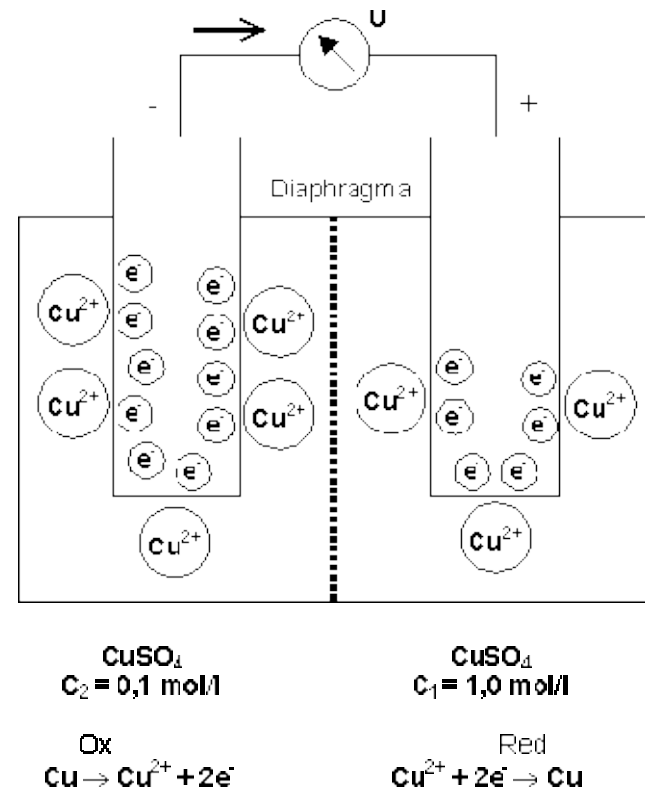
⇒ elektrische Potentialdifferenz aufgrund von Konzentrationsdifferenzen

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

⇒ d.h. für einen Cu^{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. Cu/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:

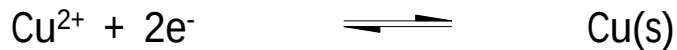


ergibt die Nernstsche Gleichung das Halbzellenpotential E :

Nernstsche Gleichung (25 °C)

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

und damit für beide Halbzellen:



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

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

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

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

Beispiele für Ionenselektive Elektroden (Abk. ISE)

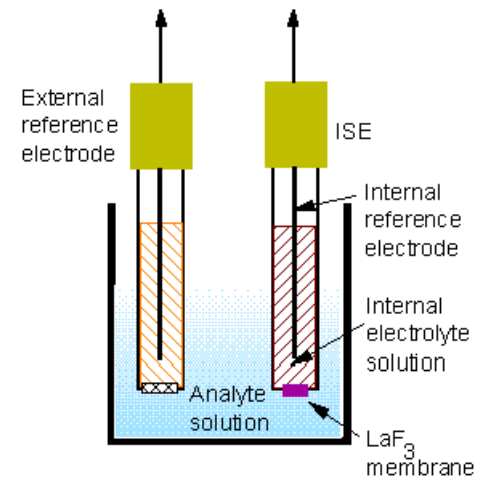
Voraussetzung für ISE:

⇒ **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



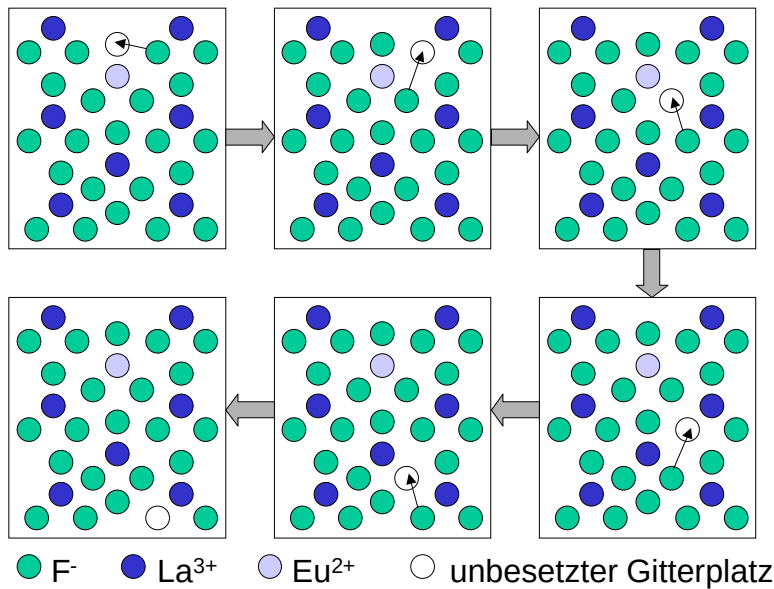


Abb. Migration von F⁻ durch mit EuF₂ dotiertes LaF₃. Da das Eu²⁺-Ion eine Ladung weniger als La³⁺ trägt, entsteht durch jedes Eu²⁺-Ion eine Anionenvakanz. Ein benachbartes F⁻ kann in die Vakanz springen, wobei die Vakanz an eine andere Stelle verschoben wird. Wiederholungen dieses Vorgangs führen zur Bewegung des F⁻ durch das Gitter.

Tabelle 21 Feststoff-Membran-Elektroden.

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

^a Ein Richtwert für die Grenzkonzentration ist $\sqrt{K_L}$ des betreffenden Silberhalogenids bzw. Metallsulfids.

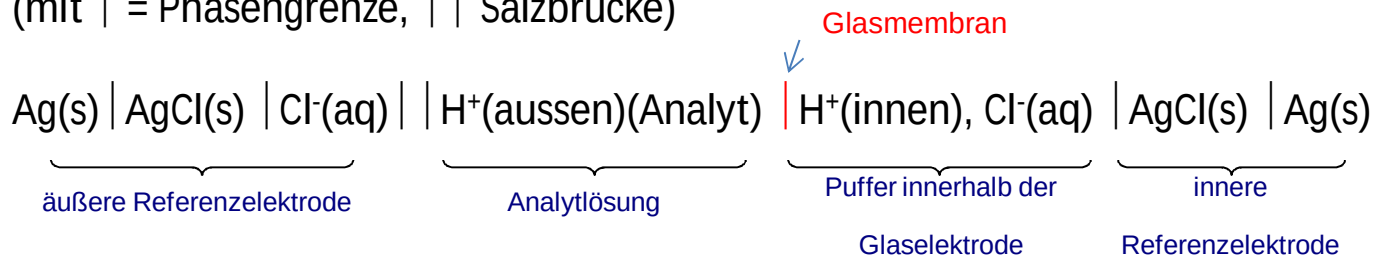
^b Weiterhin sind Störungen durch *Komplexbildung* möglich.

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:

SiO₂ 72%, Na₂O 22%, CaO 6%

Unter der Einwirkung von Wasser lösen sich aus der Glasoberfläche Alkaliionen heraus $\Rightarrow$ aus Si-O⁻ Na⁺-Gruppen werden Si-O⁻ 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.

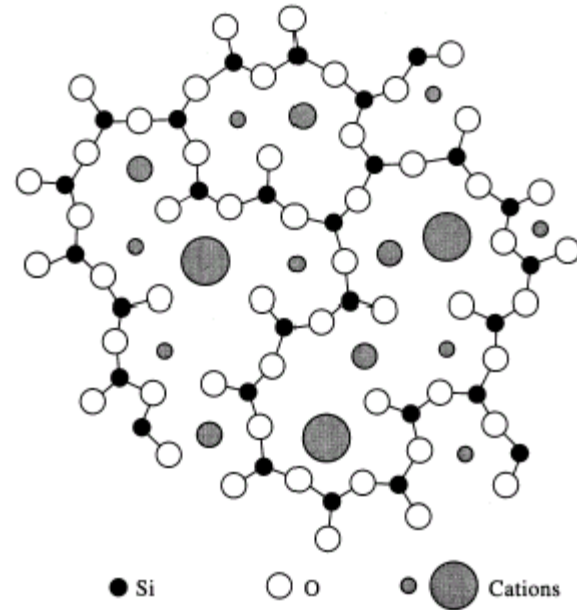
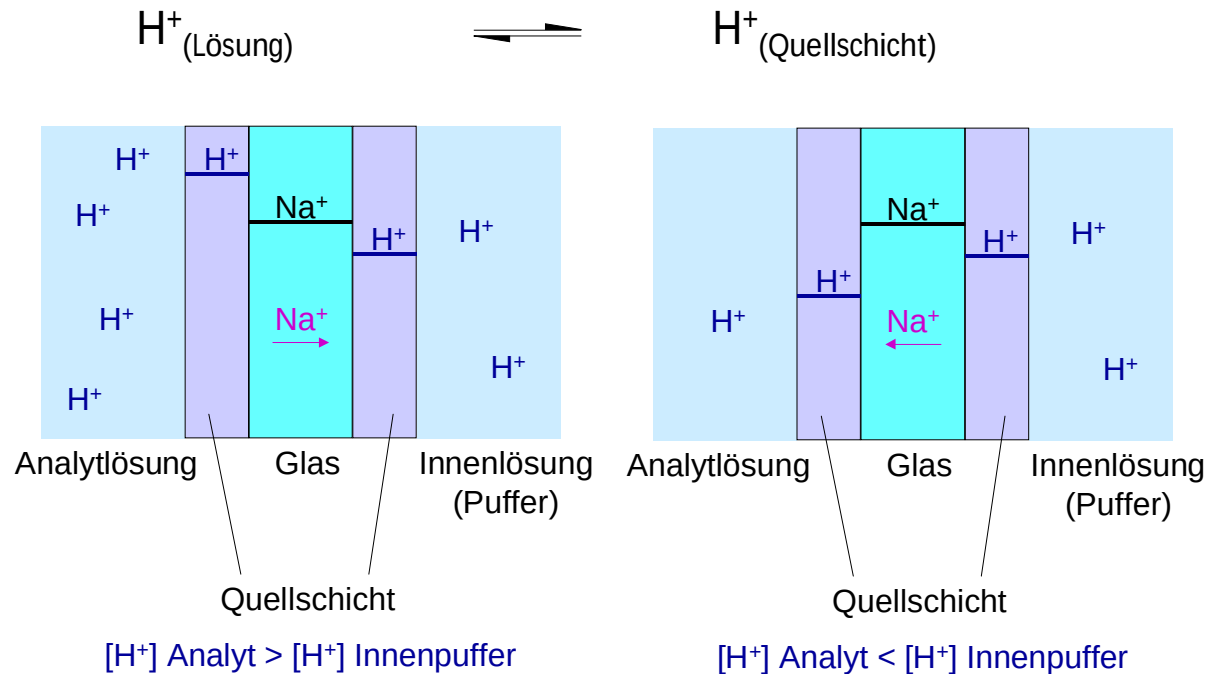


Abb. Struktur der Glasmembran



$\Rightarrow$ 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_{H^+} (innen) und A_{H^+} (ausser) durch eine solche Glasmembran (Na^+ -Ionenleiter) voneinander getrennt, bildet sich auf beiden Seiten der Glasmembran ein Oberflächenpotential aus.

Erklärungsmodell zur Bildung der Oberflächenpotentiale:

- ⇒ Na^+ wird auf in beiden Quellschichten praktisch vollständig von H^+ verdrängt
- ⇒ 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 $[\text{H}^+]$
- ⇒ Na^+ -Ionen werden in Richtung geringerer $[\text{H}^+]$ abgedrängt
- ⇒ messbare Potentialdifferenz

Es bildet sich ein Gesamtpotential entsprechend der Nernstschen Gleichung:

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

Für praktisch verwendete Glaselektroden wird das Gesamtpotential wie folgt beschrieben:

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

Konstante → „Asymmetriepotential“

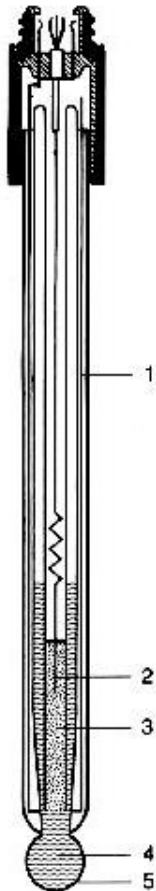
β → „elektromotorische Effizienz“ oder „Steilheit“

⇒ Kalibration

Abb. Querschnitt durch eine Glaselektrode

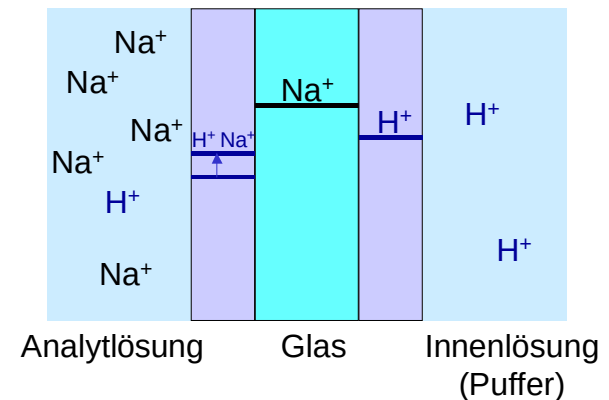


1. Abschirmung
2. Silberdraht
3. AgCl
4. Innenpuffer
5. pH-Glasmembran



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 Wasserstoffionenkonzentrationen und hohen Alkali-ionenkonzentrationen auf



Alkalifehler (bei hohen pH-Werten und hohen Na^+ -Konzentrationen)

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

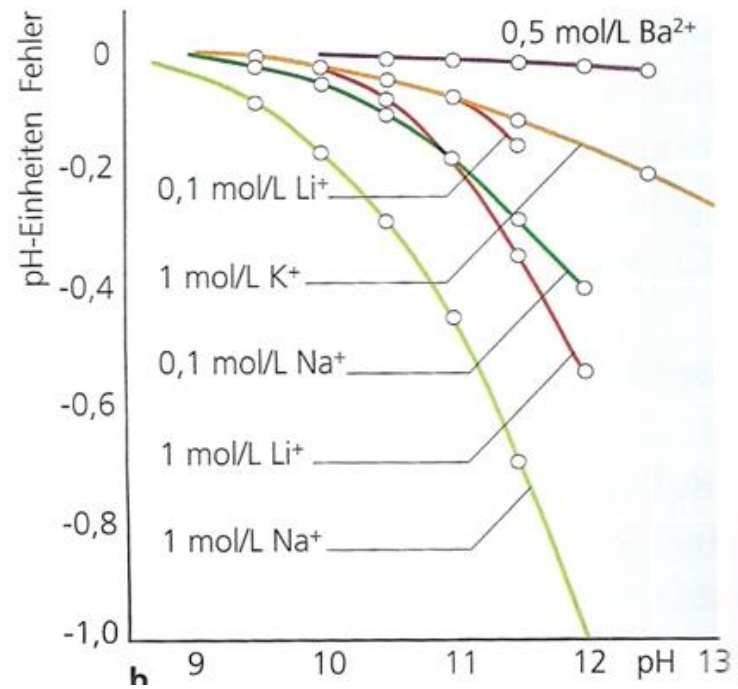


Abb. Alkali-Fehler von pH-Glaselektroden

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

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

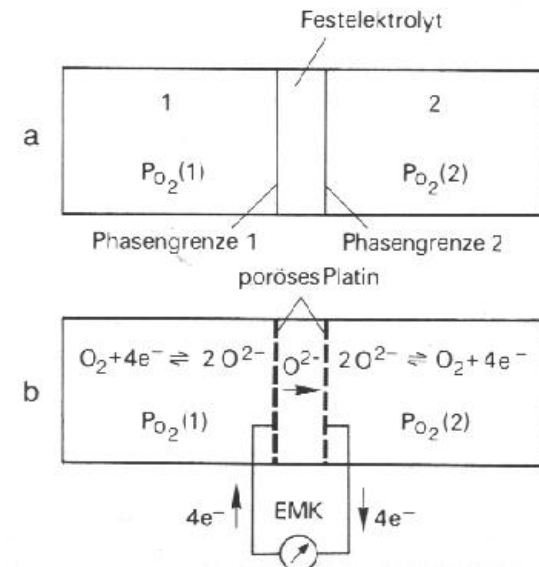
Die Lambda Sonde

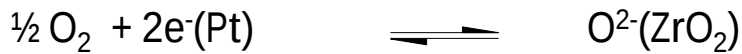
Sauerstoffsensoren auf der Basis von Zirkondioxid (ZrO_2) dotiert mit Calcium- (CaO) oder Yttriumoxid (Y_2O_3) werden unter anderem dazu eingesetzt, den Sauerstoffgehalt in Autoabgasen zu messen. Dadurch kann die Kraftstoffzufuhr so eingestellt werden, daß im Katalysator gleichzeitig Kohlenmonoxid und kurzkettige Kohlenwasserstoffe vollständig oxidiert, bzw. Stickoxide, durch welche der Sommersmog entsteht, vollständig reduziert werden. Man spricht deshalb vom geregelten **Drei-Wege-Katalysator**.

- ⇒ dotiertes ZrO_2 ist ein **Sauerstoffionenleiter** (Festelektrolyt)
- ⇒ Aufbau einer **Sauerstoffkonzentrationskette**



$p_{\text{O}_2}(\text{innen})$ und $p_{\text{O}_2}(\text{aussen})$ 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

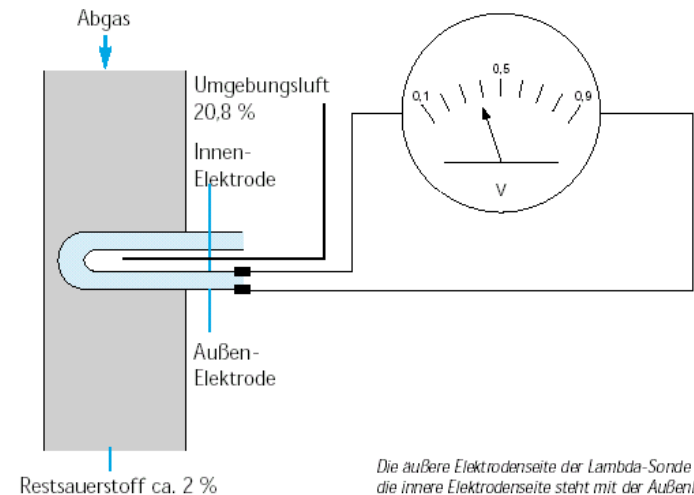




ungehindert ein. Sind p_{O_2} (innen) und p_{O_2} (ausen) und verschieden, dann kann eine elektrische Potentialdifferenz (Zellspannung) zwischen Außen- und Innenelektrode gemessen werden:

$$E = \frac{R \cdot T}{4 \cdot F} \ln \frac{p_{\text{O}_2}^{\text{II}}}{p_{\text{O}_2}^{\text{I}}}$$

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) SONDENSpannung von bemerkbar.

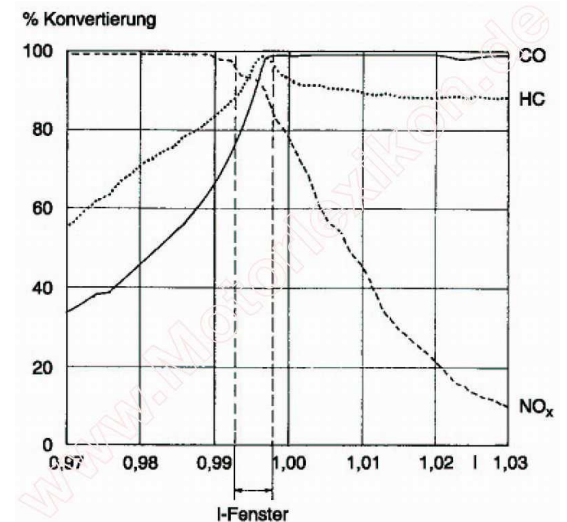
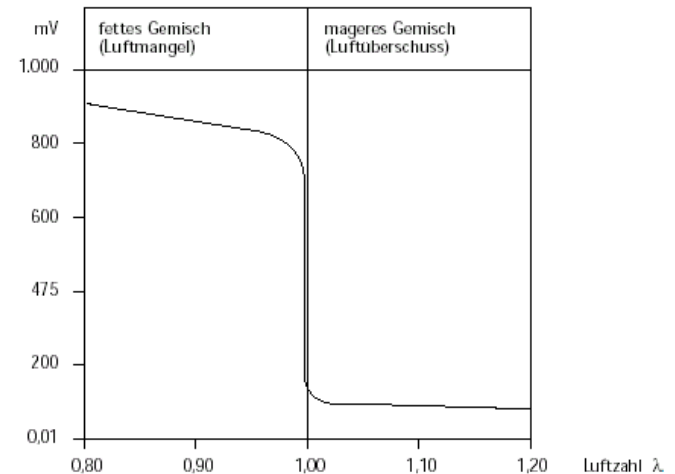
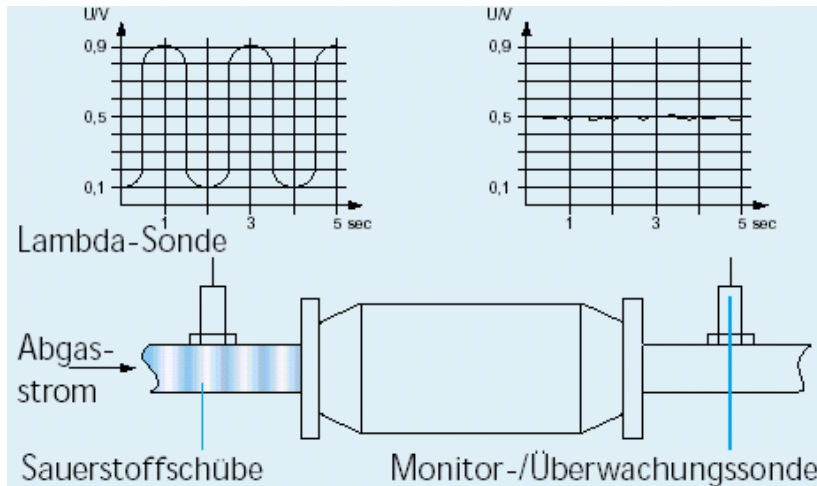


Die äußere Elektroden-seite der Lambda-Sonde ragt in den Abgasstrom, die innere Elektroden-seite steht mit der Außenluft in Verbindung.

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 λ).

$\lambda < 1$ = fettes Gemisch
U-Lambda ca. 0,9 Volt

$\lambda > 1$ = mageres Gemisch
U-Lambda ca. 0,1 Volt

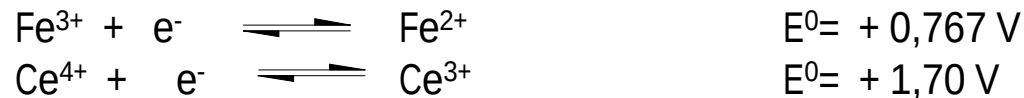


Redox titrationen mit potentiometrischer Indikation

Anwendungsbeispiel:

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

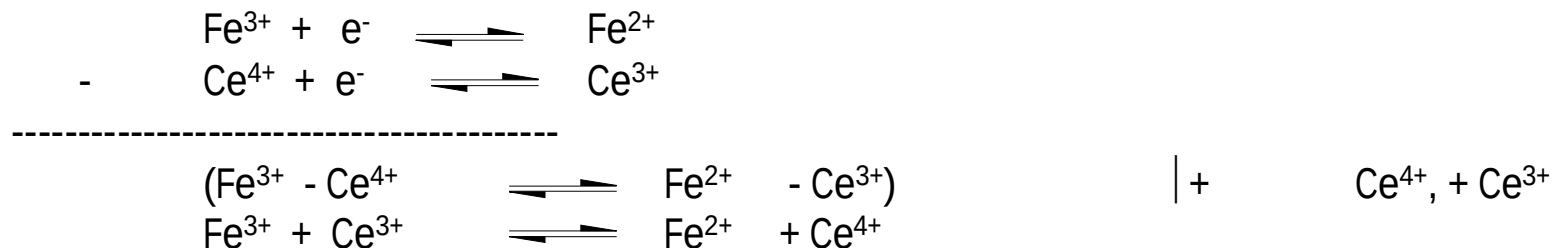
Aufstellen der Halbzellenreaktion als Reduktion:



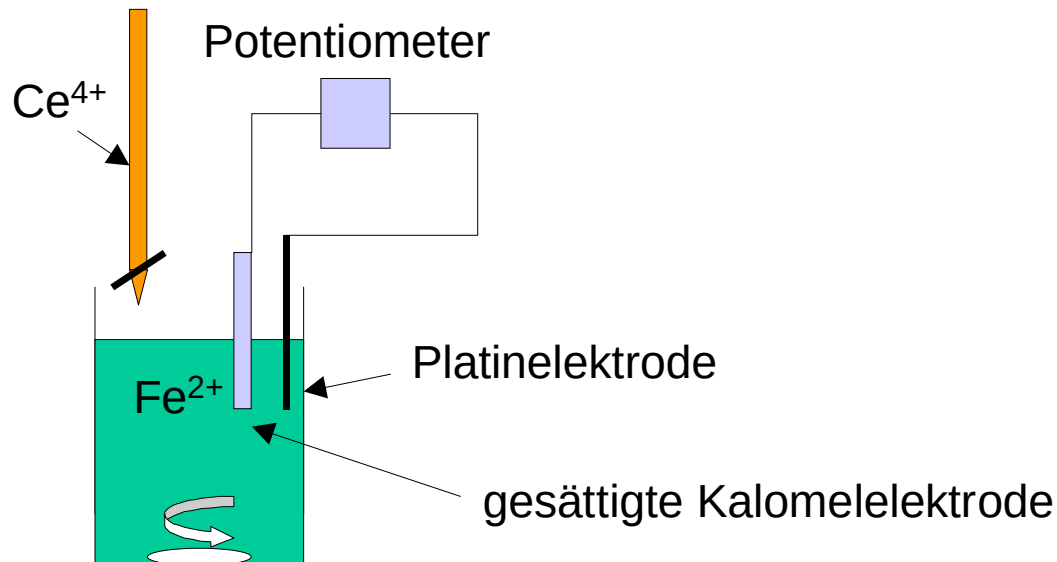
$$E = E^0_{\text{Fe}} - E^0_{\text{Ce}}$$

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

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 Ce^{4+} überführt ein Fe^{2+} in ein Fe^{3+} , wobei ein Ce^{3+} entsteht (Titrationsreaktion)
- ⇒ vor dem ÄP verbleibt unreaktiertes 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 Ce^{4+} -Lösung

Äquivalenzvolumen: 50 mL 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 Fe^{3+} vor, 20/50 in Form von 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:

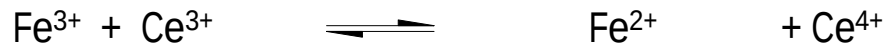
Zusatz der stöchiometrisch erforderlichen Menge Ce^{4+} :

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

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

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

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

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

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

Nach dem Äquivalenzpunkt:

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

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

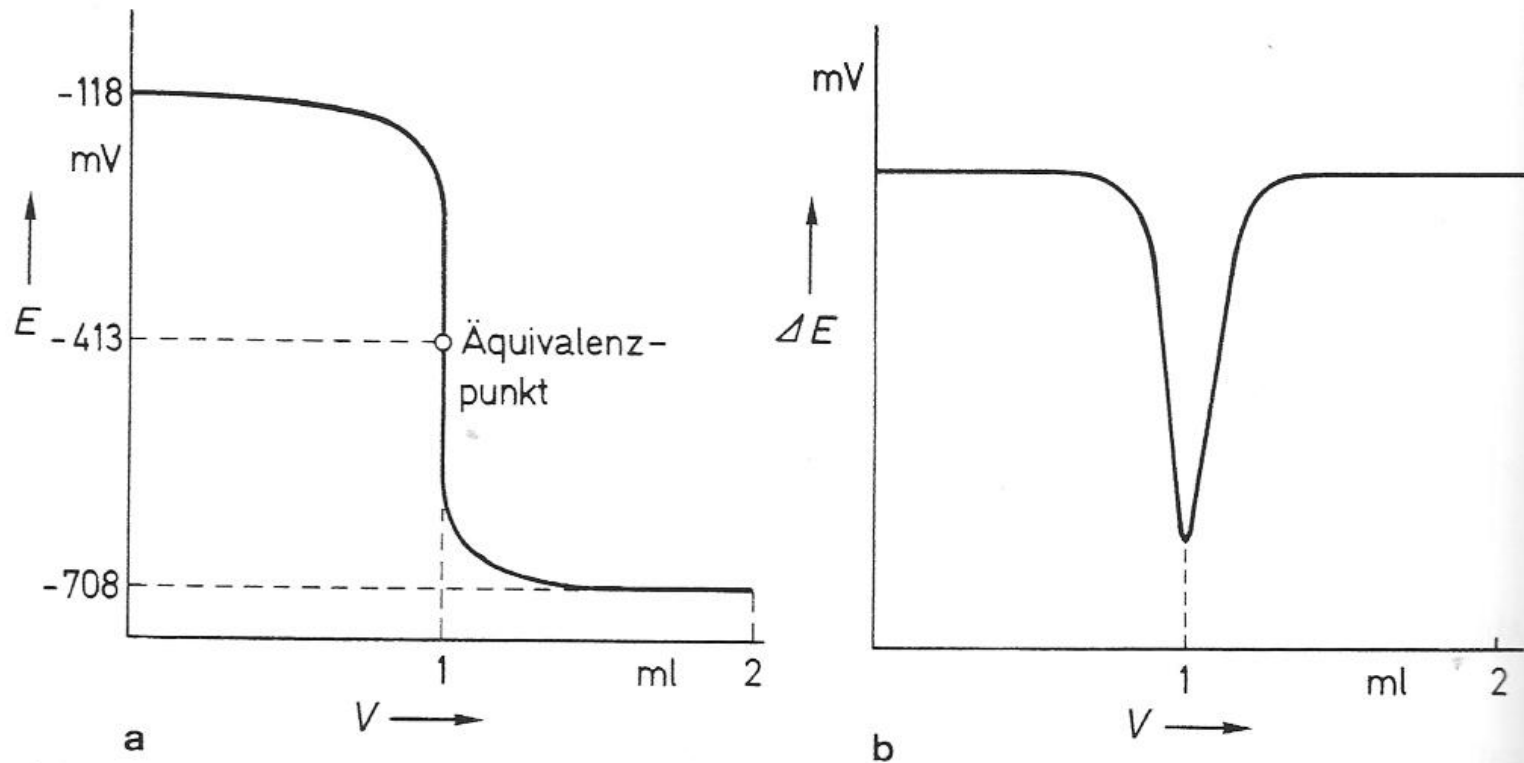
daher ist es hier einfacher E_2 zur Berechnung der Zellspannung zu verwenden

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

z.B. Zugabe 60 mL 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)



⇒ 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 Titrations verfolgen (z.B. Säure-Base Titration (Glaselektrode oder NWE) oder Fällungstitrations (s.o.))
⇒ auch experimentelle Bestimmung von Stoffkonstanten (z.B. Löslichkeitsprodukt)

Konduktometrie

Elektrische Leitfähigkeit

Die Fähigkeit einer Elektrolytlösung zum Stromtransport beruht auf der **Wanderung von Ladungsträgern** im elektrischen Feld zwischen den Elektroden. Die durch die elektrische Feldstärke $\bar{E}$ beschleunigten Ionen der Ladung $z \cdot e_0$ (Elementarladung) unterliegen dabei einer mit ihrer Geschwindigkeit v anwachsenden Bremskraft (Stokesche Reibungskraft $K_R = 6 \cdot \pi \cdot Z \cdot r \cdot v$, mit Z = Zähigkeit des Mediums, r = Radius der solvatisierten Ionen), so dass sich nach kurzem Anlaufvorgang eine konstante Transportgeschwindigkeit v_{max} einstellt (elektrische Kraft = Reibungskraft):

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

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

Definition der Leitfähigkeit:

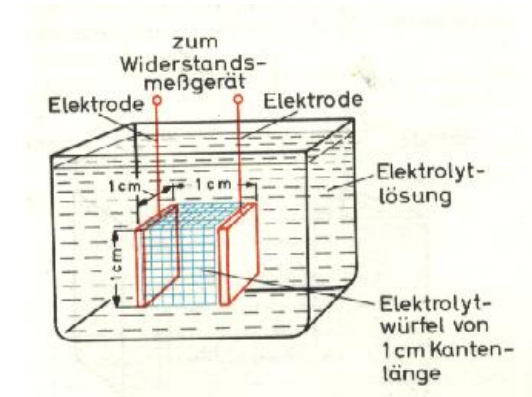
$$\begin{array}{lll} I = L \cdot U & \text{mit} & \begin{array}{l} I = \text{Strom durch die Elektrolytlösung [A]} \\ L = \text{Leitfähigkeit } [\Omega^{-1}] \\ U = \text{über den Ionenleiter abfallende Spannung [V]} \end{array} \\ U = R \cdot I & \Rightarrow & I = 1/R \cdot U \end{array}$$

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

Spezifische Leitfähigkeit

- ⇒ die spezifische Leitfähigkeit (κ [S 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 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

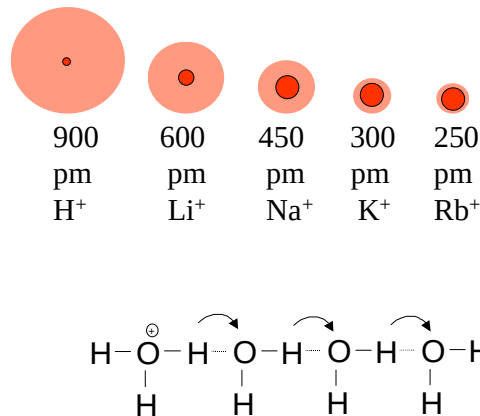
- ⇒ die Summe bestimmt die Gesamtleitfähigkeit

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 Λ** :

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

Kation	Λ_0 [S cm ² mol ⁻¹]	Anion	Λ_0 [S cm ² mol ⁻¹]
H ⁺	350	OH ⁻	197
Li ⁺	39	F ⁻	55
Na ⁺	50	Cl ⁻	76
K ⁺	74	Br ⁻	78
Rb ⁺	77	I ⁻	77
Cs ⁺	78		

Tab. Ionenäquivalentleitfähigkeiten in Wasser (25°C)



- ⇒ *Einsatzgebiete konduktometrischer Methoden:*
- ⇒ Bestimmung von Säure/Base-Konstanten
- ⇒ Kontrolle von Ionenaustauschern (Herst. entionisiertes Wasser)
- ⇒ Leitsfähigkeitsdetektor (Flüssigchromatographie, insbesondere Ionenchromatographie)
- ⇒ konduktometrische Titrationsen (siehe Bsp. unten)

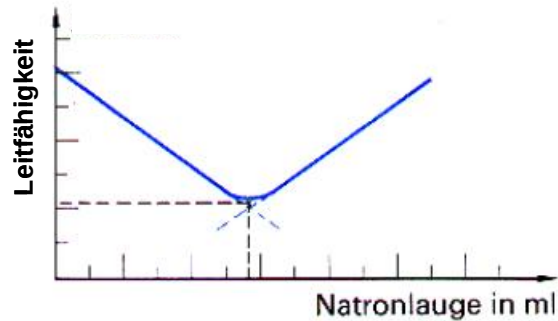


Abb. Titrationskurve der Titration von Salzsäure mit Natronlauge

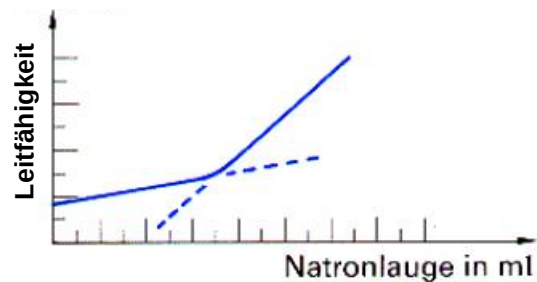


Abb. Titrationskurve der Titration von Essigsäure mit Natronlauge (zunächst allmähliche Zunahme der Leitf. durch ansteigende Ionenkonzentration (z.B. Na^+), dann schnell durch OH^-)

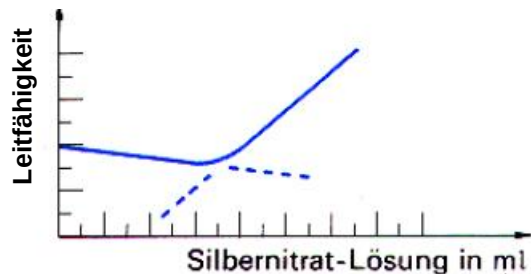


Abb. Titrationskurve der Fällungstiteration einer NaCl -Lsg. mit Silbernitrat (Beweglichkeit der Nitrationen ist geringfügig geringer als die der Chloridionen)

Elektrogravimetrie und Coulometrie

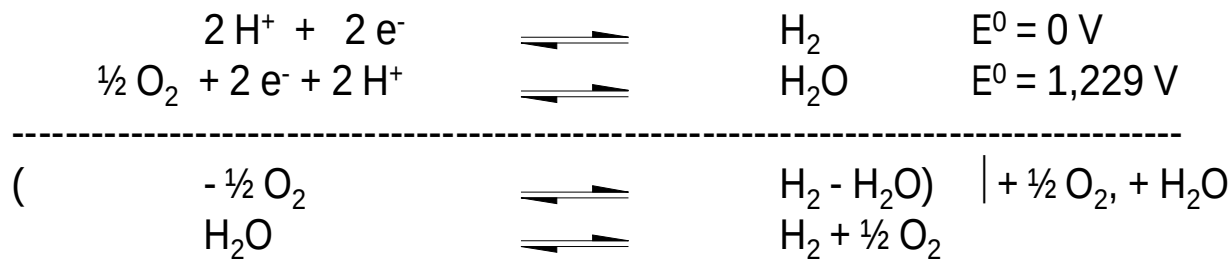
Bei der Potentiometrie (siehe oben) werden Potentialdifferenzen, die sich in Abhängigkeit von Konzentrationsänderungen der interessierenden Komponente (Analyt) ändern, bei vernachlässigbarem Stromfluß für analytische Zwecke ausgenutzt. Bei stromdurchflossenen Zellen findet Stofftransport und -umsatz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



$$E = E^0_{\text{H}_2/\text{H}^+} - E^0_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 0 - 1,229 = -1,229 \text{ V}$$

- ⇒ für die Wasserelektrolyse muß eine Klemmspannung größer als 1,229 V angelegt werden
- ⇒ bei „Entnahme“ von Strom sinkt die Zellspannung

⇒ 3 Ursachen:

- ⇒ Ohmsches Potential
- ⇒ Konzentrationspolarisation
- ⇒ Überspannung

Ohmsches Potential

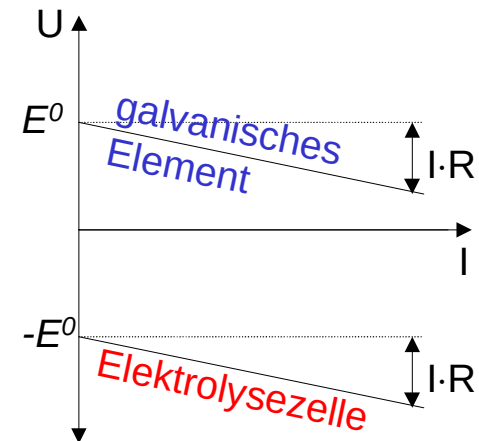
Bei Stromfluß wirkt sich der elektrische Widerstand der Zelle auf die Spannung (Klemmspannung) der Zelle aus:

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

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

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

- ⇒ Zahlenwert der galvanischen Zellspannung nimmt ab
- ⇒ 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 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

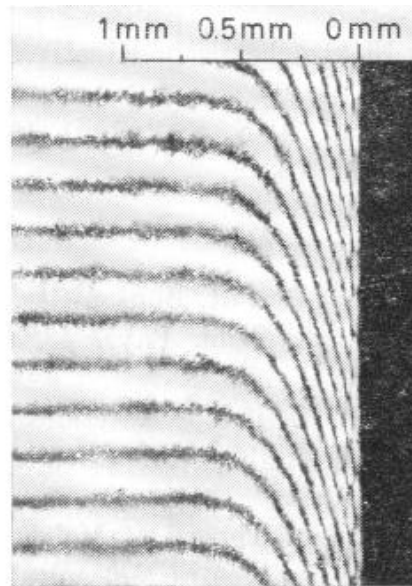
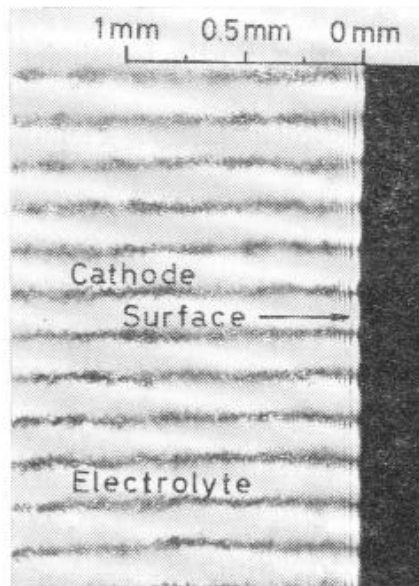
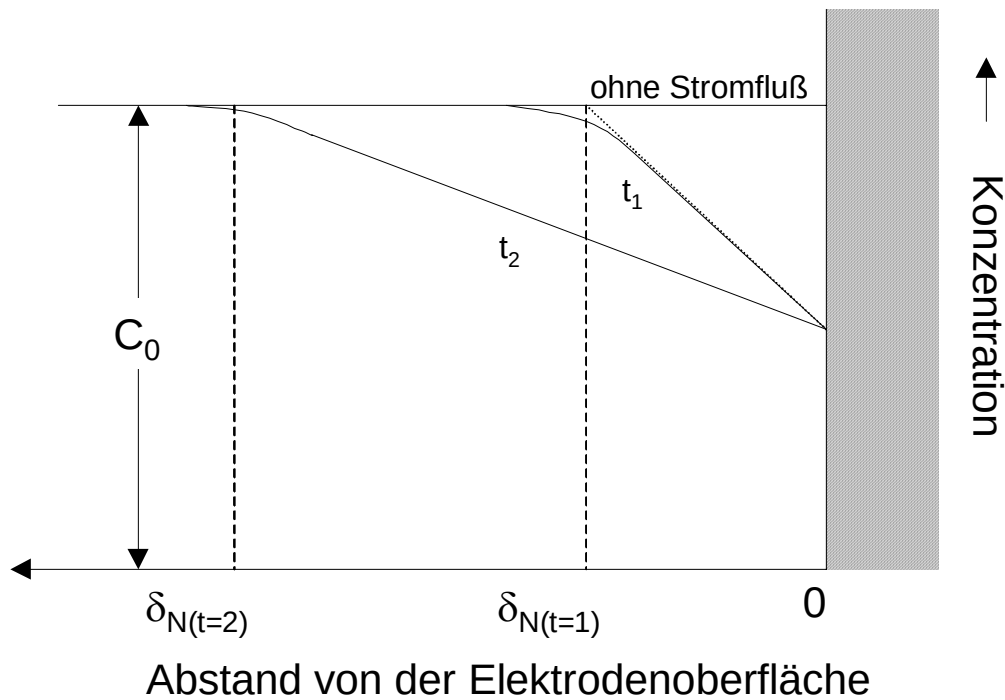


Abb. Sichtbarmachung der kathodischen Diffusionsschicht bei der Elektrolyse von CuSO_4 (links – stromlos, rechts – bei Stromfluß)



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

Bei Stromfluß verarmt die Flüssigkeitsschicht an der Elektrodenoberfläche an 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.

Bsp. Kupfer-Konzentrationskette betrieben als **galvanisches Element**:

auf der höher konzentrierten Seite (z.B. 1 M)



$\Rightarrow [\text{Cu}^{2+}]_{\text{s}}$ nimmt ab $\Rightarrow E_{(\text{Kathode})}$ kleiner z.B.

$$E^0_{(1)} = + 340 \text{ mV}$$

$$E^*_{(1)} = + 330 \text{ mV}$$

auf der niedriger konzentrierten Seite (z.B. 0,1 M)



$\Rightarrow [\text{Cu}^{2+}]_{\text{s}}$ nimmt zu $\Rightarrow E_{(\text{Anode})}$ größer z.B.

$$E^0_{(0,1)} = + 310 \text{ mV}$$

$$E^*_{(0,1)} = + 320 \text{ mV}$$

im GG (kein Stromfluß) Gesamtzellspannung

$$E = E^0_{(1)} - E^0_{(0,1)} = 30 \text{ mV}$$

bei Stromfluß:

$$E = E^*_{(1)} - E^*_{(0,1)} = 10 \text{ mV}$$

Kupfer-Konzentrationskette betrieben als **Elektrolysezelle**:

auf der niedriger konzentrierten Seite (0,1 M)



$\Rightarrow [\text{Cu}^{2+}]_{\text{s}}$ nimmt ab $\Rightarrow E_{(\text{Kathode})}$ kleiner z.B.

$$E^0_{(0,1)} = + 310 \text{ mV}$$

$$E^*_{(0,1)} = + 300 \text{ mV}$$

auf der höher konzentrierten Seite (1 M)



$\Rightarrow [\text{Cu}^{2+}]_{\text{s}}$ nimmt zu $\Rightarrow E_{(\text{Anode})}$ größer z.B.

$$E^0_{(1)} = + 340 \text{ mV}$$

$$E^*_{(1)} = + 350 \text{ mV}$$

im GG (kein Stromfluß) Gesamtzellspannung

$$E = E^0_{(1)} - E^0_{(0,1)} = 30 \text{ mV}$$

bei Stromfluß:

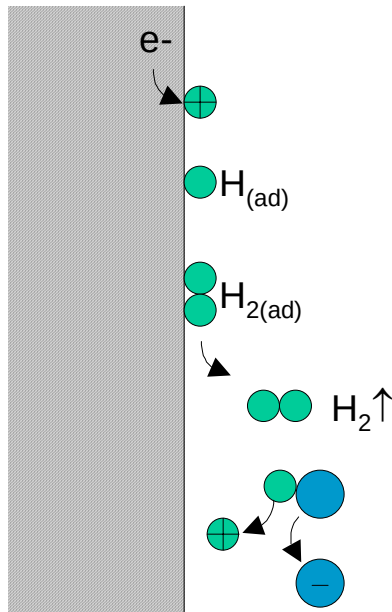
$$E = E^*_{(1)} - E^*_{(0,1)} = 50 \text{ mV}$$

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

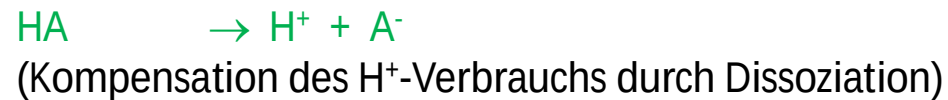
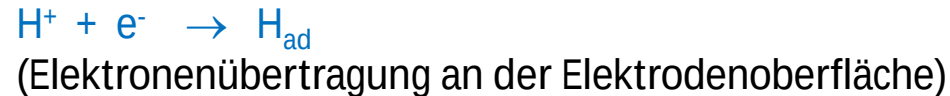
Überspannung

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



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

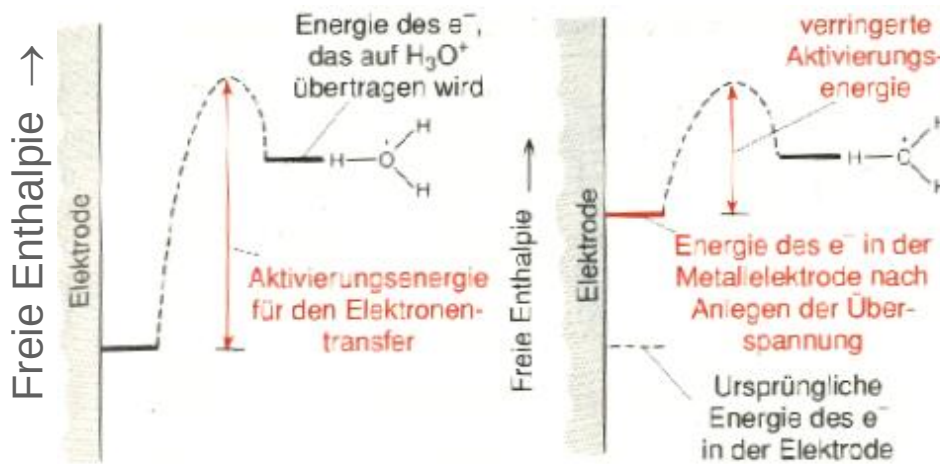


Abb. Energieprofil für den Elektronentransfer von einem Metall auf H_3O^+ (links: ohne zusätzliches Potential, rechts: nach Anlegen eines zusätzlichen Potentials an der Elektrode. Die Überspannung erhöht die Energie der Elektronen i.d. Elektrode)

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

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

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.)).

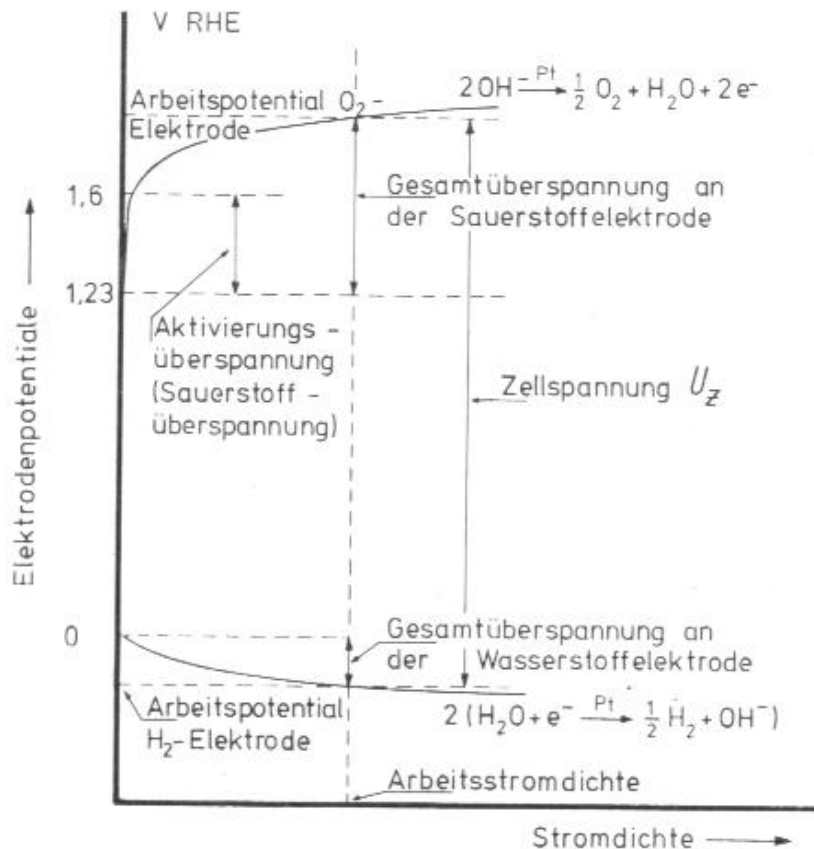


Abb. Elektrodenpotentiale bei der Wasserelektrolyse als Funktion der Stromstärke (Platinelektroden, alkalische Lösung) (Aktivierungsüberspannung g = Einsetzen eines „sichtbaren“ Stromes)

	10 A/m ²		1000 A/m ²	
	H ₂	O ₂	H ₂	O ₂
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/m²]

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)

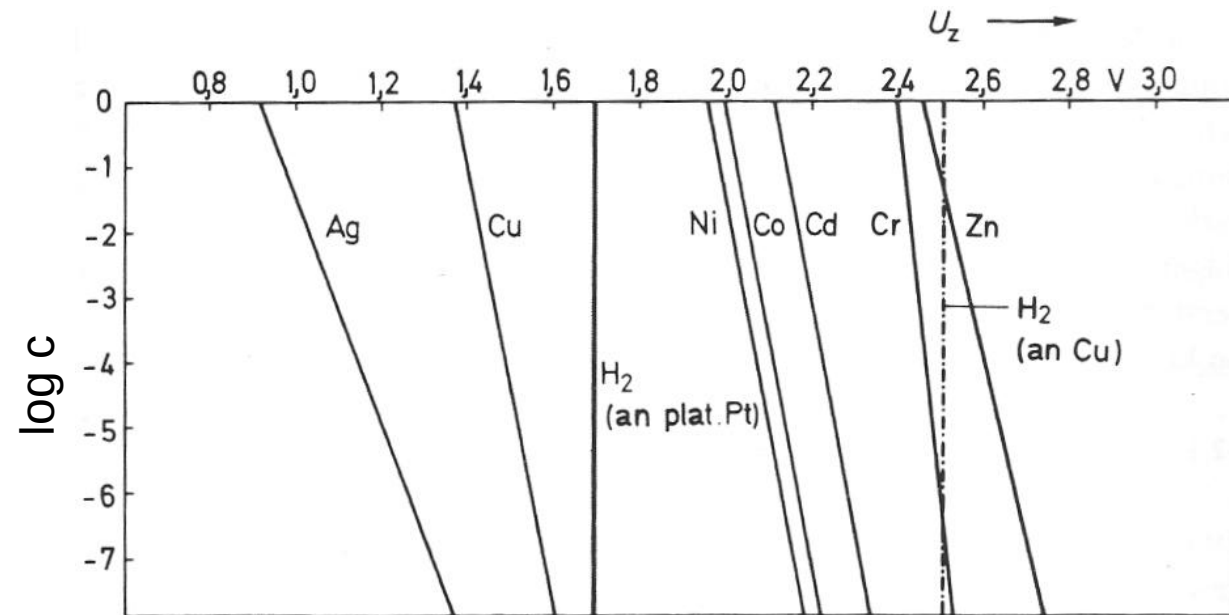


Abb. Zersetzungsspannung von Metallsulfaten in 0,5 molarer Schwefelsäure



Abb. Platinelektrode zur Elektrogravimetrie

$\Rightarrow$ zur Abscheidung unedlerer 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]
 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))

z.B. 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)

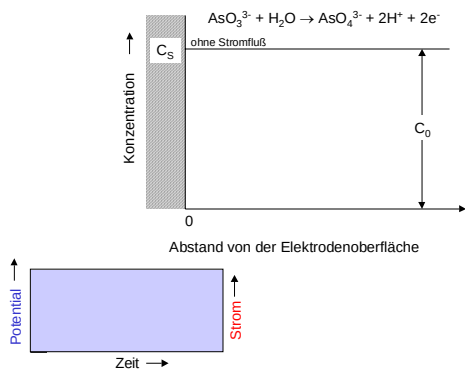
$$\text{mit } j = z \cdot F \cdot J_i \qquad j = \text{Stromdichte (A/cm}^2\text{)}$$

folgt:

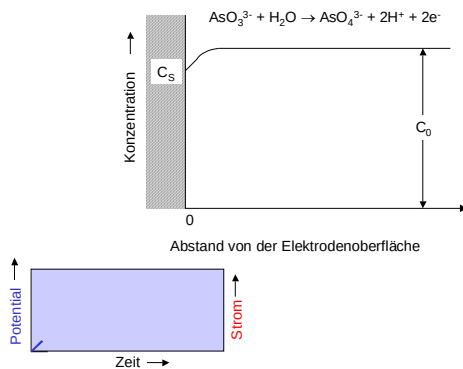
$$j = z \cdot F \cdot D_i \frac{dC_i}{dx_i} = z \cdot F \cdot D_i \frac{C_0 - C_s}{\delta_N}$$

C_0 = Konzentration im Lösungsinnen
 C_s = Konzentration a.d. Elektrodenoberfläche

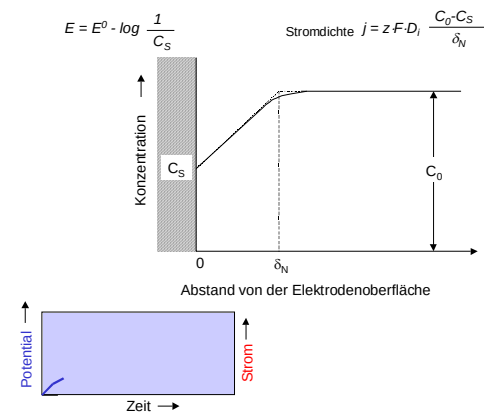
Coulometrische Titration



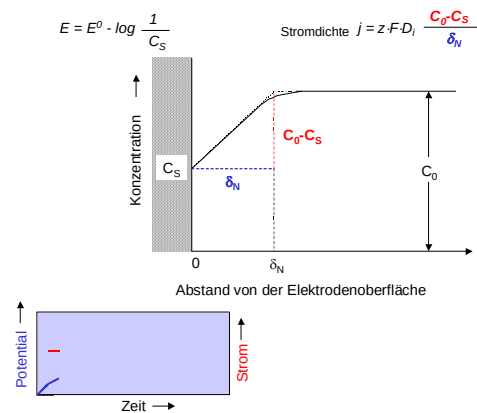
Coulometrische Titration



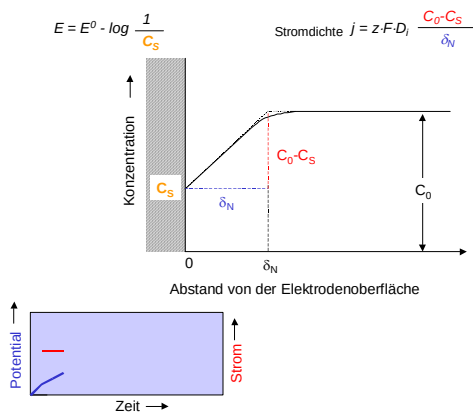
Coulometrische Titration



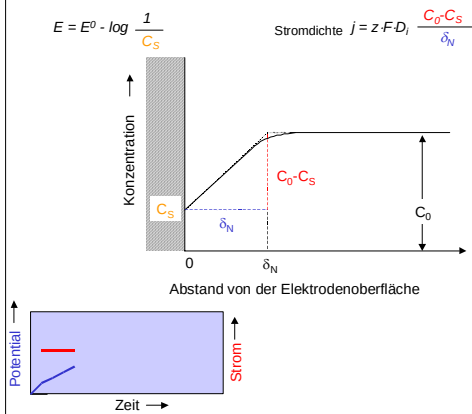
Coulometrische Titration



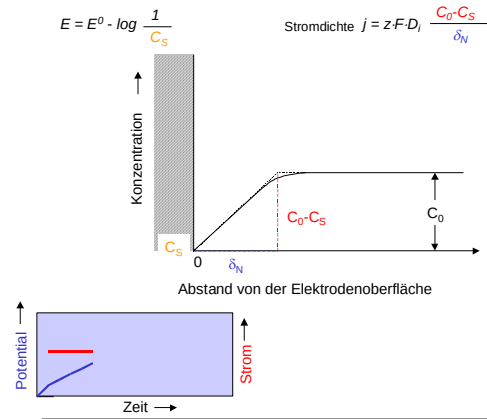
Coulometrische Titration



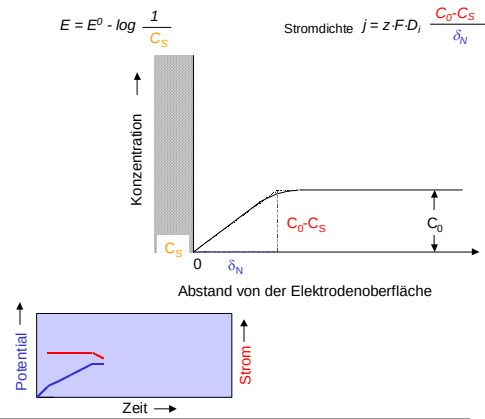
Coulometrische Titration



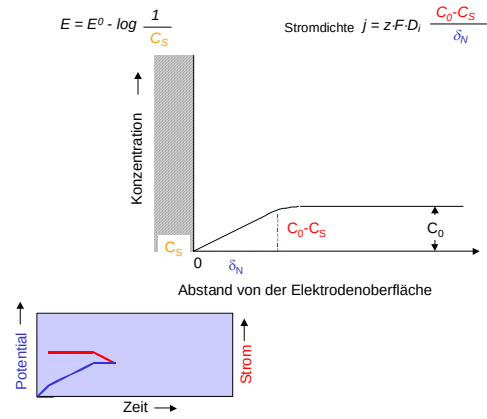
Coulometrische Titration



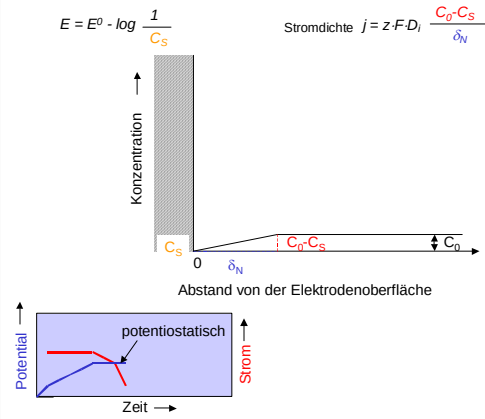
Coulometrische Titration



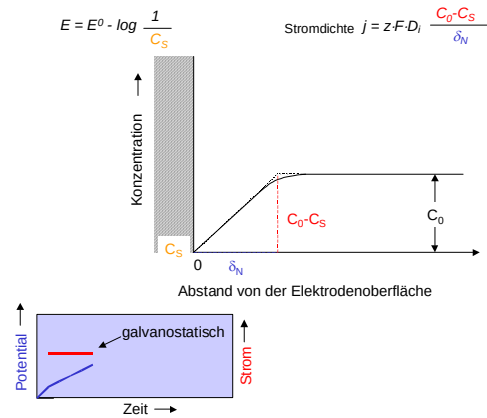
Coulometrische Titration



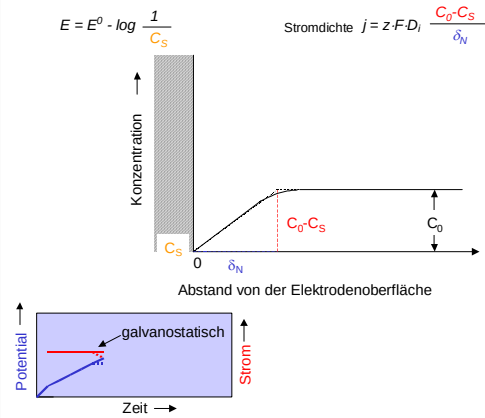
Coulometrische Titration



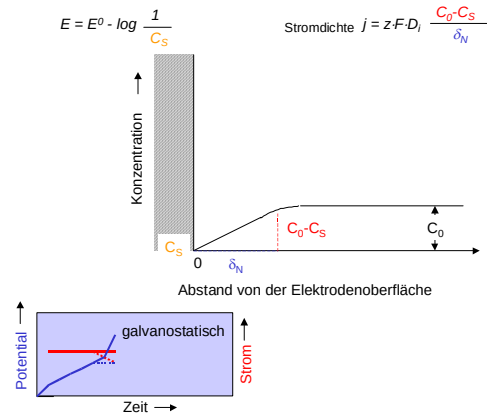
Coulometrische Titration



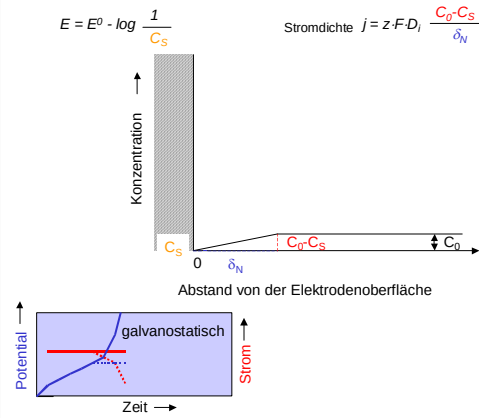
Coulometrische Titration



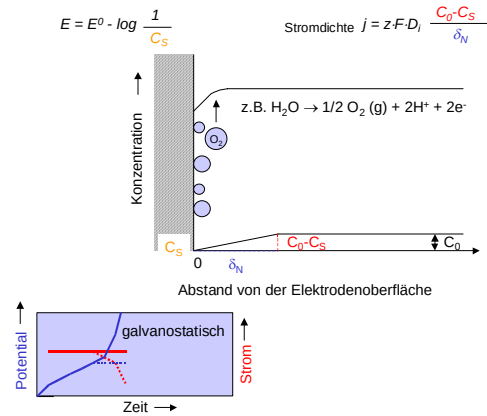
Coulometrische Titration



Coulometrische Titration



Coulometrische Titration

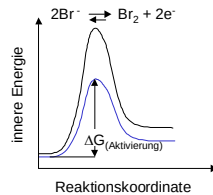


Coulometrische Titration

(Biamperometrische Endpunktsindikation)

sobald alles Arsenit zu Arsenat oxidiert wurde bleibt Br_2 in der Lösung übrig

$\Rightarrow$ da das reversible $\text{Br}^- / \text{Br}_2$ -Redoxpaar eine geringe Aktivierungsenergie an Platinoberflächen besitzt (hohe Austauschstromdichte) fließt bereits bei kleinen Potentialdifferenzen an den Indikatorelektroden ein leicht meßbarer Strom



⇒ „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

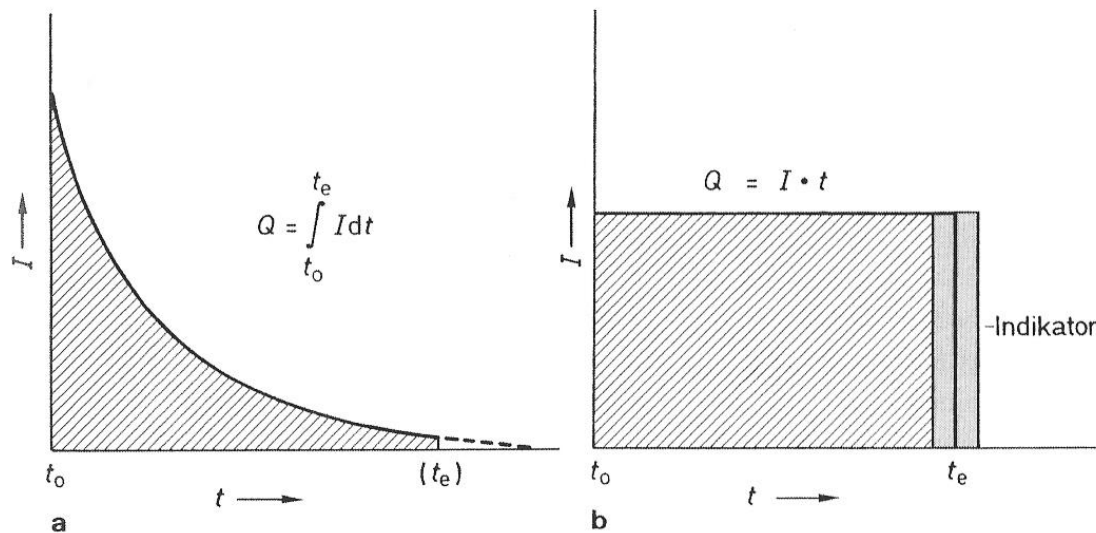


Abbildung 54 a Potenziostatische Coulometrie, b galvanostatische Coulometrie.

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.

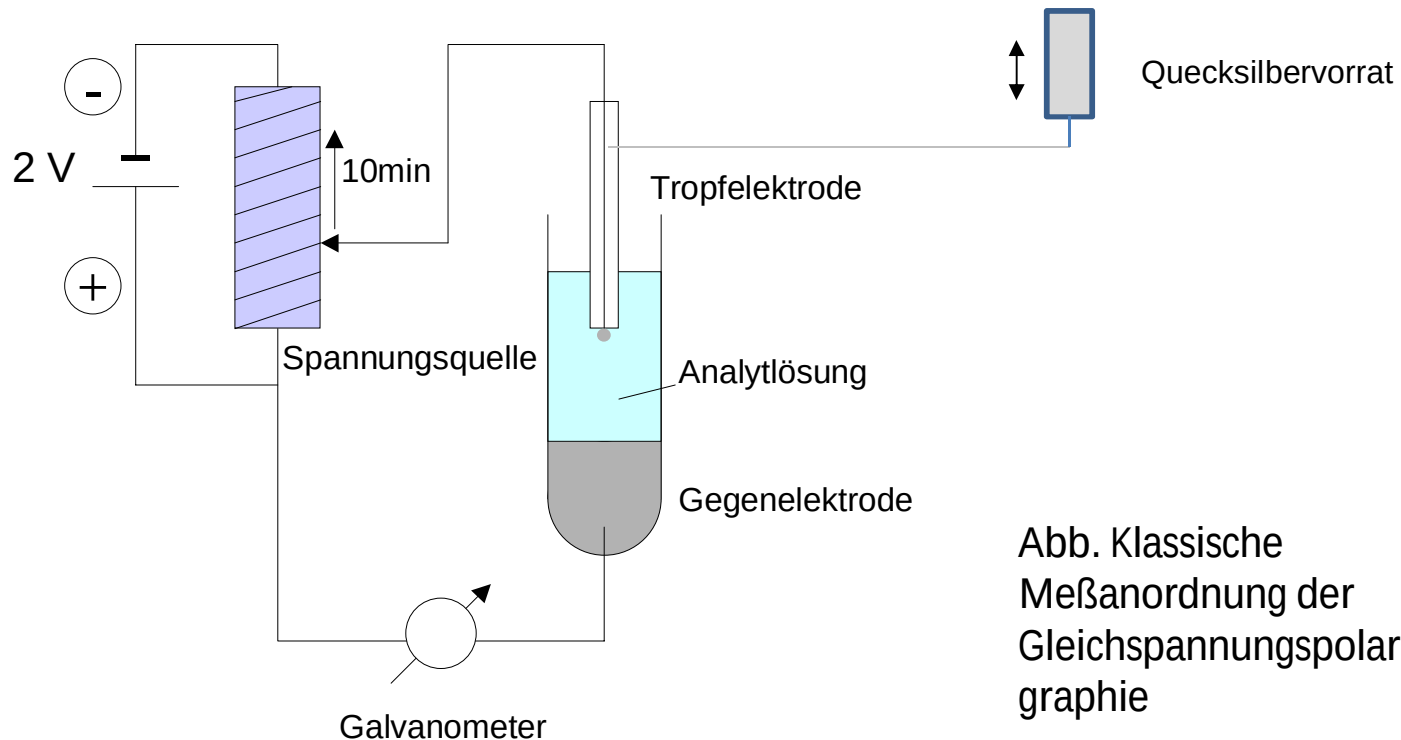


Abb. Klassische
Meßanordnung der
Gleichspannungspolaro-
graphie

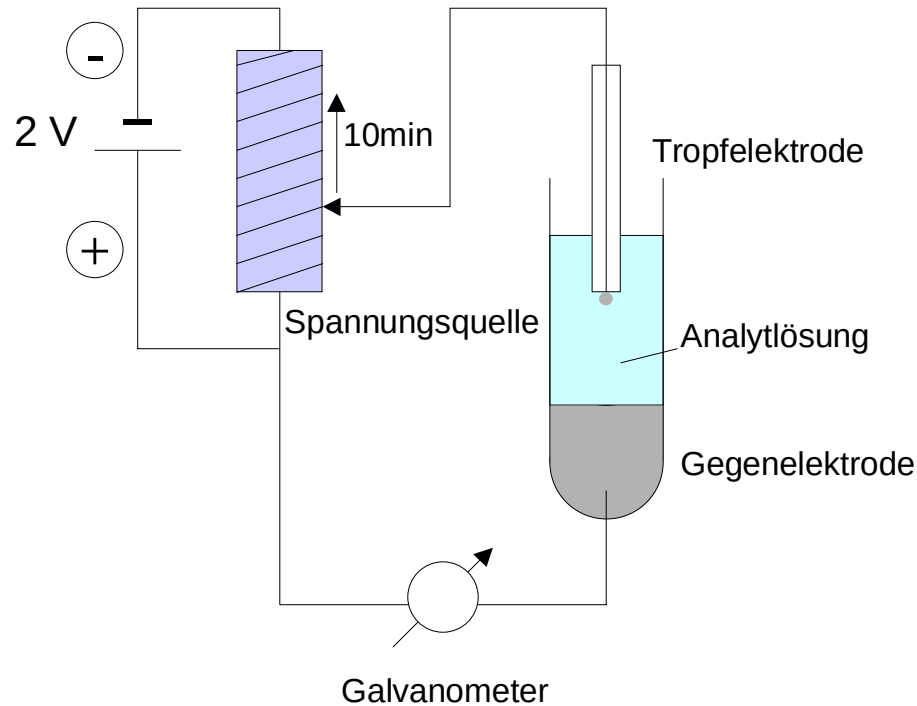
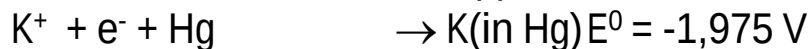
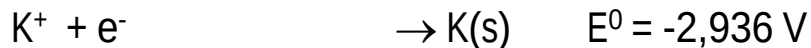


Abb. Klassische
Meßanordnung der
Gleichspannungspolaro-
graphie

- ⇒ variable Gleichspannungsquelle (zeitlich lineare Änderung von ca. 200 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



- ⇒ 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

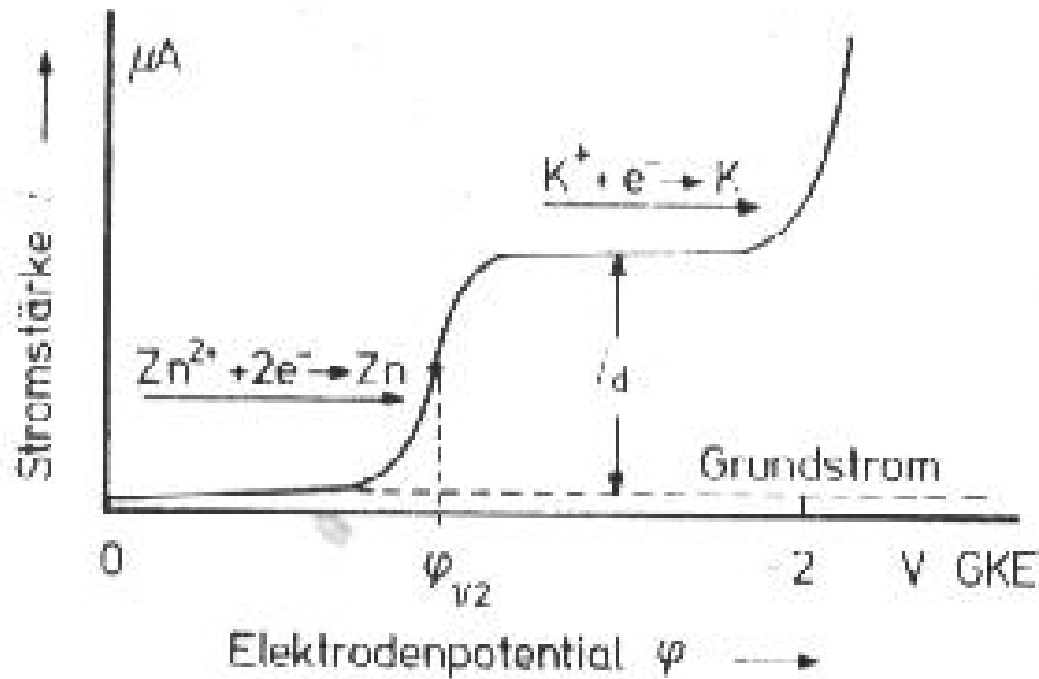
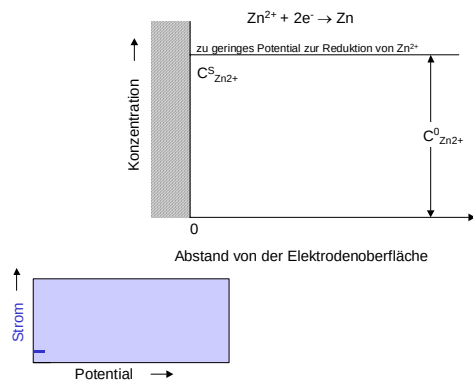
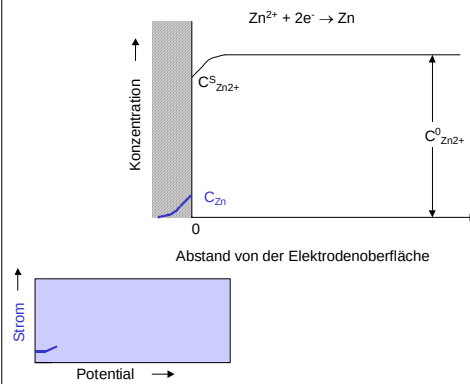


Abb. Polarogramm einer Zink-Ionen (Depolarisator) enthaltenden Lösung (KCl als Leitelektrolyt), i_d = Diffusionsgrenzstrom der Zinkionen, $E_{1/2}$ Halbstufenpotential (gegen GKE (=SCE) gesättigte Kalomel-Elektrode)

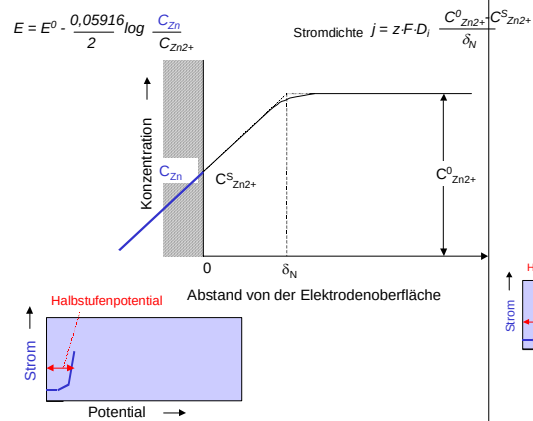
Polarographie



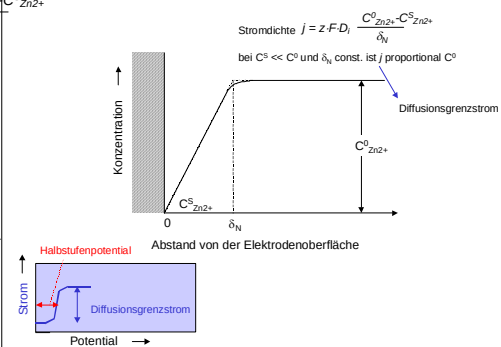
Polarographie



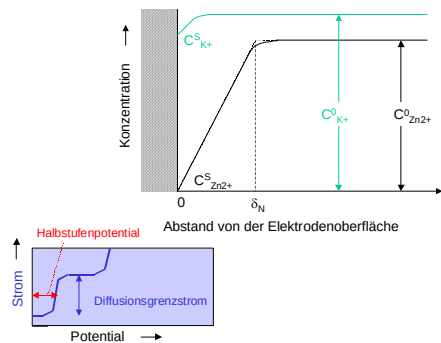
Polarographie



Polarographie



Polarographie



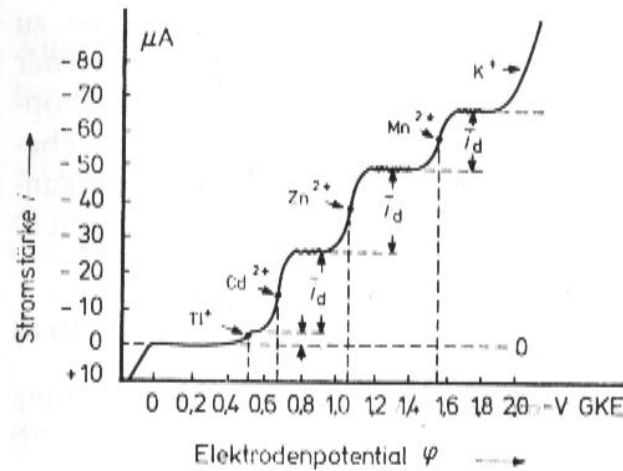


Abb. Polarogramm mit mehreren Stoffen gleichzeitig in Lösung.

- ⇒ Halbstufenpotential $\Rightarrow$ qualitative Analyse
- ⇒ Diffusionsgrenzstrom $\Rightarrow$ 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.

Sonstiges zur Polarographie

Sauerstoffentfernung

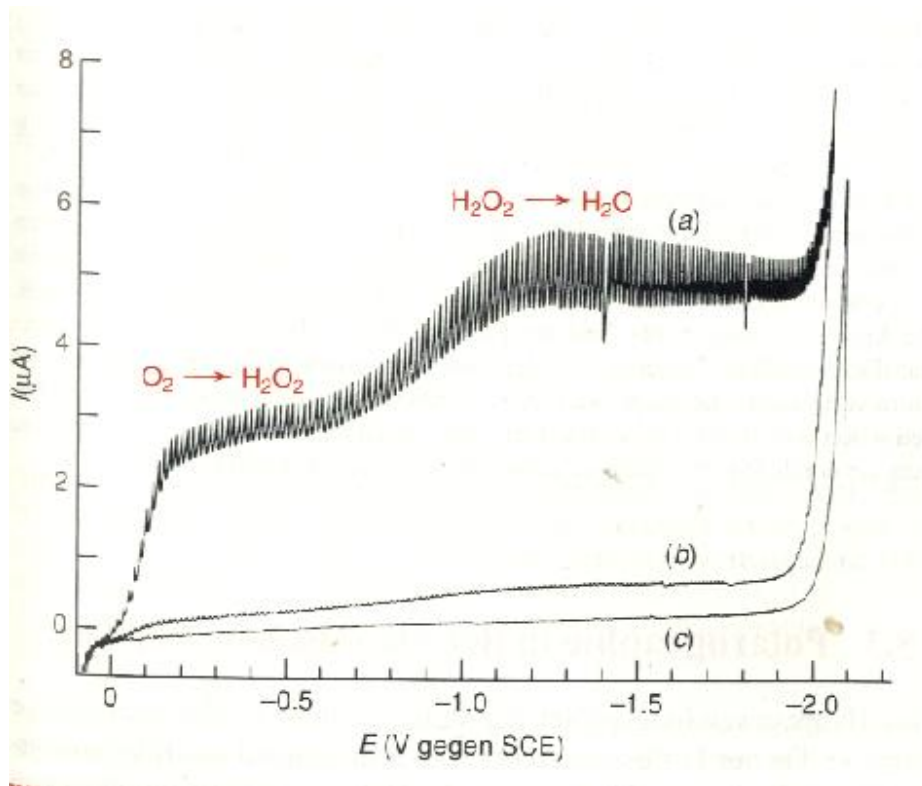
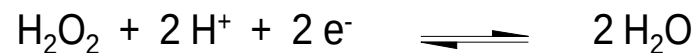


Abb. Polarogramm einer 0,1 M KCl (a) gesättigt mit Luft, (b) nach unvollständiger Entgasung und (c) nach vollständiger Entgasung



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



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

Sonstiges zur Polarographie II

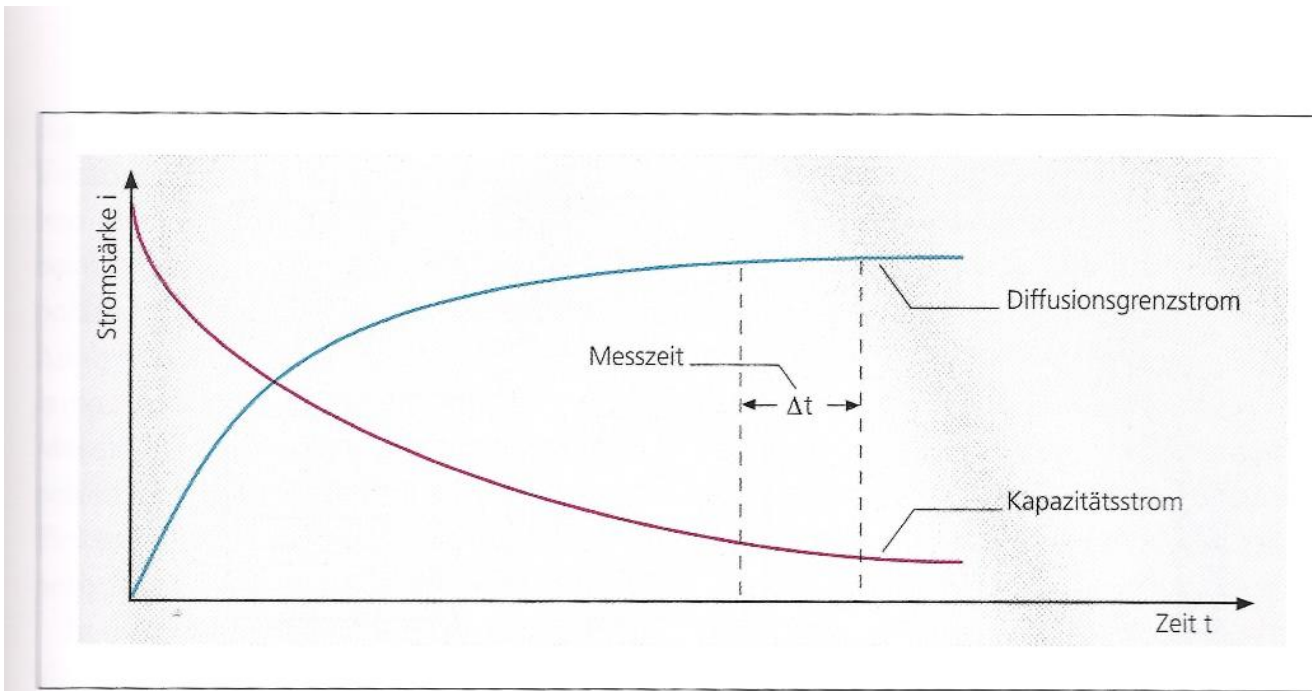
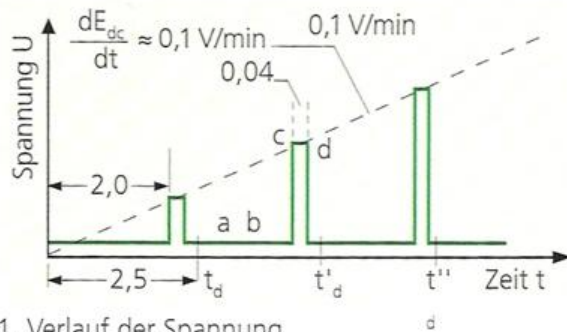


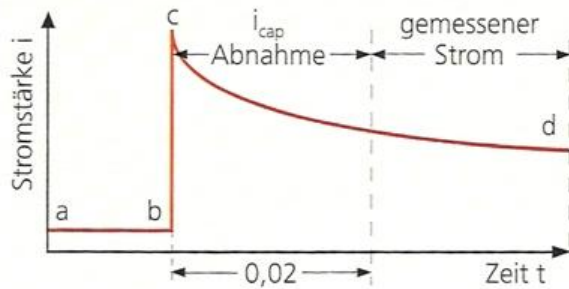
Abb. Zeitlicher Verlauf und Diffusionsgrenzstrom und Kapazitätsstrom während der Lebensdauer eines Quecksilbertropfens

- ⇒ 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.)

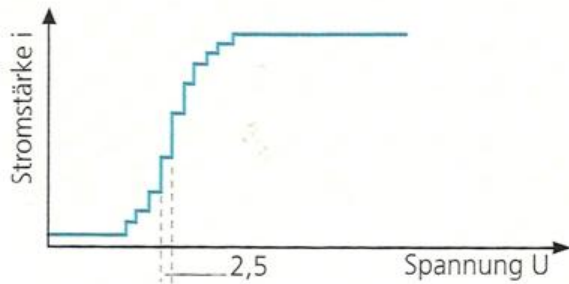
Pulse-Polarographie



1. Verlauf der Spannung



2. Strom-Zeit-Kurven



3. Pulse Polarogramme

Differenzielle-Pulse-Polarographie

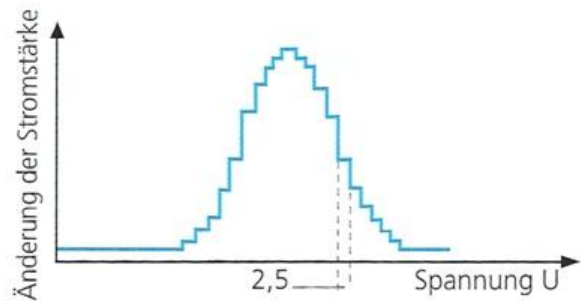
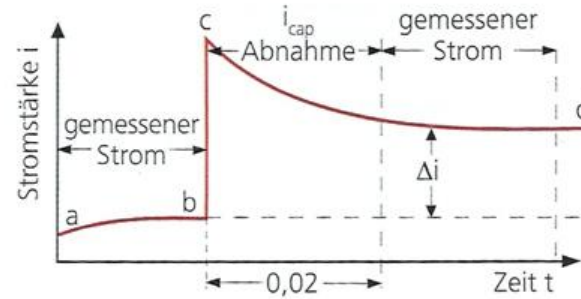
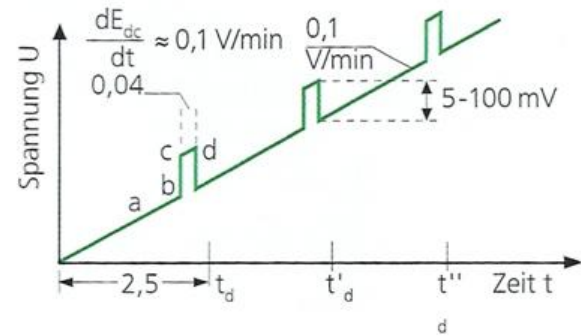


Abb. 4.20 Vergleich von *pulse*- und differenzieller *pulse*-Polarographie.

Literatur

- Kunze/Schwedt; Grundlagen der quantitativen Analyse, Wiley VCH, 2002
- Georg Schwedt; Analytische Chemie, Wiley VCH, 2008
- Harris; Lehrbuch der Quantitativen Analyse, Vieweg-Verlag 1997.
- Jander/Jahr; Maßanalyse, deGruyter-Verlag, 1986.
- Hamann/Vielstich; Elektrochemie I + II
- Hollemann/Wiberg; Lehrbuch der Anorganischen Chemie
- Moore/Hummel; Lehrbuch der Physikalischen Chemie
- Günter Henze, Rolf Neeb; Elektrochemische Analytik, Springer Verlag, 1986.
- Heinz Ebert; Elektrochemie, Vogel-Verlag 1972
- Jäger, Schöne, Werner; Elektrolytgleichgewichte und Elektrochemie (Lehrbuch 5 und Arbeitsbuch 5), VEB Deutscher Verlag 1984.

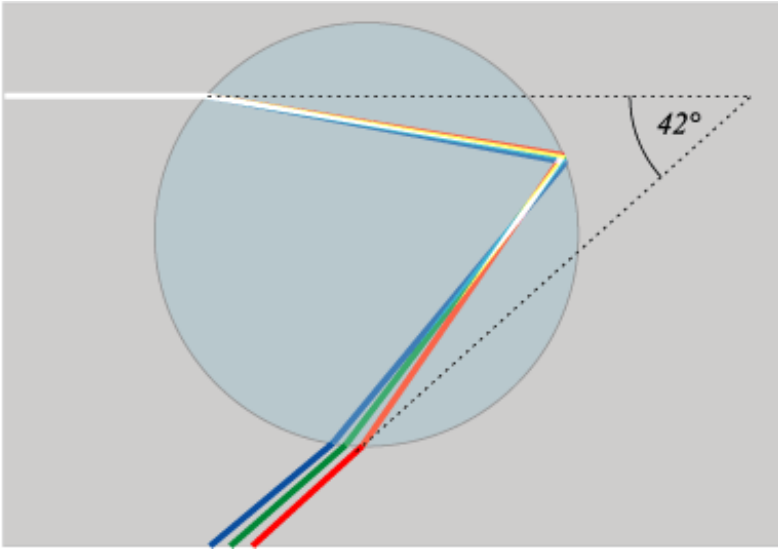
Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) und Atomemissionsspektroskopie (AES) auch OES (Optische Emissionsspektroskopie)

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

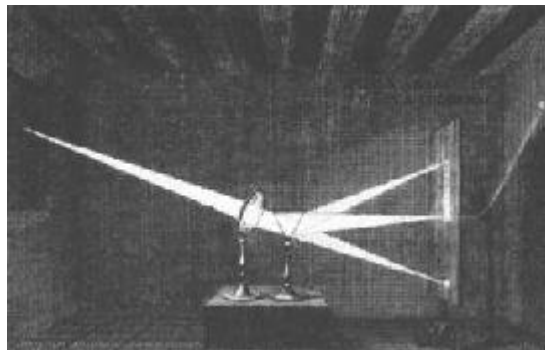


Abb. Newtons Prismenexperiment

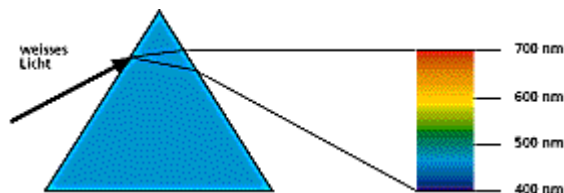


Abb. Zerlegung des weißen Lichts im Prisma

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

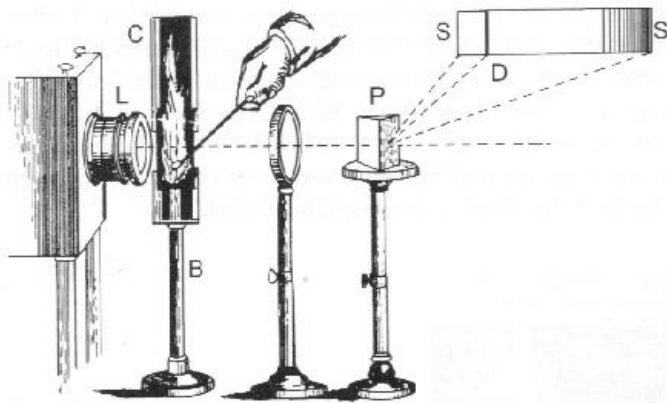


Abb. Versuchsaufbau von Kirchhoff und Bunsen zur Untersuchung der Lichtabsorption (Linienumkehr) durch Natrium. Die durch die Linse L gebündelte Strahlung einer Lampe durchstrahlt die Flamme eines Bunsenbrenners B, in der mit Hilfe eines Löffels Natriumchlorid eingebracht wird. Das durch das Prisma P 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 ⁻¹)	Wellenzahl (cm ⁻¹)	Energie (kcal · mol ⁻¹) (kJ · mol ⁻¹) (eV)			Wechselwirkungsart
Kernresonanz 0,1–10 m	10 ¹⁰	3 · 10 ⁷	10 ⁻³	3 · 10 ⁻⁶	1,2 · 10 ⁻⁵	1,2 · 10 ⁻⁷	Anregung von magnetischen Übergängen der Atomkerne (I > 0)
ESR 0,1–10 cm	10 ⁸	3 · 10 ⁹	10 ⁻¹	3 · 10 ⁻⁴	1,2 · 10 ⁻³	1,2 · 10 ⁻⁵	Anregung ungepaarter Elektronen
Mikrowellen 0,1–10 cm	10 ⁶	3 · 10 ¹¹	10	3 · 10 ⁻²	1,2 · 10 ⁻¹	1,2 · 10 ⁻³	Rotationen von Molekülen
IR 0,78–10 ³ μm IR C 3000–10 ⁶ nm							Raman Anregung von Molekülschwingungen
IR B 1400–3000 nm IR A 780–1400 nm	10 ⁴	3 · 10 ¹³	10 ³	3	12	1,2 · 10 ⁻¹	
VIS 380–780 nm UV 200–400 nm UV A 315–400 nm UV B 280–315 nm UV C 200–280 nm VUV 100–200 nm	10 ²	3 · 10 ¹⁵	10 ⁵	3 · 10 ²	1,2 · 10 ³	12,4	Anregung von Elektronenübergängen, Emission, Flammen-AA, PAS
Röntgenstrahlung 0,01–10 nm	1	3 · 10 ¹⁷	10 ⁷	3 · 10 ⁴	1,2 · 10 ⁵	1,2 · 10 ³	Entfernung der Elektronen aus inneren Energieniveaus
Mössbauer 100 keV γ-Absorption	10 ⁻²	3 · 10 ¹⁹	10 ⁹	3 · 10 ⁶	1,2 · 10 ⁷	1,2 · 10 ⁵	Resonanzabsorption der Kerne
γ-Strahlung > 1 MeV	10 ⁻⁴	3 · 10 ²¹	10 ¹¹	3 · 10 ⁸	1,2 · 10 ⁹	1,2 · 10 ⁷	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 Aufbau der Elemente. Die grundlegenden Prozesse bei der optischen 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 ν' = Wellenzahl [cm^{-1}], λ = Wellenlänge [cm], R = Rydberg-Konstante (109677 cm^{-1}) und $n = 3, 4, 5, \dots$

n	ν' [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)

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	λ [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:

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

mit h = Plancksches Wirkungsquantum (6.623×10^{-34} J · s), ν = Frequenz des absorbierten Lichts [s^{-1}], c = Lichtgeschwindigkeit (3×10^{10} cm · s⁻¹)

Die Wellenzahlen aller sogenannter Serien (oben Balmer Serie) im Spektrum des Wasserstoffs können berechnet werden nach:

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

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, $n_1 = 4$ Pfund Serie)

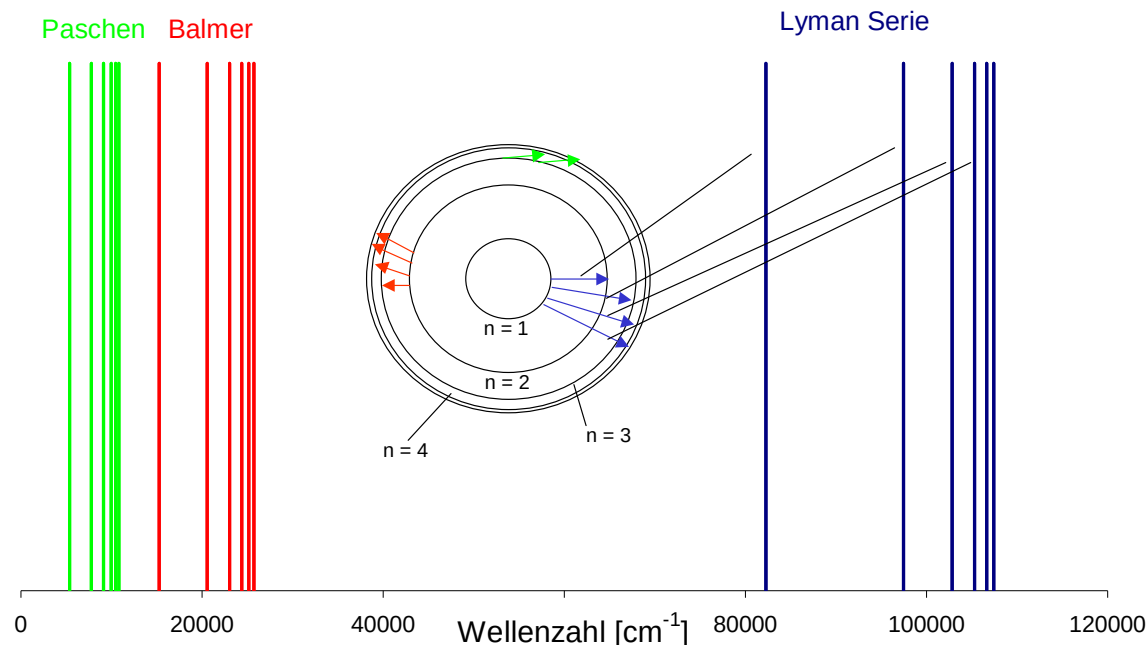


Abb. Linienspektrum des Wasserstoffs als Funktion der Wellenzahl (ν') (welche proportional zur Energie ($E = h \cdot c \cdot \nu'$) der absorbierten Strahlung ist)

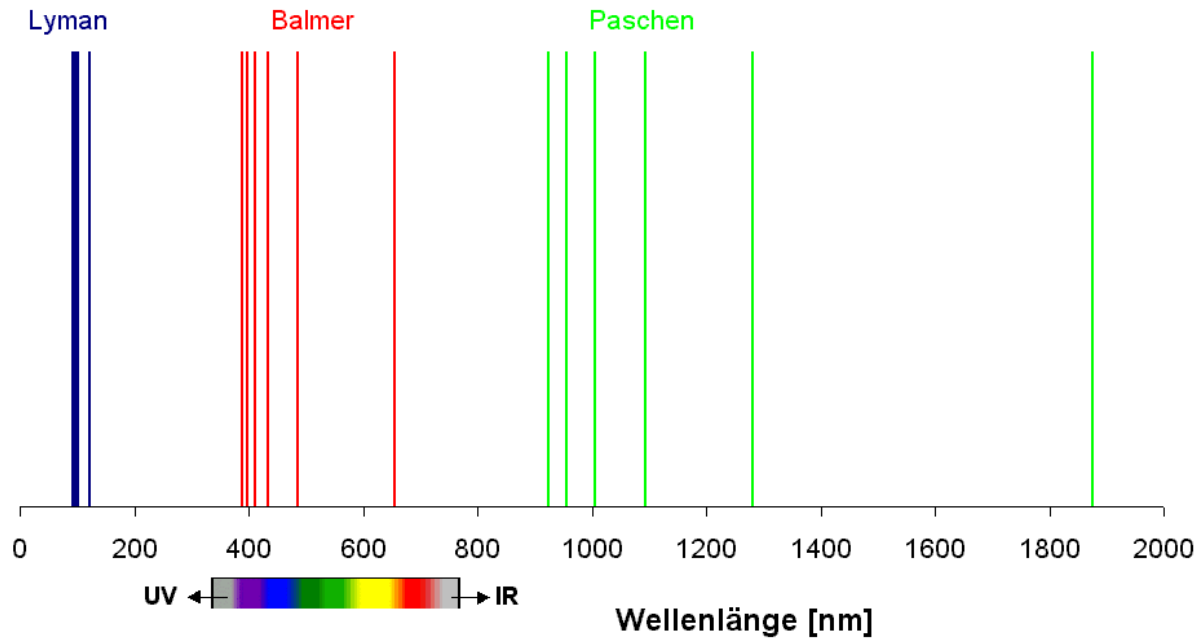
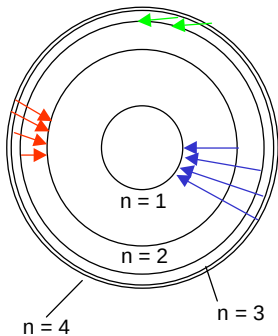


Abb.
 Linienspektrum
 des Wasserstoffs
 als Funktion der
 Wellenlänge



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

Atombau am Beispiel des Natriums:

Atomkern ist von 11 Elektronen umgeben

Bewegung der Elektronen in „Bahnen“ um den Kern (klassisch: „Orbitale“,
wellenmechanisch: „Aufenthaltssdichteverteilung“)

potentielle Energie der Elektronen nimmt mit steigender Entfernung vom Kern zu $\Rightarrow$
Darstellung als Energieniveaus.

jedes Niveau (Elektron) lässt sich durch drei (vier) Quantenzahlen charakterisieren:

- Hauptquantenzahl n
- Nebenquantenzahl l
- magnetische Quantenzahl m_l
- (Spinquantenzahl m_s)

Hauptquantenzahl n ($n = 1, 2, 3, \dots, n$) $\Rightarrow$ definiert die „Schale“, in der sich das Elektron befindet (Abstand der „Schale“ vom Kern) $\Rightarrow$ maximal $2n^2$ Elektronen ($n=1$: $2(1)^2 = 2$; $n=2$: $2(2)^2 = 8$; $n=3$: $2(3)^2 = 18$ usw.)

Nebenquantenzahl l (Bahndrehimpulsquantenzahl) ($l = 0, 1, 2, \dots, n-1$) $\Rightarrow$ definiert die „Symmetrie“ der Orbitale (genauer: Zahl der Knotenflächen eines Orbitals durch den Atommittelpunkt) $\Rightarrow l = 0$: s-Orbital; $l = 1$: p-Orbital; $l = 2$: d-Orbital; $l = 3$: f-Orbital,

magnetische Quantenzahl m_l ($m_l = \pm l, \pm(l-1), \dots, 0$) $\Rightarrow$ definiert die Orientierung der Orbitale im Raum (z.B. p_x, p_y, p_z)

Für die möglichen Übergänge von Elektronen auf verschiedene Energieniveaus bzw. Terme existieren *Auswahlregeln*, welche erlaubt und welche verboten sind.

(weiterführende Literatur zum Thema Atombau z.B. Ralf Steudel, Chemie der Nichtmetalle, deGruyter, 1998)

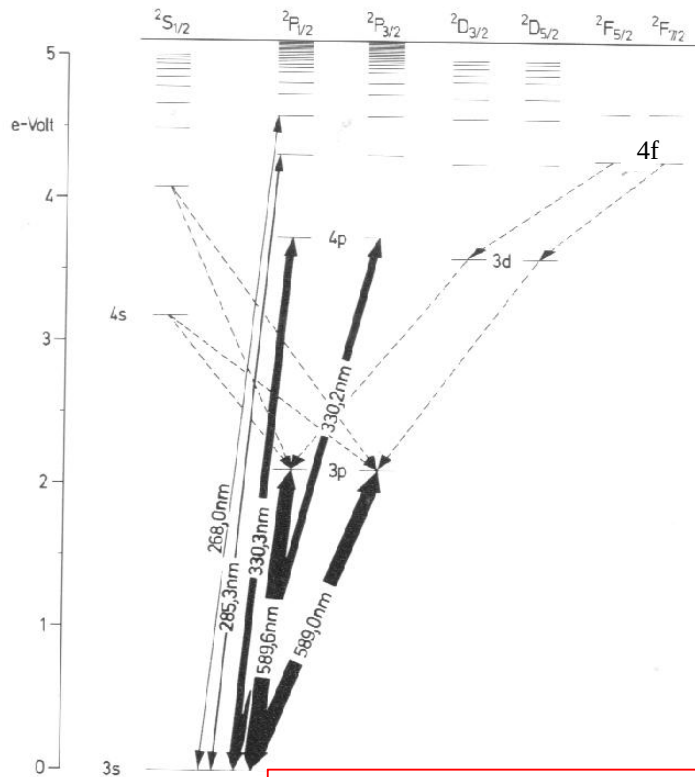


Abb. Termschema des Natriums. Die mit Doppelpfeilen versehenen, durchgezogenen Linien sind die ersten Übergänge der Hauptserie und treten in Absorption und Emission auf. Die gestrichelten Linien gehören zu den verschiedenen Nebenserien und treten bei den Temperaturen, die mit den in der AAS üblichen Atomisatoren erreicht werden, in Absorption nicht auf. Dickere Übergänge bedeuten intensivere Spektrallinien.

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)

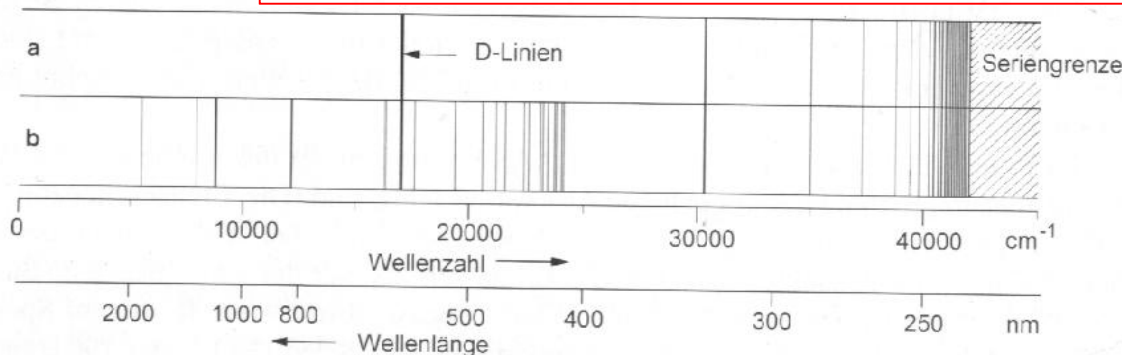
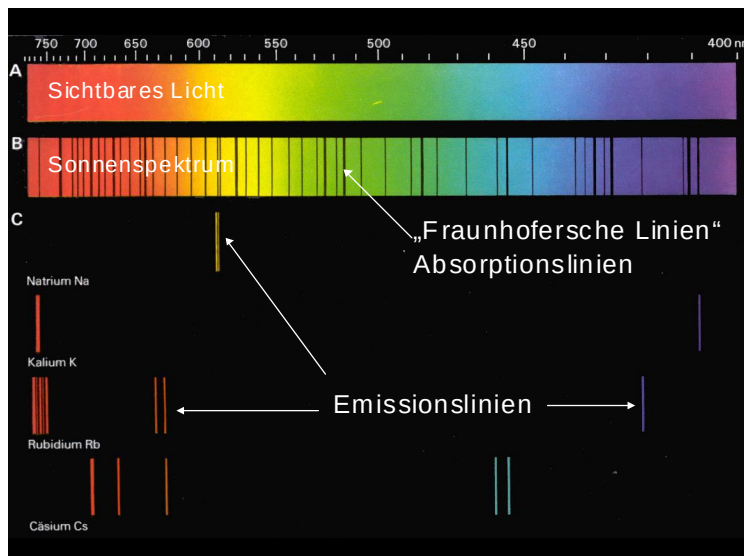


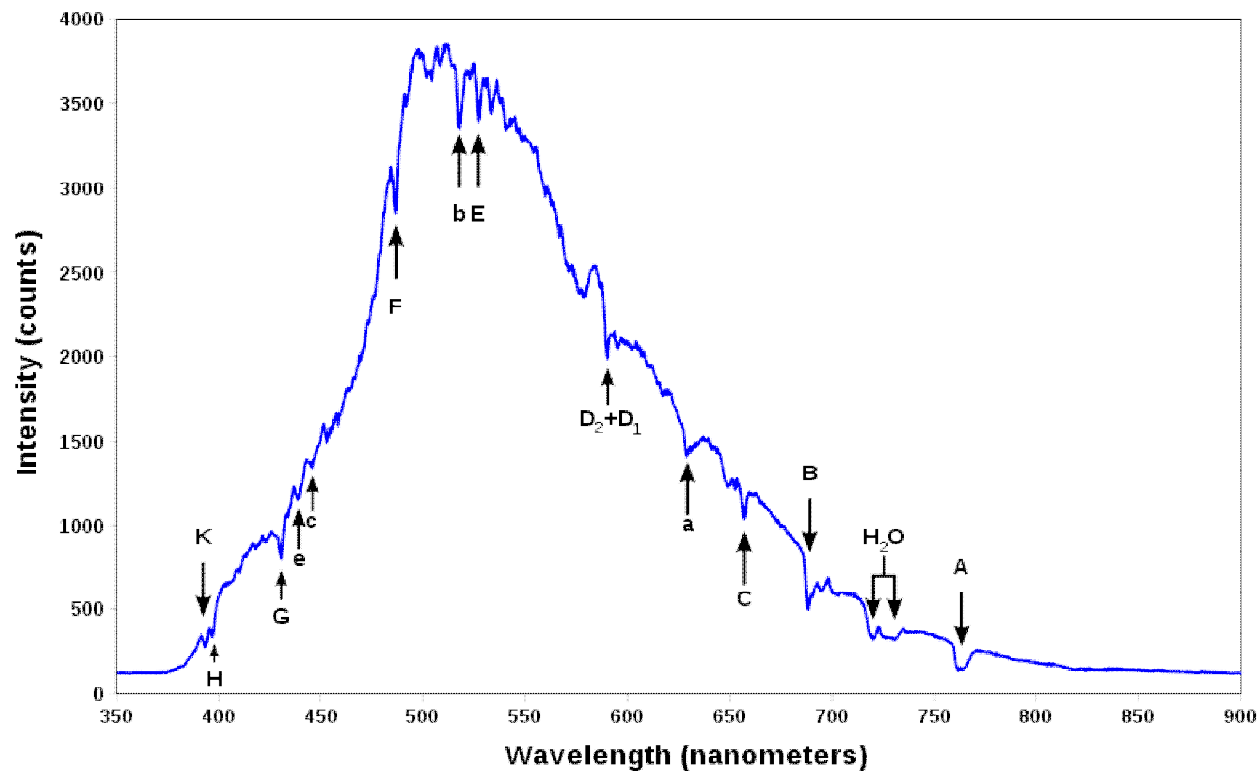
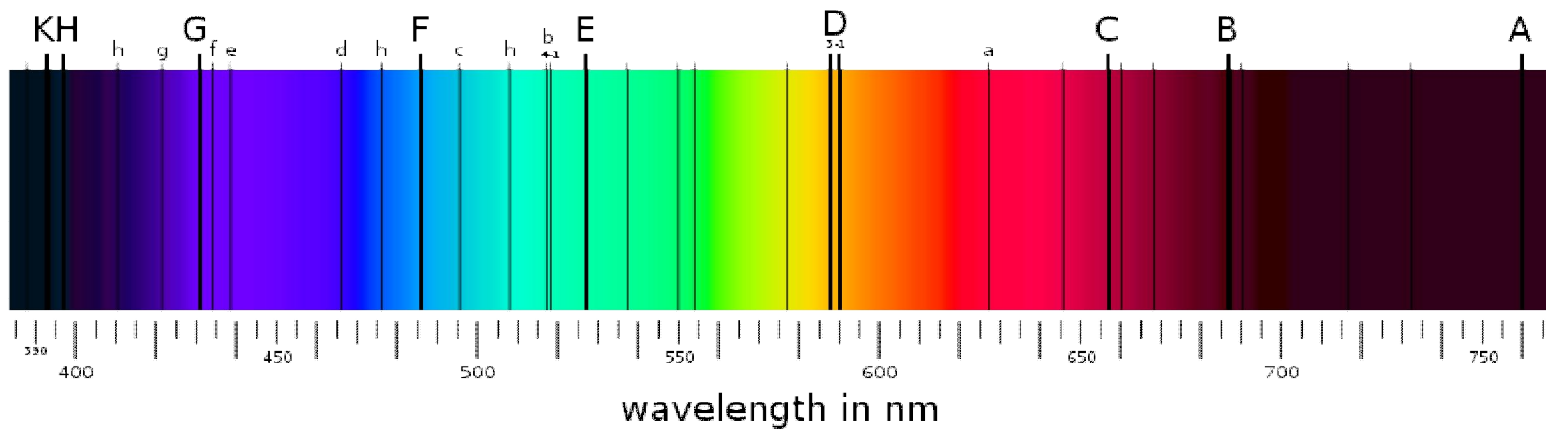
Abb. (a) Absorptions- und (b) Emissionsspektrum des Natriums

In der Abbildung wird oben (a) 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)).

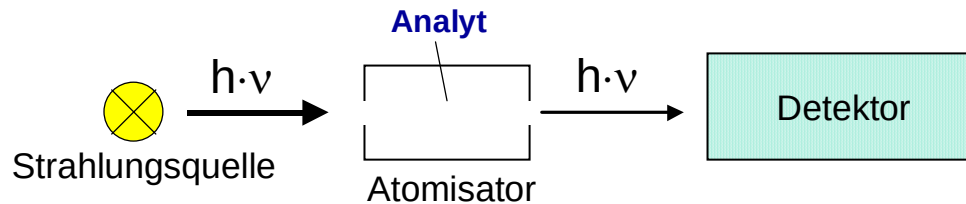




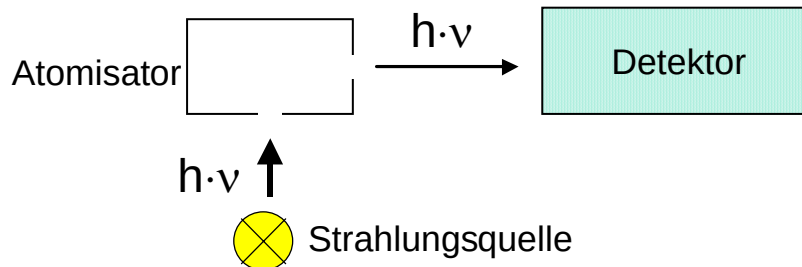
Spectrum of a blue sky somewhat close to the horizon pointing east at around 3 or 4 pm on a clear day

Methoden der optischen Atomspektroskopie

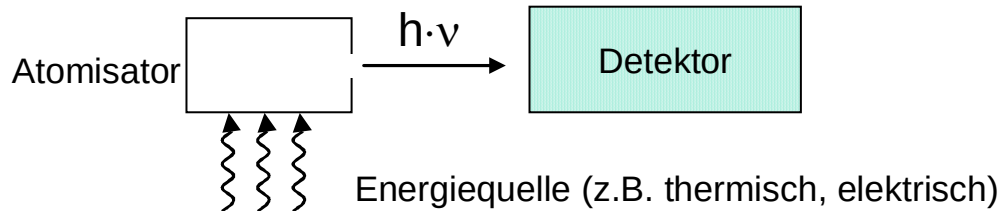
Erfolgt die Anregung durch optische Strahlung und nehmen die Atome definierte Energiebeträge dieser Strahlung auf (s.o.) $\Rightarrow$ Beobachtung des **Absorptionsspektrums**



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

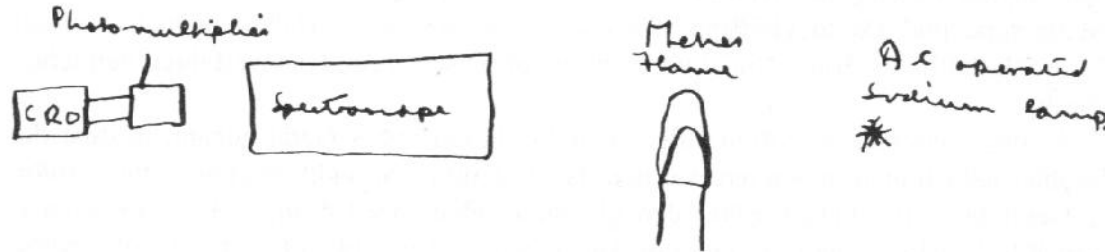
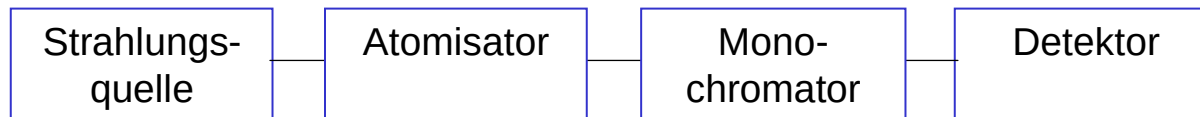


Abb. Erster Entwurf einer analytisch genutzten Atomabsorption aus einem Bericht aus dem Jahre 1952.



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. 1 kPa oder 10 mbar) mit einem Edelgas (Ne oder Ar) gefüllten Glaszylinder eingeschmolzen, der an der Strahlungsaustrittsseite ein Quarzfenster besitzt (siehe Zeichnung).

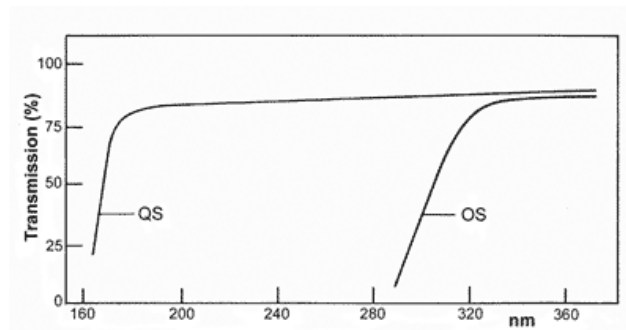
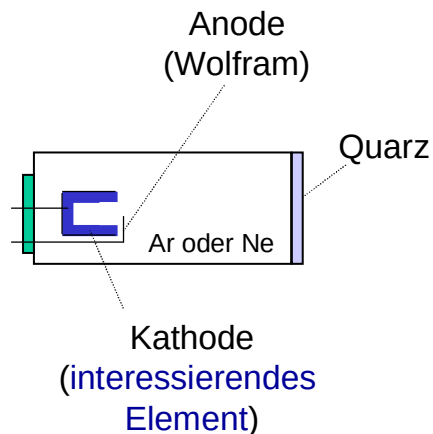
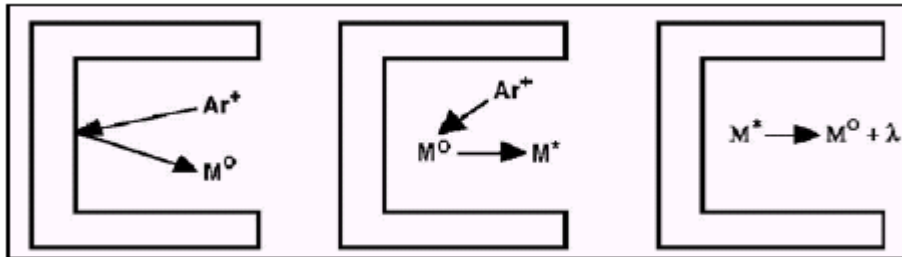


Abb. Transmissionspektren von Glas (OS) und Quarz (QS)

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 ($e^- + \text{Ar} \rightarrow 2 e^- + \text{Ar}^+$). 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.



HKL 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).

Th	Thorium	WL23027	380,00	WL36072	446,00
Ti	Titan	WL22991	173,00	WL36075	217,00
Tl	Thallium	WL23408	265,00	WL36071	294,00
Tm	Thulium	WL23007	307,00	WL36073	385,00
U	Uran	WL22826	603,00	WL36077	683,00
V	Vanadium	WL22973	210,00	WL36078	255,00
W	Wolfram	WL22844	215,00	WL36076	249,00
Y	Yttrium	WL22987	237,00	WL36080	314,00
Yb	Ytterbium	WL22983	282,00	WL36079	318,00
Zn	Zink	WL22811	172,00	WL36081	217,00
Zr	Zirkonium	WL22860	188,00	WL36082	236,00
Mehrelementlampen					
Al-Ca		WL23246	306,00	WL36092	329,00
Au-Ag		WL23289	398,00	WL36209	353,00
Au-Ni		WL23117	353,00		
Ca-Mg		WL23419	328,00	WL36192	338,00
Ca-Sr		WL23403	293,00		
Ca-Zn		WL23207	286,00	WL36093	314,00
Co-Fe		WL23291	299,00		
Co-Ni		WL23426	246,00		
Co-Cu-Fe-Mn-Mo		WL24354	324,00	WL36102	355,00
Cr-Co-Cu-Mn-Ni		WL23601	320,00	WL36094	355,00
Cu-Fe-Ni-Pb-Zn		WL23179	316,00	WL36204	353,00
Al-Cr-Cu-Fe-Mg-Ag		WL24361	334,00	WL36112	310,00
Cr-Co-Cu-Fe-Mn-Ni		WL23176	356,00	WL36103	402,00
Ca-Zn-Si-Fe-Al-Cu-Mg				WL36110	425,00

Abb. Auszüge aus der WWW-Seite eines HKL-Herstellers

Elektrodenlose Entladungslampen (EDL, *electrodeless discharge lamp*)

Strahlung resultiert aus Anregung des interessierenden Elements durch eine induktiv gekoppelte Entladung (elektromagnetisches Hochfrequenzfeld von 27,12 MHz).

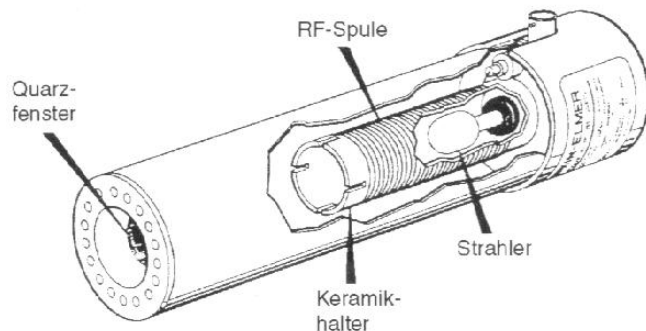


Abb. Elektrodenlose Entladungslampe. Der eigentliche Strahler besteht aus einem Kieselglaskolben, in dem das Element unter einem Füllgasdruck von etwa 1 kPa eingeschmolzen ist. Die Anregung geschieht mit Radiofrequenz.

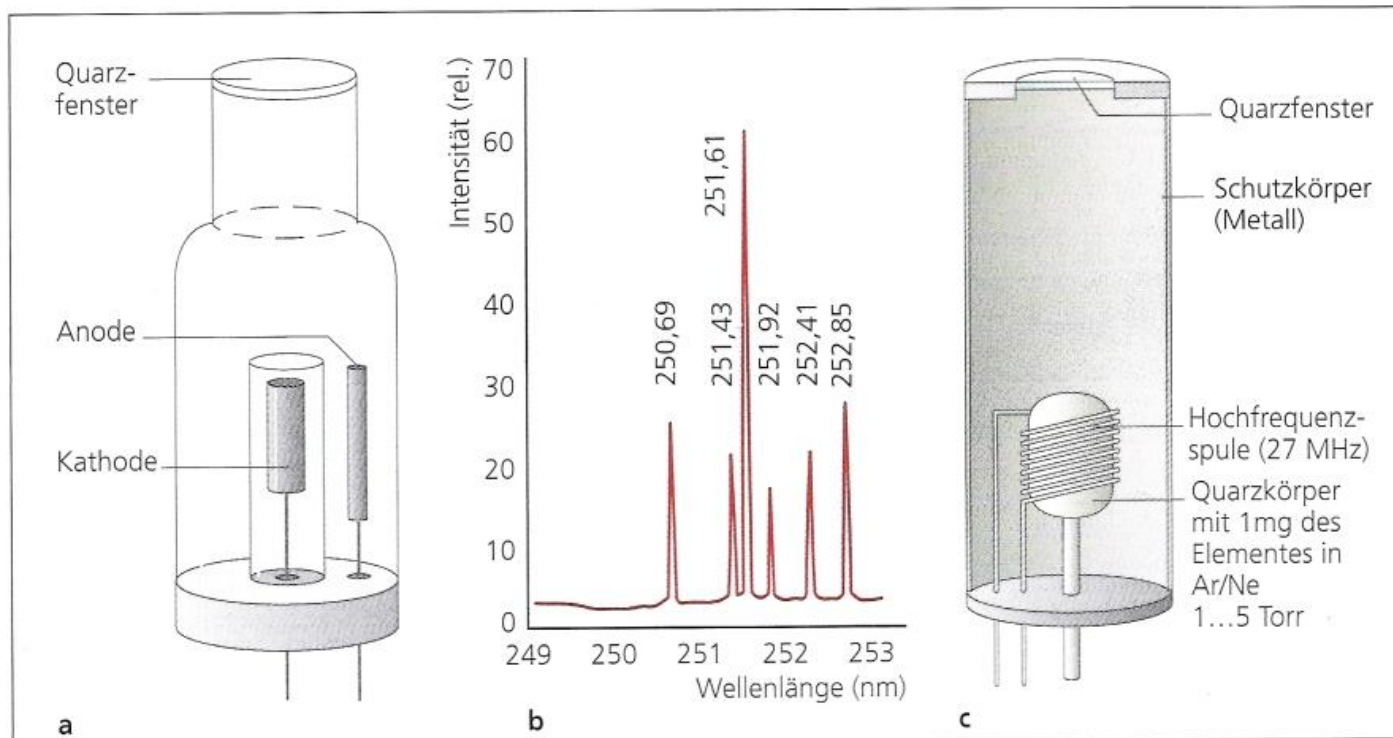
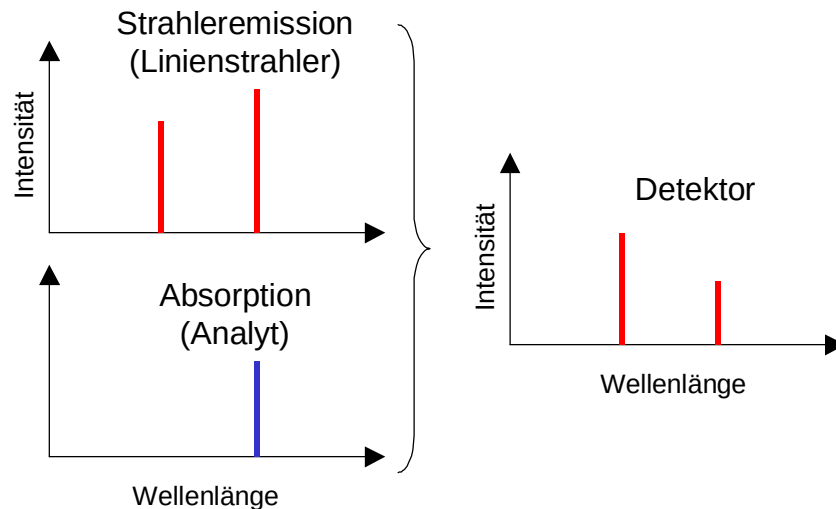


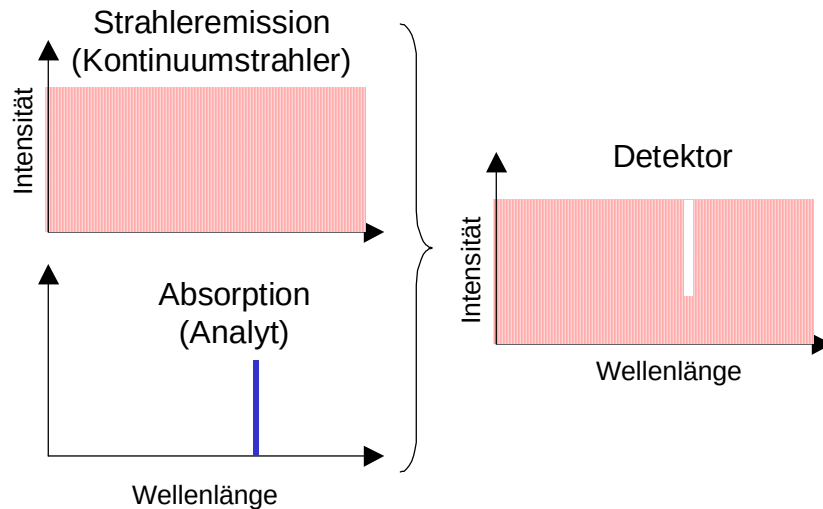
Abb. 6.4 (a) Hohlkathodenlampe (HKL), (b) Emissionsspektrum einer Si-HKL, (c) elektrodenlose Entladungslampe (engl. electrodeless discharge lamp, EDL).

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.

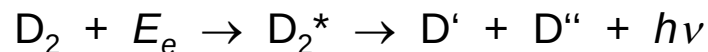




Deuteriumlampe

Spektrallampe mit Deuterium als Entladungsgas, vor allem im kurzwelligen Bereich eingesetzt (190 – 330 nm).

Prinzip: Entladung $\Rightarrow$ Bildung einer angeregten molekularen Spezies, gefolgt von Dissoziation des angeregten Moleküls in zwei atomare Spezies und ein Photon:



(E_e vom Molekül absorbierte elektrische Energie)

Die Energieverteilung des Gesamtprozesses lässt sich wie folgt ausdrücken:

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

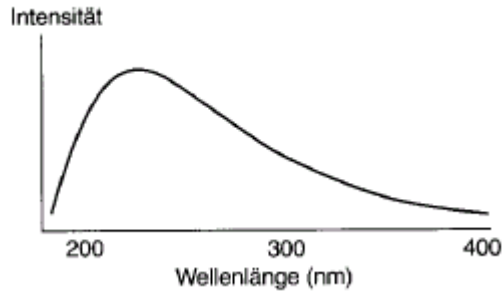
$E_{D'}$ und $E_{D''}$ = kinetische Energien der beiden Deuteriumatome

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

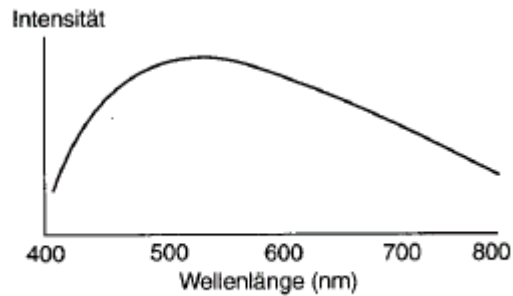
Halogenglühlampe

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



Emissionsspektrum einer
Deuteriumlampe



Emissionsspektrum einer
Halogenlampe

Physikalische Grundlagen AAS (II)

Linienbreite und Linienprofil

Spektrallinien besitzen keine exakt definierte Frequenz sondern weisen ein Linienprofil aus.

Linienprofil ist charakterisiert durch:

- Zentrale Frequenz ν_0
- Peakamplitude I_p
- Halbwertsbreite $\Delta\nu_{\text{eff}}$ (FWHM = full width at half maximum)

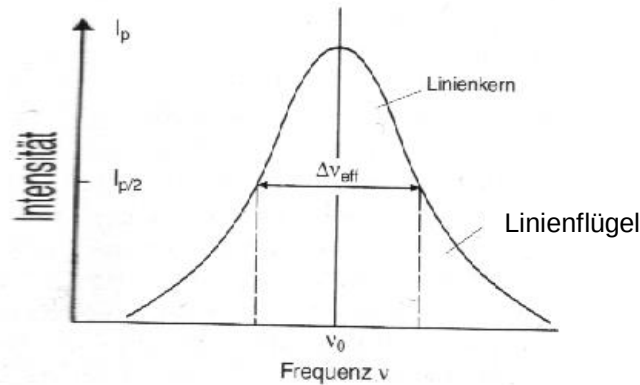


Abb. Linienprofil und Halbwertsbreite einer Spektrallinie

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.

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

Die minimale Halbwertsbreite einer Linie rührt nun daher, dass ein angeregtes Atom nur eine sehr kurze Zeit (eben Δt 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 ΔE bestimmbar, die mit der Beobachtungszeit Δt 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:

$\nu = c \cdot \lambda^{-1}$ und differenzieren der Frequenz (ν) nach λ :

$$d\nu = -1 c \lambda^{-2} d\lambda \quad (\text{Potenzregel})$$

Durch Umstellen und Näherung ($d\nu \Rightarrow \Delta\nu$ und $d\lambda \Rightarrow \Delta\lambda_{1/2}$) ergibt sich:

$$\Delta\nu = -1 c \lambda^{-2} \Delta\lambda_{1/2}$$

$$(\Delta\nu \lambda^2) / c = - \Delta\lambda_{1/2} \quad \text{bzw.} \quad |\Delta\lambda_{1/2}| = (\Delta\nu \lambda^2) / c$$

$$\begin{aligned} |\Delta\lambda_{1/2}| &= (1,59 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1} \times (590 \cdot 10^{-9} \text{ m})^2) / (3 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}) \\ |\Delta\lambda_{1/2}| &= 1,84 \cdot 10^{-13} \text{ m} = 0,184 \text{ pm} \end{aligned}$$

wäre die mittlere Lebensdauer $1 \cdot 10^{-8} \text{ s}$ ergibt sich:

$$\begin{aligned} |\Delta\lambda_{1/2}| &= (1,59 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1} \times (590 \cdot 10^{-9} \text{ m})^2) / (3 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}) \\ |\Delta\lambda_{1/2}| &= 1,84 \cdot 10^{-13} \text{ m} = 0,0184 \text{ pm} \end{aligned}$$

$\Rightarrow$ je kürzer die Lebensdauer im angeregten Zustand (Relaxationszeit) desto breiter wird die Linie

Natürliche Halbwertsbreiten sind vergleichsweise gering.

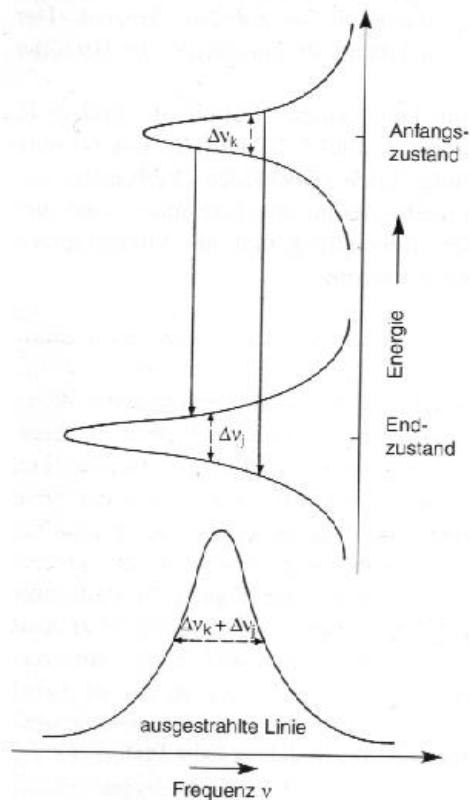


Abb. Natürliche Linienverbreiterung als Folge der verbreiterten Energieniveaus des Übergangs

Dopplerverbreiterung

⇒ ungeordnete thermische Bewegung der Atome (Maxwell-Verteilung) im Atomisator (Geschw. ca. 1000 m/s im Vergleich zu 300.000.000 m/s) ⇒ **Dopplerverbreiterung**

Identische Ursache: Rotverschiebung der Fraunhoferschen Linien in Spektren entfernter Galaxien

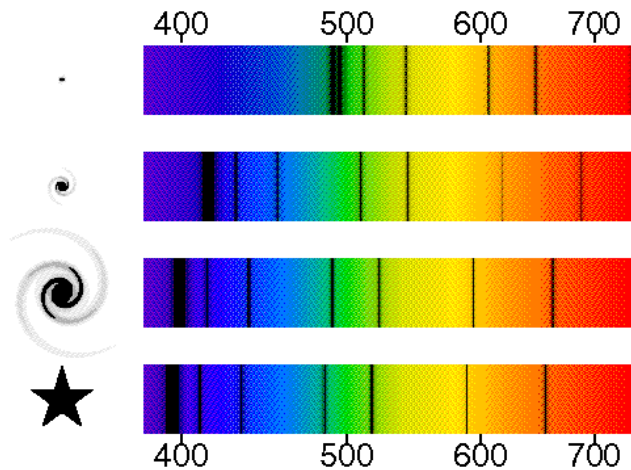


Abb. Rotverschiebung von Fraunhoferschen Linien eines Sterns und dreier verschieden entfernter Galaxien $\Rightarrow$ Funktion der Geschwindigkeit (je weiter entfernt desto schneller entfernen sich die Galaxien von der Erde).

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.

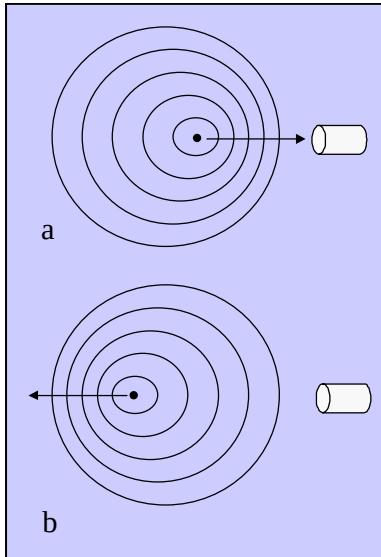
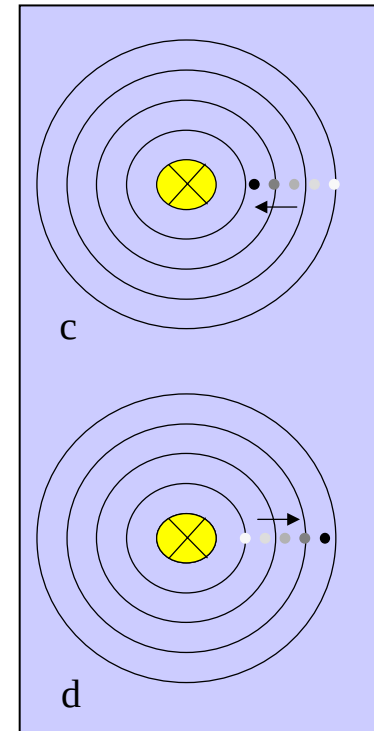


Abb. Schematische Darstellung der Rot- (b) bzw. Blauverschiebung (a).

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:

$$\Delta\lambda_D = \frac{2\lambda}{c} \sqrt{\frac{2 RT \ln 2}{M}} = 7,16 \cdot 10^{-7} \lambda_0 \sqrt{\frac{T}{M}}$$

d.h. die Halbwertsbreite ist direkt proportional der Wellenlänge und der Wurzel aus der **absoluten Temperatur T** und umgekehrt proportional der Wurzel aus den 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.

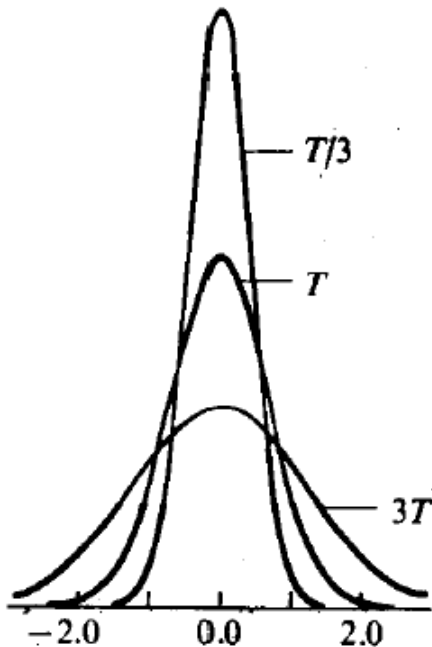
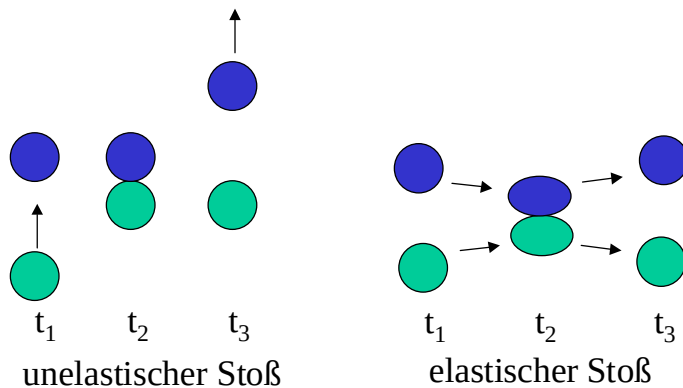


Abb. Einfluß der Temperatur auf das Linienprofil (Dopplerverbreiterung)

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)

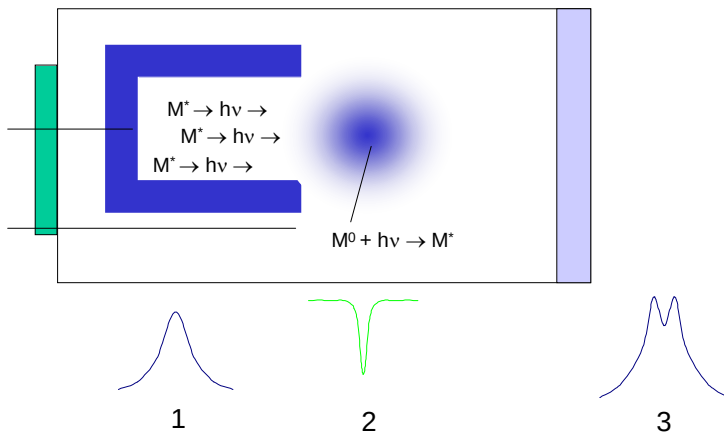
⇒ Linienverbreiterung

⇒ 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).

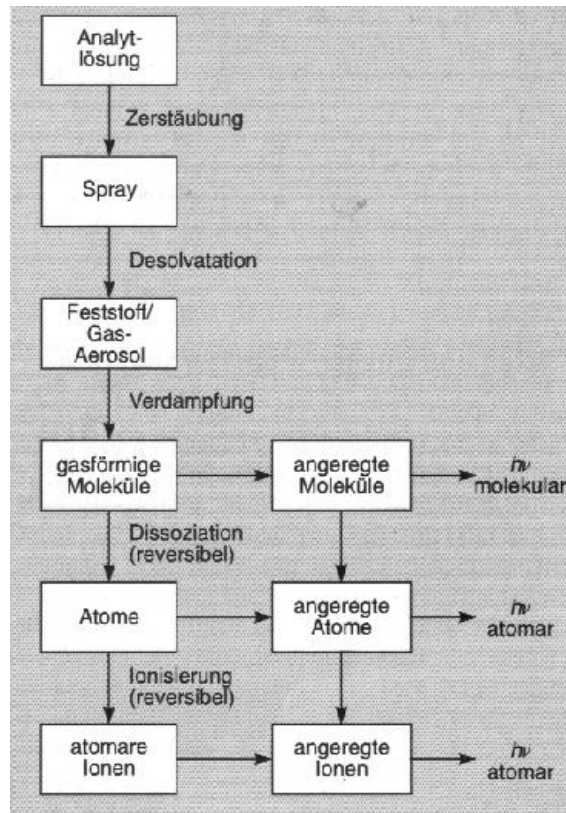
Größenordnung der Stoßverbreiterung: ca. 1 pm

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^0). 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 ⁻¹]
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

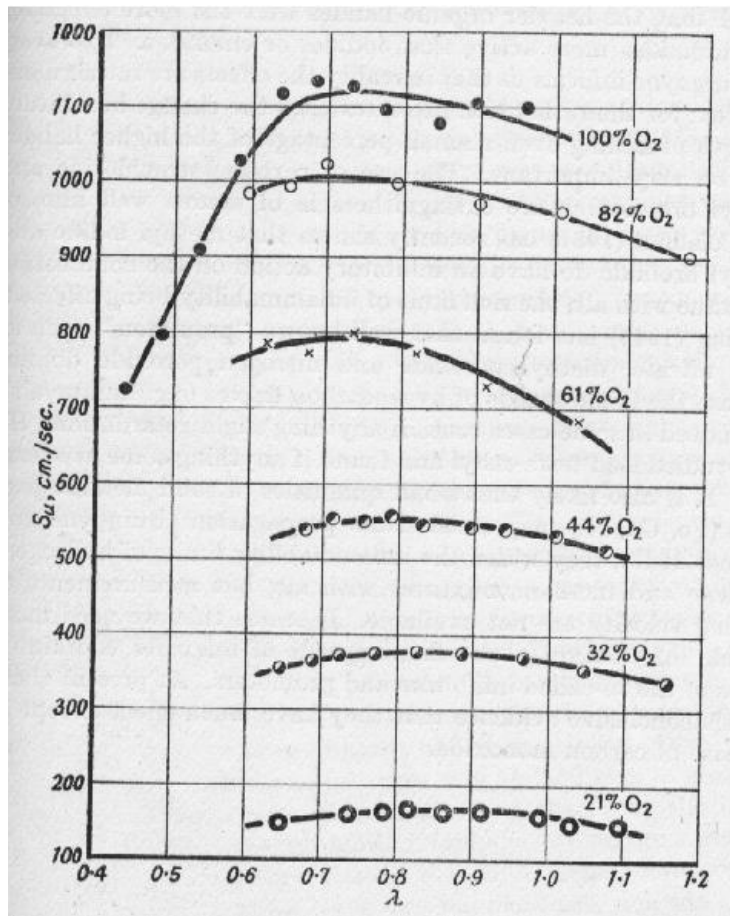


Abb. Änderung der Brenngeschwindigkeit als Funktion des Brenngas/Oxidants-Verhältnisses (λ) (1=stöchiometrisch) und des Sauerstoffgehaltes des Oxidants (aus Flames, Gaydon, Wolfhard, 1953)

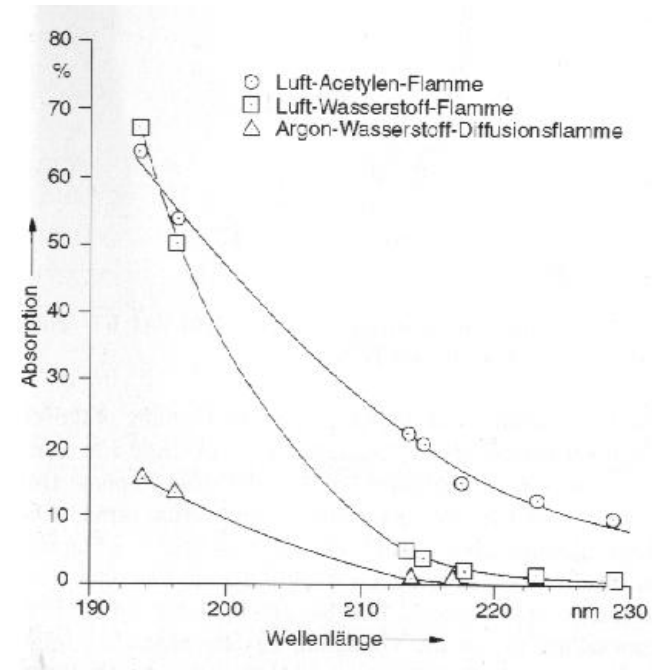


Abb. Eigenabsorption einiger Flammen (Argon-Wasserstoff-Diffusionsflamme: keine Zugabe von Sauerstoff (O₂ diffundiert von aussen in die Flamme ein))

Flammenstruktur

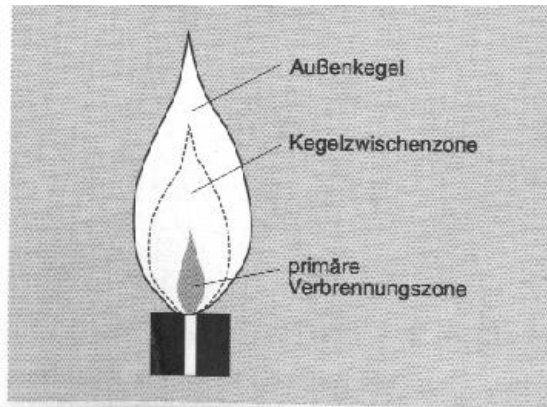


Abb. Schema einer Acetylen/Luft-Flamme

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

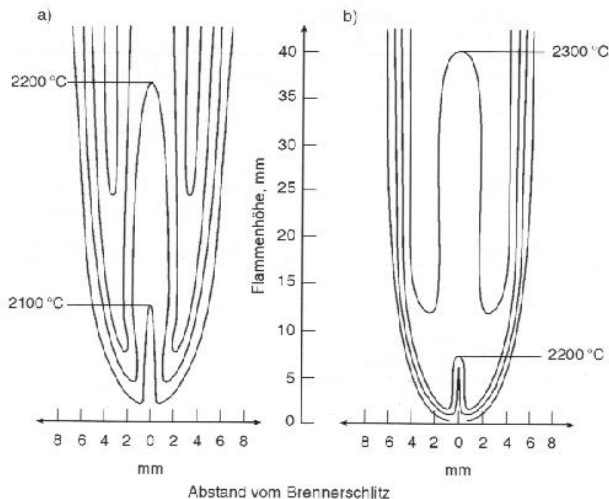


Abb. Temperaturverteilung a) in einer brenngasreichen und b) stöchiometrischen Luft-Acetylen-Flamme

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 (λ) der gelben Natriumlinie 590 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 $\Rightarrow$

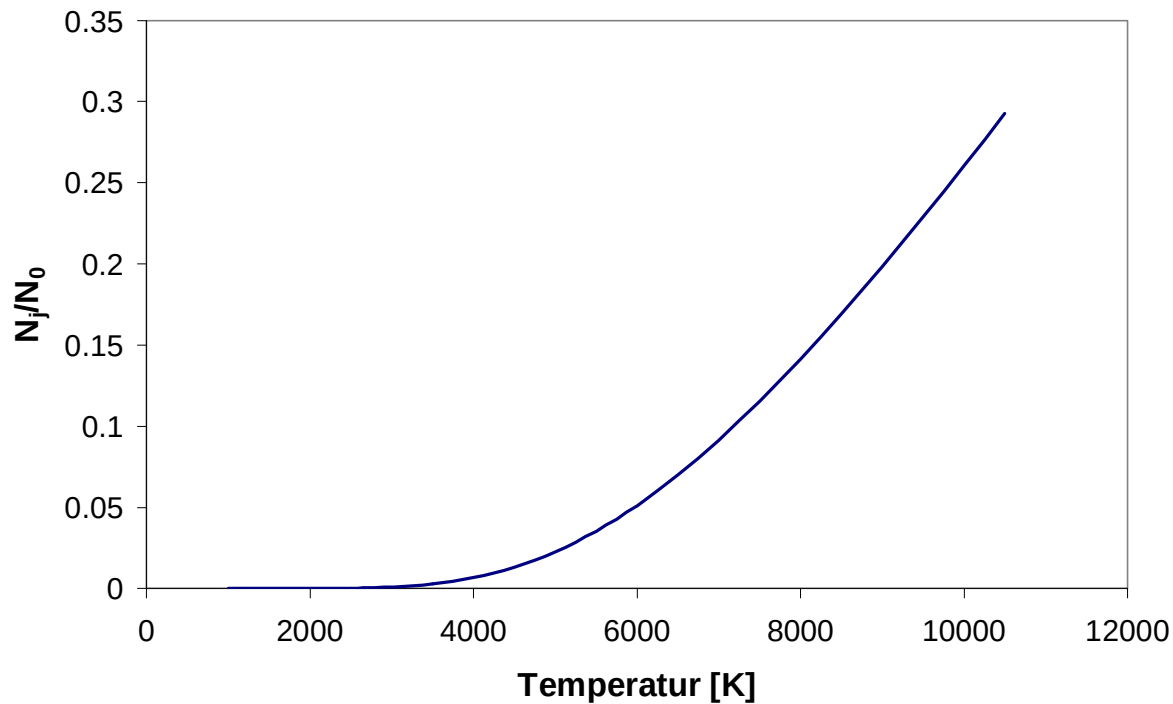
$$\frac{P_j}{P_0} = \frac{6}{2} = 3$$

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.



Probeneintrag

Üblicherweise wird die Probe für eine AAS-Analyse in Lösung gebracht (meist wässrige Lösungen) (gegebenenfalls nach Aufschluß). Danach folgt die Zerstäubung der Probenlösung, beispielsweise mit Hilfe eines pneumatischen Zerstäubers.

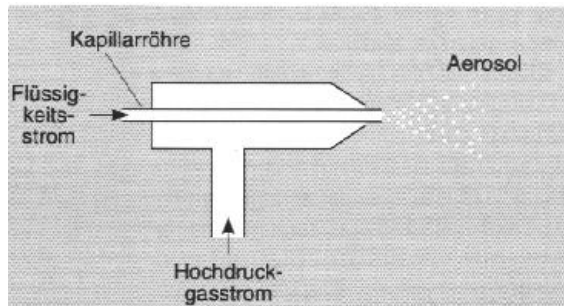


Abb. Koaxialzerstäuber. Der Hochdruckgasstrom (üblicherweise das Oxidants) strömt mit hoher Geschwindigkeit am Kapillarende vorbei und zerteilt die austretende Flüssigkeit in feine Tröpfchen (Aerosol).

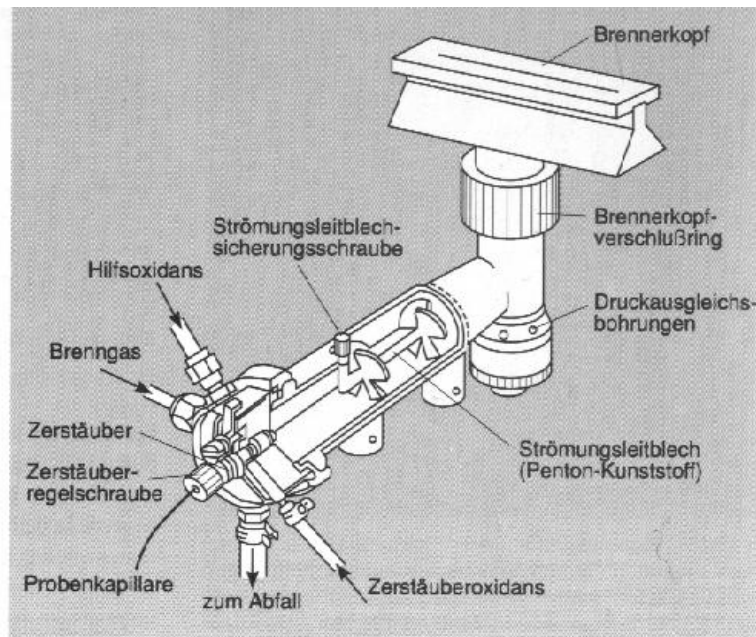


Abb. Laminarstrombrenner

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.

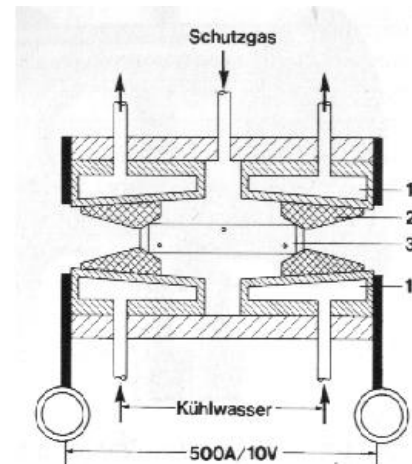
Vorteile der Flammen-Atomisatoren:

- gute Reproduzierbarkeit,
- isotherme Bedingungen
- geringer Untergrund
- wenig Interferenzen
- preisgünstig (technisch einfach)

Elektrothermische Atomisatoren (Heizvorgang durch Strom)

Statt einer Flamme wird ein beheiztes Graphitrohr zur Atomisierung verwendet.

Abb. Graphitrohrofen 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))

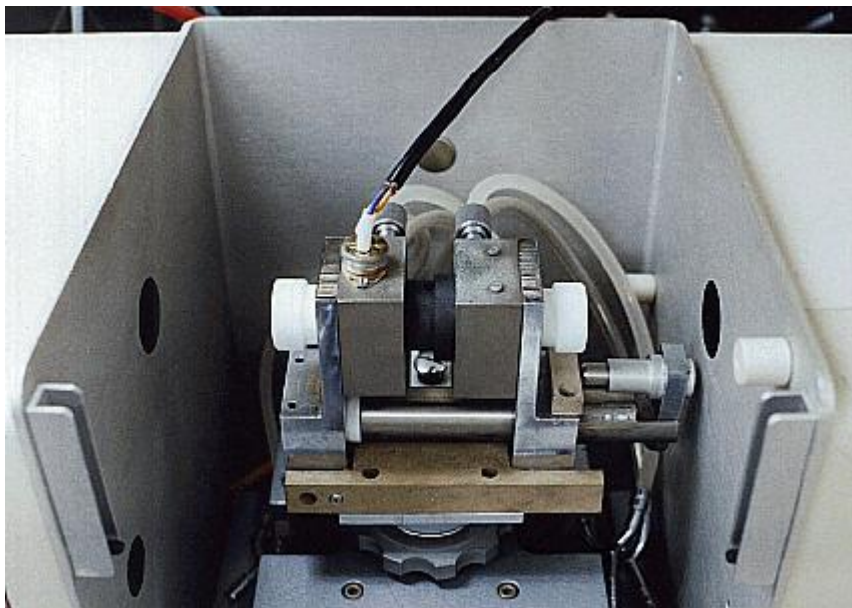


Abb. Graphitofen-AAS

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)

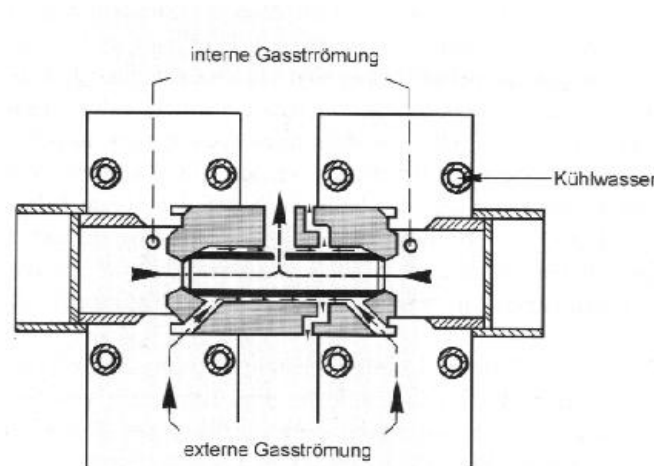


Abb. Interne und externe Schutzgasströmung (Perkin-Elmer)

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

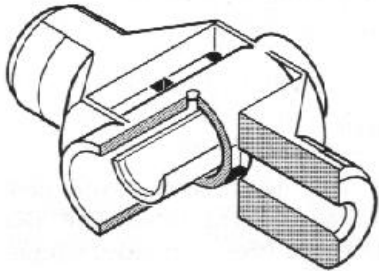
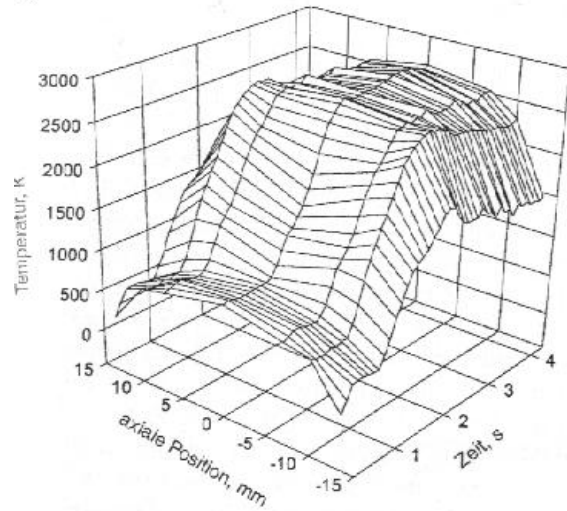


Abb. Quergeheizter Atomisator

a)



b)

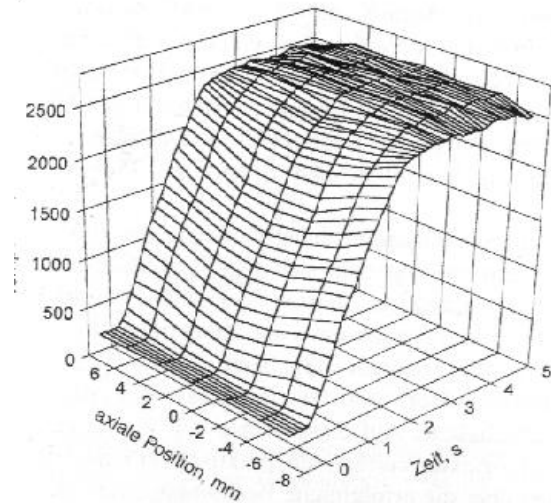


Abb. Temperaturverteilung in der Gasphase über die Länge von Graphitrohren während des Atomisierungsschritts (oben: Längsgeheiztes Graphitrohr, unten: quergeheiztes Graphitrohr)

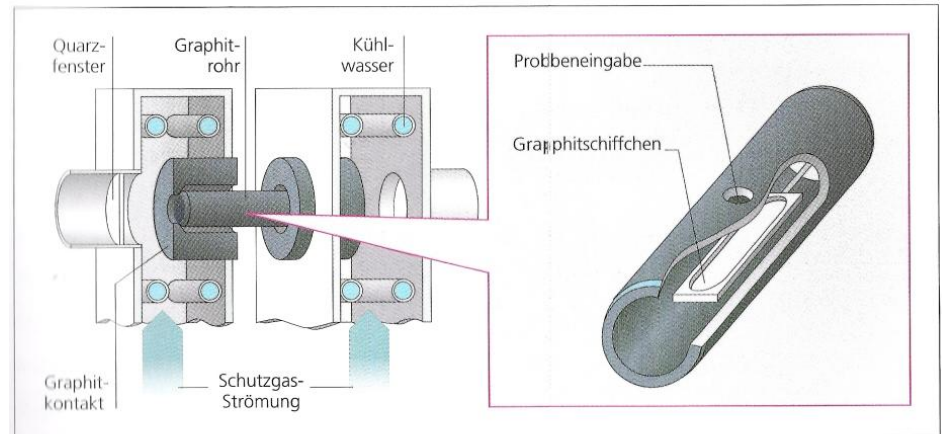
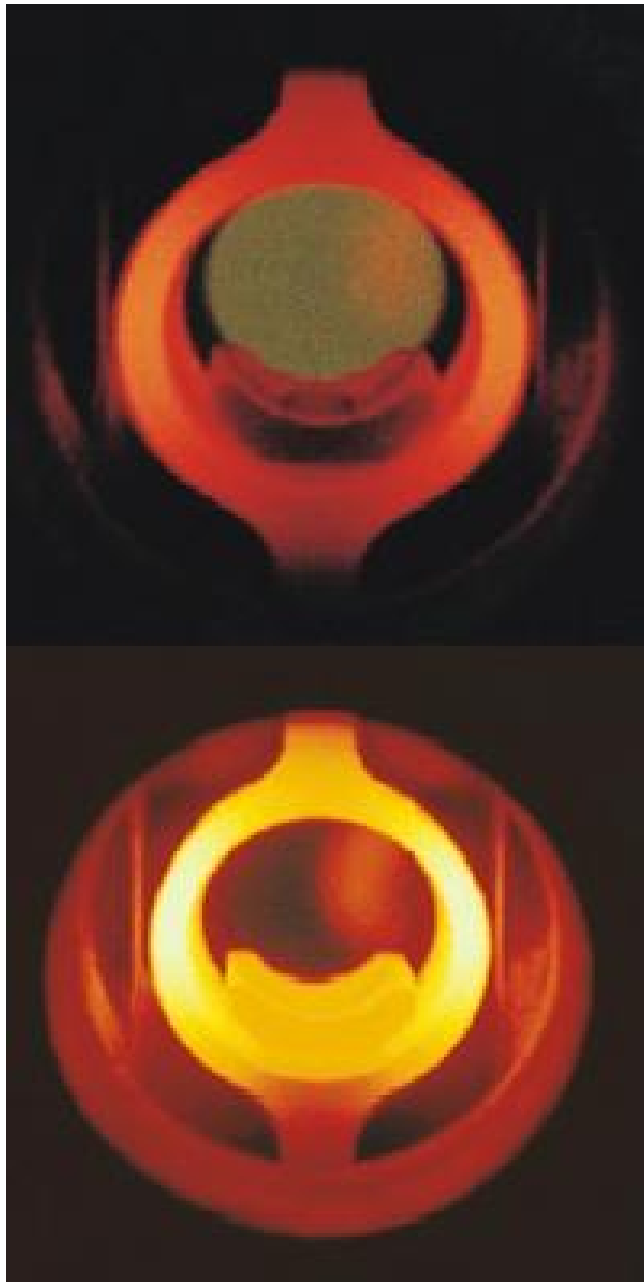
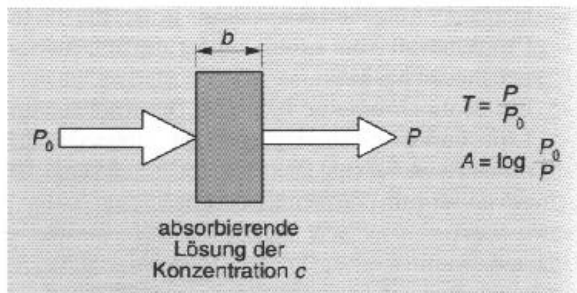


Abb. 6.6 Aufbau eines Graphitrohrofens – Graphitrohr mit IL'vov-Plattform.

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 Grapitrohr) 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 g L^{-1} angegeben $\Rightarrow a$ in $\text{L cm}^{-1} \text{g}^{-1}$. Wird die Konzentration c in Mol L^{-1} und b in cm angegeben, nennt man den Extinktionskoeffizienten den **molaren Extinktionskoeffizienten** (*spezielles Symbol ϵ*).

Häufiger findet man das Lambert-Beersche-Gesetz in der Form:

$$\log \frac{P_0}{P} = A = \epsilon \cdot c \cdot d \quad \text{mit } d = \text{Schichtdicke der Küvette}$$

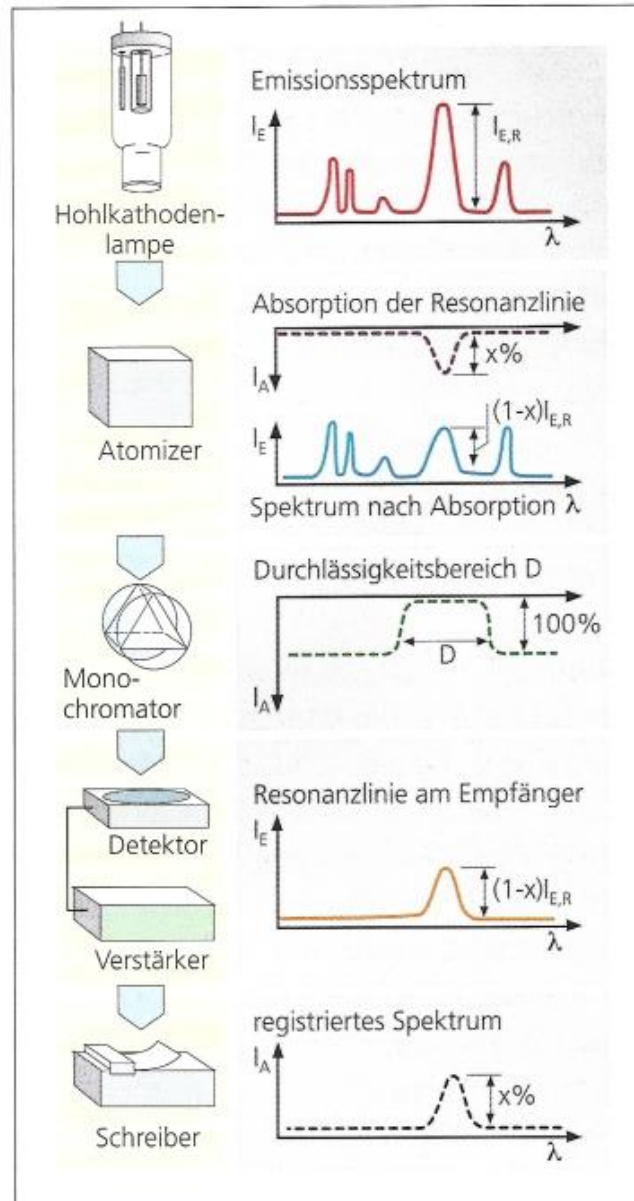


Abb. 6.3 Messprinzip der Atomabsorptions-Spektrometrie.

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))

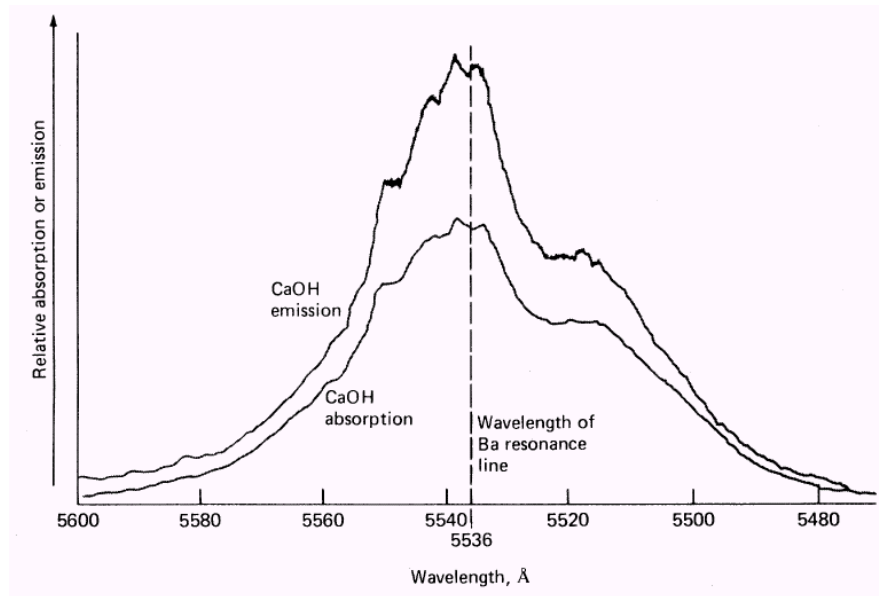


Abb. Molekulares
Flammenemissions- und
absorptionsspektrum von
Calciumhydroxid sowie die
Lage der Ba-Linie.



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.

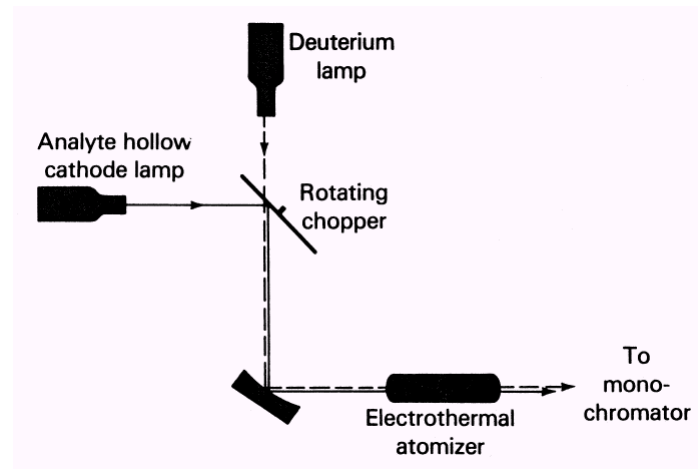
In der Praxis kommen verschiedene Kompensationsmethoden zur Anwendung:

- 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.



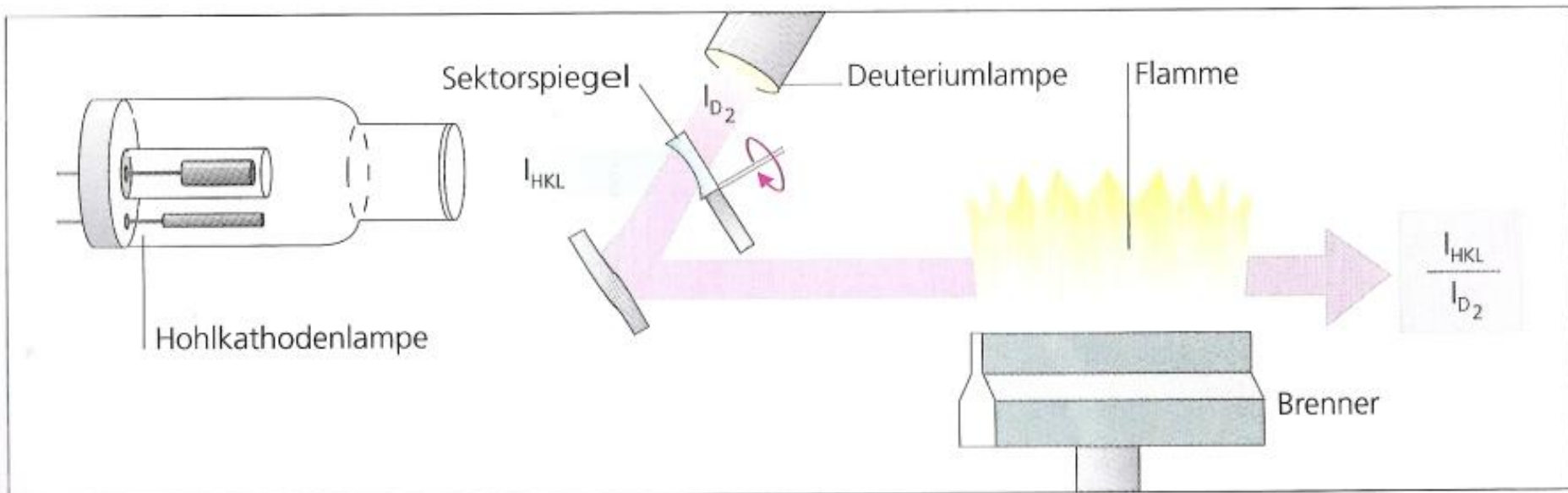
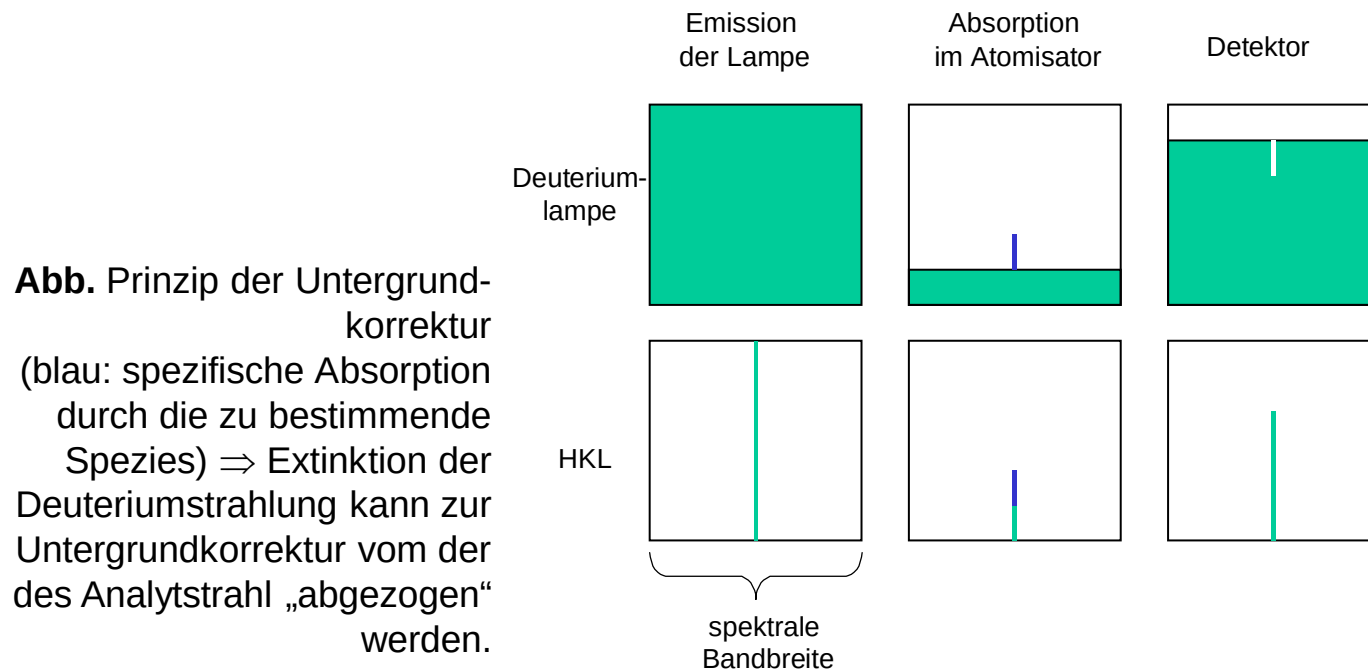


Abb. 6.9 Funktionsweise eines Deuterium-Untergrundkompensators

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)

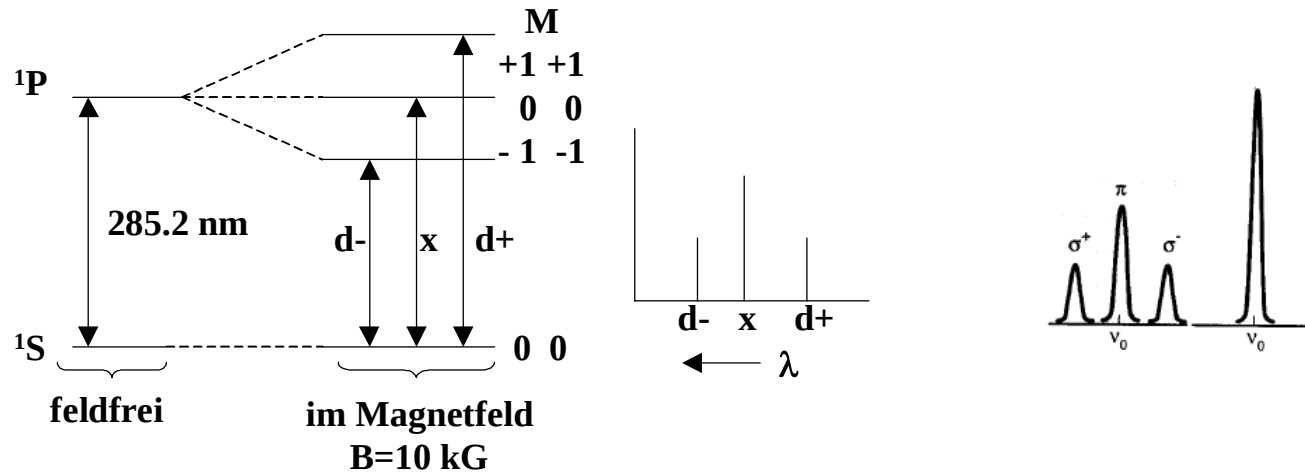


Abb. Zeeman-Effekt – Energieniveaus in starken Magnetfeldern

Die Aufspaltung führt zu einer zentralen π -Linie und zwei σ -Satellitensignalen. π - und σ -Linien zeigen unterschiedliches Ansprechverhalten auf polarisierte Strahlung:

- das π -Signal absorbiert nur Strahlung, die parallel ($\parallel$) zum externen Magnetfeld polarisiert ist.
- die σ -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 (π) 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 σ -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 ($\parallel$).

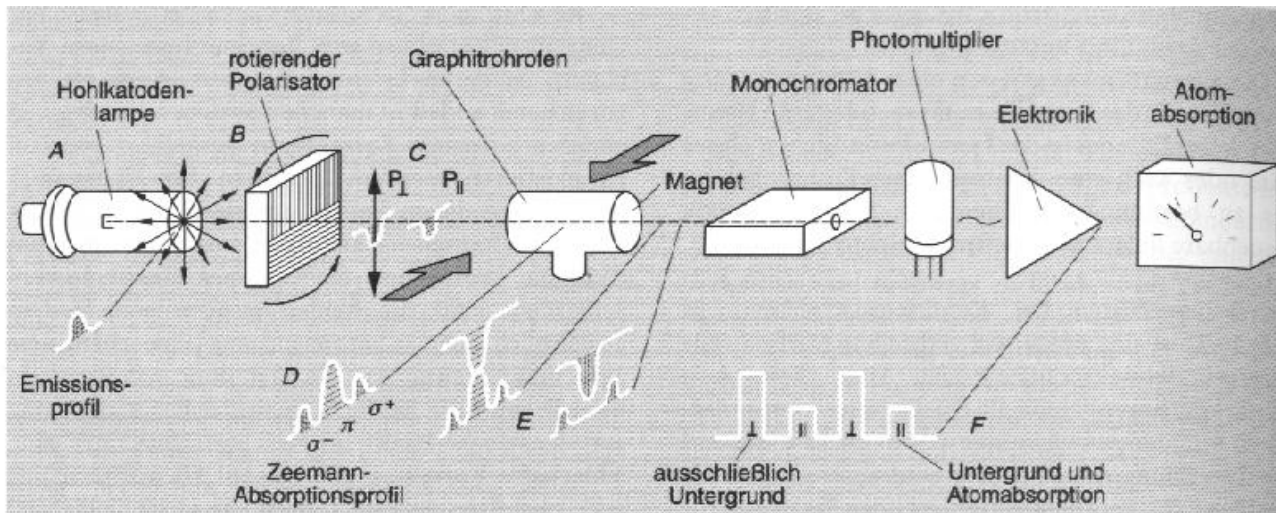
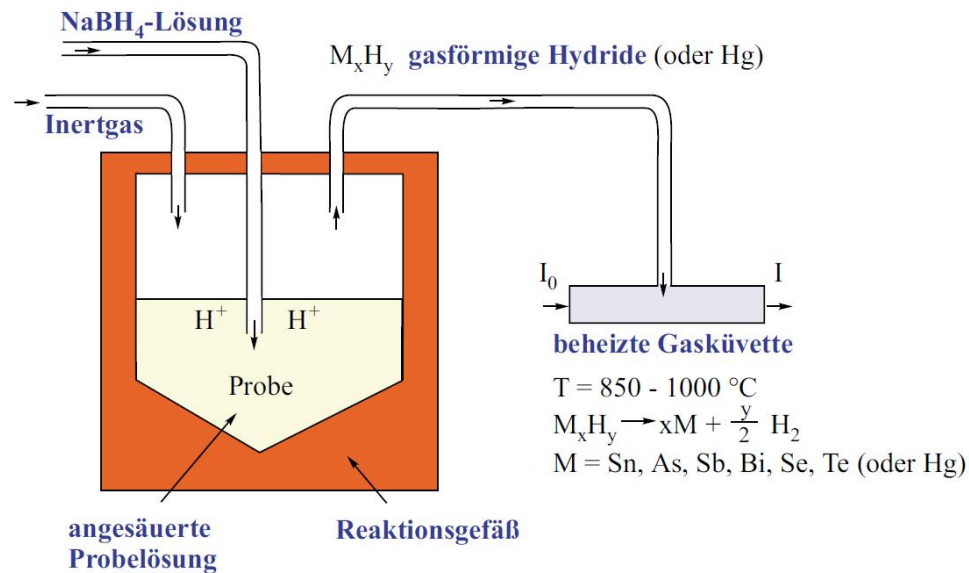


Abb. Schema eines Gerätes für die elektrothermische Atomabsorption mit Zeeman-Untergrundkorrektur

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

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

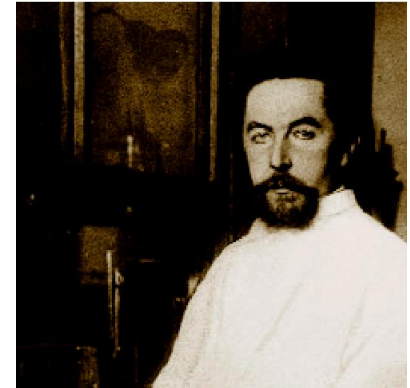


Abb. M.S. Tswett

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“

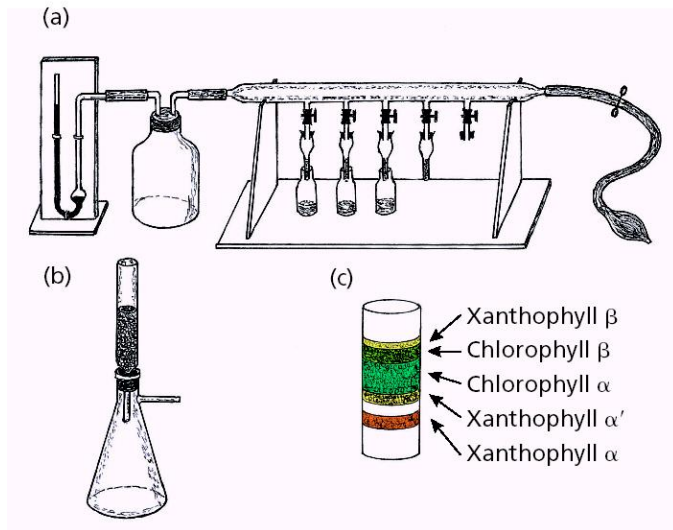


Abb. Illustrationen aus Tswetts erster Publikation

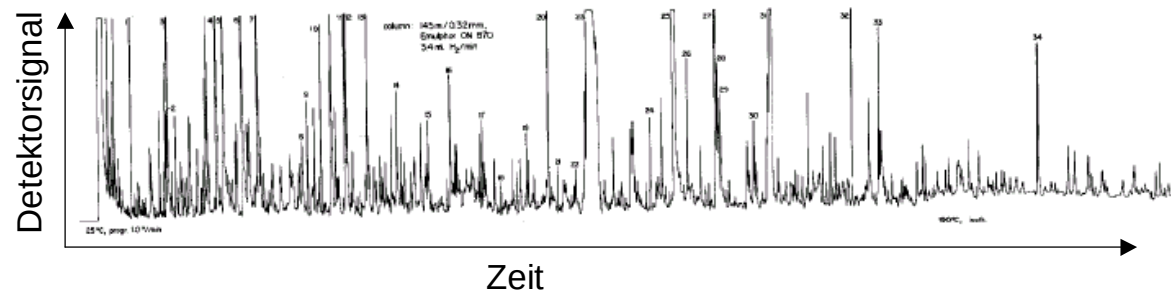


Abb. Chromatogramm einer Tabakrauchfraktion. Von den etwa 3000 in dieser Fraktion vorhandenen Komponenten konnten ca. 1000 chromatographisch getrennt werden.

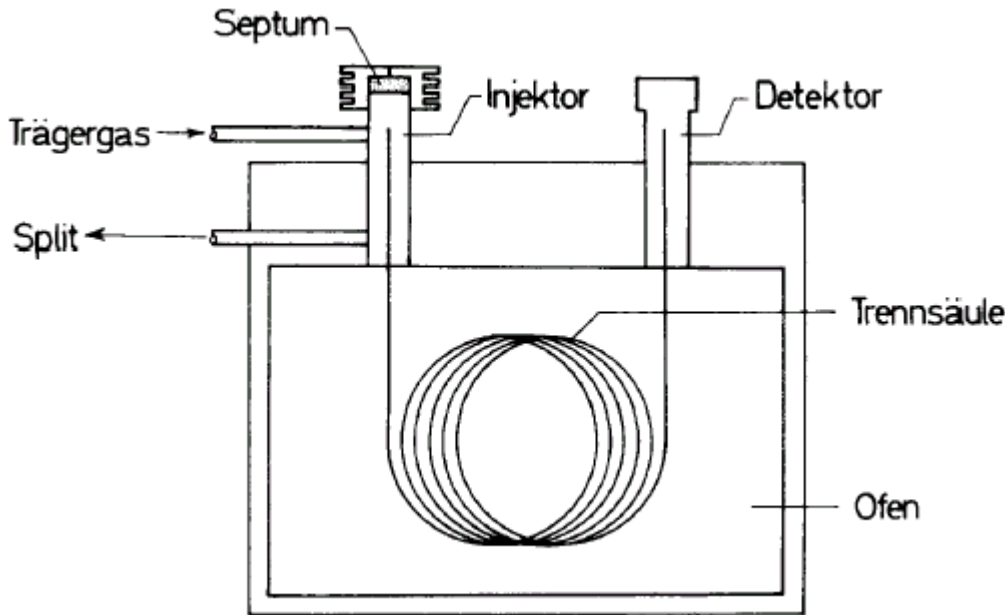


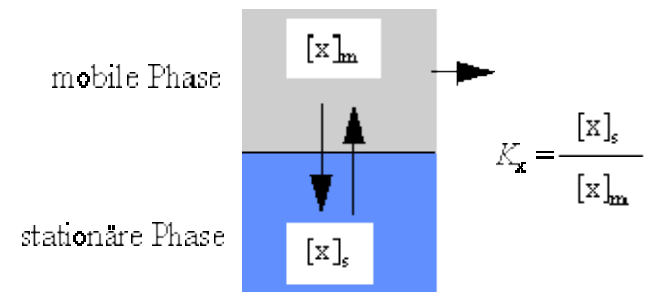
Abb. Beispiel eines einfachen chromatographischen Systems (Gaschromatograph)

Grundlage aller chromatographischer Trennmethoden:

⇒ 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 Gas Chromatography	SFC Supercritical-Fluid Chromatography	LC Liquid Chromatography
Fest	1. Adsorptionschromatographie (Gas-Solid Chromatography (GSC))	1. SFC (Supercritical-Fluid Chromatography)	1. Dünnschichtchromatographie (Thin-Layer Chromatography (TLC)) 2. Ionenchromatographie (IC) 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)

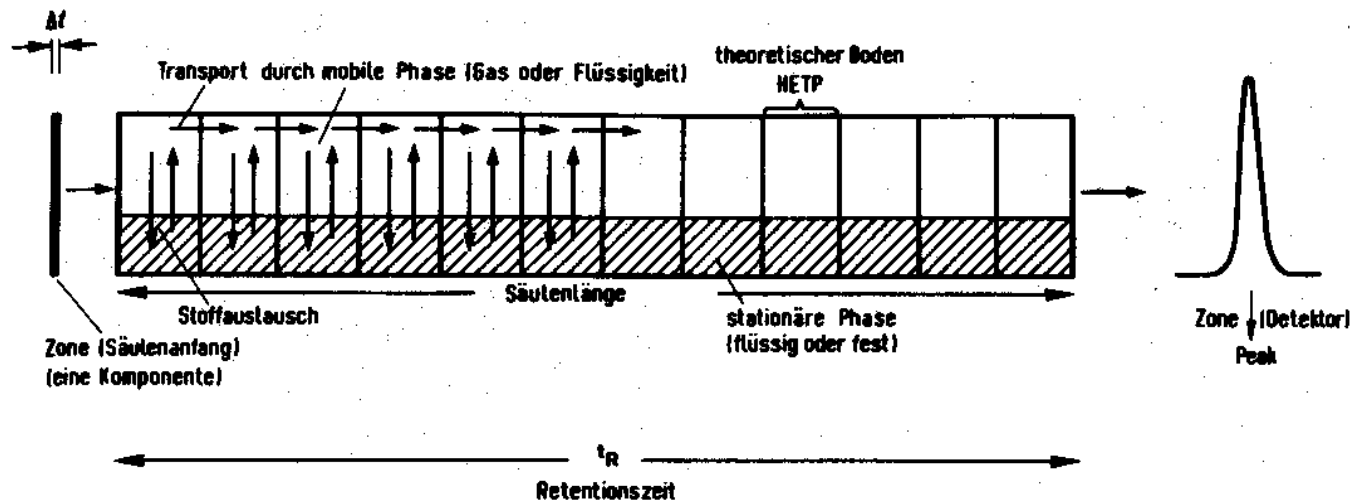
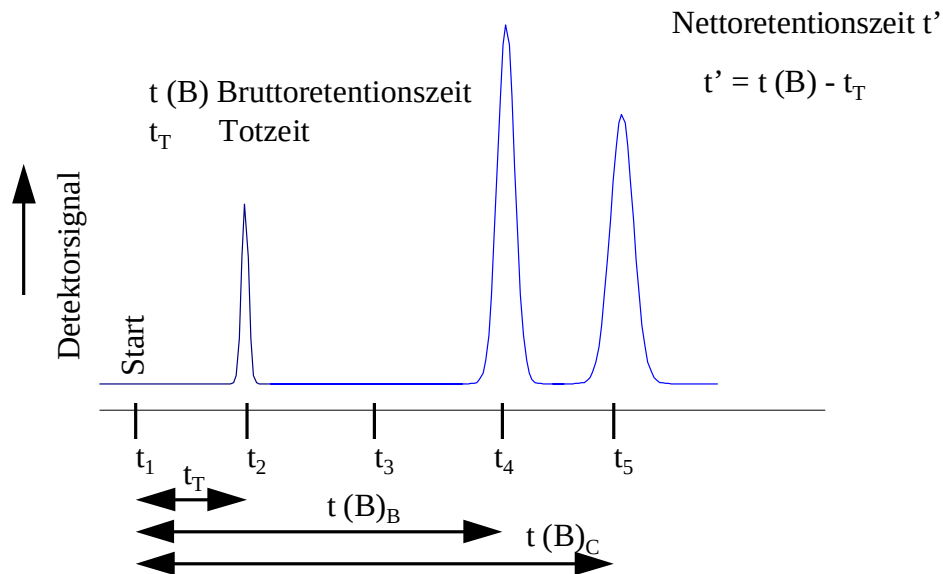
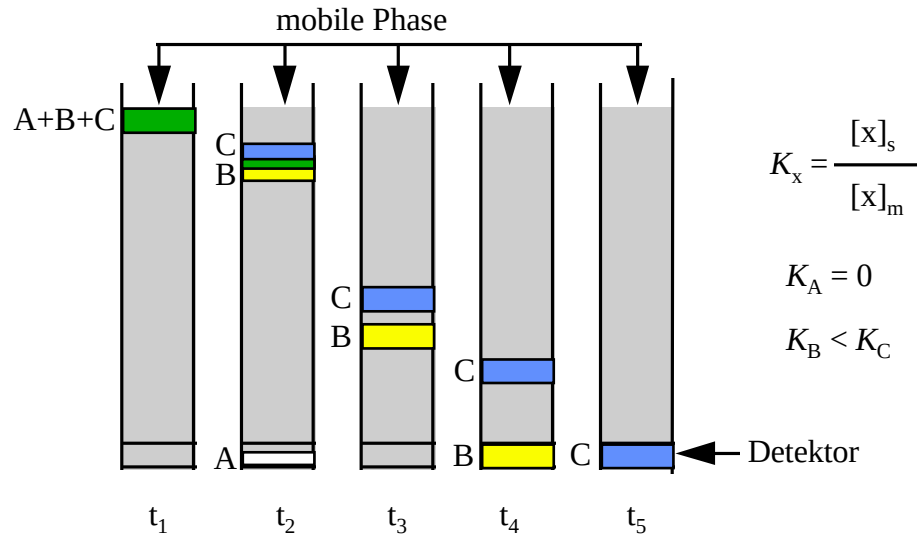


Abb. Die Trennung von Substanzen in einer chromatographischen Säule ist optimal, wenn möglichst viele Phasenübergänge bei möglichst geringer Verbreiterung der ursprünglich aufgegebenen Zonen stattfinden. (aus Schomburg)



Chromatographische Kenngrößen

- **Meßgröße** $\Rightarrow$ Detektorsignal 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 (Inertsubstanzen 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)

$$k' = \frac{t'}{t_T} = \frac{t(B) - t_T}{t_T}$$

⇒ k' (dimensionslos) ergibt sich unmittelbar aus dem Chromatogramm
ideale Werte für k liegen zwischen 1 und 5

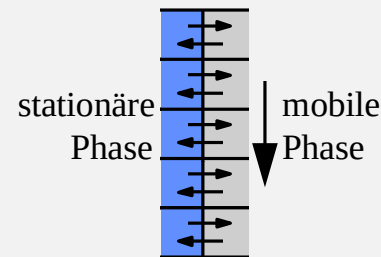
- **Trennfaktor α (auch Selektivität)** ⇒ relative Retention zweier Substanzen (dimensionslos) ⇒ Quotient der Kapazitätsfaktoren der beiden benachbarten Signale (Abb. oben, C + B):

$$\alpha = \frac{k'(C)}{k'(B)} = \frac{t'(C)}{t'(B)}$$

⇒ definitionsgemäß ist α immer größer oder gleich 1
⇒ bei $\alpha = 1$ eluieren beide Substanzen gleichzeitig (Coelution) ⇒ keine Trennung

- **Phasenverhältnis β** ⇒ Volumenverhältnis zwischen mobiler (V_m) und stationärer Phase (V_s)

$$\beta = V_m / V_s$$



- Trennstufenzahl und Bodenhöhe (HETP)

⇒ *der eigentlich dynamische chromatographische Trennvorgang lässt sich zerlegen in nacheinander ablaufende diskrete Trennschritte (Abb. oben)*

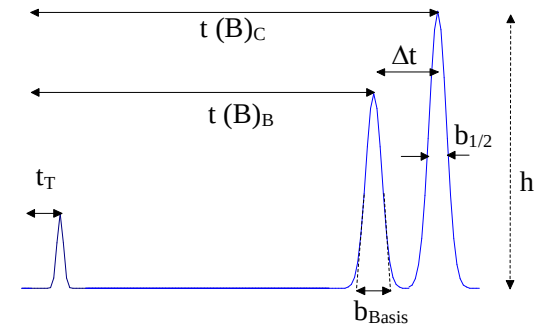
⇒ in jedem dieser *theoretischen Böden* kommt es zur Gleichgewichtseinstellung zwischen den beiden Phasen (höhere Bodenzahl ⇒ bessere Trennung)

⇒ 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:

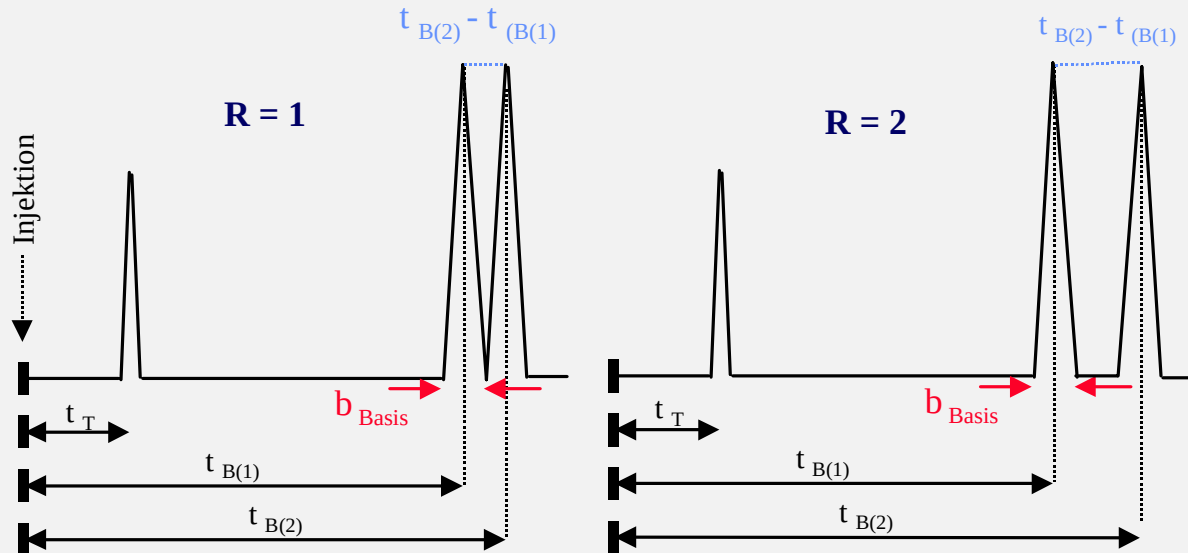
$$HETP = \frac{L}{N_{th}}$$



- Auflösung R (Resolution)

im Gegensatz zum Trennfaktor bezieht die Auflösung die Signalformen zur Beschreibung der Trennung mit ein

$$R = \frac{t(B)_C - t(B)_B}{\frac{b_{Basis(C)} + b_{Basis(B)}}{2}} \quad \text{und mit } b_{Basis(B)} \cong b_{Basis(C)} \cong b_{Basis} \quad R = \frac{\Delta t}{b_{Basis}}$$



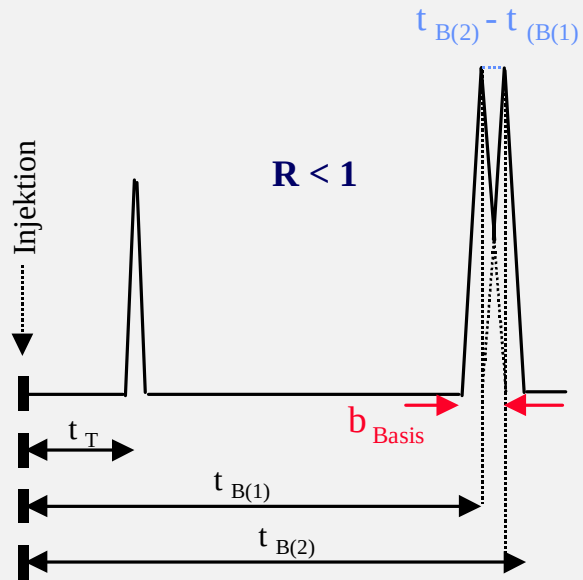


Abb. Beispielchromatogramme für verschiedene Auflösungen (idealisierte Peakformen)

- Grundgleichung zur chromatographischen Auflösung:

$$R = \left(\frac{\alpha - 1}{\alpha} \right) \frac{k'(C)}{1 + k'(C)} \frac{\sqrt{N_{th}}}{4}$$

⇒ Grundlage zur Optimierung von Trennungen:

z.B zur Auswahl

- des Säulenmaterials (α)
- der Menge an stationärer Phase (k')
- der notwendige Säulenlänge (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

Herleitung der nebenstehenden Gleichung:

Umstellen von $N_{th} = 16 \left(\frac{t(B)}{b_{Basis}} \right)^2$ nach b_{Basis}

und einsetzen in $R = \frac{t(B)_C - t(B)_B}{b_{Basis}}$ ergibt:

$$R = \frac{t(B)_C - t(B)_B}{t(B)_C} \frac{\sqrt{N_{th}}}{4}$$

unter Verwendung der Definition des Kapazitätsfaktors

$$k' = \frac{t(B) - t_T}{t_T} \text{ resultiert:}$$

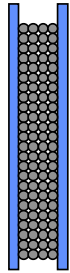
$$R = \frac{k'(C) - k'(B)}{1 + k'(C)} \frac{\sqrt{N_{th}}}{4}$$

Einführung des Trennfaktors $\alpha = \frac{k'(C)}{k'(B)}$

und Umstellung:

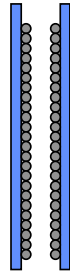
$$R = \left(\frac{\alpha - 1}{\alpha} \right) \frac{k'(C)}{1 + k'(C)} \frac{\sqrt{N_{th}}}{4}$$

1 - 5 mm iD
Länge 1 - 5 m
Rohrwandungen
Glas oder Metall



gepackte oder
mikrogepackte
Säulen

0.1 - 0.5 mm iD
Länge 10 - 150 m
Rohrwandungen
Quarzglas



Dünnschicht-
Kapillarsäule



Dünnsfilm-
Kapillarsäule

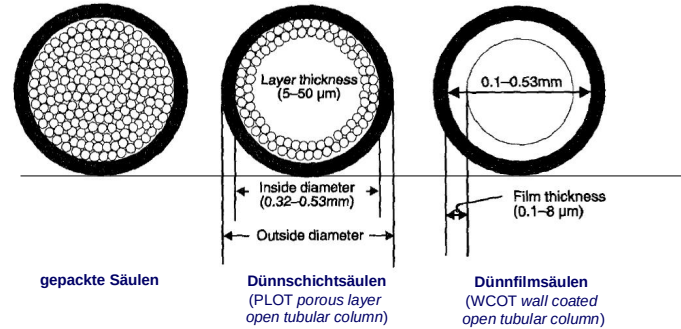


Abb. Säulentypen in der GC



ABsorption



ADsorption

Abb. Mechanismen der Verteilung zwischen mobiler und stationärer Phase (ABsorption ≡ “Auflösen im Ganzen”; ADsorption ≡ “Verbleiben auf der Oberfläche”)

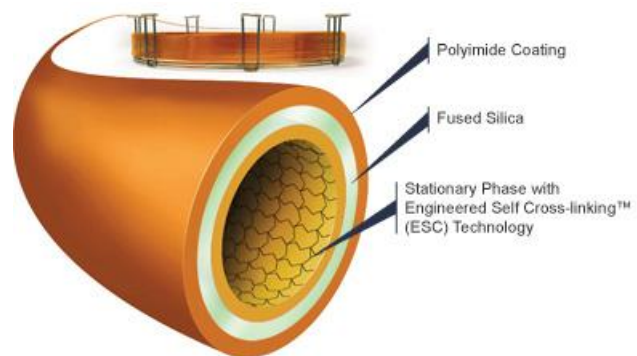


Abb. Gepackte GC Säule



Abb. Kapillarsäule

- heutzutage fast ausnahmslos Einsatz von Kapillarsäulen (insbesondere Dünnsäulen) in der organischen Spurenanalytik

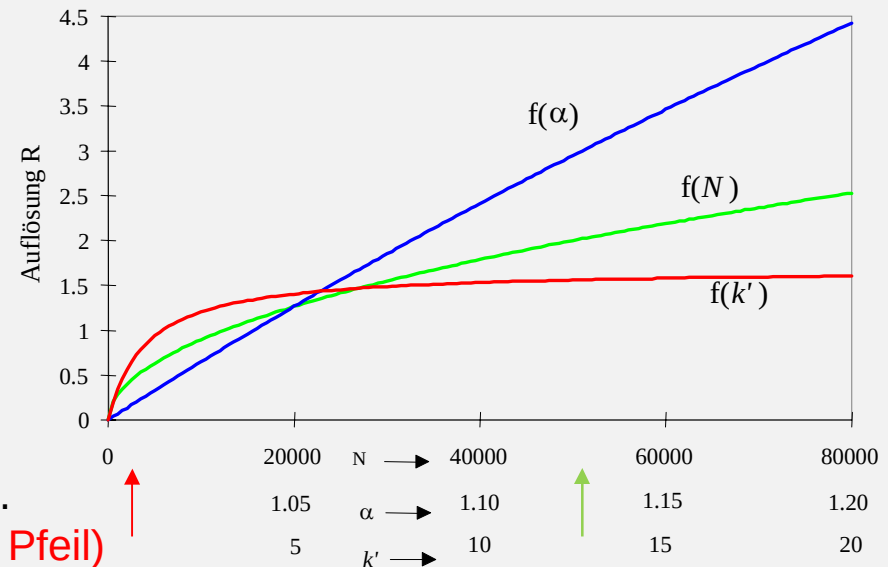
- ⇒ guter Stoffaustausch zwischen mobiler und stationärer Phase
- ⇒ hohe Permeabilität (geringer Druckabfall)
 - ⇒ Möglichkeit lange Säulen einzusetzen
 - ⇒ hohe Trennstufenzahl (N_{th})
 - ⇒ geringere Anforderungen an die Selektivität der Säule
 - ⇒ Säulen sind universeller einsetzbar

Säulenparameter für Dünnsäulen:

- Durchmesser
- Länge (N_{th})
- stationäre Phase (a)
- Filmdicke (k')

Abb. Graphische Darstellung der Grundgleichung zur chromatographischen Auflösung (s.o.)

Auswahl der Kapillarsäulenparameter: z.B. leichtflüchtige Analyten (k' ist klein – **roter Pfeil**)



- ⇒ größere Menge an stationärer Phase
- ⇒ Erhöhung von k' führt zu verbesserter Auflösung (grosse Steigung der “roten” Funktion $f(k')$ bei kleinen k')

oder z.B. bei ohnehin größerem k' (schwerflüchtige Analyten - grüner Pfeil)

- ⇒ zur Verbesserung von R längere Säule (N_{th})
oder andere Phase (α)

Charakteristische chromatographische Größen in Abhängigkeit vom Säulendurchmesser

innerer Durch- messer [mm]	HETP [mm]	N_{th} [m ⁻¹]	typische Flußraten (H ₂) [ml/min]	Proben- kapazität pro Substanz
0.1	0.1	10000	0.2-0.5	< 1 ng
0.18	0.18	5556	0.4-1.0	
0.22	0.22	4545	0.8-2.0	
0.32	0.32	3125	1.7-4.0	
0.53	0.53	1887	3-50	> 200 ng
“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)*

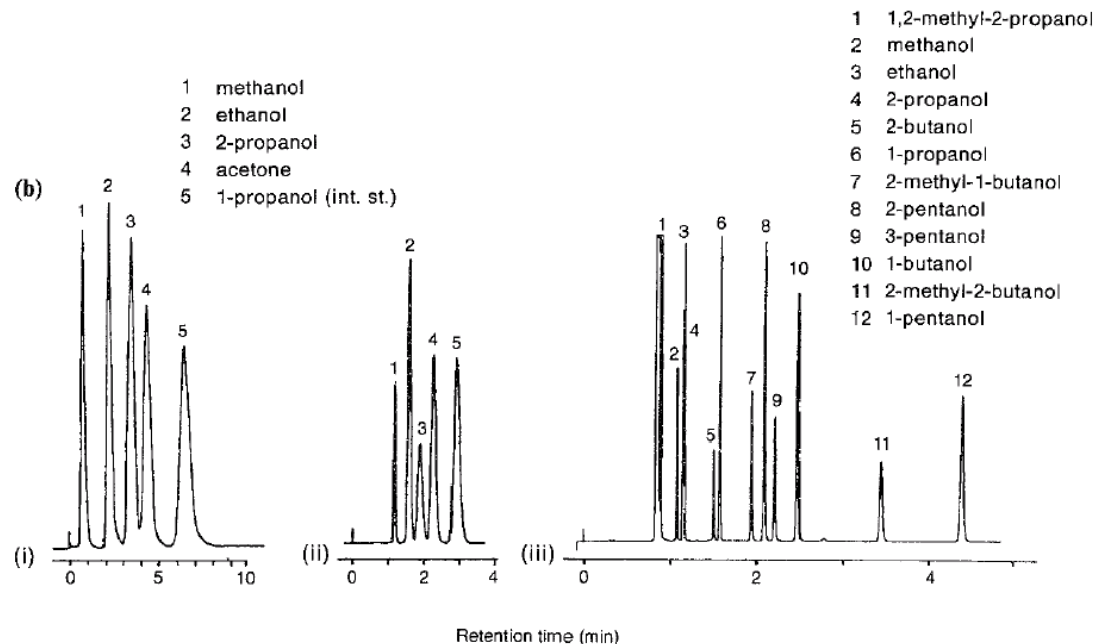


Abb. Vergleich der Trennung auf einer gepackten Säule (links) (2 m Länge, 3 mm i.D.), einer *wide bore* Kapillarfilmsäule (Mitte) (10 m Länge, 0.53 mm i.D. FD 2 µm) und einer "Standard"-Kapillardünnsäule (rechts) (25 m Länge, 0.25 mm i.D., FD 0.25 µm)

Mobile Phasen in der GC

⇒ hauptsächlich Helium, aber auch N₂ und H₂

⇒ *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

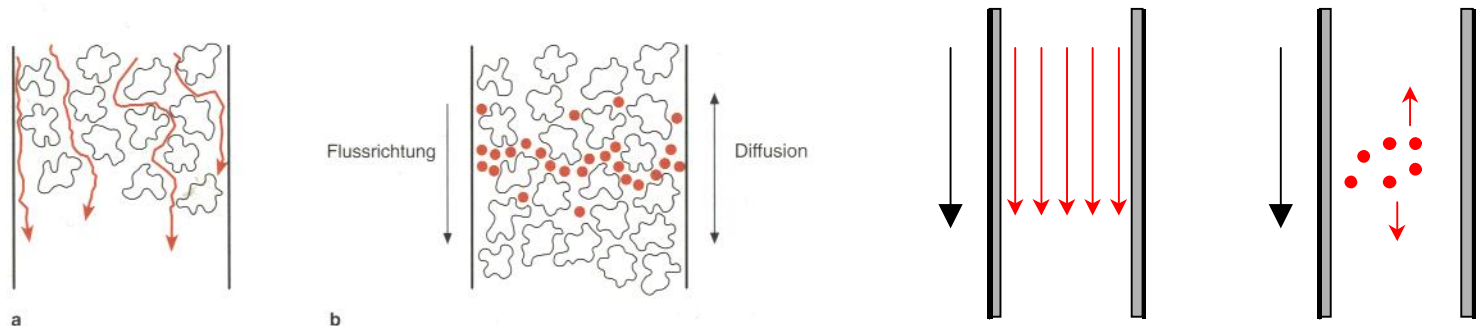


Abb. Schematische Darstellung der Eddy-Diffusion **(a)** und der Longitudinaldiffusion **(b)** bei gepackten Säulen (links) und Kapillarsäulen (rechts)

Eddy-Diffusion $\Rightarrow$ unterschiedliche Wegstrecken durch das Packungsmaterial ansonsten gleicher Moleküle führen zu einem Erreichen des Detektors zu unterschiedlichen Zeitpunkten $\Rightarrow$ Peakverbreiterung (nicht relevant bei Kapillarsäulen)

Longitudinaldiffusion $\Rightarrow$ zufällige Bewegung der Moleküle (molekulare Diffusion) entlang der Säulenachse $\Rightarrow$ Peakverbreiterung

Massentransfer $\Rightarrow$ Gleichgewichtseinstellung an der Phasengrenze stationäre/mobile Phase benötigt Zeit $\Rightarrow$ da die mobile Phase aber in Bewegung ist, kann sich der Gleichgewichtszustand nicht vollständig einstellen $\Rightarrow$ Zunahme der Höhe eines theoretischen Bodens (HETP)

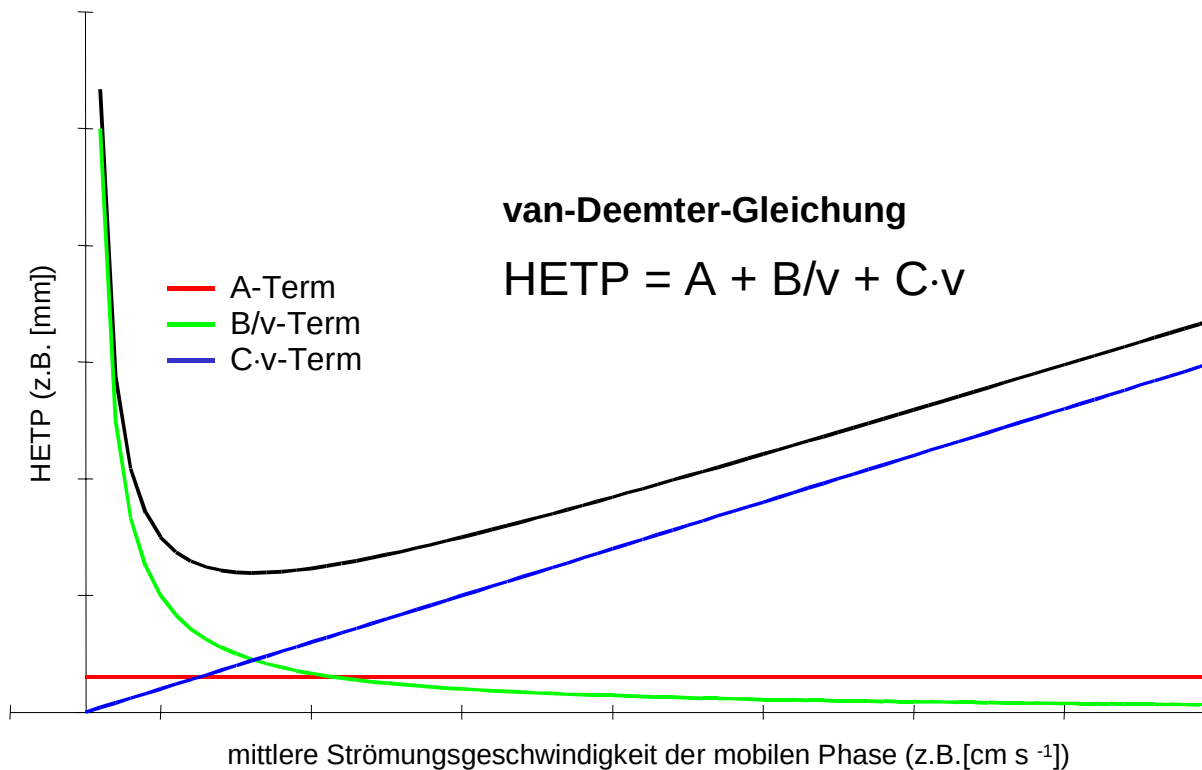


Abb. Beiträge der Eddy-Diffusion (A-Term), der Longitudinaldiffusion (B-Term) und des Massentransfers (C-Term) zum Kurvenverlauf der van-Deemter Funktion (schwarze Kurve)

- ⇒ 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 H₂ ideal (hat aber auch gravierende Nachteile: Explosionsgefahr!)

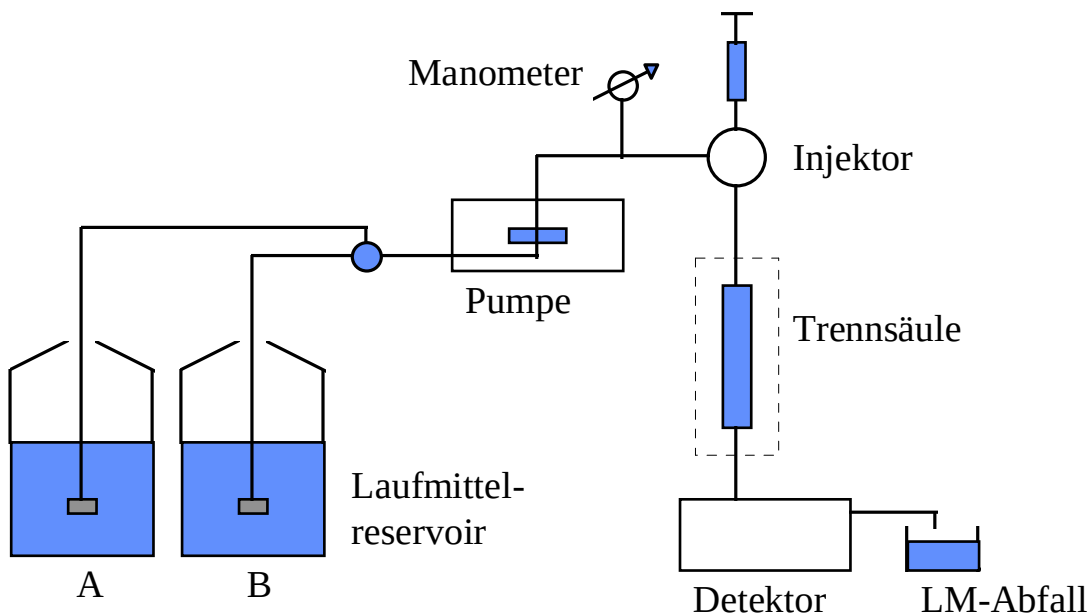
Flüssigchromatographie (LC, *Liquid Chromatography*)

- HPLC (High Performance (or Pressure) Liquid Chromatography)
- Ausschlußchromatographie (Size Exclusion Chromatography) (SEC))
- Affinitätschromatographie
- Ionenchromatographie
- Dünnschichtchromatographie (TLC, Thin-Layer Chromatography)
- Kapillar-Elektrophorese (CE)

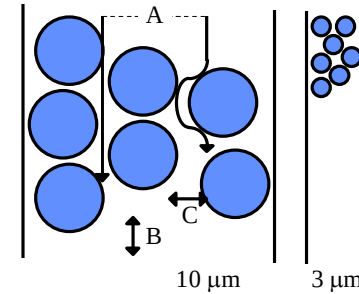
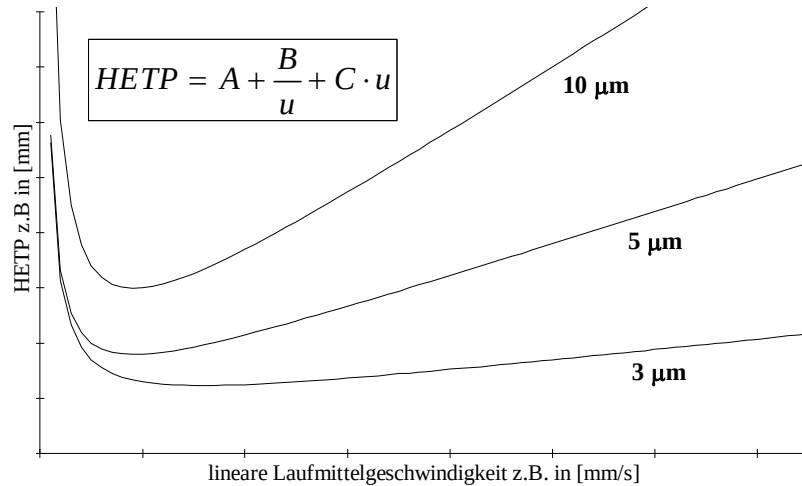
Hochdruckflüssigchromatographie (HPLC)

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 unzersetzt verdampfen lassen



typische van-Deemter HETP/u-Kurven und Trägerpartikeldurchmesser



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 Kornes 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 / Adsorptionschromatographie

- in der Vergangenheit vor allem
Flüssigkeits-Flüssigkeits-Chromatographie
- ⇒ polare stationäre Phasen, wie Wasser oder Triethylenglycol
adorptiv 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 (**R**eversed-**P**hase)-Chromatographie) (Graphik nächste Seite)

Polarität der Analyten:

$A < B < C$

z.B.

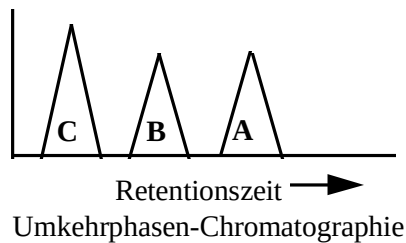
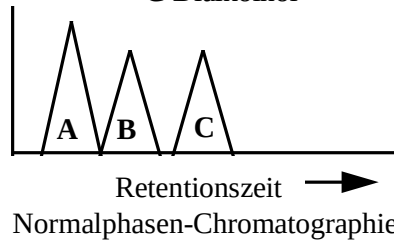
A Alkan,

B Monoalkohol

C Dialkohol



polare Analyten eluieren zuerst
(Umkehrphasen-Chromatographie)



Stationäre Phasen

Silicagel (Kieselgel)



Stationäre Phase und insbesondere Trägermaterial für chemisch gebundene stationäre Phasen i.d. HPLC

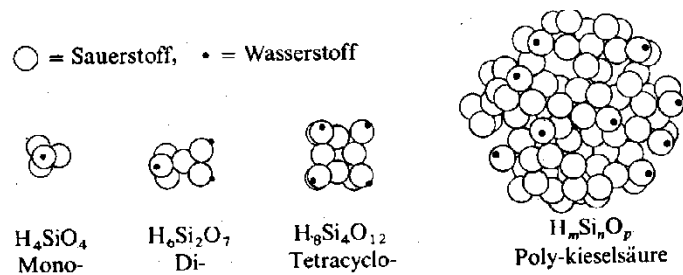


Abb. Veranschaulichung der Kondensation von Mono- zu Polykieselsäure (Bildung von Kieselgel-Partikeln)(aus: Hollemann/Wiberg)

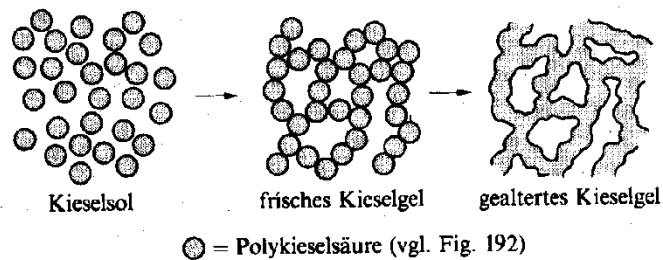


Abb. Bildung der Porenstruktur von Kieselgel-Partikeln

(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

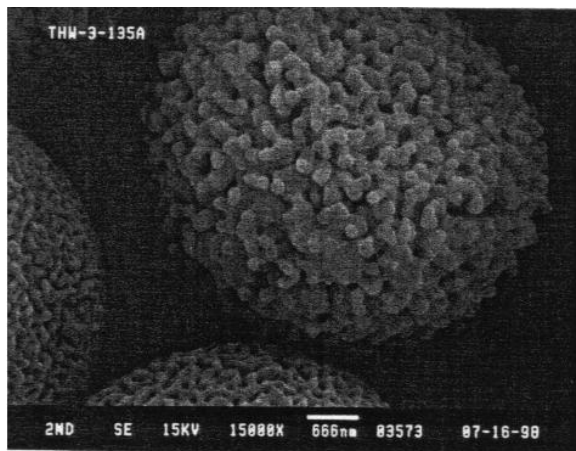
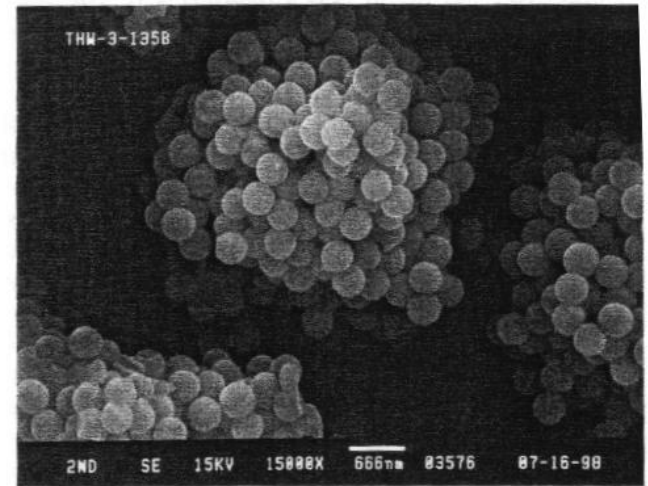


Abb. Mikroskopische Aufnahmen von Kieselgel-Partikeln für die HPLC

⇒ *poröse, sphärische Mikropartikel mit Durchmessern oft < 5 µm mit chemisch gebundenen Phasen*

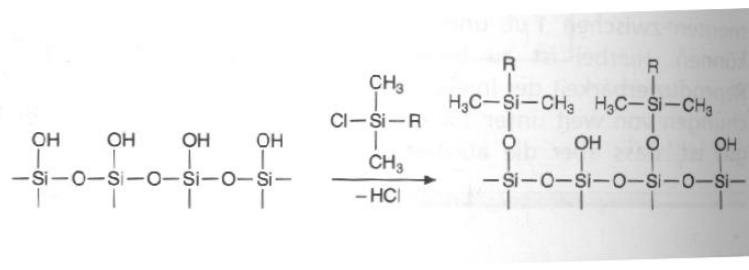
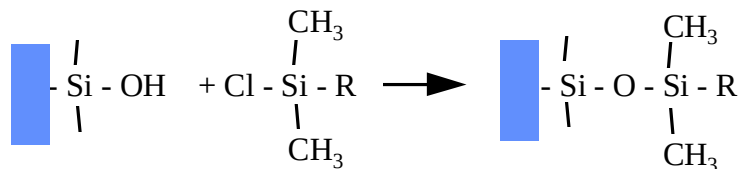


Abb. Chemische Modifizierung von Kieselgel mit Alkyldimethylchlor-silanen

⇒ unterschiedliche Funktionalitäten ⇒ unterschiedliche Polaritäten



chemisch-gebundene Phasen

Normalphasen

R = $-(\text{CH}_2)_3\text{CN}$ (Cyanopropyl-)
 $-(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ (Diol-)
 $-(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ (Amino-)

Umkehrphasen

R = $-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ (n-Butyl-)	C4-Phase
$-(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$ (n-Octyl-)	C8-Phase
$-(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$ (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

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**

**Die Klausur findet am 25.02.2011 von 10:00-12:00h
in C-01, C-02 & C-03 statt.**

**Anmeldung via Jogustine in folgendem
Zeitraum: 02.01. - 20.02.2012**

Viel Erfolg !

Quantifizierung in der Analytischen Chemie

in der Grundvorlesung Analytische Chemie

Literatur:

W. Gottwald, Statistik für Anwender, Wiley-VCH, Weinheim, 2000

Kapitel in:

M. Otto, Analytische Chemie, 3. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, 2006

Harris, Lehrbuch der Quantitativen Analyse, Springer, Berlin, 2002

Jörg Warnke, Thorsten Hoffmann
Universität Mainz, 2007

Mit Dank an Jörg Bettmer für zu Verfügung gestelltes Material

Zweck der Analytischen Chemie:

Ermittlung von quantitativen Daten (Stoffmenge, Gehalt, Konzentration) durch Messung von Proben.

Jede Messung ist Fehlerbehaftet!!!

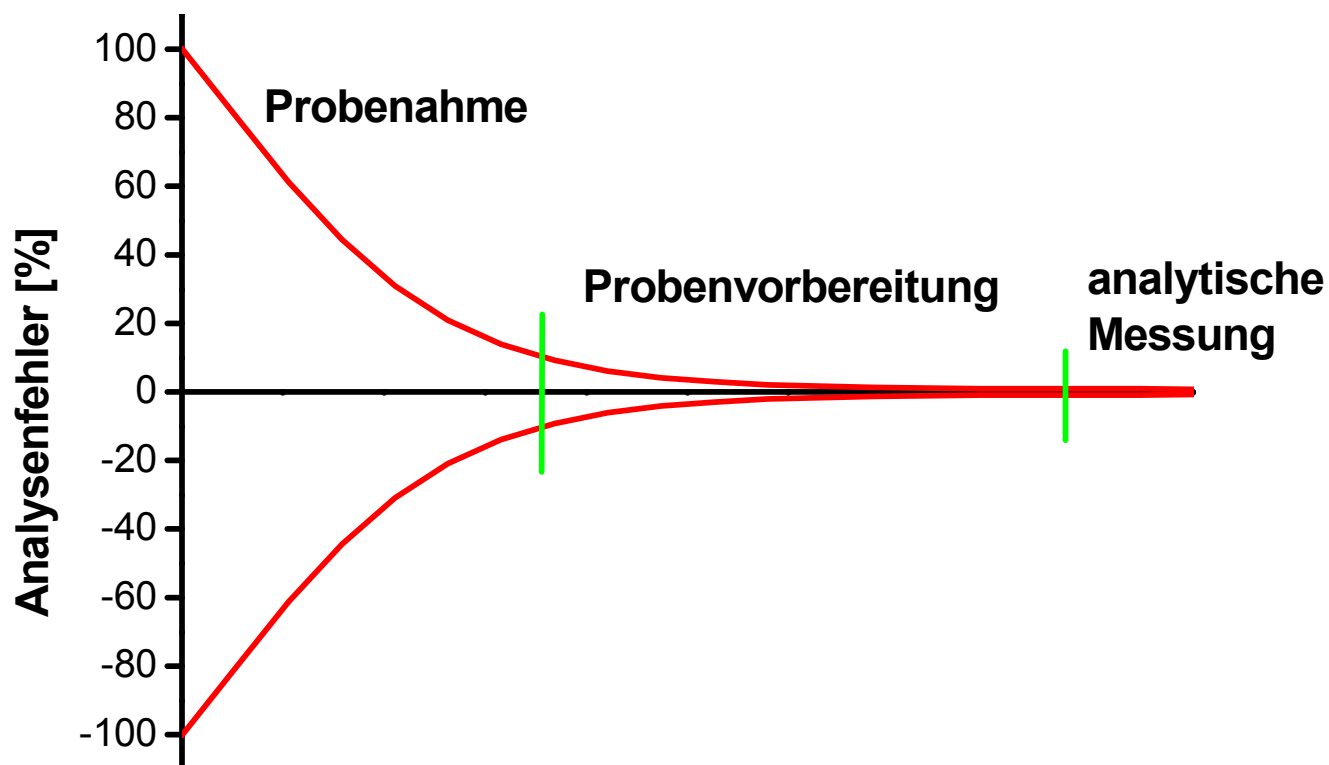
Fehler können sein:

- 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,...)

Fehlerquellen in der Analytischen Chemie



$$\sigma^2_{\text{Gesamt}} = \sigma^2_{\text{Probenahme}} + \sigma^2_{\text{Probenvorbereitung}} + \sigma^2_{\text{Messung}}$$

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)

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 Methodenvalidierung erkennbar!

Zufälliger Fehler (statistischer Fehler) → Präzision

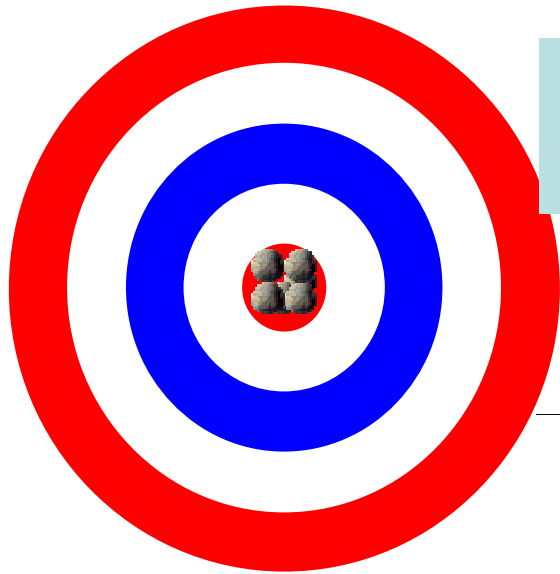
Streuung der physikalischen Messungen.

→ nicht eliminierbar!

→ sehr einfach sichtbar (Streuung der Messwerte)

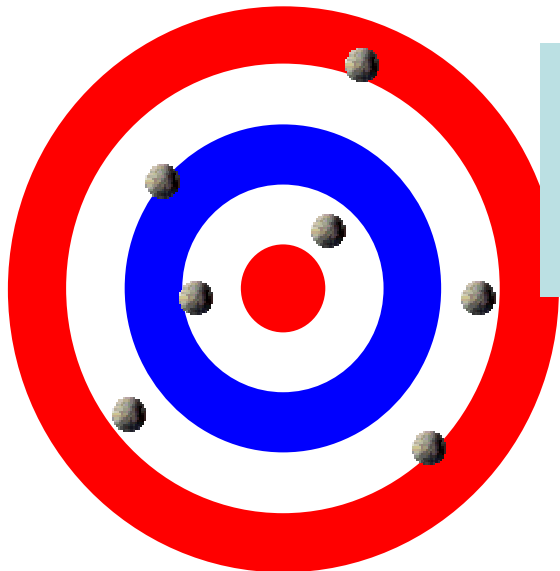
→ mit statistischen Methoden beschreibbar

Präzision und Richtigkeit



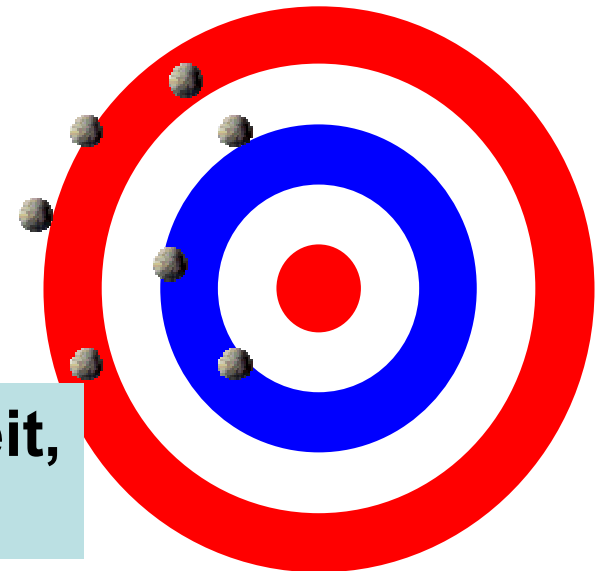
**hohe Richtigkeit,
hohe Präzision!**

**mangelnde Richtigkeit,
hohe Präzision!
→ systematische Fehler**



**hohe Richtigkeit,
schlechte Präzision!
→ zufällige Fehler**

**mangelnde Richtigkeit,
schlechte Präzision!**



Statistische Behandlung von Messwerten

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“ μ .

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.

$$s = \sqrt{\frac{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

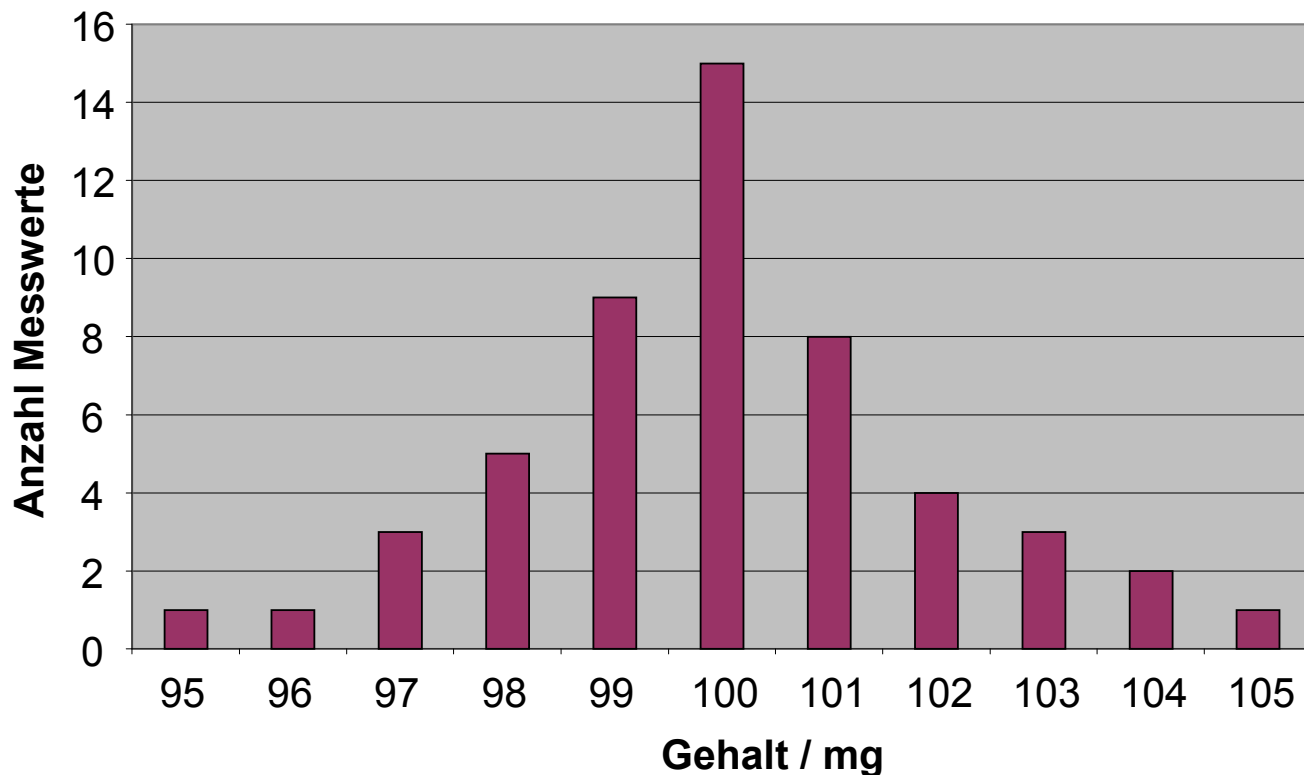
Der Variationskoeffizient CV (früher „relative Standardabweichung“, RSD) gibt die relative Größe von s in Bezug auf $\bar{x}$ an.

$$CV = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100\%$$

Statistische Behandlung von Messwerten

Häufigkeitsverteilung

Ein Labor misst z.B. den Wirkstoffgehalt in Tabletten durch eine Stichprobe von n Tabletten aus einer Charge von 100.000 Stück. Der gemessene Wirkstoffgehalt wird auf 1mg gerundet (Anmerkung: Erzeugung von Klassen).



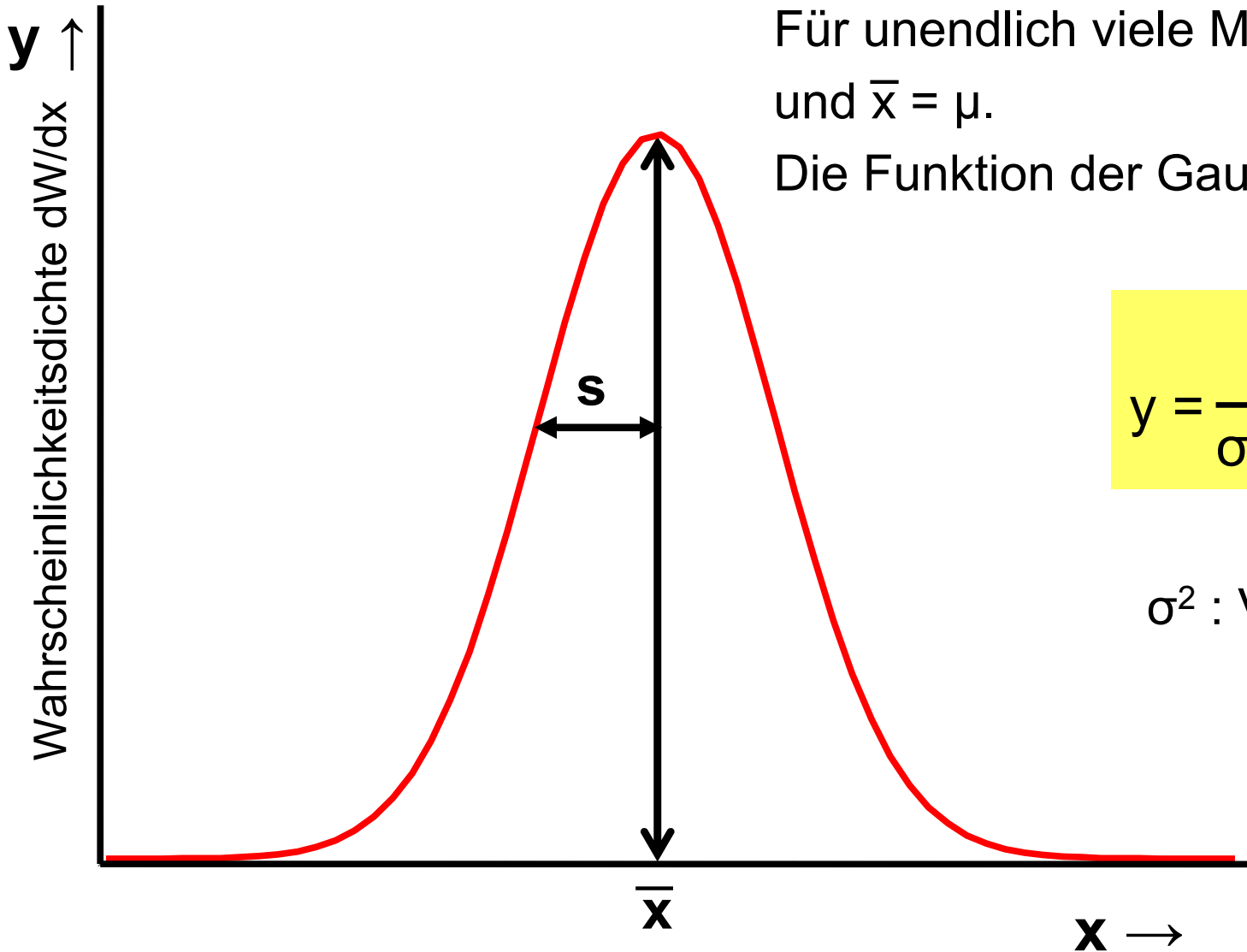
$$\bar{x} = 100,02mg$$

$$s = 2mg$$

$$n = 52$$

Im Idealfall ist solch eine Verteilung ähnlich einer Gauß-Kurve. Für unendlich viele Messungen geht also unsere Häufigkeitsverteilung in eine Gauß-Verteilung über. Wir gehen für die weiteren Betrachtungen von diesem idealen Verhalten aus.

Gauß-Verteilung (Normalverteilung)



Für unendlich viele Messungen wird $s = \sigma$
und $\bar{x} = \mu$.

Die Funktion der Gauß-Kurve lautet:

$$y = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}$$

σ^2 : Varianz

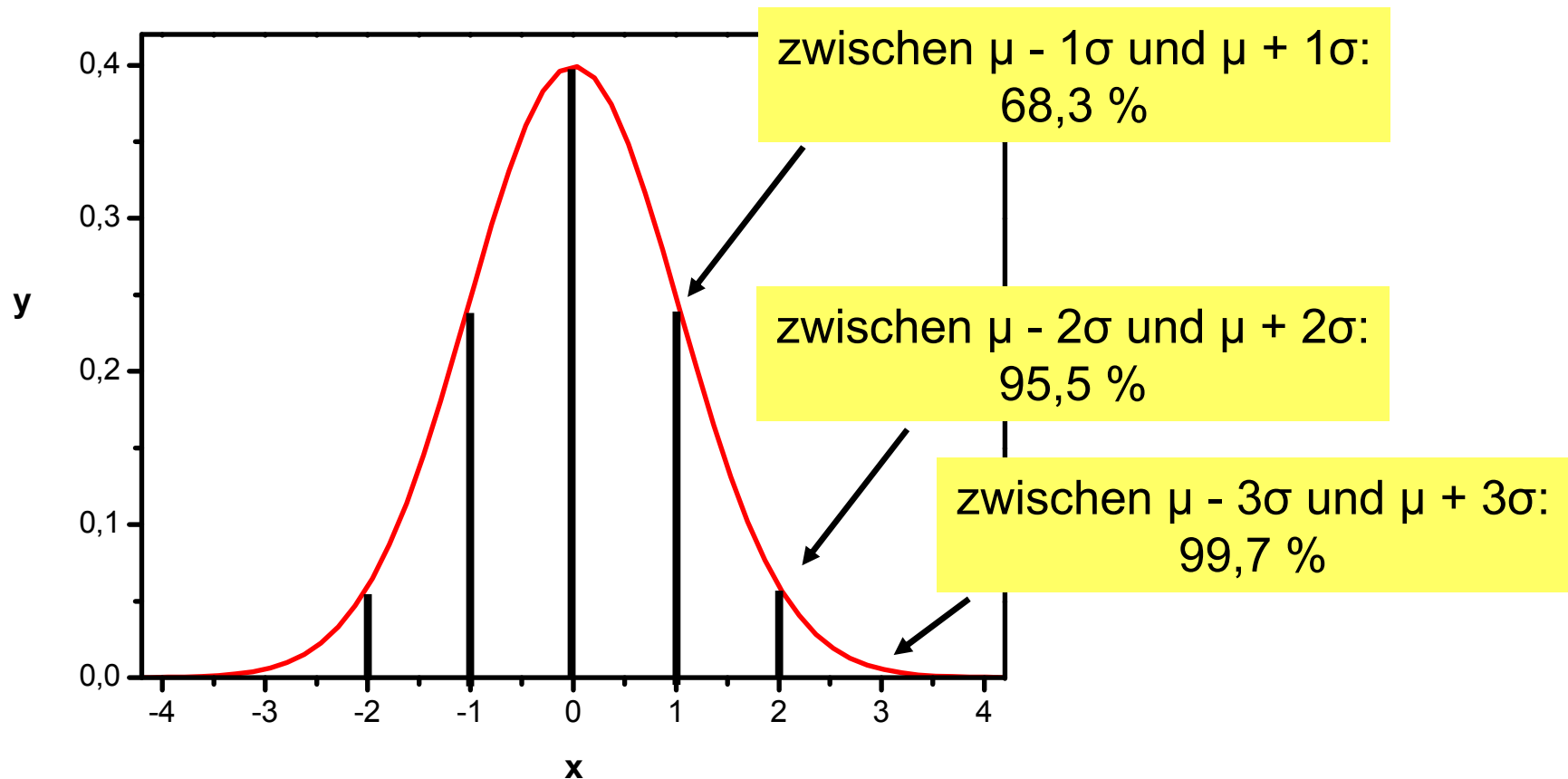
Eigenschaften:

- Maximum bei μ (wahrer Wert, Erwartungswert)
- Wendepunkte im Abstand $\pm \sigma$
- Fläche in Intervall $x \pm \Delta x$ gibt Wahrscheinlichkeit an, mit der x auftritt

Normierte Gauß-Verteilung

Um Abweichungen vom Mittelwert in Vielfachen der Standardabweichung ausdrücken zu können, wird x in z transformiert: $z = \frac{x - \mu}{\sigma}$

Es ergibt sich die normierte Gauß-Verteilung: $y = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{z^2}{2}}$
hier ist $\mu=0$ und $\sigma=1$



(→ Ein Messwert tritt im Intervall -1 bis 1, also im Abstand 1σ , mit 68,3% Wahrscheinlichkeit auf.)

Student t-Verteilung

- reale Verteilung
- Ist ähnlich der Gauss-Verteilung, flachgedrückte Kurve
- Form Abhängig von Zahl der Messungen (Freiheitsgrade $f = n-1$)
- bei geringer Zahl an Wiederholungsmessungen
- Gauß:

$$z = \frac{x - \mu}{\sigma}$$

-Student:

$$t = \frac{\bar{x} - \mu}{\frac{s}{\sqrt{N}}}$$

x: Messwert;

$\bar{x}$: Stichprobenmittelwert;

μ : Erwartungswert

(Mittelwert der Gesamtheit)

s: gemessene Standardabweichung

σ : Standardabweichung
der Gesamtheit

N: Zahl der Stichproben

t: Students-Faktor, genauer: t (P;f)

f: Freiheitsgrade (= n - 1)

P: Wahrscheinlichkeit

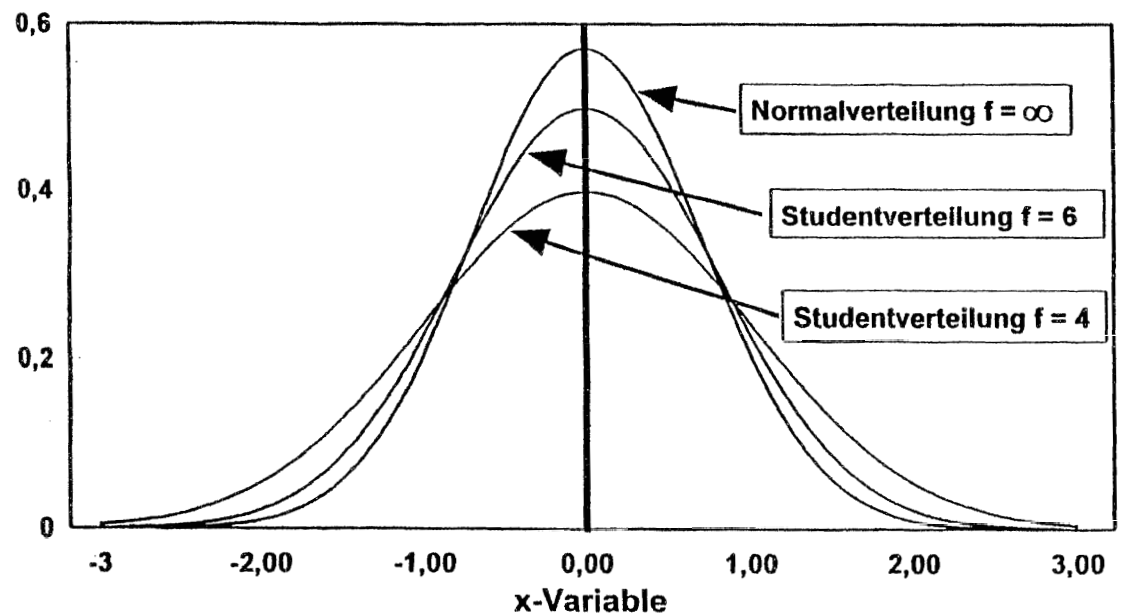


Abb. 5-1. Normal- und Studentsche t-Verteilung

aus: Gottwald

Werte für den t-Faktor nach Student

Zahl der 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 μ 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

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.



12,0 12,1 12,2 12,3 12,4 12,5 12,6 12,7 12,8 12,9 13,0

Kohlenhydratgehalt [g/100 g Proteingehalt]

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

Table 1. Certified Values of Constituent Elements

Element	Content, ^a (Wt. Percent)
Chlorine	0.28 ± 0.01
Phosphorus	1.11 ± 0.04
Potassium*	0.996 ± 0.007
Sodium	0.243 ± 0.013
Sulfur	0.78 ± 0.01

Bovine Liver

Element	Content, ^a (μg/g)
Arsenic	0.047 ± 0.006
Cadmium	0.44 ± 0.06
Calcium	120 ± 7
Cobalt	0.21 ± 0.05
Copper	158 ± 7
Iron	194 ± 20
Lead*	0.135 ± 0.015
Magnesium	600 ± 15
Manganese	9.9 ± 0.8

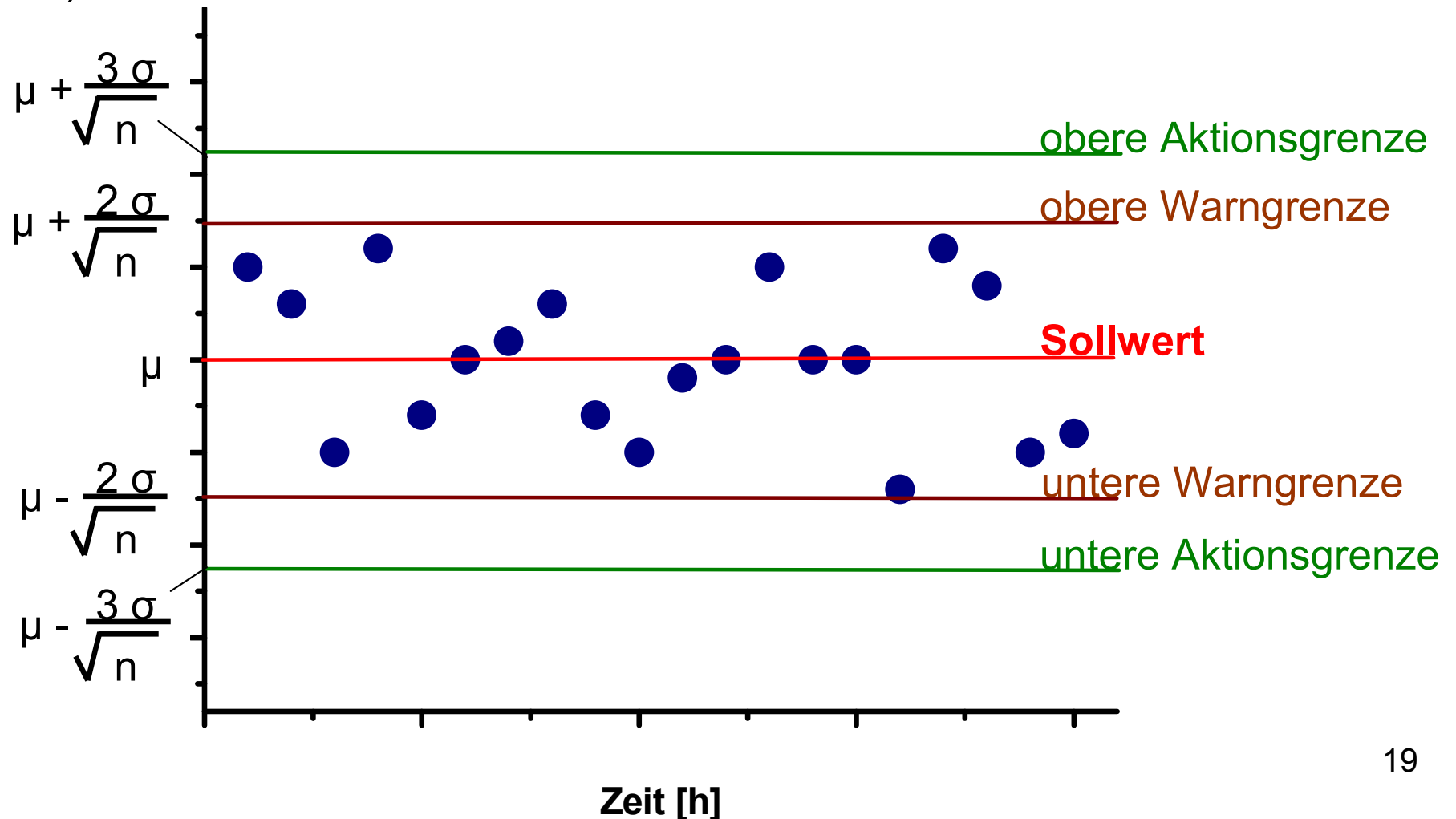
Element	Content, ^a (μg/g)
Mercury	0.004 ± 0.002
Molybdenum	3.5 ± 0.5
Rubidium*	12.5 ± 0.1
Selenium	0.71 ± 0.07
Silver	0.04 ± 0.01
Strontium*	0.138 ± 0.003
Uranium*	0.00071 ± 0.00003
Vanadium*	0.099 ± 0.008
Zinc	123 ± 8

^aDry weight: For drying instructions, see the section of this Certificate on Instructions for Drying.

Kontrollkarten

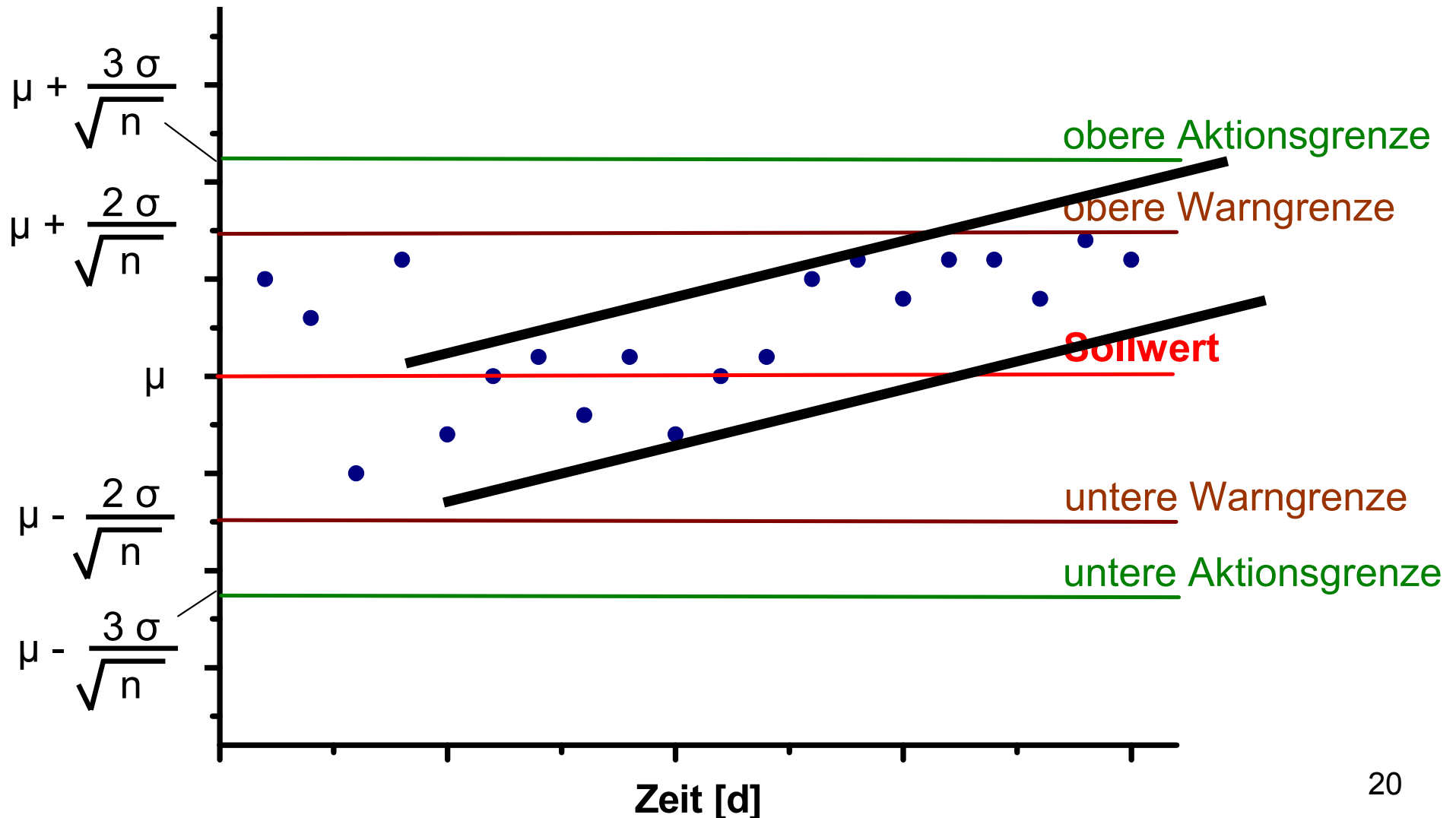
Eine **Kontrollkarte** ist die anschauliche Darstellung der Vertrauensintervalle für eine Gauß-Verteilung.

Verwendung z.B. zur Kontrolle der Kalibrierung eines analytischen Instruments oder eines Herstellungsprozesses (Gehalt eines Wirkstoffs in Tabletten).



Kontrollkarten

Kontrollkarten zeigen an, ob ein (analytischer) Prozess innerhalb festgelegter Grenzen verläuft, und ob es eine systematische Drift weg von der Zielgröße (μ) gibt.



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)

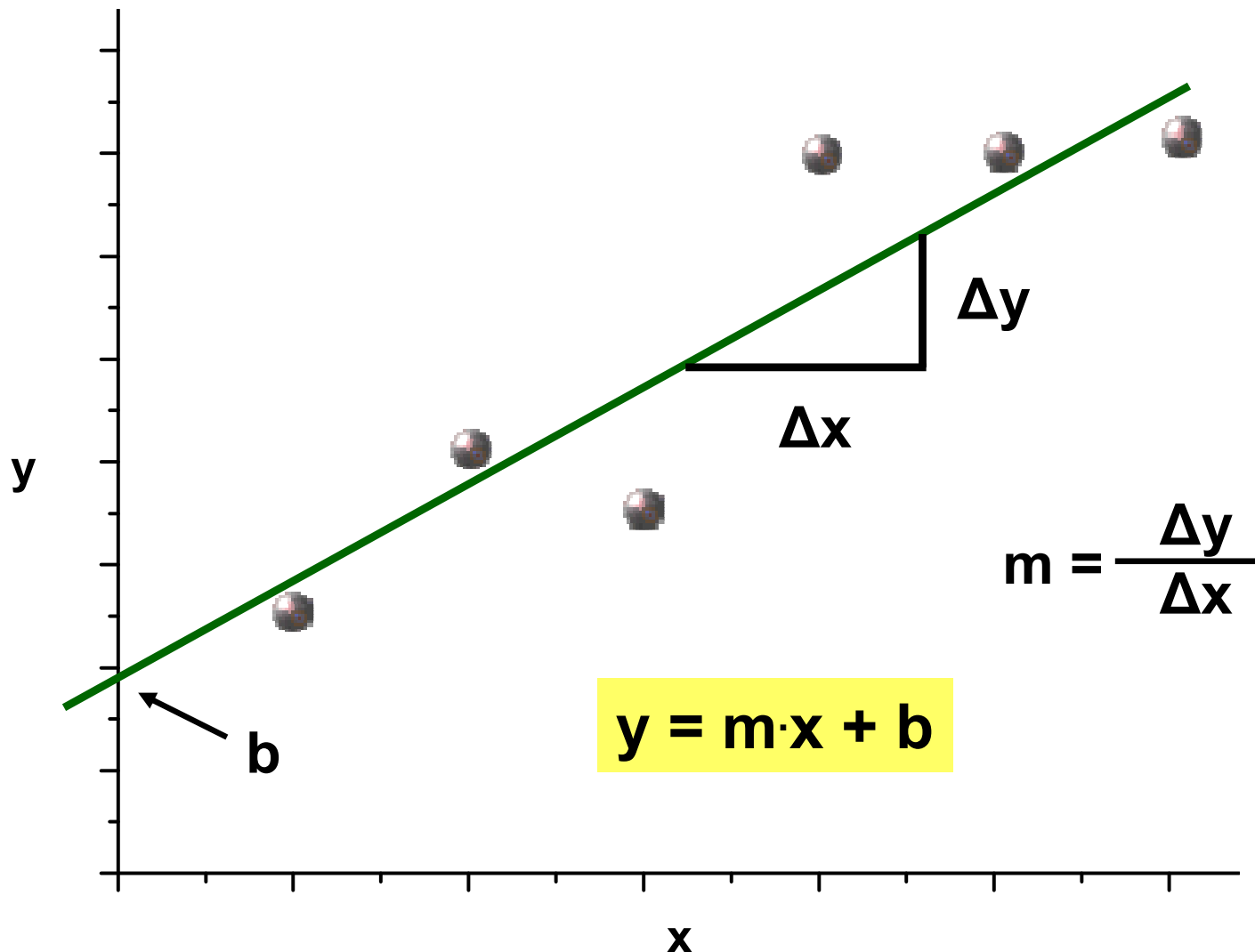
- An der Nachweisgrenze (=Konzentration) wird ein Analyt mit bestimmter (z.B. 50%iger) Wahrscheinlichkeit nachgewiesen.
- Nachweisgrenze (NWG) = $y_B + 3 s_B$
 - y_B : Mittelwert des Untergrundsignals bzw. Blindwertes (Leerwertes)
 - s_B : Standardabweichung des Untergrundsignals bzw. Blindwertes (Leerwertes) (der Faktor 3 ist aus der Statistik abgeleitet)

Bestimmungsgrenze

- Ab der Bestimmungsgrenze kann die Konzentration mit einer bestimmten Präzision (Vertrauensbereich) angegeben werden.
- Bestimmungsgrenze = $y_B + 6 s_B$

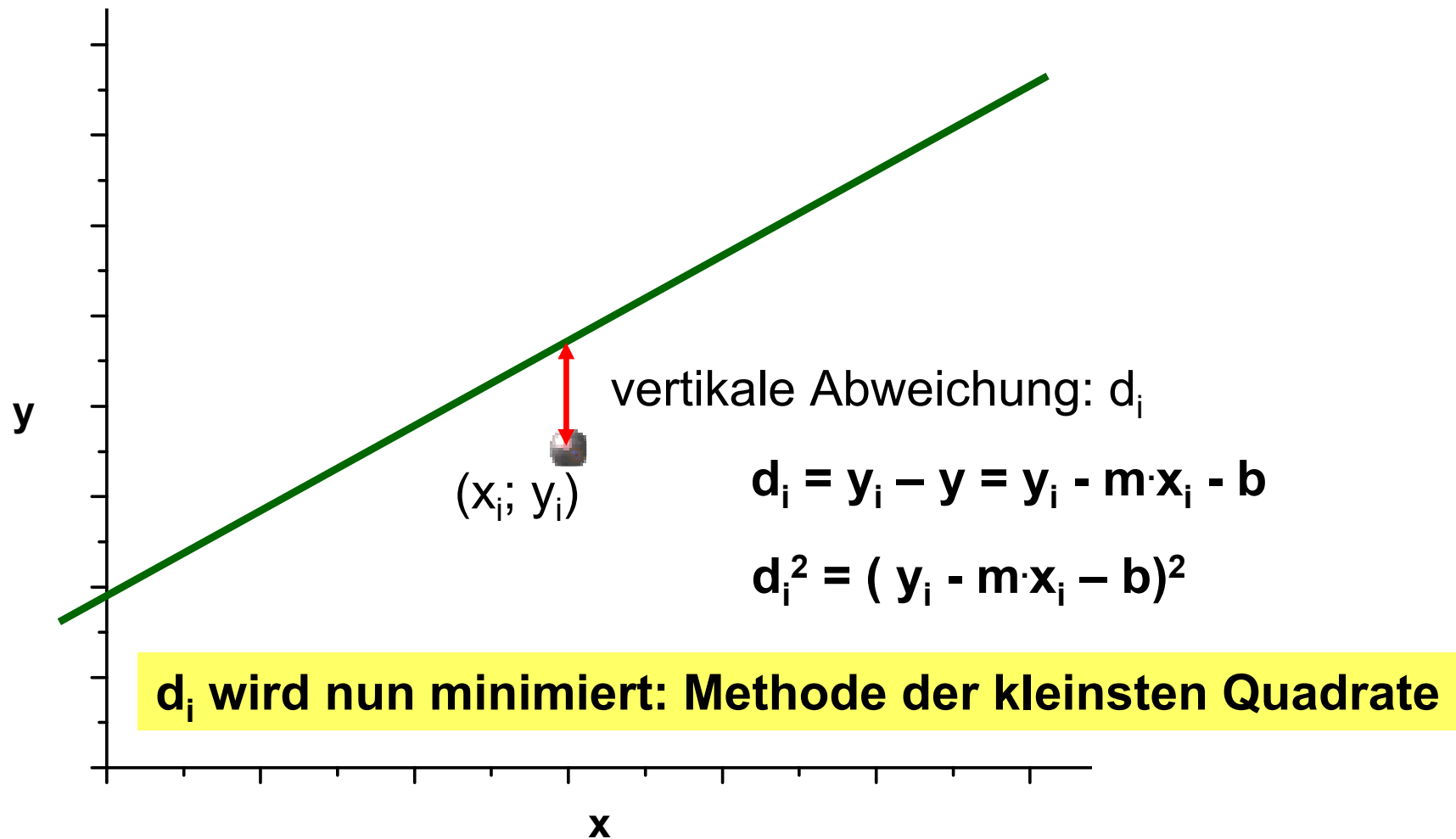
Kalibrierung

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.

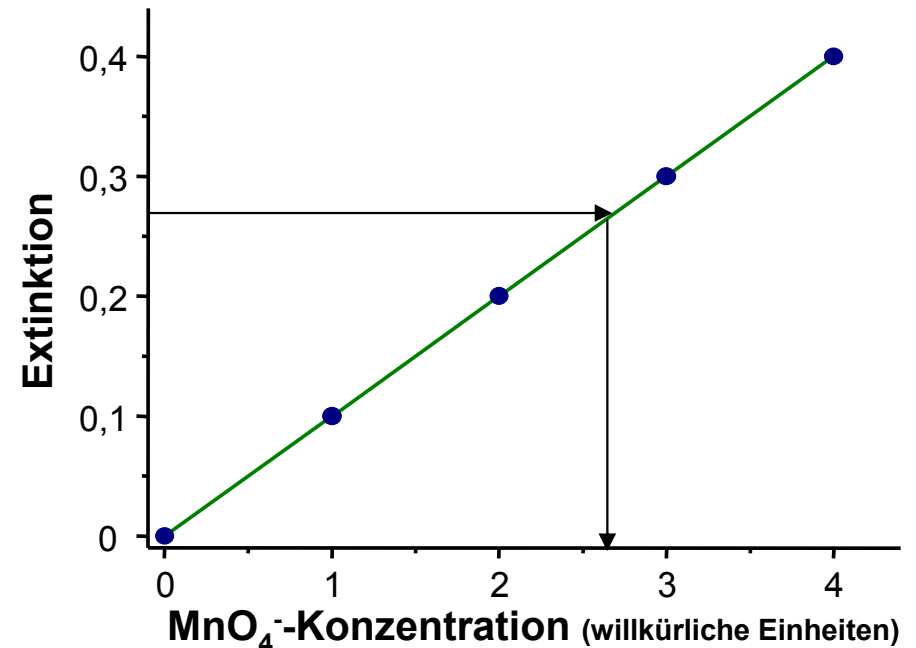
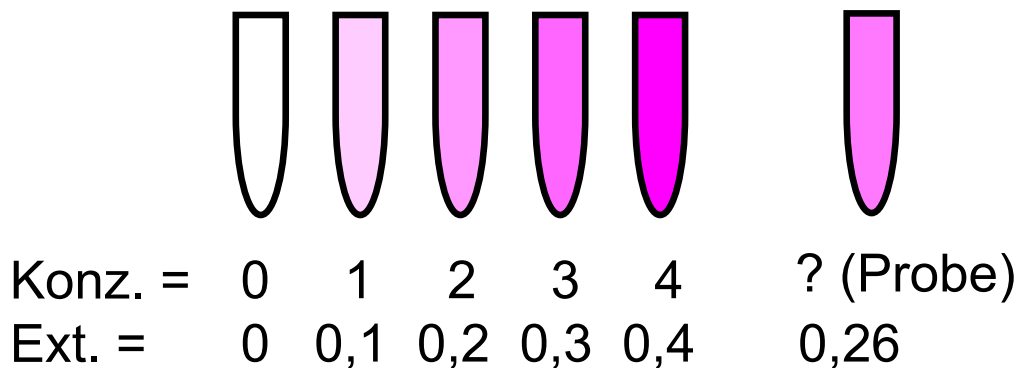


Formeln hierzu: siehe Literatur

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

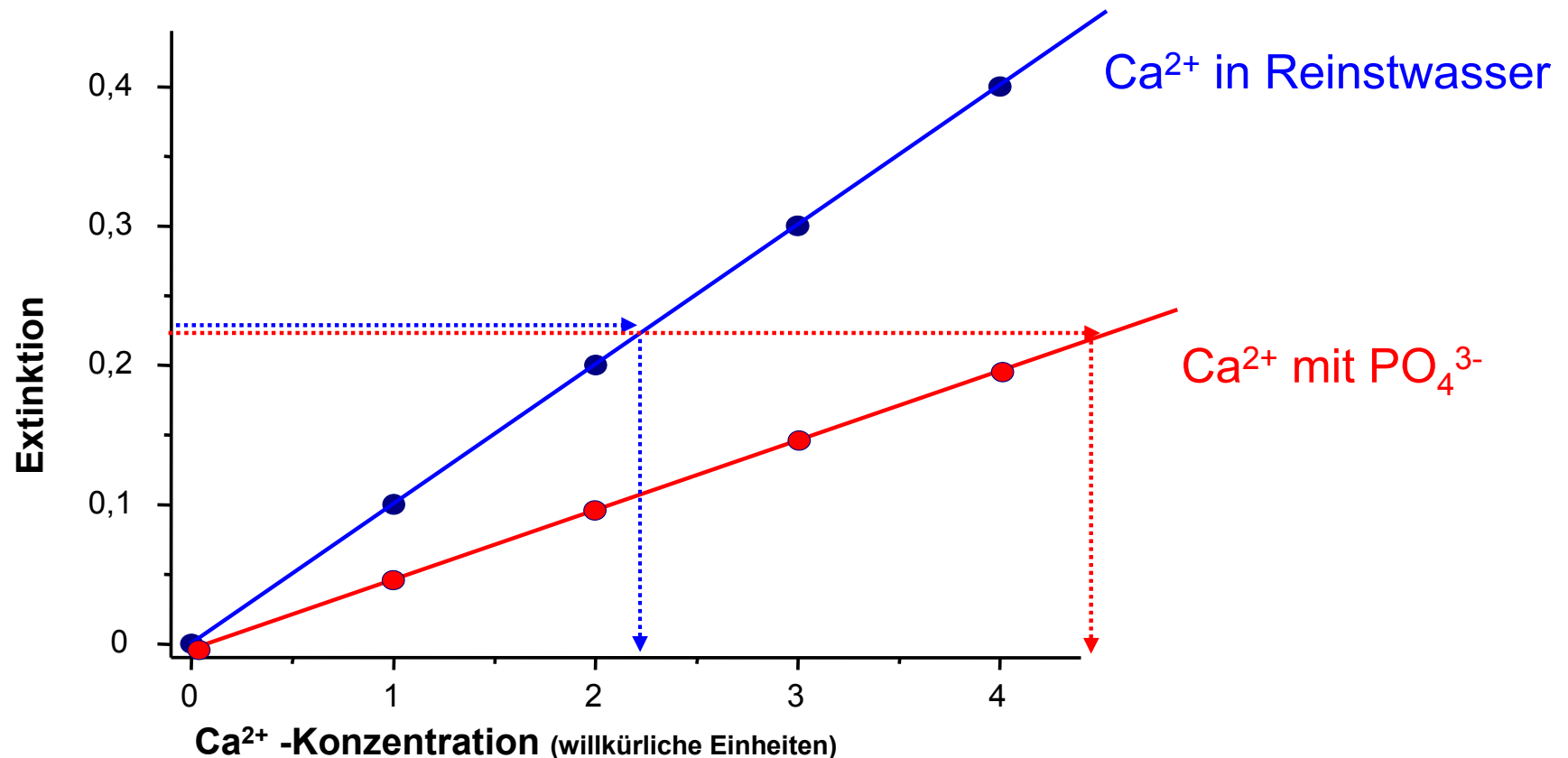
- sehr gut geeignet für Routinebetrieb (viele, ähnliche Proben).
- viele Proben ohne zusätzlichen Aufwand analysierbar.
- Standardlösungen z. T. wieder verwendbar.

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.

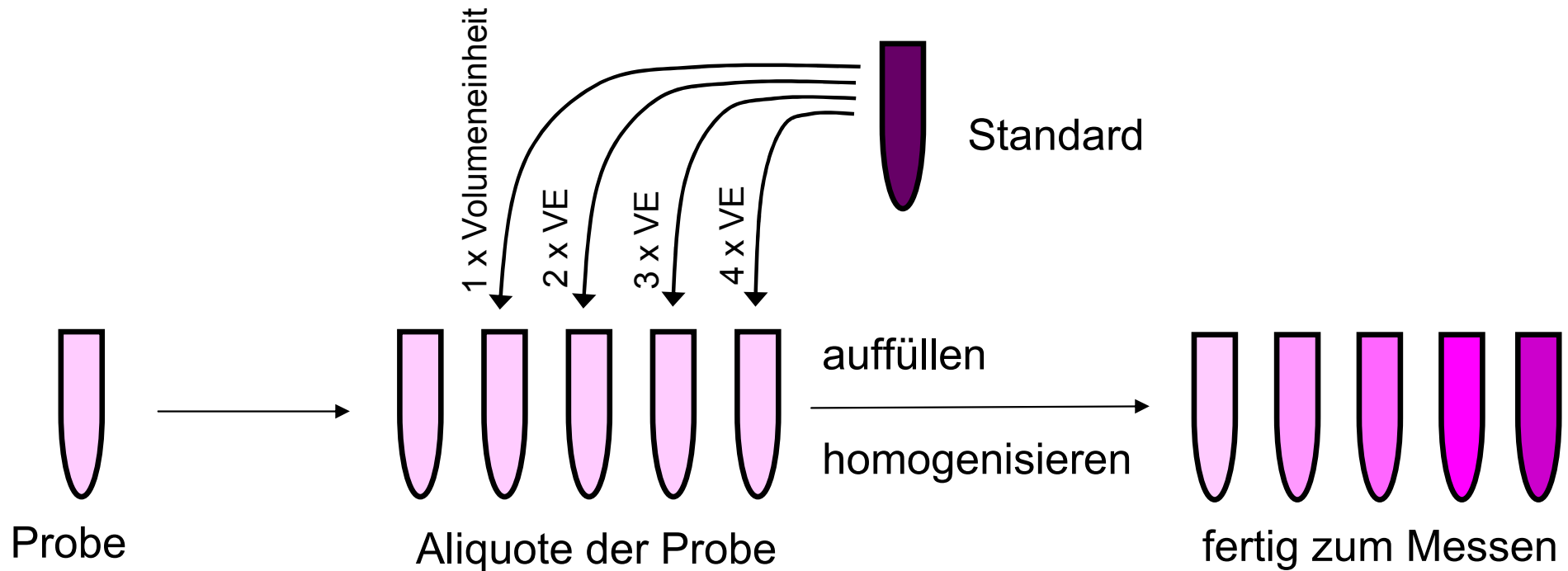
Standardaddition (Standardzusatzverfahren)

- genaue Anpassung der Matrizes.
- hoher Aufwand notwendig.

Interner Standard (Leitlinienmethode)

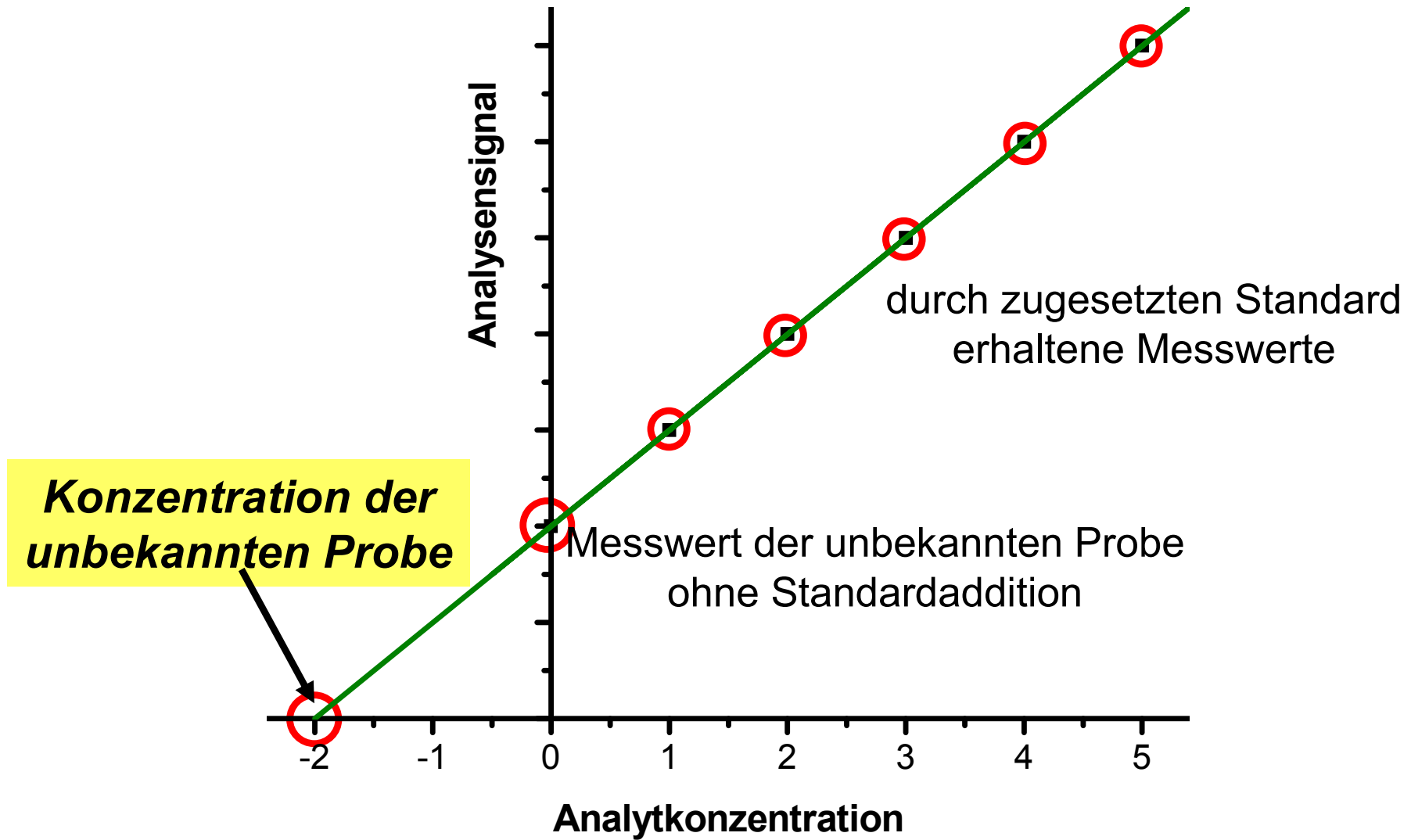
- Zugabe eines dem Analyten chemisch verwandten Standards in bekannter Konzentration.
- interner Standard darf in der Probe nicht vorhanden sein.
- Berechnung eines Response-Faktors.

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.

Standardaddition

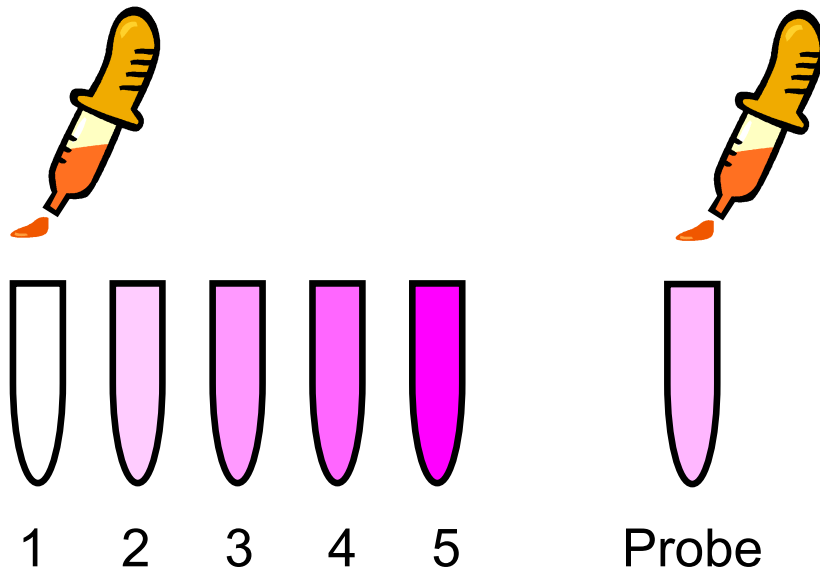


Voraussetzungen:

- Der lineare Zusammenhang muss nachgewiesen werden.
- Der Messwert der Leerprobe (Blindprobe) - d.h. das Signal ohne Anwesenheit von Analyt - muss gemessen werden können, bzw. Messwerte müssen um das Signal der Leerprobe korrigiert werden.

Interner Standard

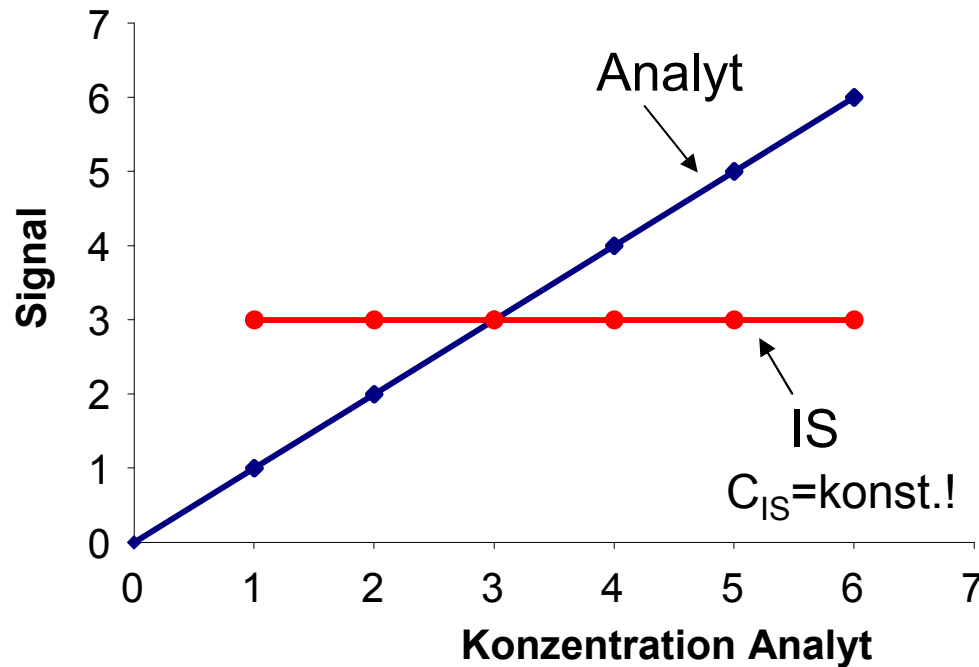
- Zugabe des internen Standards in gleichen Mengen zu einer Kalibrierreihe des Analyten → Berechnung des Response-Faktors.
- Zugabe des Internen Standards zur Probe.



***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

Interner Standard



Durch Messung von Standards (“Kalibrierung”):

$$Rf = \frac{\frac{S_{IS}}{C_{IS}}}{\frac{S_A}{C_A}} = \frac{S_{IS} \cdot C_A}{C_{IS} \cdot S_A}$$

Nach Messung der Probe:

$$C_A = Rf \cdot C_{IS} \cdot \frac{S_A}{S_{IS}}$$

- Responsefaktor (Rf): Verhältnis des Signals (S) von Analyt (A) und Internem Standard (IS) auf gleiche Konzentration (C) normiert.
(also bei Verwendung der Kalibrierreihe für jeden Punkt → Mittelwert)
- Responsefaktor muss über den betrachteten Konz-Bereich gleich sein. (Linearität)
- Mittels Responsefaktor und Konzentration des IS in der Probe kann mittels der Signale von Analyt und IS die Konz. des Analyten berechnet werden.
- Wird der IS schon vor der Probenaufarbeitung hinzugegeben, werden direkt Verluste bei der Aufarbeitung berücksichtigt.