JG U

Analytische Chemie

Vorlesung Analytische Chemie – WiSe 2018/19 Dr. Christopher Kampf & Prof. Dr. Thorsten Hoffmann

Inha	alt	Folie Nr.
I.	Einführung in die Analytische Chemie	2
II.	Säure-und Basetitrationen	39
III.	Komplexometrische Titrationen	111
IV.	Redoxtitrationen	150
V.	Elektronanalytische Methoden	171
	 Ionenselektive Elektroden 	200
	 Konduktometrie 	226
	 Elektrogravimetrie/Coulometrie 	230
	 Polarographie 	240
	 Inversvoltammetrie 	250
	 Cyclovoltammetrie 	252
VI.	Atomspektroskopie (AAS/AES)	254
VII.	Chromatographische Techniken	314
VIII.	Quantifizierung in der Analytischen Chemie	342

CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

- 1

I. Einführung in die Analytische Chemie

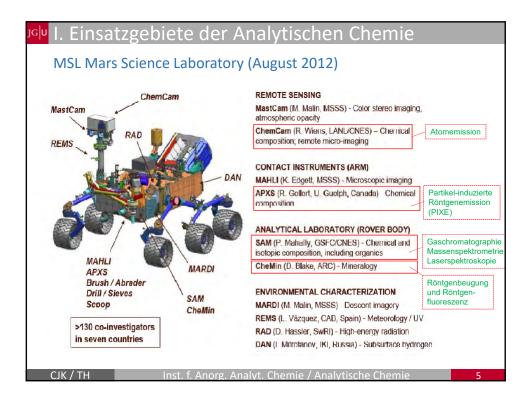
Inhalt dieser Lerneinheit

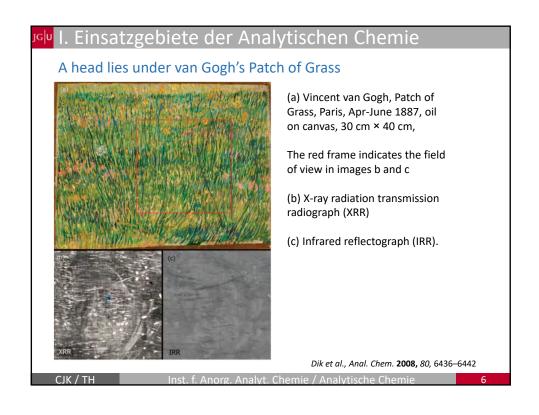
- 1. Einsatzgebiete der Analytischen Chemie
- 2. Anfänge der Analytischen Chemie
- 3. Systematik der Analysemethoden
- 4. Verbund- und Direktverfahren
- 5. Grundlagen der chemischen Analyse
- 6. Fehlerquellen in der Analytik
- 7. Probenahme
- 8. Geringe Konzentrationen
- 9. SI-Einheiten
- 10. Chemische Konzentrationen

CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

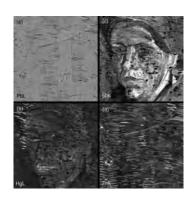






Jolu I. Einsatzgebiete der Analytischen Chemie

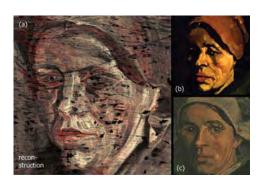
Dik et al., Anal. Chem. 2008, 80, 6436-6442



(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 Pb(SbO₃)₂/Pb₃(Sb₃O₄)₂

CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

7

I.1 Einsatzgebiete der Analytischen Chemie

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

CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

🕪 I.1 Einsatzgebiete der Analytischen Chemie

- Pharmakologische / toxikologische / forensische Analytik
 - Drogennachweis (z.B. Cannabis, Cocain, Methadon) in
 - → Haaren
 - → Urin
 - → Serum
 - Dopingnachweis (z.B. Anabolika)
 - klinische Proben (z.B. Früherkennung von Krankheiten)

Mittels NAA (Neutronenaktivierungsanalyse) konnte in Haarproben von Napoleon Arsen nachgewiesen werden

Zitat aus Wikipedia ("Napoleon Bonaparte", letzter Zugriff 29.07.2015): "Doch eine italienische Forschergruppe kam zu dem Ergebnis, dass Napoleon nicht vergiftet wurde (zumindest nicht absichtlich). Durch eine Haaranalyse wurde festgestellt, dass in allen betrachteten Lebensphasen ähnlich hohe Gehalte des giftigen Stoffes im Körper vorhanden waren."



Napoleon Bonaparte

CIK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

9

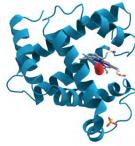
امات I.1 Einsatzgebiete der Analytischen C<u>hemie</u>

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





- Forschung
 - Charakterisierung neuer chemischer Verbindungen
 - Bioanalytik (z.B. Humangenomprojekt, Metabolomics, Proteomics, etc.)
 - Materialentwicklung
 - Raumfahrt
 - ..



Myoglobin - Kristallstrukturanalyse

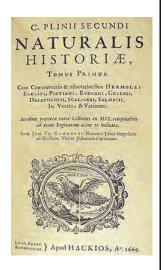
CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

^{ıclu} I.2 Anfänge der Analytischen Chemie

Die Anfänge der Analytischen Chemie

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



CIK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

1

I.2 Anfänge der Analytischen Chemie

Weitere wichtige Stationen

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



Paracelsius



Robert Boy



Kirchhoff (I) und Bunsen



Carl Remigius Fresenius

CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

1.2b Eurocurriculum "Analytische Chemie"

Grundlagen Ziele d. Analyt. Chemie, Gesetze, Verordnungen, DIN

Der analytische Prozess (GLP)

Probenahme

Probenaufbereitung **Bestimmung**

Ergebnisauswertung

Methoden und ihre

Titrimetrie Anwendungen Gravimetrie

Elektroanalyse

Trennungsverfahren Thermische Analyse

Organische Elementaranalyse

Chemische Sensoren und Biosensoren

Biochemische Analyse **Immunoassays**

Wird in dieser <u>und</u> in späteren VL (Master Analytische Chemie) behandelt

Wird in dieser und in späteren VL (Master Analytische Chemie) nur am Rande behandelt

Wird in dieser VL <u>abschließend</u> behandelt

Wird nur in späteren VL (Master Analytische Chemie) behandelt

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Ch

I.2b Eurocurriculum "Analytische Chemie"

Chemische Einzelschritte (vom Grundprinzip zum analyt. Signal)

Analyse Säure-Base-Reaktionen

Redox-Systeme

Komplexierungsreaktionen Fällungsreaktionen Chromatographie

Katalyse Kinetik

Physikalische

Analyse

Elementaranalyse Photometrie

> UV/VIS-Spektrometrie freier Atome Atomabsorptionsspektrometrie Optische Emissionsspektrometrie Röntgenfluoreszenz-Analyse

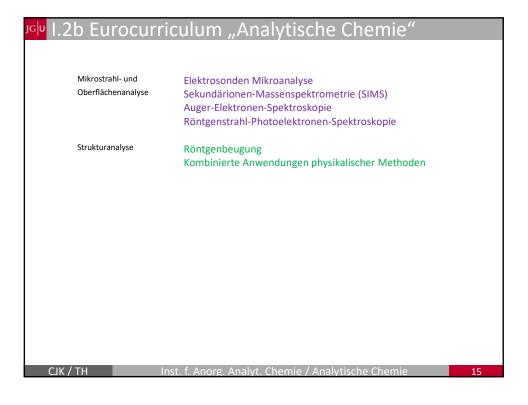
Aktivierungsanalyse

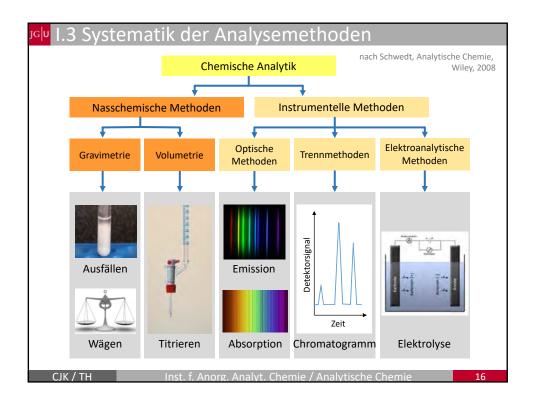
Molekülspezifische

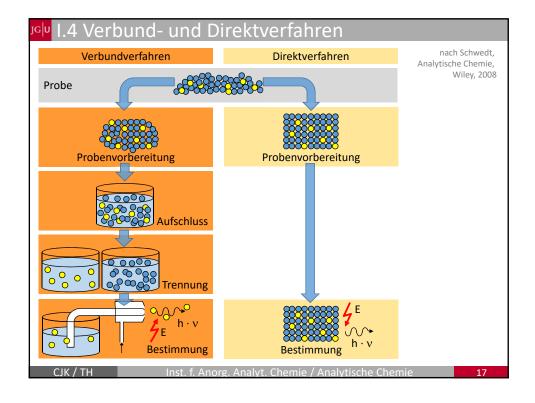
UV/VIS-Spektrometrie Analyse

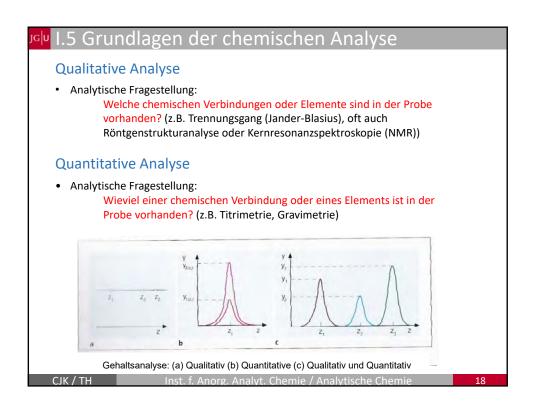
IR- und Ramanspekrometrie

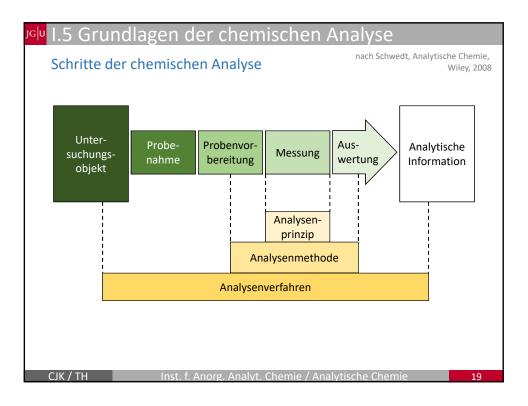
Massenspekrometrie NMR-Spektrometrie









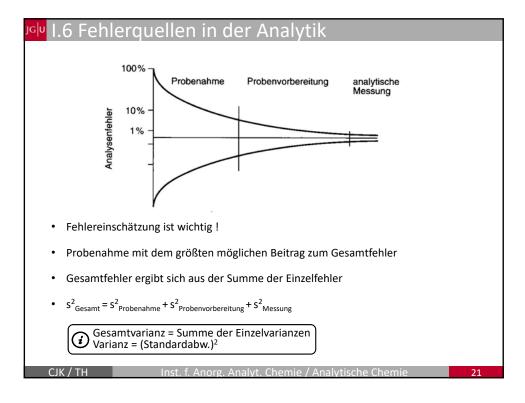


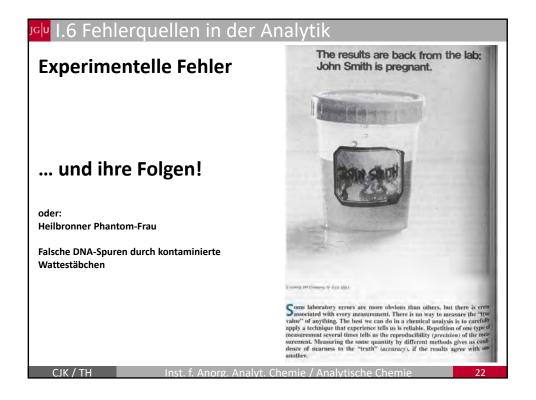
I.5 Grundlagen der chemischen Analyse

Schritte der chemischen Analyse

- Probenahme
 - Entnahme einer kleineren homogenen Laborprobe (optional)
 - Gewinnung einer repräsentativen Probe
- Probenvorbereitung
 - Umwandlung der Laborprobe in eine für die Analyse geeignete Form (z.B. Lösen, Aufschluss, Extraktion)
 - 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 Al³⁺ durch Überführung in AlF₆³⁻ durch Zugabe von F⁻)
- Messung der Konzentration des Analyten
 - in Aliquoten (Wiederholungsmessungen (→ Reproduzierbarkeit, Präzision)
 - idealerweise Messung mit verschiedenen Messmethoden (→ Richtigkeit, Genauigkeit)
- Interpretation der Ergebnisse und Schlussfolgerungen (Auswertung)
 - Berechnung der Ergebnisse (Aliquot ↔ Teilprobe)
 - Statistik
- Dokumentation

TH Inst. f. Anorg.





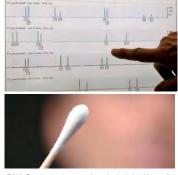
<mark>ol</sub> I.6 Fehlerquellen in der Analytik</mark>

Ein Beispiel: Das Phantom von Heilbronn

in der Medienberichterstattung auch Frau ohne Gesicht, von der Polizei unbekannte weibliche Person genannt, war nach dem Polizistenmord von Heilbronn das Ziel einer ausgedehnten Fahndung von 2007 bis 2009 in Süddeutschland, Österreich und Frankreich auf Grund von DNA-Spuren. Die Fahndung blieb ohne Ergebnis, denn die in Heilbronn und an anderen Tatorten erhobenen Spuren erwiesen sich als Artefakte.

Einziger Zusammenhang zwischen den Straftaten waren übereinstimmende DNA-Analysen von Spuren an 40 Tatorten





DNA Spuren gelangten bereits bei der Herstellung auf die Wattestäbchen

CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

22

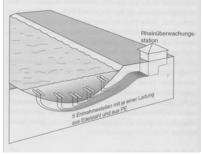
I.7 Probenahme

Zu untersuchendes Objekt

- Homogen, d.h. durchgängig einheitliche Zusammensetzung, z.B. Gas oder Flüssigkeiten in einem Behälter)
- Heterogen, d.h. die Zusammensetzung des Untersuchungsmaterials ändert sich in der Probe, z.B. biologische Proben (Pflanzen), Gestein, Gase oder Flüssigkeiten in größeren Dimensionen (See, Meer, Atmosphäre)

Zu untersuchende Substanz

- chemische Substanz die bestimmt werden soll
 → Analyt
- "Spezies" nicht immer eindeutig, z.B. "Speziesanalytik" (z.B. Cr(III) – Cr(VI))



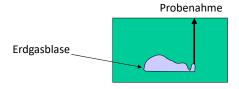
CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

I.7 Probenahme

Begriffe und Probleme

- Gesamtmaterial, z.B. Gebinde von Teeblättern, See, Erdatmosphäre
- Probe → Teil des Gesamtmaterials (z.B. 1 g Teeblätter, 1 mL Seewasser, 1 L Luftprobe)
- · Probenahme für heterogene Untersuchungsobjekte besonders kritisch
 - → repräsentative Probenahme essentiell für richtige Resultate



CIK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

2

امار I.7 Probenahme

Möglichkeiten zur repräsentativen Probenahme

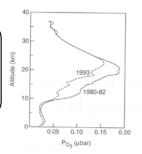
(je nach Aufgabenstellung)

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

Gemischproben sind oftmals wenig hilfreich

z.B. Ozonkonzentration in der Erdatmosphäre (extreme Konzentrationsunterschiede)

- zuviel in bodennahen Luftschichten ("Sommersmog")
- zuwenig in der Stratosphäre ("Ozonloch")
- Informationsverlust durch "Gemischbildung"



CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

I.8 Geringe	Konze	entration	nen		
4 Stück Würfelzucker (10 g) werd	en aufgelöst in	:		
1 L entspricht	10 L	10000 L 10 m ³	10 Mio. L 10000 m ³	10 Mrd. L 10 Mio. m ³	10 Bio. L 10 km³
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 km², 11 m tief
Konz. 10 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	
CJK / TH	Inst. f. A	norg. Analyt. (Chemie / Analyti	sche Chemie	27

امر I.9 SI Einheiten

- Die SI Einheiten (Système International d'Unités) bilden das Internationale Einheitensystem für physikalische Größen
- Die Basiseinheiten sind:

Meter (Länge)Kilogramm (Masse)Sekunde (Zeit)

Ampere (Stromstärke)
Kelvin (Temperatur)
Candela (Lichtstärke)
Mol (Stoffmenge)



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

CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

امر I.9 SI Einheiten Abgeleitete SI Einheiten Größe Einheit Symbol ausgedrückt durch ausgedrückt durch SIandere Einheiten Grundeinheiten Frequenz Hertz Hz 1/s Kraft Newton $m\cdot kg\,/\,s^2$ Ра N/m^2 Druck Pascal $kg / (m \cdot s^2)$ $m^2 \cdot kg \: / \: s^2$ Energie, Arbeit, Joule J $N\cdot m\,$ Wärmemenge Leistung Watt W $m^2 \cdot kg / s^3$ С Elektrische Coulomb $s\cdot A$ Ladung Elektrisches Volt ٧ W/A $m^2 \cdot kg \: / (s^3 \cdot A)$ Potential F C/V Elektrische Farad $s^4 \cdot A^2 \, / (m^2 \cdot kg)$ Kapazität V/A $m^2 \cdot kg /(s^3 \cdot A^2)$ Elektrischer Ohm Ω Widerstand

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

امر I.9 SI Einheiten

Vorsilben der SI Einheiten

· Schreibweisen:

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

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

Vorsilbe	Symbol	
exa	E	10 ¹⁸
peta	Р	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	С	10 ⁻²
milli	m	10 ⁻³
micro	μ	10 ⁻⁶
nano	n	10 ⁻⁹
pico	р	10 ⁻¹²
femto	f	10 ⁻¹⁵
atto	а	10 ⁻¹⁸
zepto	Z	10 ⁻²¹ 10 ⁻²⁴
yocto	У	10 ⁻²⁴

CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

31

I.9 SI Einheiten

Umwandlung von Maßeinheiten / Umrechnungsfaktoren

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

Einheiten zum "Anfassen":

- (i
- 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

CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

I.10 Chemische Konzentrationen

Konzentrationsangaben für Lösungen

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

$$c = \frac{m}{n}$$



- 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

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemi

I.10 Chemische Konzentrationen

Konzentrationsangaben für Lösungen

Molarität (M), Stoffmenge einer gelösten Substanz in Mol pro Liter Lösung

$$M = Molarität = \frac{mol\ gelöster\ Stoff}{L\ L\"{o}sung}$$

Molalität (m), Stoffmenge in Mol pro Kilogramm des Lösungsmittels (nicht der gesamten Lösung) ausgedrückt wird

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

Vorteil: Molalität ist temperaturunabhängig

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Ch

امار I.10 Chemische Konzentrationen

Wichtige Begriffe

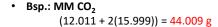
 Das Mol ist die Stoffmenge eines Systems, das aus ebensoviel Einzelteichen besteht, wie Atome in 0.012 kg des Kohlenstoffnuklids ¹²C enthalten sind

```
Avogardro-Konstante N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}
```

- Die Atommasse (AM) eines Elements gibt die Masse in Gramm für die durch die Avogardrosche Zahl bestimmte Anzahl von Atomen an
- Die Molekülmasse (MM) einer Verbindung ist die Summe der Atommassen aller Atome im Molekül



Bsp.: AM Kohlenstoff
 12.011g (natürliches Isotopenverhältnis, ¹³C, ¹⁴C)





CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

35

I.10 Chemische Konzentrationen

Beispiele für Konzentrationen

- Salz in Meerwasser: 27 g NaCl in 1L Meerwasser
 - AM Natrium = 22.99 g
 - AM Chlor = 35.45 g
 - \rightarrow MM NaCl = 58.44 g
 - \rightarrow (27 g / 58,44 g mol⁻¹) = 0.46 mol NaCl in 1 L Meerwasser
 - → Molarität von NaCl = 0.46 mol/L = 0.46 M
 - Beachte: NaCl ist ein starker Elektrolyt (liegt praktisch vollständig dissoziiert vor (Na $^+$ und Cl $^-$) \rightarrow 0.46 M NaCl "formale Konzentration"
- Mischungsverhältnisse in ppm oder ppb (oder %)

```
(% = Teile pro 100 Teile)

ppm = parts per millon (Teile pro eine Million Teile) = \frac{Masse\ des\ Analyten}{Masse\ der\ Pr\ obe} \times 10^6

ppb = parts per billion (Teile pro eine Milliarde Teile) = \frac{Masse\ des\ Analyten}{Masse\ der\ Pr\ obe} \times 10^9

ppt = parts per trillion (Teile pro eine Billion Teile) = \frac{Masse\ des\ Analyten}{Masse\ der\ Pr\ obe} \times 10^{12}
```

CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

I.10 Chemische Konzentrationen

Beispiele für Konzentrationen

- Bsp.: 1 ppm $Fe^{3+} = 1 \mu g Fe^{3+} / g (= 1 mg/kg)$ 1 ppb $Fe^{3+} = 1 ng Fe^{3+} / g (= 1 \mu g/kg)$
- bei verdünnten Lösungen ist die Dichte häufig ≈ 1g/mL, d.h. 1 μg/g ist ≈ 1 μg/mL oder ≈ 1 mg/L
- bei Gasen wird Mischungsverhältnis meist auf das Volumen statt auf die Masse bezogen
 - ppm(V/V) = ppmv = $\frac{Volumen \ des \ Analyten}{Volumen \ der \ Pr \ obe} \times 10^6$
 - ppb(V/V) = ppbv = $\frac{Volumen \ des \ Analyten}{Volumen \ der \ Pr \ obe} \times 10^9$
- Bsp.: 40 ppb O₃ in Luft = 40 nL O₃ pro Liter Luft ("typische" Konz. in Deutschland)

CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

37

ااً. Säure- und Basetitration

äure-Base Video I

Inhalt dieser Lerneinheit

- 1. Massenwirkungsgesetz
- 2. Säure-Base-Definitionen
- 3. Autoprotolyse
- 4. Wasserstoffionen
- 5. pH Wert
- 6. Säure- und Basenstärke
- 7. pH Wert Berechnung
- 8. Protolysegrad

- 9. Säure- und Basetitrationen
- 10. Säure-Base-Indikatoren
- 11. Puffer

CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemi

।।.1 Grundlagen

Massenwirkungsgesetz

Für eine Reaktion im Gleichgewichtszustand:

 $aA + bB \longrightarrow cC + dD$

- Konzentrationen von A, B, C und D sind konstant
- Verhältnis der Konzentrationen liefert reaktionsspezifische Konstante (abhängig von der Temperatur T)
- Definition von Gleichgewichtskonstante K:

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

oder
$$K = \frac{c(C)^{c} c(D)^{d}}{c(A)^{a} c(B)^{b}}$$

[x] und c(x): (i) Konzentration an x, z.B. in mol/L (M)

- K ist dimensionslos
- K > 1 => Hinreaktion begünstigt, GGW auf Seiten der Produkte
- K < 1 => Rückreaktion begünstigt, GGW auf Seiten der Edukte

^{ıc∣} II.2 Säure-Base-Definitionen

Empirische Definitionen

- zunächst verwendet, z.B. "saurer Geschmack"
- z.B. Essig, saure Milch etc.





S. A. Arrhenius W. F. Ostwald

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)

Nachteile: \Rightarrow Beschränkung auf wässrige Systeme

bestimmte Substanzen (z.B. NH₃) weisen nicht die notwendigen konstitutionellen Merkmale auf

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

II.2 Säure-Base-Definitionen

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)

T. M. Lowry J. N. Brønsted

meist in wässrigen Lösungen:

$$HCI + H_2O$$
 \longrightarrow $H_3O^+ + CI^-$

 $(H_3O^+ = Oxonium-Ion (Hydroniumion))$

aber auch in nicht-wässrigen Lösungsmitteln:

$$HCI + C_2H_5OH - C_2H_5OH_2^+ + CI^-$$

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemi

^{ıc∣} II.2 Säure-Base-Definitionen

Konjugierte Säure-Base-Paare (Korrespondierende Säure-Base-Paare)

- Die Protolyse (Säure-Base-Reaktion mit Protonenübertragung) ist eine GGW-Reaktion
- Produkte sind ebenfalls wieder Säuren bzw. Basen (konjugierte Säuren bzw. Basen)

Allgemein gilt:



Tab. Konjugierte Säure-Base Paare

Säure		Base	
H₂SO₄		HSO₄⁻	+ H*
HŠO₄ ⁻	_	$SO_4^{2^2}$	+ H+
NH ₄ +	_	NH ₃	+ H*
H₃O⁺		H₂Ŏ	+ H+
H ₂ O		OH⁻	+ H+
H₃PO₄	_	H ₂ PO ₄ -	+ H+
H ₂ PO ₄ -		HPO₄ [₹] -	+ H+
[ĀĪ(H ₂ O) ₆]³+		[Al(H ₂ O) ₅ (OH)] ²⁺	+ H+

II.2 Säure-Base-Definitionen

Säure-Base Video I

Konjugierte Säure-Base-Paare

 Je nach Ladungszustand können Typen von Brønsted Säuren und Basen unterschieden werden:

CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

43

II.2 Säure-Base-Definitionen

Säure-Base Video I

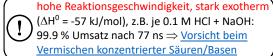
Weitere Begriffe

• Wasser kann sowohl als Säure als auch als Base reagieren:

$$HCI + H_2O$$
 \longrightarrow $H_3O^+ + CI^-$ Reaktion als Base $NH_3 + H_2O$ \longrightarrow $NH_4^+ + OH^-$ Reaktion als Säure

- Protolyte, die je nach Reaktionspartner Protonen sowohl aufnehmen wie abgeben können nennt man Ampholyte (amphotere Eigenschaften)
- weiter Ampholyte: HSO₄⁻, H₂PO₄⁻ und HPO₄²
- wird eine starke Säure mit einer starken Base gemischt so erfolgt die Protonenübertragung von den H₃O⁺-Ionen zu den OH⁻ Ionen (Neutralisation)

$$H_3O^+ + Cl^- + Na^+ + OH^-$$
 2 $H_2O + Cl^- + Na^+$





CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

II.2 Säure-Base-Definitionen

Säure-Base Video I

Lewis-Theorie (1923)

 Erweiterung des Säure-Base-Konzepts um eine Definition der Begriffe, die unabhängig von Protonen ist:



G. N. Lewis

Jede Reaktion (solange keine Redoxprozesse 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

CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

Δ1

II.3 Autoprotolyse

äure-Base Video I

Autoprotolyse von Wasser

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

Protonenübertragung von einem H₂O-Molekül auf ein anderes

• Massenwirkungsgesetz

$$K = \frac{[H_3O^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]^2} \qquad \text{bzw.} \qquad K = \frac{a(H_3O^+) \cdot a(OH^-)}{a(H_2O)^2}$$

$$\Rightarrow$$
 $[H_3O^+] \cdot [OH^-] = K \cdot [H_2O]^2$

wobei die Wasserkonzentration [H_2O] praktisch konstant ist (bzw. $a(H_2O) = 1$)

$$\Rightarrow [H_3O^+] \cdot [OH^-] = K_W \text{(Ionenprodukt des Wassers)}$$
$$= 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2/L^2$$

K_W ist konstant,
allerdings stark
temperaturabhängig

CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

II.3 Autoprotolyse

Säure-Base Video I

Autoprotolyse von Wasser

• auch reinstes Wasser enthält lonen (geringe, aber messbare elektrische Leitfähigkeit)

$$K_W = 1.0 \times 10^{-14} \text{ M}^2 = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-] = [\text{x}] \times [\text{x}] \Longrightarrow [\text{x}] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ M}$$

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

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

z.B. ${
m H}^{\scriptscriptstyle +}$ -Ionenkonzentration einer wässrigen Lösung 0.01 M HCl (1 imes 10 $^{\scriptscriptstyle -2}$ M)

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

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

CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

4

II.3 Autoprotolyse

.

Autoprotolyse in nichtwässrigen Lösungen

• flüssiger (wasserfreier) Ammoniak:

```
2 NH_3 \longrightarrow NH_4^+ + NH_2^- (Bildung von Ammonium- und Amid-Ionen)

lonenprodukt 10^{-32} [mol<sup>2</sup>/L<sup>2</sup>]
```

• konzentrierte (wasserfreie) Schwefelsäure:

$$2 H_2SO_4$$
 \longrightarrow $H_3SO_4^+ + HSO_4^-$
lonenprodukt 10^{-2} [mol²/L²]

CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

ااربا II.4 Wasserstoff-Ionen

iura Dasa Vidaa I

Auch Hydroniumionen, Oxoniumionen

In wässriger Lösung werden H₃O⁺-Ionen weiter hydratisiert:

$$H_3O^+ + 3 H_2O \rightarrow H_9O_4^+$$

(Tetraaquawasserstoff-Ion)

aber auch:

$$\mathrm{H_3O}^+ + \mathrm{H_2O} \rightarrow \mathrm{H_5O_2}^+$$
 (Zundel-Ion)

$$H_3O^+ + 3 H_2O \rightarrow H_9O_4^+$$
 (Eigen-Ion)

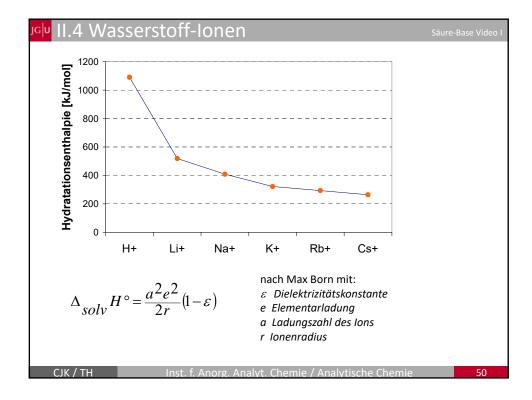
Die gesamte Hydratationsenthalpie des Protons, d.h. die Enthalpie der Reaktion

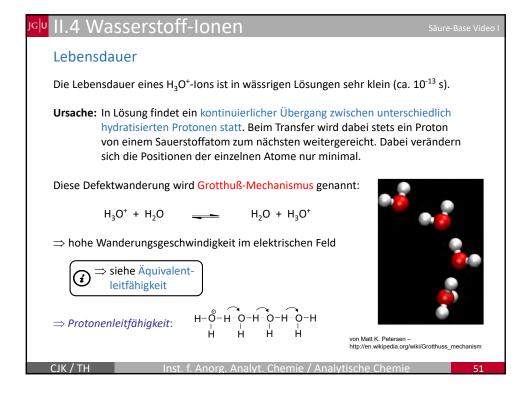
$$\rm H^{\scriptscriptstyle +}\left(g\right)~+~H_2O\left(I\right) \rightarrow H_3O^{\scriptscriptstyle +}\left(aq\right)~\varDelta_{solv}H^{\,\circ}~=~-1090~kJ~mol^{-1}$$

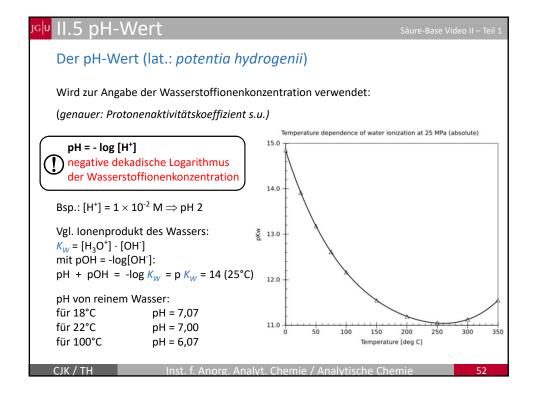
ist wesentlich größer als die anderer einwertiger Kationen:

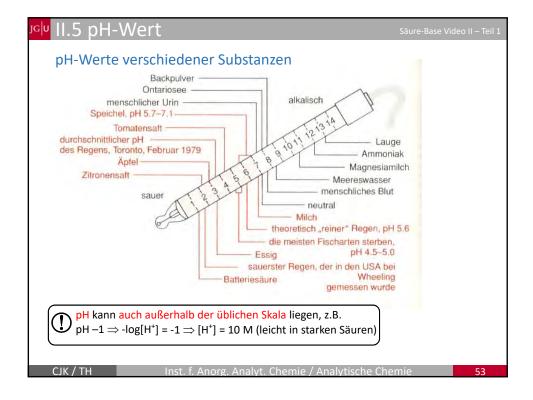
CIK / TH

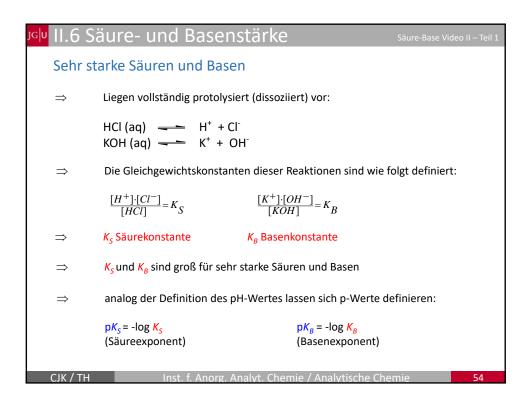
Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie











ااً.6 Säure- und Basenstärke

Saure-Base Video II – Teil 1

Schwache Säuren und Basen

- \Rightarrow Liegen nur teilweise dissoziiert vor (K_s bzw. K_g sind klein):
- $\Rightarrow \qquad \text{Bsp.: Essigsäure} \qquad \frac{[H^+] \cdot [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = K_S = 1 \times 10^{-5}$

Einteilung der Säurestärke in wässrigen Lösungen

sehr starke Säuren		pK _s	< pK _{S(H3O+)} (= - 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(H2O)} (= 15.74)

- ⇒ sehr starke Säuren sind stärker als H₃O⁺-Ionen
- ⇒ nivellierender Effekt des Wassers

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

CIK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

Säure	Base CIO4 I Br CI HSO4 H2O NO3 CIO3 HOQC-COO SO4 H2PO4 [Fe(H2O)s(OH)]2+ FT HCOO	pK _B ca. 24 ca. 24 ca. 23 ca. 20 ca. 17 15.74 15.32 ca. 14 12.58 12.08 12.04 11.78 10.86 10.3	Säure- und Basenexponenten konjugierter Säure-Base Paare K_S klein $\Rightarrow pK_S$ groß
0 HI 9 HBr 6 HCI 3 H2SO4 H3O* HNO3 HCIO3 (COOH)2 HSO4 H3PO4 [Fe(H2O)6] ³⁺ HF	I Br Cl HSO4 H2O NO3 ClO3 HOOC-COO SO4 H2PO4 [Fe(H2O)5(OH)]2+	ca. 24 ca. 23 ca. 20 ca. 17 15.74 15.32 ca. 14 12.58 12.08 12.08 11.78 10.86	Basenexponenten konjugierter Säure-Base Paare
9 HBr 6 HCl 3 H ₂ SO ₄ H ₃ O ⁺ HNO ₃ HClO ₃ (COOH) ₂ HSO ₄ H ₃ PO ₄ [Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺ HF HCOOH	CI HSO4 H2O NO3 CIO3 HOOC-COO SO4 H2PO4 [Fe(H2O)5(OH)] ²⁺ F	ca. 23 ca. 20 ca. 17 15.74 15.32 ca. 14 12.58 12.08 12.04 11.78 10.86	Basenexponenten konjugierter Säure-Base Paare
9 HBr 6 HCl 3 H ₂ SO ₄ H ₃ O ⁺ HNO ₃ HClO ₃ (COOH) ₂ HSO ₄ H ₃ PO ₄ [Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺ HF HCOOH	CI HSO4 H2O NO3 CIO3 HOOC-COO SO4 H2PO4 [Fe(H2O)5(OH)] ²⁺ F	ca. 20 ca. 17 15.74 15.32 ca. 14 12.58 12.08 12.04 11.78 10.86	Basenexponenten konjugierter Säure-Base Paare
3 H ₂ SO ₄ H ₃ O ⁺ HNO ₃ HCIO ₃ (COOH) ₂ HSO ₄ H ₃ PO ₄ [Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺ HF HCOOH	HSO ₄ H ₂ O NO ₃ CIO ₃ HOOC-COO SO ₄ H ₂ PO ₄ [Fe(H ₂ O)s(OH)] ²⁺ F	ca. 17 15.74 15.32 ca. 14 12.58 12.08 12.04 11.78 10.86	konjugierter Säure-Base Paare
H ₃ O ⁺ HNO ₃ HClO ₃ (COOH) ₂ HSO ₄ [Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺ HF HCOOH	H ₂ O NO ₃ CIO ₃ HOOC-COO SO ₄ ² H ₂ PO ₄ [Fe(H ₂ O) ₅ (OH)] ²⁺ F	15.74 15.32 ca. 14 12.58 12.08 12.04 11.78 10.86	Säure-Base Paare
HNO ₃ HCIO ₃ (COOH) ₂ HSO ₄ [Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺ HF HCOOH	NO ₃ ⁻ ClO ₃ ⁻ HOOC-COO ⁻ SO ₄ ² H ₂ PO ₄ ⁻ [Fe(H ₂ O) ₅ (OH)] ²⁺ F	15.32 ca. 14 12.58 12.08 12.04 11.78 10.86	Säure-Base Paare
HNO ₃ HCIO ₃ (COOH) ₂ HSO ₄ [Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺ HF HCOOH	CIO ₃ - HOOC-COO - SO ₄ - H ₂ PO ₄ - [Fe(H ₂ O) ₅ (OH)] ²⁺ F	ca. 14 12.58 12.08 12.04 11.78 10.86	
(COOH) 2 HSO4 ⁻ H ₃ PO4 [Fe(H ₂ O)6] ³⁺ HF HCOOH	HOOC-COO ⁻ SO ₄ ²⁻ H ₂ PO ₄ ⁻ [Fe(H ₂ O) ₅ (OH)] ²⁺ F ⁻	12.58 12.08 12.04 11.78 10.86	K_S klein \Rightarrow pK_S groß
HSO₄ ⁻ ′ H₃PO₄ [Fe(H₂O)₅] ³⁺ HF HCOOH	SO ₄ ²⁻ H ₂ PO ₄ ⁻ [Fe(H ₂ O) ₅ (OH)] ²⁺ F ⁻	12.08 12.04 11.78 10.86	K_{S} klein $\Rightarrow pK_{S}$ groß
HSO₄ ⁻ ′ H₃PO₄ [Fe(H₂O)₅] ³⁺ HF HCOOH	H ₂ PO ₄ ⁻ [Fe(H ₂ O) ₅ (OH)] ²⁺ F ⁻	12.04 11.78 10.86	K_{s} klein $\Rightarrow pK_{s}$ groß
[Fe(H₂O)₅] ³⁺ HF HCOOH	[Fe(H ₂ O) ₅ (OH)] ²⁺ F	11.78 10.86	$K_{\rm S}$ klein \Rightarrow $pK_{\rm S}$ groß
HF HCOOH	F	10.86	K_{s} klein $\Rightarrow pK_{s}$ groß
HF HCOOH	F		
	HCOO ⁻	10.2	
		10.5	
CH ₃ COOH	CH ₃ COO ⁻	9.25	
$[AI(H_2O)_6]^{3+}$	$[AI(H_2O)_5(OH)]^{2+}$	9.15	
H ₂ CO ₃	HCO ₃	7.48	
H ₂ S	HS ⁻	7.08	
H₂PO₄⁻	HPO ₄ ²⁻	6.88	
NH_4^{+}	NНз	4.75	
HCN	CN ⁻	4.60	
HCO ₃	CO ₃ ²⁻	3.60	
HPO ₄ ²⁻	PQ4 ³⁻	1.68	
HS ⁻	S ²⁻	1.1	
H₂O	OH-	-1.74	
NH₃	NH2 ⁻	ca9	
OH-	O ²⁻	ca10	
	H-	ca26	
1	NH4 [†] HCN HCO3 [†] HPO4 ² - HS [†] H ₂ O	NH4 ⁺ NH3 HCN CN ⁻ HCO ₃ CO ₃ ²⁻ HPO ⁴⁻ PO ₄ ³⁻ HS S ²⁻ H ₂ O OH ⁻ 3 NH3 NH ₂ 4 OH ⁻ O ²⁻	NH4 ⁺ NH3 4.75 HCN CN 4.60 HCO ₃ CO ₃ ² 3.60 HPO ₄ ²⁻ PO ₄ ³⁻ 1.68 HS S ² 1.1 H ₂ O OH -1.74 3 NH3 NH2 ca9 4 OH O ² ca10

االه II.6 Säure- und Basenstärke المادة

Säure-Base Video II – Teil 1

Mehrprotonige Säuren und Basen

- ⇒ Säuren oder Basen, die mehr als ein Proton aufnehmen oder abgeben können
- z.B. Phosphorsäure H₃PO₄ (dreiprotonig)

$$H_3PO_4$$
 \longrightarrow $H^+ + H_2PO_4^ pK_{S1}$ 1.96 $H_2PO_4^ \longrightarrow$ $H^+ + HPO_4^{-2-}$ pK_{S2} 7.12

$$HPO_4^{2-}$$
 \longrightarrow $H^+ + PO_4^{2-}$ pK_{S3} 12.32

- ⇒ H₃PO₄ (Phosphorsäure) sauer
- ⇒ H₂PO₄ (primäre Phosphate) schwach sauer/neutral
- ⇒ HPO₄²⁻ (sekundäre Phosphate) schwach basisch
- ⇒ PO₄³- (tertiäre Phosphate) stark basisch

CIK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

5

^{JG|} II.6 Säure- und Basenstärke

Säure-Base Video II – Teil 1

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)

$$HA + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + A^- und$$
 $A^- + H_2O \longrightarrow HA + OH^-$

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

das Produkt der Protolysekonstanten ergibt:

$$\Rightarrow \quad \mathsf{K}_{\mathtt{S}} \cdot \mathsf{K}_{\mathtt{B}} = \frac{[\mathsf{H}_{\mathtt{3}}\mathsf{O}^{+}] \cdot [\mathsf{A}^{\prime}] \cdot [\mathsf{H}^{\prime}\mathsf{A}] \cdot [\mathsf{O}\mathsf{H}^{-}]}{[\mathsf{H}^{\prime}\mathsf{A}] \cdot [\mathsf{A}^{\prime}]}$$

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

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

mit den entsprechenden Exponenten lautet das Ergebnis:

$$pK_S + pK_B = pK_W = 14$$

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

CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

^{յշխ} II.6 Säure- und Basenstärke

Säuro-Baso Vidoo II – Toil 1

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.

CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

50

II.7 pH-Wert Berechnung ا

Säure-Base Video II – Teil 2

Für sehr starke Säuren und Basen

• Bsp.: 0.10 M HBr

```
vollständige Dissoziation \Rightarrow [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] = 0.1 M = 1×10<sup>-1</sup> M \Rightarrow (neg.dek.Log.) \Rightarrow pH 1
```

• Bsp.: 0.10 M KOH

```
vollständige Dissoziation \Rightarrow [OH^{-}] = 0.1 M unter Verwendung des Ionenproduktes Kw = [H_{3}O^{+}]·[OH^{-}] = 1×10^{-14} \Rightarrow [H_{3}O^{+}] = K_{w} / [OH^{-}] = 1×10^{-14} / 0.1 = 1×10^{-13} \Rightarrow pH 13
```

CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

II.7 pH-Wert Berechnung

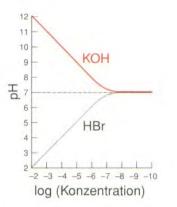
Säure-Base Video II – Teil

Für sehr starke Säuren und Basen

- Bsp.: 1×10⁻⁸ M KOH
 - \Rightarrow [H₃O⁺] = K_w / [OH⁻] = 1×10⁻¹⁴ / 1×10⁻⁸ = 1×10⁻⁶
 - \Rightarrow pH 6
 - ⇒ also saure Lösung aus Zugabe einer Base?

Ursache: Eigendissoziation des Wassers liefert bereits 1×10⁻⁷ M [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



CIK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

61

^{」。}Ⅱ.7 pH-Wert Berechnung

Säure-Base Video II – Teil 2

Für sehr starke Säuren und Basen

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

$$[H_3O^+] = 2 \times [Säure]$$

$$[OH^{-}] = 2 \times [Base]$$

• Bsp.: 0.04 M Ba(OH)₂-Lösung

$$\Rightarrow$$
 [OH⁻] = 2 × 0.04 M = 0.08 M

$$\Rightarrow$$
 [H₃O⁺] = K_w / [OH⁻] = 1×10⁻¹⁴ / 8×10⁻² = 1.25×10⁻¹³ M

⇒ pH 12.9

CIV / TU

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

II.7 pH-Wert Berechnung

Säure-Base Video II – Teil 2

Für sehr starke Säuren und Basen

 Enthalten Lösungen mehrere starke Säuren oder Basen, erfolgt die Protolyse unabhängig voneinander, d.h. die [H₃O⁺] bzw. [OH⁻]-Ionen Konzentrationen bilden die Summe der einzelnen Protolyte:

$$[H_3O^+] = \sum_i [H_3O^+]_i$$
 bzw. $[OH^-] = \sum_i [OH^-]_i$

• Bsp.: Säuregemisch mit 0.01 M HBr und 0.02 M HCl

⇒
$$[H_3O^+]$$
 = $[HBr]$ + $[HCI]$ = 0.01 + 0.02 = 0.03 M (neg.dek.Log)
⇒ pH 1.52

CIK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

6

II.7 pH-Wert Berechnung ا

Für starke Säuren und Basen

- In Lösungen von Säuren oder Basen mit pK-Werten > -1.74 ist die Protolysereaktion unvollständig, neben den Protolyseprodukten liegen noch Teile undissoziiert vor
 - \Rightarrow zur pH-Berechnung muss neben der Konzentration der Säure bzw. Base auch die Protolysekonstante K_S bzw. K_B bekannt sein
- für eine Säure gilt: $\frac{[H_3O^+]\cdot [A^-]}{[HA]} = K_S \qquad \text{(HA} \Rightarrow \text{undissoziierte Säure)}$ wobei $[H_3O^+] = [A^-]$ (Protolyse \Rightarrow gleich viele Teilchen) $\Rightarrow [H_3O^+]^2 = [HA] \times K_S \text{ bzw. } [H_3O^+]^2 = ([S]_0 [H_3O^+]) \times K_S$ $\Rightarrow \text{quadratische Gleichung: } [H_3O^+]^2 + K_S \times [H_3O^+] K_S \times [S]_0 = 0$

 $S_0 = \text{Gesamtkonzentration der Säure}$ $[S_0] = [\text{HA }] + [\text{H}_3\text{O}^+]$

CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

II.7 pH-Wert Berechnung ا

Säure-Base Video II – Teil 2

Für starke Säuren und Basen

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

$$[H_3O^+] = -\frac{K_S}{2} + \sqrt{\frac{K_S^2}{4} + K_S \cdot [S]_0}$$

• bzw. für Basen:

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

Bsp.: 0.02 M KHSO₄

Einsetzen in obige Formel:

$$[H_3O^+] = -\frac{0.012}{2} + \sqrt{\frac{0.012^2}{4} + 0.012 \cdot 0.02} = 0.0106 \text{ M} \Rightarrow \text{pH } 1.97$$

CIK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

61

II.7 pH-Wert Berechnung ا

Säure-Base Video II – Teil 2

Für mehrprotonige starke Säuren und Basen

- 2. (oder 3.) Protolysekonstante ist i.a. (ausgenommen sehr starke Protolyte) um mehrere Größenordungen kleiner als die 1.
 - ⇒ nur 1ste Protolysestufe wird berücksichtigt
- Bsp.: 0.2 M H₃PO₄-Lösung

$$\Rightarrow H_{3}PO_{4} + H_{2}O \implies H_{3}O^{+} + H_{2}PO_{4} \qquad pK_{S} (H_{3}PO_{4}) = 2.12$$

$$\Rightarrow K_{S} = 7.59 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$\Rightarrow [H_{3}O^{+}] = -\frac{0.00759}{2} + \sqrt{\frac{0.00759^{2}}{4} + 0.00759 \cdot 0.2} = 0.0354 \text{ mol/l}$$

$$\Rightarrow pH 1.45$$

CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

II.7 pH-Wert Berechnung

äure-Base Video II – Teil 2

Für schwache Säuren und Basen (4.5 < pK < 9.5)

• Schwache Protolyte ⇒ GG liegt "weit auf der linken Seite"

 $HA + H_2O$ \longrightarrow $H_3O^+ + A^-$

 \Rightarrow [H₃O⁺] = [A⁻] << [HA]

Konzentration undissoziierte Säure >> Konzentration protolysierte Säure

 \Rightarrow d.h. die GG-Konzentration [HA] kann vereinfacht mit der Gesamtkonzentration [S]₀ der Säure gleichgesetzt werden ([S]₀ = [HA])

• aus $\frac{[H_3O^+]\cdot[A^-]}{[HA]} = K_S \implies [H_3O^+]^2 = [S]_0 \times K_S$ $\Rightarrow [H_3O^+] = \sqrt{[S]_0 \times K_S}$ $\Rightarrow pH = \frac{1}{2} pK_S - \frac{1}{2} log[S]_0$

CIK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

6

II.7 pH-Wert Berechnung ا

Säure-Base Video II – Teil 2

Für schwache Säuren und Basen (4.5 < pK < 9.5)

• Analog für schwache Basen: GG liegt "weit auf der linken Seite"

 $A^{-} + H_{2}O$ $(NH_{3} + H_{2}O)$ $\Rightarrow [OH^{-}] = [HA] << [A^{-}]$

HA + OH⁻ NH₄⁺ + OH⁻)

⇒ d.h. die GG-Konzentration [A⁻] kann vereinfacht mit der Gesamtkonzentration

Konzentration undissoziierte Base >>

 \Rightarrow d.h. die GG-Konzentration [A*] kann vereinfacht mit der Gesamtkonzentration [B]₀ der Base gleichgesetzt werden ([B]₀ = [A*])

aus $\frac{[HA] \cdot [OH^-]}{[A^-]} = K_B \implies [OH^-] = \sqrt{[B]_0 \times K_B}$ $mit [H_3O^+] \cdot [OH^-] = K_W$ $\Rightarrow [H_3O^+] = \frac{K_W}{\sqrt{[B]_0 \times K_B}}$

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

CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

II.7 pH-Wert Berechnung

Säure-Base Video II – Teil 2

Für schwache Säuren und Basen (4.5 < pK < 9.5)

- **Bsp.: 0.01 M Essigsäure** $(pK_s = 4.75, K_s = 1.78 \times 10^{-5} \text{ mol/L})$
 - \Rightarrow pH = 0.5 × 4.75 0.5 × log (0.01) = 2.375 0.5 × (-2)
 - \Rightarrow pH = 3.38
- Bsp.: 0.1 M Natriumacetat-Lösung (CH₃COONa)
 - ⇒ Na⁺-Ion ist kein Protolyt
 - \Rightarrow Acetation (CH₃COO⁻) ist eine schwache Base (pK_B = 9.25)
 - \Rightarrow pH = 14 0.5 × 9.25 + 0.5 × log (0.1) = 14 4.625 + 0.5 × (-1)
 - ⇒ pH = 8.88
- Bsp.: 0.1 M Ammoniumchlorid-Lösung (NH₄Cl)
 - ⇒ Cl⁻-Ion ist kein Protolyt
 - \Rightarrow Ammoniumion (NH₄⁺) ist eine schwache Säure (pK_S = 9.25)
 - \Rightarrow pH = 0.5 × 9.25 0.5 × log (0.1) = 4.625 0.5 × (-1)
 - \Rightarrow pH = 5.13

CIK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

C

II.7 pH-Wert Berechnung ا

Säure-Base Video II – Teil 2

Für sehr schwache Säuren und Basen (pK > 9.5)

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

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

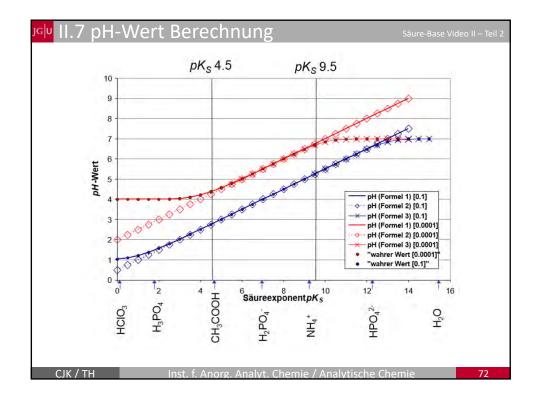
sowie der Elektroneutralitätsbedingung $[H_3O^+] = [OH^-] + [A^-]$

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

CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

Formel 0: $[H_3O^+] = [S]_0$ (sehr starke Säuren) Formel 1: $[H_3O^+] = \frac{K_S}{2} + \sqrt{\frac{K_S^2}{4} + K_S \cdot [S]_0}$ (starke Säuren (4.5>pK_S>-1.74)) Formel 2: $[H_3O^+] = \sqrt{[S]_0 \times K_S}$ (schwache Säuren (4.5<pK_S<9.5) Formel 3: $[H_3O^+] = \sqrt{[S]_0 \times K_S} + K_W$ (sehr schwache Säuren (pK_S>9.5))



II.8 Protolysegrad

Säure-Base Video III – Teil 1

Definition Dissoziationsgrad (Protolysegrad)

- · Vollständige Protolyse nur für sehr starke Säuren und Basen
- Dissoziationsgrad dient der quantitativen Beschreibung nicht vollständig dissoziierender Elektrolyte:

$$\alpha = \frac{[A^{-}]}{[A^{-}] + [HA]} = \frac{[A^{-}]}{[S]_{0}}$$

 \Rightarrow wenn [A⁻] = [S]₀ (vollständige Dissoziation) $\Rightarrow \alpha = 1$

• Analog zum pH-Wert kann der Dissoziationsgrad aus der Gesamtkonzentration $[S]_0$ und dem pK_s -Wert berechnet werden

CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

73

اای Protolysegrad

Säure-Base Video III – Teil :

Berechnung Dissoziationsgrad (Protolysegrad)

• Bsp.: Schwache Säure

$$HA + H_2O$$
 \longrightarrow $H_3O^+ + A^-$

$$\Rightarrow$$
 [H₃O⁺] = [A⁻] << [HA]

(Konzentration undissozierte Säure viel

größer als die der protolysierten)

 \Rightarrow d.h. die GG-Konzentration [HA] kann vereinfacht mit der Gesamtkonzentration [S]₀ der Säure gleichgesetzt werden ([S]₀ = [HA])

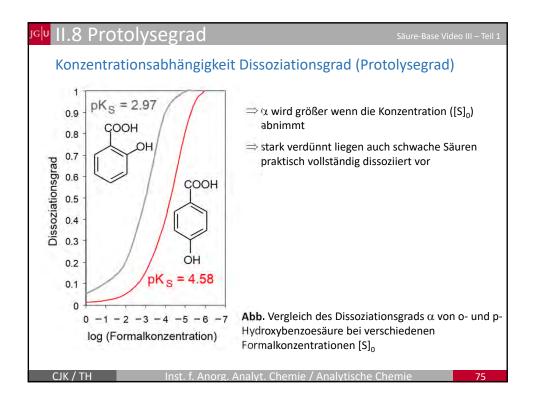
aus
$$\frac{[H_3O^+] \cdot [A^-]}{[HA]} = K_S \qquad \Rightarrow \qquad [A^-]^2 = [S]_0 \times K_S$$
$$\Rightarrow \qquad [A^-] = \sqrt{[S]_0 \times K_S}$$

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

$$\Rightarrow \frac{[A^{-}]}{[S]_{0}} = \alpha = \sqrt{\frac{K_{S}}{[S]_{0}}}$$

CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie



ısı II.9 Säure- und Basetitration

Säure-Base Video III – Teil 1

Titration einer starken Säure mit einer starken Base

• Titration von 100 mL einer 0.01 M NaOH-Lösung (Analyt) mit 0.1 M HCl tiriert (Titrant)

$$H_3O^+ + OH^- \longrightarrow H_2O$$

• Feststellung des Neutralisationsäquivalents:

$$c_{Titrant} \times V_{Titrant} = c_{Analyt} \times V_{Analyt}$$

$$\Rightarrow \qquad 0.1 \; \text{M} \; \cdot \; \text{X L} \quad = 0.01 \; \text{M} \cdot 0.1 \; \text{L} \\ \qquad \qquad \qquad \text{X} \quad = 0.01 \; \text{L} = 10 \; \text{mL HCl}$$

⇒ nach Zugabe von 10 ml Titrant ist der Äquivalenzpunkt erreicht

CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

II.9 Säure- und Basetitration

äure-Base Video III – Teil

Berechnung der Titrationskurve

• Vor dem Äquivalenzpunkt (Zugabe von 5mL HCl)

$$[H_3O^+] = \frac{K_W}{[OH^-]} = \frac{1.0 \cdot 10^{-14}}{0.00476} = 2.1 \cdot 10^{-12} \text{ M}$$

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

CIK / TH

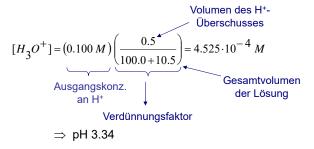
Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

77

II.9 Säure- und Basetitration

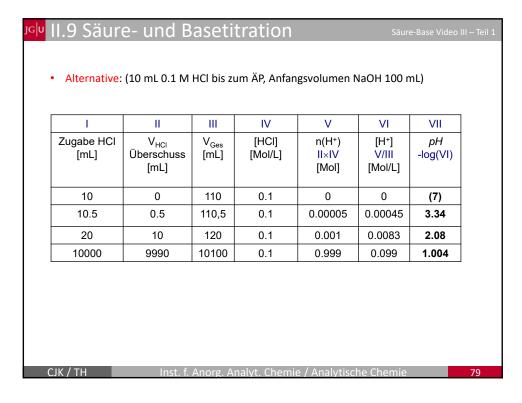
Säure-Base Video III – Teil

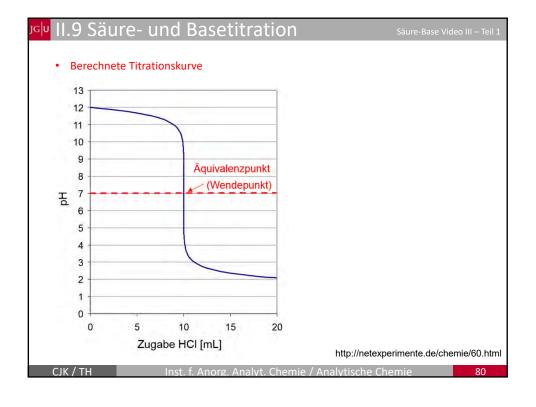
- am Äquivalenzpunkt (Zugabe von 10 mL HCl)
 - ⇒ am Äquivalenzpunkt sind alle OH-Ionen der NaOH durch Abreaktion verbraucht
 - \Rightarrow pH-Wert ergibt sich aus der Autoprotolyse des Wassers \Rightarrow pH 7
- nach dem Äquivalenzpunkt (Zugabe von 10.5 mL HCl)



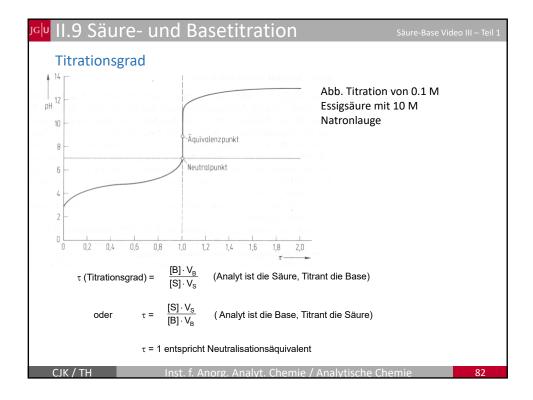
CJK / TH

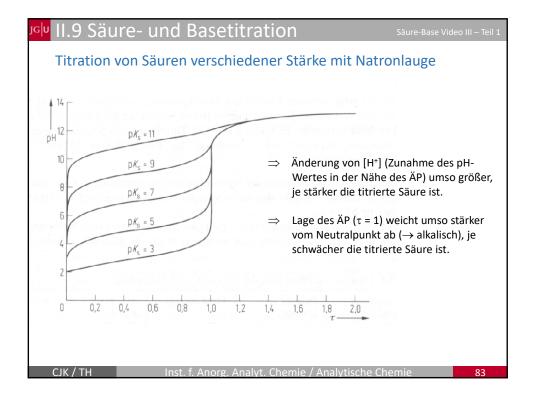
Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie



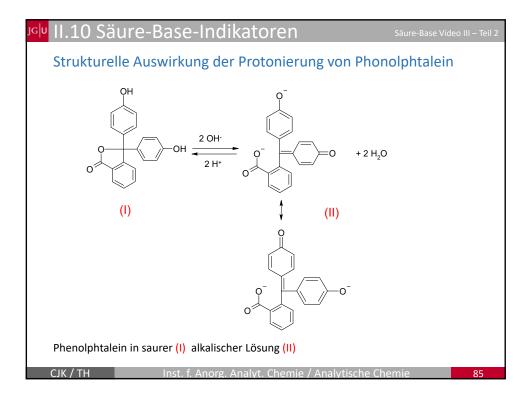


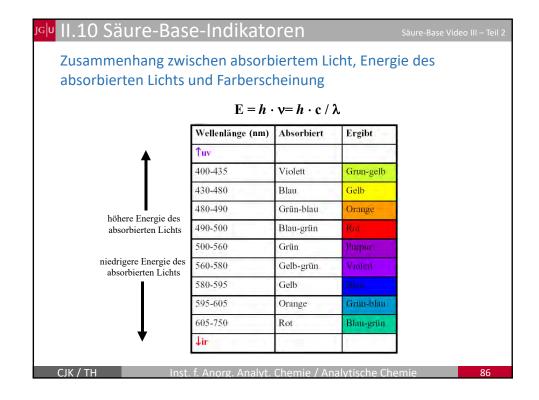
Titration einer schwachen Säure mit einer starken Base Im System starke Säure / starke Base liegt der Äquivalenzpunkt (ÄP) bei pH 7, im System schwache Säure / starke Base dagegen im alkalischen Gebiet Bsp.: Titration von 100 mL 0.1 M Essigsäure mit 10 M NaOH Feststellung des Neutralisationsäquivalents: Critrant × V_{Titrant} = C_{Analyt} × V_{analyt} Zugabe von 1 mL NaOH PH-Wert nach Zugabe von 1 mL NaOH-Lösung H₃O⁺ + CH₃COO⁻ + Na⁺ + OH⁻ → 2 H₂O + CH₃COO⁻ + Na⁺ Na⁺-lon ist kein Protolyt Acetation (CH₃COO⁻) ist eine schwache Base (pK_B = 9.25) pH Berechnung wie bei einer 0.1 M Natriumacetat-Lösung (s.o.) pH = 14 - 0.5 × 9.25 + 0.5 × log (0.1) = 14 - 4.625 + 0.5 × (-1) pH = 8.88

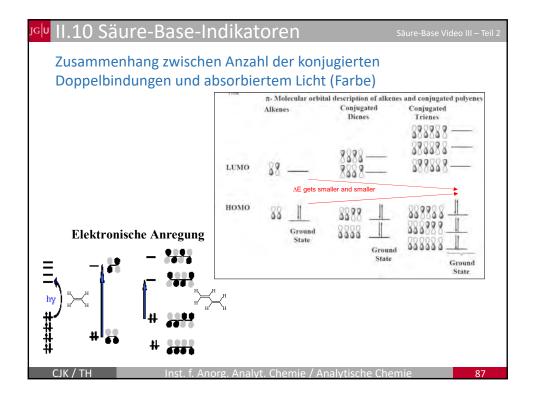


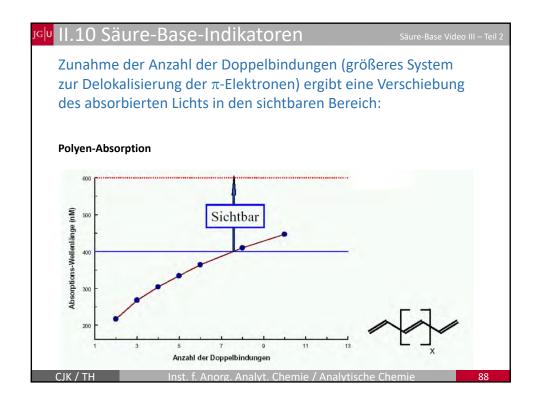


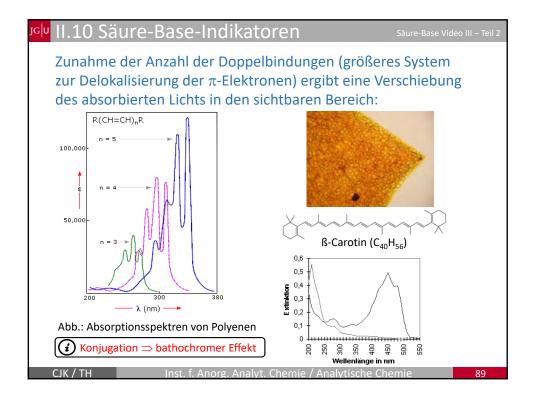
Definition • sind selbst Säuren oder Basen deren verschiedene protonierte Spezies unterschiedlich gefärbt sind (oft reversible Protonierung) • organische Farbstoffe (Reaktivfarbstoffe) • Bsp.: Phenolphtalein ⇒ in saurer und neutraler Lösung ⇒ farbloses Lacton (I) ⇒ Lactonring öffnet sich bei Zugabe von Lauge und über das gesamte Molekül entsteht ein System konjugierter Doppelbindungen (II) ⇒ unterschiedliche Lichtabsorptionseigenschaften von (I) und (II)











<mark>G||</mark> II.10 Säure-Base-Indikator<u>en</u>

Säure-Base Video III – Teil

Indikatorexponenten

• Der pK_s-Wert des Indikators wird als Indikatorexponent bezeichnet

HIND Ind + H⁺

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

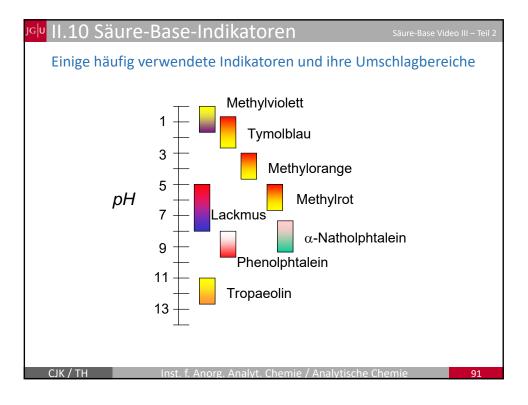
$$pK_{S(Ind)} = pH - \log \frac{[Ind^{-}]}{[HInd]} \qquad \Rightarrow \qquad pH = pK_{S(Ind)} + \log \frac{[Ind^{-}]}{[HInd]}$$

- \Rightarrow $pH < pK_{S(Ind)}$ Protolysegleichgewicht zugunsten der Indikatorsäure HInd verschoben
- $\Rightarrow pH > pK_{S(Ind)}$ Protolysegleichgewicht zugunsten der Indikatorbase Ind verschoben
- $\Rightarrow pH = pK_{S(Ind)}$ beide Formen sind gleich konzentriert
- Umschlagsbereich eines zweifarbigen Indikators ist unabhängig von seiner Konzentration (obige GI.)(Verhältnis von [Ind-] und [HInd] bestimmt den Farbton)
- Bei einfarbigen Indikatoren bestimmt auch die Indikatorkonzentration die visuell wahrgenommene Farbintensität (Extinktion)
- Bsp.: Phenolphtalein (HInd farblos, Ind rot) eine geänderte Indikatorkonzentration ändert die Konzentration der einzig wahrnehmbaren Spezies [Ind -]

Durchführung von Titrationen bei gleichen Indikatorkonzentrationen

CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie



االيوا II.10 Säure-Base-Indikatoren

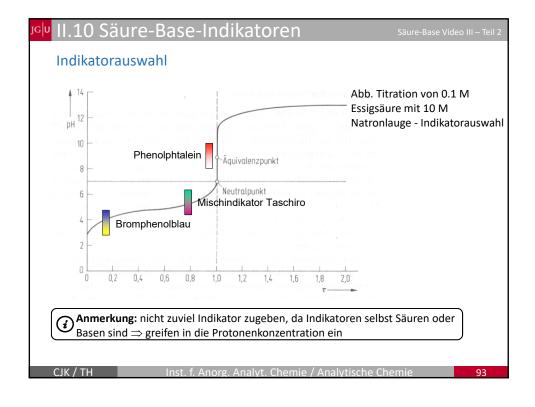
Säure-Base Video III – Teil 2

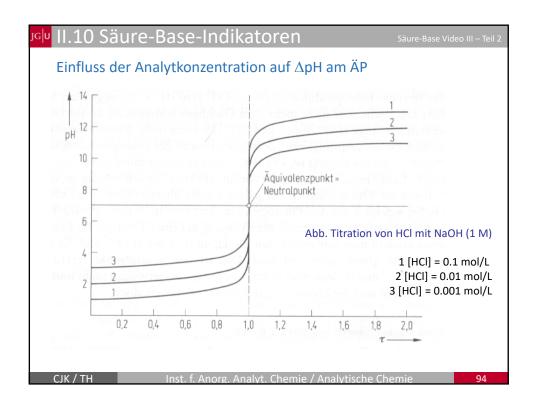
Indikatorauswahl

- 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)

CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie





ااربار II.10 Säure-Base-Indikatoren

Säure-Base Video III – Teil 2

Indikatorauswahl

Fluoreszenzindikatoren

- ⇒ Indikatorsäure und –base fluoreszieren im UV-Licht unterschiedlich
- ⇒ pH-Bestimmung in trüben oder farbigen Lösungen

Mischindikatoren

- ⇒Zusatz inerter Farbstoffe
- ⇒Umschlagsbereiche lassen sich für das menschliche Auge besser wahrnehmen
- ⇒Komplementärfarben ergeben "nichtfarbige" Umschlagspunkte,
 - ⇒ z.B. Taschiro Mischindikator (Methylrot (Rot-Gelb) plus Methylenblau): Violett (Rot/Blau)-Grün (Gelb/Blau) mit "neutralgrauen" Umschlagspunkt

· Universalindikatoren

⇒ Mischung verschiedener Indikatoren (Internetlink)

Internetlink (youtube, Titration technique using a buret)

CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

95

II.10 Säure-Base-Indikatoren

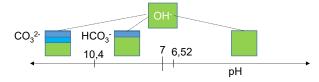
Säure-Base Video III – Teil :

Einfluss von Kohlendioxid

- ${\rm CO_2}$ aus der Luft wirkt in Wasser als mittelstarke bzw. schwache Säure

$$CO_2 \cdot H_2O + H_2O$$
 \longrightarrow $HCO_3^- + H_3O^+$ (1. Stufe, $pK_S = 6.52$)
 $HCO_3^- + H_2O$ \longrightarrow $CO_3^{2-} + H_3O^+$ (2. Stufe, $pK_S = 10.40$)

 bei pH > 7 (schwach alkalisch) bzw. pH > 11 (stark alkalisch) liegt das GGW jeweils weitgehend auf der rechten Seite



 in CO₂-haltigen Basen-Maßlösungen ist ein Teil der OH⁻-lonen in die äquivalente Menge CO₃²⁻ überführt worden

CJK / TH

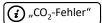
Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

االه II.10 Säure-Base-Indikatoren

Säure-Base Video III – Teil 2

Einfluss von Kohlendioxid

- titriert man mit solchen Lösungen gegen Indikatoren, deren Umschlagsbereich bei pH > 7 liegt, so ist der "wirksame" Gehalt der Base geringer als ihr wahrer Gehalt (unter diesen Bedingungen reagiert HCO₃- nicht als Base)
- zu hohe Werte bei der Titration von Säuren (zu niedrige bei der Titration von Basen)



- Wenn es die Titranten erlauben, sollten Indikatoren mit Umschlagsbereichen pH < 7 (schwach sauer) gewählt werden
- falls dies nicht möglich ist: 1) Ausschluss von CO₂ oder 2) häufiges Einstellen der Maßlösung (z.B. NaOH) gegen eine mittelstarke Säure (z.B. Benzoesäure)

CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

9

ااربات II.10 Säure-Base-Indikatoren

Säure-Base Video III – Teil 2

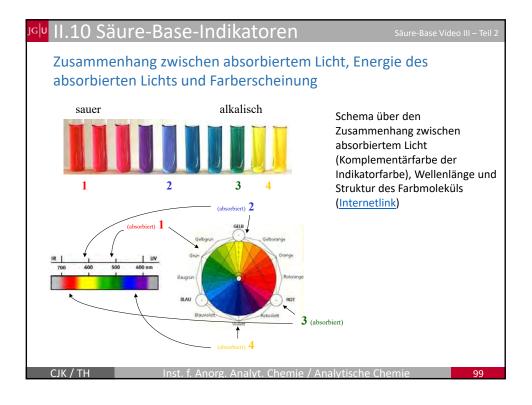
Natürliche Indikatoren

• Bsp.: Cyanidin aus Rotkohl (Farbänderung durch Stufenweise Abgabe der Protonen)

Abb. 3 Strukturformel des Cyanidins⁴

CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie



اارباء II.11 Puffer

Säure-Base Video IV

Definition

- Puffer = Mischung aus einer schwachen Säure und ihrer konjugierten Base bzw.
 Mischung aus einer schwachen Base und ihrer konjugierten Säure
- Bei Zugabe von Säuren bzw. Basen ändert sich der pH-Wert von gepufferten Lösungen kaum
- konstanter pH-Wert wichtig, z.B. für biochemische Systeme (Blut, etc.)
- üblicherweise soll der pH-Wert im "physiologischen" Bereich (d.h. im leicht sauren oder leicht alkalischen) eingestellt werden
 - ightarrow Mischung einer schwachen Säure [HA] mit ihrer konjugierten Base [A $^{-}$]
- Bsp.: Essigsäure/Acetat Puffer

Essigsäure / Na-Acetat (CH₃COOH / CH₃COONa)

zunächst 0. 1M Essigsäure – Bestimmung des Dissoziationsgrades

CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

اراعا Puffer المالية ا

Säure-Base Video IV

Bestimmung des Dissoziationsgrades (von 0.1 M Essigsäure)

HA
$$\rightarrow$$
 H⁺ + A⁻ $pK_S = 4.75 \ (K_S = 1.78 \times 10^{-5})$

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

$$\Rightarrow$$
 [A⁻]² = [HA] × K_S bzw. [A⁻]² = ([S]₀-[A⁻]) × K_S

 \Rightarrow quadratische Gleichung:

$$S_0$$
 = Gesamtkonzentration der Säure S_0 = [HA]+ [H₃O⁺]

$$[A^{-}]^{2} + K_{S} \times [A^{-}] - K_{S} \times [S]_{0} = 0$$

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

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

⇒ ~1.3 % der Essigsäure liegen dissoziiert vor, 98.7 % liegen undissoziiert vor

CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

10

<mark>rdu</mark> II.11 Puffer

611 5 111 111

Bestimmung des Assoziationsgrades (von 0.1 M Na-Acetat)

$$A^- + H_2O$$
 \longrightarrow $HA + OH^ pK_B = 9.25 \ (K_B = 5.62 \times 10^{-10}) \ (pK_B + pK_S = 14)$

und
$$[A^{-}] = [B]_{0}^{-}[HA] (da [B]_{0} = [A^{-}] + [HA])$$

$$(i) \frac{[HA] \cdot [OH^-]}{[A^-]} = K_B$$

$$\Rightarrow$$
 [HA]² = [A⁻] \times K_B bzw. [HA]² = ([B]₀-[HA]) \times K_B

⇒ quadratische Gleichung:

$$B_0 = Gesamtkonzentration der Base [B_0] = [A^-] + [OH^-]$$

$$[HA]^2 + K_B \times [HA] - K_B \times [B]_0 = 0$$

$$[HA] = -\frac{K_B}{2} + \sqrt{\frac{K_B^2}{4} + K_B \cdot [B]_0}$$
 $\Rightarrow [HA] = 7.5 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$

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

- ⇒ 0.075 % der Acetat-Ionen liegen assoziiert in Form von CH₃COOH vor
- ⇒ Lösung mit 0.1 M Essigsäure und 0.1 M Na-Acetat enthält prakt. 0.1 M [HA] und 0.1 M [A⁻]

CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

^{JG|U} II.11 Puffer

Säure-Base Video IV

Henderson-Hasselbalch-Gleichung

- zentrale Puffergleichung
- Herleitung: $K_S = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]}$ (Gleichgewichtsausdruck für K_S)

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

$$\log \left(\mathsf{K}_{\mathsf{S}} \right) = \log \left[\mathsf{H}^+ \right] + \log \frac{\left[\mathsf{A}^- \right]}{\left[\mathsf{H} \mathsf{A} \right]} \quad \left(\log \left(\mathsf{a} \cdot \mathsf{b} \right) = \log \left(\mathsf{a} \right) + \log \left(\mathsf{b} \right) \right) \quad \left| - \log \left[\mathsf{H}^+ \right] \right| = \log \left(\mathsf{b} \right)$$

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

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

• Henderson-Hasselbalch-Gleichung: $pH = pK_s + log \frac{[A^-]}{[HA]}$

CIK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

103

اار II.11 Puffer

Säure-Base Video IV

Henderson-Hasselbalch-Gleichung

• Bsp.: Essigsäure/Acetat-Puffer

$$pH = pK_s + log \frac{0.1}{0.1} = 4.75 + 0 = 4.75$$

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:

$$A^- + H^+$$
 (aus HCI) \longrightarrow HA

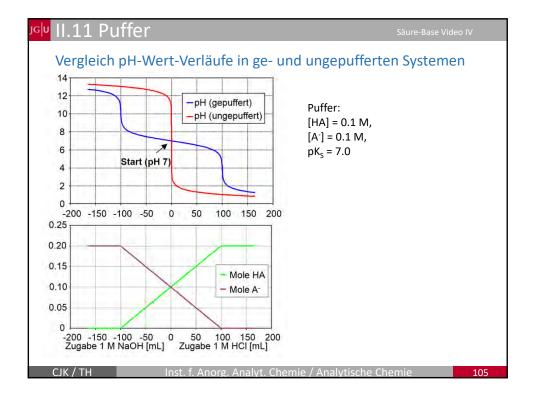
$$pH = pK_S + log \frac{0.09}{0.11} = 4.75 + (-0.087) = 4.66$$

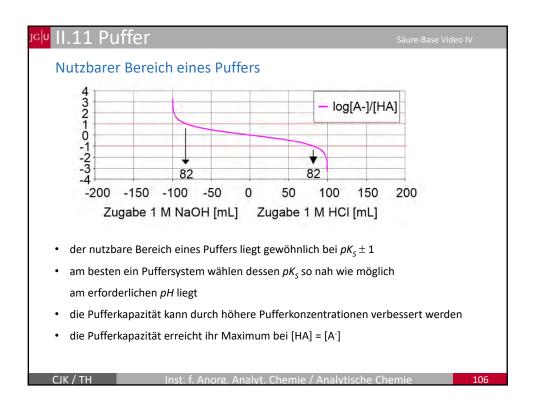
dann Zugabe von 50 mL 1 M NaOH:

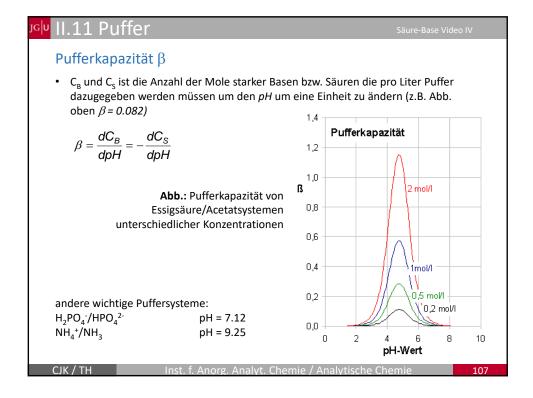
$$OH^-$$
 (aus NaOH) + HA \longrightarrow H₂O + A

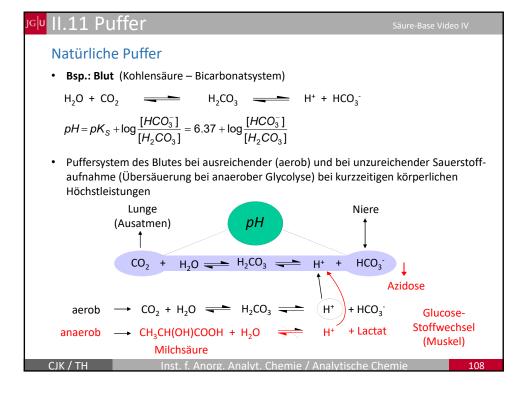
CJK / TH

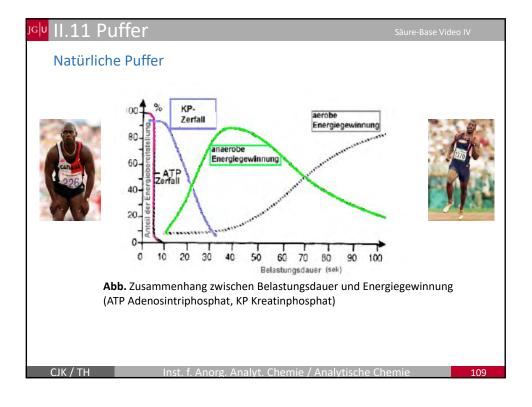
Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie



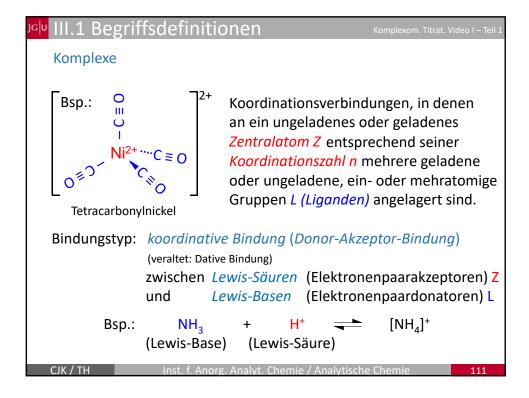








III. Komplexometrische Titration Inhalt dieser Lerneinheit 1. Begriffsdefinitionen 2. Nomenklatur von Komplexen 3. Metall-Chelatkomplexe 4. Chelateffekt 5. EDTA-Komplexe 6. Titrationskurven 7. Titrationsmethoden 8. Wichtige Chelatkomplexe CJK / TH Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie Inhalt dieser Lerneinheit Alfred Werner (*1866; †1919), Gilt als Begründer der Komplexchemie, Nobelpreis 1913 (Bildarchiv ETH-Bibliothek Zürich)



III.1 Begriffsdefinitionen

Komplexom, Titrat, Video I – Teil 1

Komplexe

Man unterscheidet kationische, anionische und neutrale Komplexe:

$$Ag^{+} + 2 NH_{3}$$
 \longrightarrow $[Ag(NH_{3})_{2}]^{+}$
 $Fe^{2+} + 6 CN^{-}$ \longrightarrow $[Fe(CN)_{6}]^{4-}$
 $Al(OH)_{3} + OH^{-}$ \longrightarrow $[Al(OH)_{4}]^{-}$
 $Ni + 4 CO$ \longrightarrow $[Ni(CO)_{4}]$



Die Ladung eines Komplexes ergibt sich aus den Ladungen seiner Bestandteile!

- Z in der Regel ein Kation
- L entweder Anionen (F⁻, Cl⁻, OH⁻, CN⁻, etc.) oder neutrale Moleküle (NH₃, H₂O, CO)

CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

III.1 Begriffsdefinitionen

Komplexom, Titrat, Video I – Teil

Koordinationszahl (CN, engl. coordination number)

beschreibt die Anzahl der koordinativen Bindungen:

$$Ag^+ + 2 NH_3$$
 \longrightarrow $[Ag(NH_3)_2]^+$ CN 2

$$Fe^{2+} + 6 CN^{-}$$
 = $[Fe(CN)_6]^{4-}$ 6

$$AI(OH)_3 + OH^- \longrightarrow [AI(OH)_4]^-$$

$$Ni + 4 CO$$
 \longrightarrow $[Ni(CO)_4]$

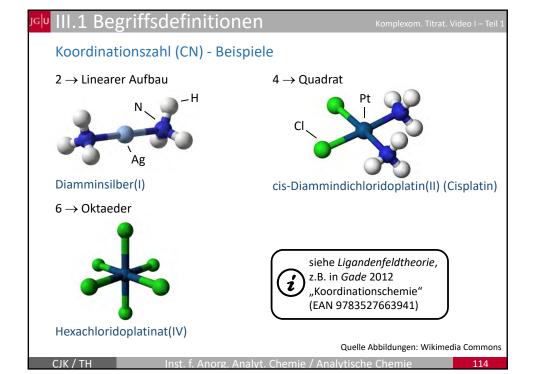
beschreibt Bindungsverhältnisse und somit die Molekülgeometrie:

- 2 → linearer Aufbau
- $4 \rightarrow$ quadratisch planarer oder tetraedrischer Aufbau
- $6 \rightarrow$ oktaedrischer oder trigonal prismatisch
- $8 \rightarrow$ würfelförmiger (quadratisch prismatisch), dodekaedrischer Aufbau

JK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

11:



III.1 Begriffsdefinitionen

Komplexom, Titrat, Video I – Teil :

Zähnigkeit

beschreibt die Anzahl der möglichen Bindungen eines L zum Z:

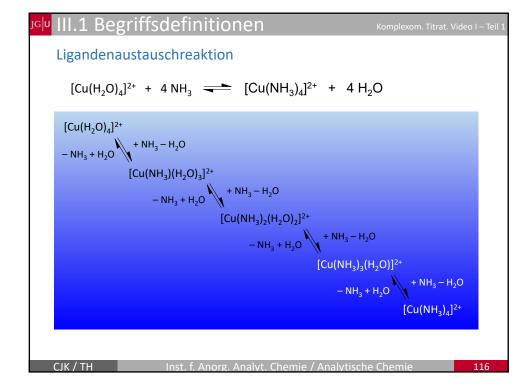
- eine koordinative Bindung einzähnig (unidental)
- Mehrere koordinative Bindungen mehrzähnig (multidental):
 - zweizähnig (bidental)
 - vierzähnig (tetradental)
 - sechszähnig (hexadental)

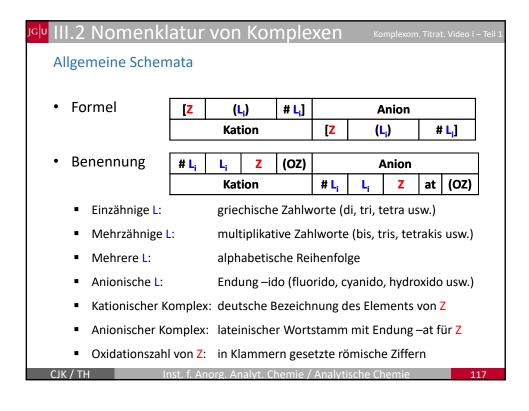
Mehrzähnige L bezeichnet man auch Chelatbildner (Chelator) und ihre Komplexe als Chelatkomplexe (Chelate)

(griech. Χηλή, chele für "Krebsschere")

CIK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

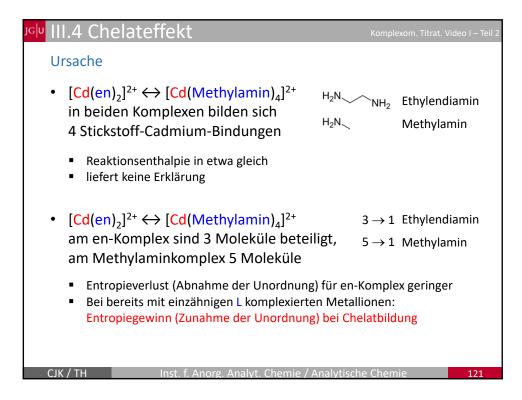


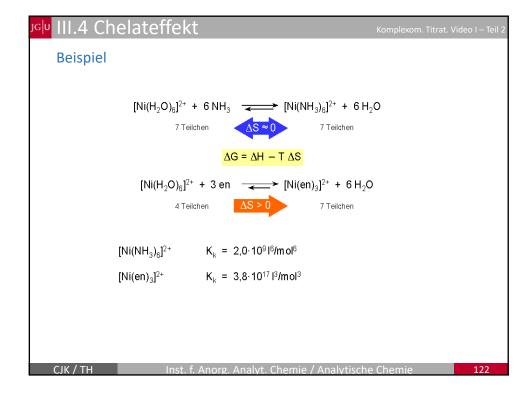


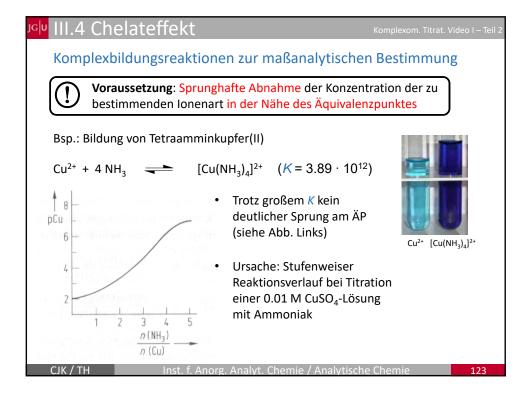
JG III.2 Nomenklatur von Komplexen Komplexom. Titrat. Video I – Teil 1						
Beispiele						
[Ag(NH ₃) ₂]Cl	Diamminsilber(I)-chlorid					
[CrCl ₃ (NH ₃) ₃]	Triammintrichloridochrom(III)					
K ₄ [Fe(CN) ₆]	Kaliumhexacyanidoferrat(II)					
[CoCl ₂ (NH ₃) ₄]Cl	Tetraammindichloridocobalt(III)-chlorid					
K ₃ [Fe(CN) ₆]	Kaliumhexacyanidoferrat(III)					
[Cd(H ₂ NCH ₂ CH ₂ NH ₂) ₂]SO ₄	Bisethylendiamincadmium(II)sulfat					
[Cu(NH ₃) ₄][PtCl ₄]	Tetraamminkupfer(II)- tetrachloridoplatinat(II)					
CJK / TH Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie 118						

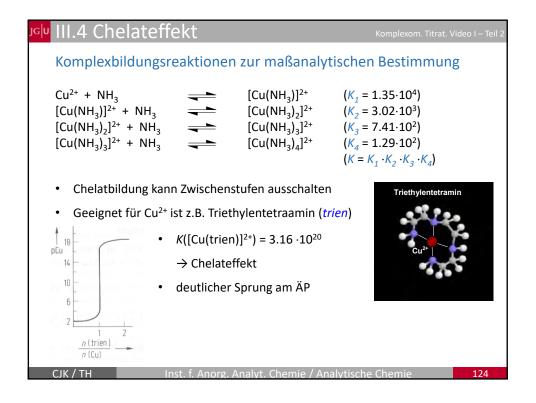
Beispiele: Ethylendiamin Aminosäuren H-NH2 = en H-NH2 | Cu(Gly)2| [Co(en)3]3+ | [Cu(Gly)2] • Metallionen (Mn+) sind Lewis-Säuren (Elektronenpaarakzeptoren) • die elektronenliefernden L sind Lewis-Basen (Elektronenpaardonatoren) CJK/TH | Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie | 119

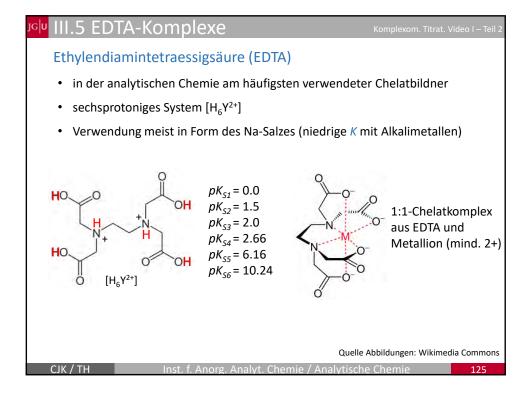
Stabilitätskonstante K - Komplexbildungskonstante K ist nach dem Massenwirkungsgesetz (MWG) definiert: $K_i = \frac{c([\mathbf{Z}(L_i)_j])}{c(\mathbf{Z}) \times c^j(L_i)} \qquad \text{ inheiten beachten!}$ Ist $K_1 > K_2$ bildet L_1 den stabileren Komplex mit \mathbf{Z} als L_2 Bsp.: $K_1 = \frac{c([\mathbf{C}d(en)_2]^{2+})}{c(\mathbf{C}d^{2+}) \times c^2(en)} = 2 \times 10^{10} l^2 mol^{-2}$ $K_2 = \frac{c([\mathbf{C}d(Methylamin)_4]^{2+})}{c(\mathbf{C}d^{2+}) \times c^4(Methylamin)} = 3 \times 10^6 l^4 mol^{-4}$ \rightarrow Ethylendiaminkomplex ist stabiler \mathbf{Q} en = Ethylendiamin

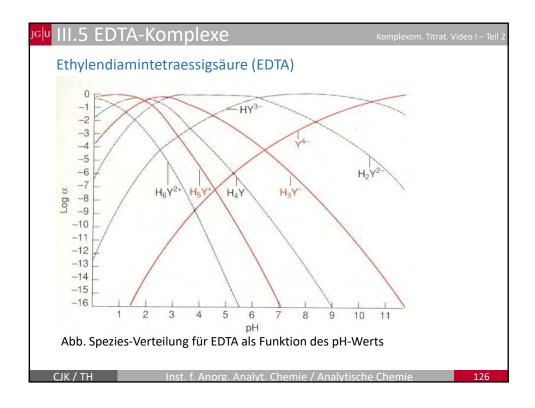












III.5 EDTA-Komplexe

Komplexom. Titrat. Video I – Teil 2

Komplexierung von Mn+ mit EDTA

• Nach MWG ist *K* eines Mⁿ⁺-EDTA-Komplexes durch folgende Reaktion gegeben:

$$M^{n+} + Y^{4-}$$
 $=$ $[MY]^{n-4}$ $K = \frac{c([MY]^{n-4})}{c(M^{n+}) \times c(Y^{4-})}$

- K definiert als Funktion von c(Y⁴-)
- K üblicherweise sehr groß (ausgenommen für Alkalimetalle)

Bsp.:

lon	log K	K
K ⁺	0.8	6.31
Ca ²⁺	10.69	$4.90\cdot10^{10}$
Cu ²⁺	18.80	$6.31 \cdot 10^{18}$
Fe ³⁺	25.10	$1.25 \cdot 10^{25}$

CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

127

III.5 EDTA-Komplexe الماتية

Komplexom, Titrat, Video II – Teil 1

Effektive (konditionelle) Stabilitätskonstante

- EDTA liegt bei niedrigen pH-Werten nicht komplett als Y⁴⁻ vor (siehe Folie 18)
- Anteil an freiem EDTA kann ausgedrückt werden als:

$$c(Y^{4-}) = \alpha_{Y^{4-}} \times c(\text{EDTA})$$
 mit c(EDTA) = Gesamtkonzentration aller Spezies, die nicht an Mⁿ⁺ gebunden sind

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

$$\implies K' = (\alpha_{Y^{4-}})K = \frac{c([MY]^{n-4})}{c(M^{n+}) \times c(EDTA)} \text{ mit } K' = \text{effektive Stabilitätskonstante}$$

рН	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
α _Y 4-	3.3	2.6	3.8	3.7	2.3	5.0	5.6	5.4	0.36	0.85	0.98	1
	×10 ⁻¹⁴	×10 ⁻¹¹	×10 ⁻⁹	×10 ⁻⁷	×10 ⁻⁵	×10 ⁻⁴	×10 ⁻³	×10 ⁻²				

CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

ااا.5 EDTA-Komplexe المامة

Komplexom. Titrat. Video II – Teil 1

Effektive (konditionelle) Stabilitätskonstante

Bsp.: Der EDTA-Kupfer(II)-Komplex: $K = 6.31 \times 10^{18}$

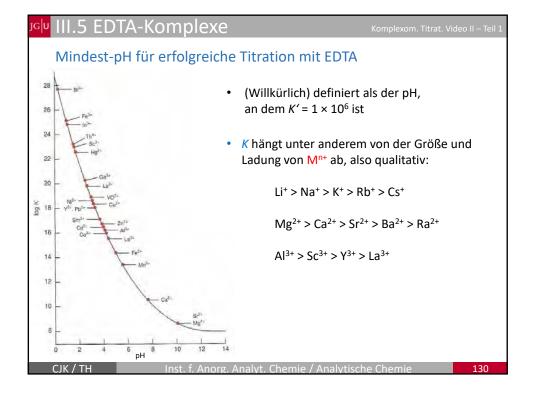
Wie hoch ist die Konzentration an freiem Cu^{2+} bei pH 2 und pH 8? (ausgehend von $[CuY^{2-}] = 0.01$ M)

$$\text{Cu}^{2+}$$
 + EDTA \longrightarrow CuY^{2-} $K' = (\alpha_{Y^{4-}})K$

da bei der Dissoziation des CuY²⁻ Komplexes gleiche Mengen an EDTA und Cu²⁺ entstehen müssen:

CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie



Mindest-pH für erfolgreiche Titration mit EDTA • Die beiden ersten Elemente der zwei- und dreiwertigen Metalle verhalten sich jedoch anders 25 20 413 413 5 415 5 0 Crdnungszahl Abb. Stabilitätskonstanten für Metall-EDTA-Komplexe

ااا.6 Titrationskurven

Komplexom, Titrat, Video II – Teil 1

Beispielrechnung

 50 ml einer 0.05 M Cu²⁺-Lsg. (gepuffert auf pH 8) werden mit 0.05 M EDTA-Lösung titriert

Cu²⁺ + EDTA CuY²⁻
$$K' = (\alpha_{Y^{4-}})K$$

$$(\alpha_{Y^{4-}})_{pH=8} = 5.6 \times 10^{-3}$$

$$K(CuY^{2-}) = 6.31 \cdot 10^{18}$$

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

- da $K' > 1 \times 10^6$ ist die Titration mit EDTA prinzipiell möglich
- im Experiment wird festgestellt, dass das zugesetzte Volumen an EDTA-Lösung am ÄP 50 mL beträgt

Vor dem Äquivalenzpunkt (Zugabe von 3 mL 0.05 M EDTA-Lsg.)

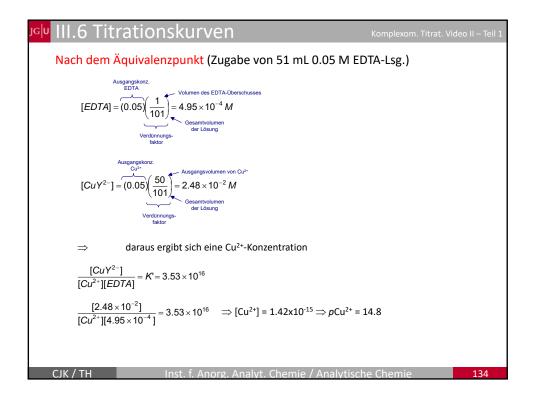
$$[Cu^{2+}] = \underbrace{\left(\frac{50-3}{50}\right)}_{\text{Ubrigleliebender}} \underbrace{\left(0.05\right)\left(\frac{50}{53}\right)}_{\text{Verdinumen}} = \underbrace{\left(0.044M\right)}_{\text{Gesamtvolumen}} \Rightarrow \text{pCu}^{2+} = -\log[\text{Cu}^{2+}] = 1.35$$

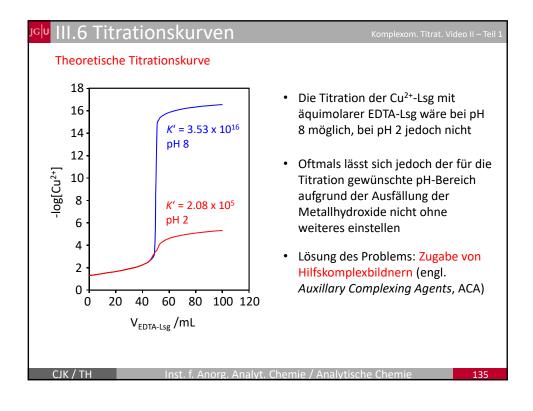
$$\text{Metallionenexponent}$$

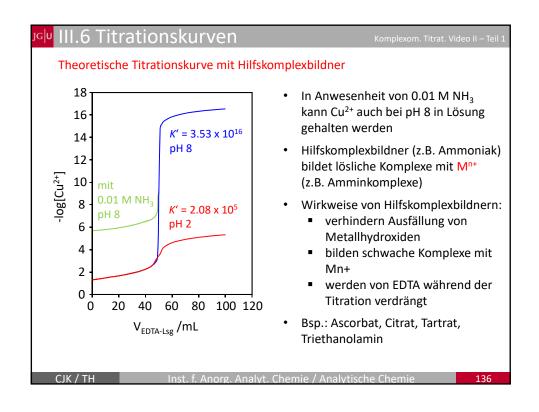
CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

III.6 Titrationskurven Am Äquivalenzpunkt (Zugabe von 50 mL 0.05 M EDTA-Lsg.) nahezu alles Kupfer liegt in Form von CuY²⁻ vor (Dissoziation wird für die Berechnung von [CuY2-] vernachlässigt) $[CuY^{2-}] = (0.05) \left(\frac{50}{100} \right) = 0.025 M$ AusgangsKonzentration Verdünnungsfaktor $\frac{[CuY^{2^-}]}{[Cu^{2^+}][EDTA]} = K' = 3.53 \times 10^{16}$ Cu²⁺ EDTA — CuY-Ausgangskonzentration (M) 0.025 Endkonzentration (M) 0.025-x $\frac{0.025 - x}{x^2} = 3.53 \times 10^{16}$ \Rightarrow x = 8.42x10⁻¹⁰ M \Rightarrow pCu²⁺ = 9.07 Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie







^{ıg} III.6 Metallindikatoren

Komplexom Titrat Video II – Teil 1

Endpunktbestimmung von Titrationen

- Indikatoren bilden mit Mn+ ebenfalls Chelatkomplexe. Anforderungen:
 - Farbänderungen bei Komplexierung von Mⁿ⁺
 - Stabilitätskonstante $K_{Mind} << K_{MY^{n-4}}$

Tab.: Gebräuchliche Metallindikatoren

Indikator	Metall-Ionen	pH-Bereich	Farbumschlag
Eriochromschwarz T	Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Zn ²⁺ , Cd ²⁺ , Mn ²⁺	10	rot - blau
Murexid	Cu ²⁺ , Ni ²⁺ , Co ²⁺ , Ca ²⁺	9 11	gelb - violett
Xylenolorange	Bi ³⁺ , Hg ²⁺ , Pb ²⁺ , Cd ²⁺ , Zn ²⁺ , Co ²⁺	1 6	rot - gelb
Brenzcatechinviolett	Bi ³⁺ , Th ⁴⁺	2 6	gelb - blau
Chromazurol S	Al ³⁺ , Fe ³⁺ , Cu ²⁺ , Zr ⁴⁺	2 6	blauviolett - orange

CJK / TH

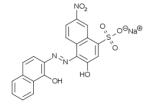
Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

137

ııı.6 Metallindikatoren الم

Komplexom, Titrat, Video II – Teil 1

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





 $\frac{\text{MgInd} + \text{EDTA} \rightarrow \text{MgEDTA} + \text{Ind}}{}$



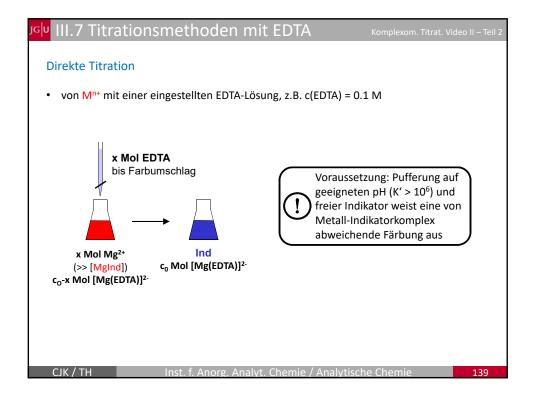
Culnd + EDTA → CuEDTA + Ind

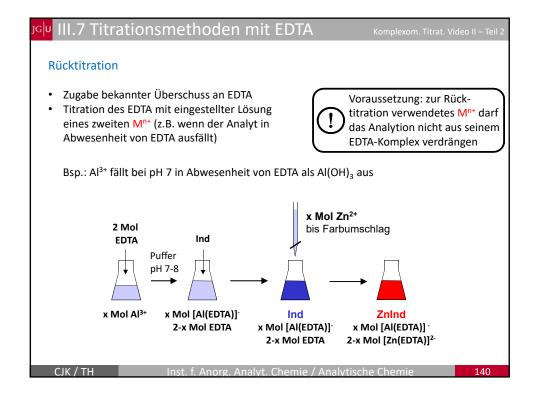
http://www.youtube.com/watch?v=hTy9JBIIUVg

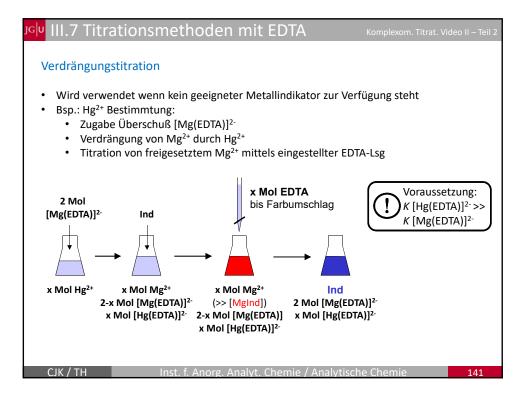
- Metallindikatoren meist auch Säure-Base-Indikatoren, d.h. Farbe des freien Indikators pH-abhängig
- in bestimmten pH-Bereichen einsetzbar, z.B. Erio T nur bei pH $^{\sim}$ 10, da bei 6.3 < pH < 9.5 grünblau

CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie







III.7 Titrationsmethoden mit EDTA ماما

Komplexom, Titrat, Video II – Teil 2

Maskierung

- Verhinderung von Interferenzen eines Elements bei der Analyse eines anderen Elements
- Maskierungsreagenzien schützen die störende Komponente vor der Reaktion mit EDTA.

Bsp.: Cyanid (CN⁻) bildet mit vielen Mⁿ⁺ sehr stabile Komplexe (z.B. Cd²⁺, Zn²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺), nicht aber mit Mg²⁺ oder Ca²⁺

- Bestimmung der Wasserhärte ([Ca²⁺] + [Mg²⁺]) in Gegenwart von CN⁻
- Zunächst Komplexierung der Störionen mit CN
- Titration mit EDTA liefert korrektes Ergebnis

Bsp.: Fluorid (F⁻) maskiert z.B. Fe³⁺ und Al³⁺

- Bestimmung von Fe³⁺ neben Co²⁺ mittels Thiocyanat (SCN⁻)
- roter [Fe(SCN)₆]³⁻ überdeckt blauen [Co(SCN)₄]²⁻





Unmaskierte und maskierte Eisen(III)-Lösung nach der Thiocyanatzugabe

CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

Jolu III.8 Exkurs: Wichtige Chelatkomplexe

Komplexom. Titrat. Video II - Teil 2

Medizinische Anwendungen

- Bei Schwermetallvergiftung (z.B. Cd²+, Pb²+ und Hg²+): Gabe von Na₂[Ca(EDTA)]:
 [Ca(EDTA)]²- + Hg²+ → Ca²+ + [Hg(EDTA)]² Ausscheidung des Schwermetall-Chelat-Komplexes über den Urin (z.T. auch zur Auflösung von calciumreichen Nierensteinen)
- Bei Wurzelbehandlungen (Zahnmedizin): Aufbringen von EDTA-Lsg., um die bei der Aufbereitung des Wurzelkanales entstehende Schmierschicht zu entfernen und die Dentinkanälcheneingänge freizulegen
- Gabe von Na₂[Ca(EDTA)] als Blutgerinnungshemmer bei Blutabnahmen
- Weitere Verwendung bei Herz-Kreislaufbeschwerden, Rheuma, Arthritis,
 Arteriosklerose und Durchblutungsstörungen

CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

14

III.8 Exkurs: Wichtige Chelatkomplexe

Komplexom, Titrat, Video II – Teil 2

Weitere Anwendungen von EDTA

- Detergentien: EDTA ist in vielen Wasch- und Reinigungsmitteln zur Bindung von Ca²⁺und Mg²⁺-Ionen (Enthärtung) enthalten.
- Papierindustrie: Zur Komplexierung von Fe³⁺- und Mn²⁺-lonen, 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

CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

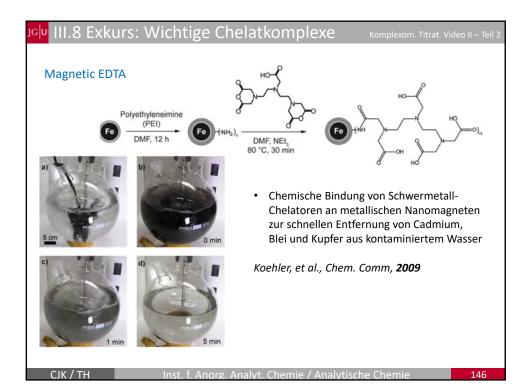
III.8 Exkurs: Wichtige Chelatkomplexe

Komplexom, Titrat, Video II – Teil 2

Nahrungsmittelindustrie: EDTA 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

CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie



JG III.8 Exkurs: Wichtige Chelatkomplexe

Komplexom. Titrat. Video II – Teil :

Hämoglobin

- Hämring (tetradental) im Hämoglobin ist ein Chelatkomplex von Fe²⁺
- verantwortlich für den Sauerstofftransport durch die roten Blutkörperchen
- Sauerstoff belegt dabei eine noch freie Koordinationsstelle des Fe(II)-lons.
- Sauerstoff wird reversibel gebunden
- geringer Sauerstoffpartialdruck im Muskel bewirkt Abgabe von O₂
- hoher Sauerstoffpartialdruck in der Lunge bewirkt Komplexbindung von O₂ an das venöse Blut

CIK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

147

III.8 Exkurs: Wichtige Chelatkomplexe

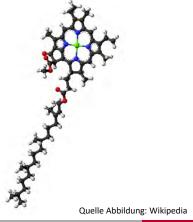
Komplexom, Titrat, Video II – Teil 2

Hämoglobin

• die stärkere Bindung von Kohlenmonoxid an die Hämgruppe ($K_{CO}\sim 200~x~K_{O2}$) bedingt die Giftigkeit von CO, d.h. Kohlenmonoxid blockiert die Komplexbildung mit Sauerstoff.

Chlorophyll

 der Magnesium-Porphyrin-Komplex, also ebenfalls ein Chelatkomplex, ist von großer Bedeutung bei der Photosynthese



CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

IV. Redoxtitrationen

Redoxtitrat, Video

Inhalt dieser Lerneinheit

- 1. Theoretische Grundlagen
- 2. Oxidationszahlen & -stufen
- 3. Aufstellen von Redoxgleichungen
- 4. Die Nernst-Gleichung
- 5. Redoxtitrationen & -indikatoren
- 6. Karl-Fischer-Verfahren



Antoine Laurent de Lavoisier (*1743; †1794), beschäftigte sich mit dem Phänomen der Oxidation

CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

140

ISIO IV.1 Theoretische Grundlagen

Redoxtitrat. Video

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:

Bsp.
$$2 \text{ Fe} + 1\frac{1}{2} \text{ O}_2 \qquad \qquad \qquad \text{Fe}_2 \text{O}_3$$

Heutzutage sind beide Begriffe erweitert worden (Elektronentheorie der Valenz)

- ⇒ Unter Oxidation versteht man die Abgabe von Elektronen
- ⇒ Unter Reduktion versteht man die Aufnahme von Elektronen

CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

ISI IV.1 Theoretische Grundlagen

Redoxtitrat. Video I

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

Na
$$\rightarrow$$
 Na⁺ + e⁻ (Oxidation - Elektronenabgabe)
e⁻ + ½ Cl₂ \rightarrow Cl⁻ (Reduktion - Elektronenaufnahme)

$$Na + \frac{1}{2}Cl_2 \rightarrow Na^+ + Cl^-$$

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

$$A_{ox} + ze^{-}$$
 A_{red} $A_{ox} \equiv oxidierte Form$
 $A_{red} \equiv reduzierte Form$

 z = Anzahl der am Redoxvorgang beteiligten Elektronen

komplette Redoxreaktion (Teilnahme zweier korrespondierender Redoxpaare):

$$A_{red} + B_{ox}$$
 \longrightarrow $A_{ox} + B_{red}$

 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)

CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

15

IV.2 Oxidationszahlen – Oxidationsstufen

Redoxtitrat. Video

- 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.)
- die Summe der Oxidationszahlen aller Atome in einem Molekül bzw. Ion ist Null bei Molekülen und gleich der Ladung bei Ionen

Übung: Wie lautet die Oxidationszahl des Schwefels?

			•
H_2SO_3	Schweflige Säure	\rightarrow	+4
H ₂ SO ₄	Schwefelsäure	\rightarrow	+6
$H_2S_2O_4$	Dithionige Säure	\rightarrow	+3
H ₂ S	Schwefelwasserstoff	\rightarrow	-2
S ₈	elementarer Schwefel	\rightarrow	0
H ₂ SO ₅	Peroxoschwefelsäure	\rightarrow	+6
$H_{2}S_{2}O_{2}$	Thioschwefelige Säure	\rightarrow	+1

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

CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

ISIV IV.3 Aufstellen von Redoxgleichungen

Redoxtitrat. Video

jede chemische Reaktion, bei der eine Änderung der Oxidationszahlen der beteiligten Elemente stattfindet, ist eine Redoxreaktion

- Beim Aufstellen von Redoxgleichungen müssen die Edukte und die Produkte bekannt sein
- Es werden lediglich die stöchiometrischen Verhältnisse und die Beteiligung von H₂O, H₃O⁺ bzw. OH⁻ und Wasser ermittelt

Bsp.

Reaktion zwischen Fe²⁺ und Salpetersäure (HNO₃)

- \Rightarrow Edukte bekannt
- ⇒ NO-Bildung, d.h. NO ist eines der Produkte

CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

153

JG IV.3 Aufstellen von Redoxgleichungen

Aufstellen der Reaktionsgleichung:

$$^{+5}$$
 NO $_3^ \rightarrow$ NO Anzahl der Elektronen
 $^{+5}$ NO $_3^-$ + 3 e $^ \rightarrow$ NO Ausgleichen der Ladungsbilanz (im sauren mit H $^+$)
 $^{+5}$ NO $_3^-$ + 3 e $^-$ + 4 H $^+$ \rightarrow NO + 2 H $_2$ O Überprüfen der Massen-/Ladungsbilanz

identisch für den anderen Reaktionspartner:

 $(NO_3^- \rightarrow NO \text{ ist eine Reduktion, also muss } Fe^{2+} \text{ oxidiert werden})$

Fe
$$^{2+}$$
 \rightarrow Fe $^{3+}$ + e $^{-}$ Abgleichen der Elektronenbilanz (s.o.) 3 Fe $^{2+}$ \rightarrow 3 Fe $^{3+}$ + 3 e $^{-}$ Summieren der jeweils letzten Gleichung NO $_3^-$ + 3 e $^{-}$ + 4 H $^+$ \rightarrow NO + 2 H $_2$ O 3 Fe $^{2+}$ \rightarrow 3 Fe $^{3+}$ + 3 e $^{-}$ 3 Fe $^{3+}$ + NO + 2 H $_2$ O 3 Fe $^{3+}$ + NO + 2 H $_2$ O

CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

الادع Aufstellen von Redoxgleichungen الاداع الاداع

Redoxtitrat. Video

Mn⁴⁺ nicht stabil

Reaktion von Wasserstoffperoxid mit Mn²⁺ (alkalisch):

Mn²⁺ \rightarrow Mn⁴⁺ + 2e \Rightarrow "Zugabe"-OH

 $\begin{array}{ccccc} Mn^{2+} + 2 \ OH^- & \rightarrow & MnO_2 + 2 \ H^+ + 2e^- & \Rightarrow H^+ \ reagiert \ sofort \ ab \\ Mn^{2+} + 4 \ OH^- & \rightarrow & MnO_2 + 2 \ H_2O + 2e^- \end{array}$

Mangan wird oxidiert \Rightarrow Sauerstoff in H_2O_2 wird reduziert:

$$H_2O_2 + 2 e^- \rightarrow 2 OH^-$$

macht zusammen:

CIK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

155

IG IV.3 Aufstellen von Redoxgleichungen

Redoxtitrat. Video

Reaktion von Wasserstoffperoxid mit KMnO₄ (alkalisch):

Mangan wird reduziert \Rightarrow Sauerstoff im H_2O_2 wird oxidiert:

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

Stoffe, die sowohl als Reduktions- als auch als Oxidationsmittel wirken können, bezeichnet man als redoxamphotere Stoffe

CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

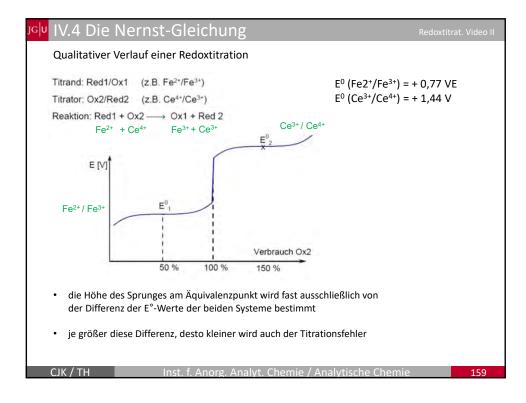
V.4 Die Nernst-Gleichung Säure-Base Reaktionen Redoxreaktionen Übergang von Protonen Übergang von Elektronen Fe²⁺ + Ce⁴⁺ Fe³⁺ + Ce³⁺ Red1+Ox2 Ox1+Red2 $HCl + H_2O$ \longrightarrow $Cl^- + H_3O^+$ Säure1+Base2 \longrightarrow Base1+Säure2 Starke und schwache Säuren/Basen Starke und schwache Ox. und Red. Säure/Basekonstante pKs Redoxpotentiale E⁰ Henderson-Hasselbalch $E = E^0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{[ox]}{[red]}$ $pH = pK_S + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$ Beschreibung der Redoxpotentiale durch die Nernst-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 \Rightarrow je kleiner oder negativer E, desto größer ist die Reduktionskraft

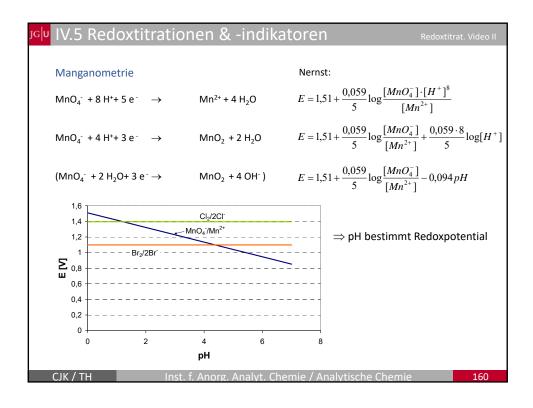
Graphische Darstellung der Nernst-Gleichung

Abb. Potential eines Redoxsystems (Ox/Red) als Funktion der Konzentration der Redoxpartner (für E⁰ = +1V)

• das Potential eines Redoxpaares wird im Wesentlichen durch E⁰ bestimmt

CJK/TH Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie 158





IV.5 Redoxtitrationen & -indikatoren

Redoxtitrat, Video I

Permanganat ist ein starkes Oxidationsmittel, daher:

- viele Analyten können quantitativ oxidiert und damit quantitativ bestimmt werden,
 z.B. Metallionen (z.B. Fe²⁺), aber auch organische Verbindungen (z.B. Oxalsäure)
- Spuren von Verunreinigungen (z.B. organische Verbindungen) werden mitoxidiert (z.B. beim Ansetzen der Maßlösung, kein Urtiter)
- Vorteil der Manganometrie: KMnO₄ dient in saurer Lösung als sein eigener Indikator (Mn²⁺ farblos) (visuelle Wahrnehmung eines Permanganat-Überschusses schon ab 10⁻⁶ mol/L)

CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

161

الابات IV.5 Redoxtitrationen & -indikatoren

Beispiele:

- 1) Titration von Fe²⁺-haltigen Lösungen ⇒ direkte Titration (siehe oben)
- 2) Titration von Fe³⁺-haltigen Lösungen
 - zunächst quantitative Überführung von Fe³⁺ in Fe²⁺
 - wichtig: zugesetztes Reduktionsmittel muss wieder vollständig aus der Lösung entfernt werden können (z.B. schweflige Säure)

$$2 \; Fe^{3+} \; + \; SO_3^{\; 2-} \; + \; H_2O \; \rightarrow \; 2 \; Fe^{2+} \; SO_4^{\; 2-} \; + 2 \; H^+$$

- dann austreiben des überschüssigen SO₂ durch Inertgasstrom
- direkte Titration des Fe²⁺ (siehe oben)
- 3) Titration von Fe²+/Fe³+-haltigen Lösungen \Rightarrow 2 Titrationen
 - liefert Fe²⁺-Gehalt
 - 2. liefert Gesamteisengehalt ⇒ Differenz liefert Fe³+-Gehalt

CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

IV.5 Redoxtitrationen & -indikatoren

Redovtitrat Video II

Bestimmung von Fe nach Reinhardt-Zimmermann

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

- ⇒ Unterbindung der Chloridionenoxidation durch Zugabe einer Mischung aus Mn(II)sulfat, Phoshporsäure und Schwefelsäure (Reinhardt-Zimmermann-Lösung)
- 1) Erniedrigung von $E_{(Mn(VII)/(Mn(II))}$ durch Erhöhung von $[Mn^{2+}]$

$$E = 1.51 + \frac{0.059}{5} \log \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2^+}]} - 0.094 \, pH$$

2) Erniedrigung von E_{(Fe(III)/(Fe(II))} durch Erniedrigung von [Fe³⁺] (Bildung eines farblosen Fe(III)-Phoshorsäurekomplexes)

$$E = 0.77 + \frac{0.059}{1} \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

3) Erleichterung der Erkennung des Umschlagpunktes (ansonsten Bildung von tiefgelben Chlorosäuren des Eisens (z.B. H₃[FeCl₆])

IK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

163

الاركة IV.5 Redoxtitrationen & -indikatoren

Oxidation mit Kaliumdichromat

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

$$Cr_2O_7^{2-} + 14 H^+ + 6 e^- \rightarrow 2 Cr^{3+} + 7 H_2O$$
 $E^0=1,36 V$

- Vorteile: Eignung als Urtitersubstanz, auch Titrationen in salzsauren Lösungen
- Nachteile: schwierige Endpunkterkennung (schwach orange → schwach grün)
- ⇒ Einsatz von Redoxindikatoren, z.B. Diphenylamin

⇒ Farbumschlag hängt nicht vom Oxidations- oder Reduktionsmittel ab, sondern von der Lage der Redoxpotentiale (E⁰_(DPA)=0,75V)

CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

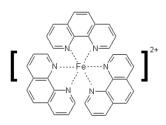
JG IV.5 Redoxtitrationen & -indikatoren

Redoxtitrat, Video I

weiteres Beispiel: Ferroin (E⁰=1,14V)

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")



Tri-1,10-phenanthrolin-eisen(II)-lon (rot)

Oxidation mit Ce4+ (Cerimetrie)

• Einsatzmöglichkeiten ähnlich wie Manganometrie (allerdings nur in saurer Lösung)

$$Ce^{4+} + e^{-} \rightarrow Ce^{3+}$$

E⁰=1,4-1,7V (abhängig von Art der Säure)

- Vorteil: Cer(IV)sulfatlösungen sind stabil
- Nachteil: Ce⁴⁺ ist gelb, Ce³⁺ farblos ⇒ Redoxindikatoren

CIK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

165

اكان IV.5 Redoxtitrationen & -indikatoren

Oxidation mit Kaliumbromat (Bromatometrie)

$$\mathrm{BrO_{3}^{-}}$$
 + 6 H⁺ + 6 e⁻ \rightarrow Br ⁻ + 3 H₂O

 Besonderheit: Endpunktsbestimmung durch irreversible Entfärbung von Farbstoffen (z.B. Methylrot) durch elementares Brom (gebildet nach Überschreiten des Endpunktes):

$$\rm BrO_3^- + 5~Br^- + 6~H^+ + \, \rightarrow \, 3~Br_2^- + 3~H_2O$$
 (Komproportienierung)

Iodometrie

 eine der vielseitigsten Methoden der Redoxtitrationen durch einerseits oxidierende Wirkung des lods und andererseits reduzierenden Wirkung der lodid-lonen

• der zugrundeliegende Vorgang ist völlig umkehrbar

CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

| IV.5 Redoxtitrationen & -indikatoren

Redoxtitrat, Video I

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

 $S^{2-} + I_2$ = 2 I + S

 Oxidationsmittel werden mit angesäuerter Kaliumiodid-Lösung im Überschuss reduziert, wobei das lodid zum elementaren lod oxidiert wird, z.B.

2 Fe³⁺ + 2 I⁻ I₂ + 2 Fe²⁺

- das entstandene Iod wird anschließend mit der Maßlösung eines geeigneten Reduktionsmittels titriert (z.B. Natriumsulfit, arsenige Säure, Natriumthiosulfat)
- heute wird fast ausschließlich Natriumthiosulfat (Na₂S₂O₃) zur Titration des lods verwendet (nur in stärker alkalischen Lösungen benutzt man arsenige Säure), wenn in neutraler bis schwach saurer Lösung gearbeitet wird. Es erfolgt eine Oxidation zum Tetrathionat:

$$2~SSO_3^{2-} + I_2 \rightarrow {}^-O_3S$$
-S-S- $SO_3^{-} + 2~I^-$

CIK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

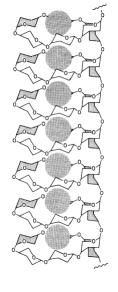
167

الابات IV.5 Redoxtitrationen & -indikatoren

B 1 161 ...

- Endpunkterkennung
- > der Endpunkt der iodometrischen Titration ist durch das Auftreten oder durch das Verschwinden des lods gekennzeichnet.
- Die in der lodometrie verwendeten lodlösungen enthalten stets außer lod auch Kaliumiodid und damit das tiefbraune komplexe Triiodid-lon, l₃-
- zur besseren Erkennung des lods setzt man aber als Indikator etwas Stärkelösung zu.
- Die Farbstärke der blauen Iod-Stärke-Verbindung übertrifft die des freien Iods erheblich, da die Delokalisierung der Elektronen erleichtert ist





CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

JG IV.11 Karl-Fischer-Verfahren

Redovtitrat Video II

auch Karl-Fischer Titration, KFT

quantitative Wasserbestimmung durch Titration:

- Titration von Wasser mit einer wasserfreien methanolischen Lösung, die Iod, Schwefeldioxid und Pyridin (alternativ Imidazol) enthält.
- Entscheidend für das Verfahren ist die Tatsache, dass Schwefeldioxid und lod nur in Anwesenheit von Wasser miteinander reagieren:

$$2 H_2O + SO_2 + I_2 \rightarrow SO_4^{2-} + 2 I^- + 4 H^+$$

- 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.



CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

169

رامان Kinetische Analysenverfahren

Beispiel: Sandell-Kolthoff Reaktion, Reduktion von Cer(IV) zu Cer(III) mittels As(III) katalysiert durch lodid

Text dazu in Schwedt, Schmidt, Schmitz

Aktuelles Beispiel: Iodid in Urin (klinische Anwendung, große P möglichst geringe Kosten

Scientific Reports | 7:39835 | DOI: 10.1038/srep39835 1



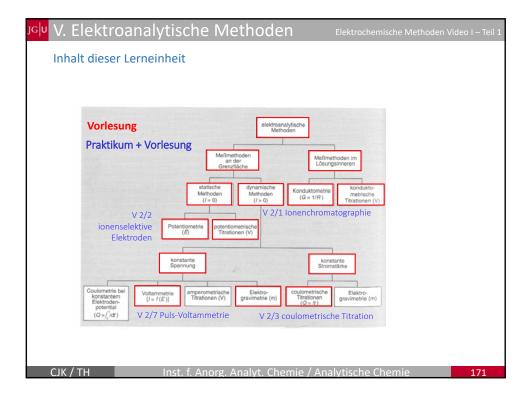


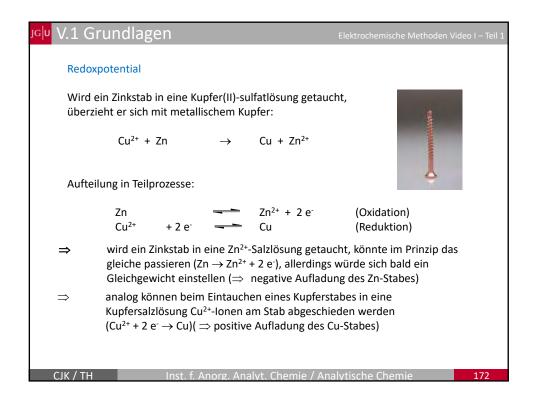
PowerWave XS

The PowerWave XS Microplate Spectrophotometer is a single channel absorbance microplate reader that has the capability of measuring absorbance in 96- and 384-well microplates (Figure 1). This monochromator-based instrument, which has a wavelength range of 200-999 nm, requires no filters and can perform spectral scans of substances in increments as small as 1 nm. A Xenon-Flash lamp is used to illuminate a high precision diffraction grating monochromator. The monochromatic light is then split into experimental and reference channels. The experimental channels are then focused onto the microplate, while the reference channel is directed to the dedicated reference silicon diode detector. After passing through the experimental sample, unabsorbed light is focused onto silicon diode detectors. Elevated temperatures are regulated by a four-zone control system that assures superior temperature uniformity up to 68°C.

CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie





اعر<mark>ا V.1 Grundlager</mark>

Elektrochemische Methoden Video I – Teil

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

- ⇒ Die sich durch Aufladung gegebenen elektrischen Potentiale
 - ⇒ Einzelpotentiale



Einzelpotentiale sind allerdings nicht direkt messbar

- ⇒ lediglich Potentialdifferenzen zwischen galvanischen Halbelementen sind messbar z.B. beim Zusammenschalten einer Kupfer- und einer Zinkhalbelemente zu einem galvanischen Element (oder galvanische Zelle)
- ⇒ hier (Cu/Zn) ergibt sich das Daniell-Element, eine historische galvanische Zelle (John Frederic Daniell, 1836)



Historisches Daniell-Element Quelle Wikipedia

CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

173

<mark>⊌</mark> V.1 Grundlagen

Elektrochemische Methoden Video I – Teil

da Einzelpotentiale nicht direkt messbar sind muss ein Bezugspunkt festgelegt werden:

die Normal-Wasserstoffelektrode (auch Standard-Wasserstoffelektrode)

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

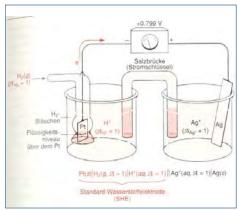


Abb: Normal-Wasserstoffelektrode (linkes Becherglas); Galvanische Zelle zur Messung des Standard-potentials der Reaktion Ag⁺ + e⁻ Ag(s) (Gesamtanordnung)

CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

<mark>o|v</mark> V.1 Grundlagen

Elektrochemische Methoden Video I – Teil

Reaktion in der rechten Halbzelle:

 $Ag^+ + e^-$ Ag(s)

Reaktion in der linken Halbzelle:

Das Potential der Normal-Wasserstoffelektrode wird willkürlich mit Null festgelegt

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

Elektrochemische Spannungsreihe der Metalle

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

elektrochemische Spannungsreihe

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

Redoxsystem

Standardreduktionspotential

175

E⁰ in V

ا<mark>ہوا</mark> V.1 Grundlagen

Elektrochemische Methoden Video I – Teil 1/2

Die Nernstsche Gleichung

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:



Walther Nernst 1864-1941

ergibt die Nernstsche Gleichung das Halbzellenpotential E:

Nernstsche Gleichung

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

mit

E⁰ = 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)

CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

^{JG|U} V.1 Grundlagen

Elektrochemische Methoden Video I – Teil 2

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

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

Wenn der natürliche Logarithmus in den dekadischen umgewandelt wird und für T die Temperatur von 298,15 K ($25\,^{\circ}$ 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

CIK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

177

امر<mark>اه V.1 Grundlagen</mark>

Elektrochemische Methoden Video I – Teil 2

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

$$Ag^{+} + e^{-}$$
 Ag $E^{0} = 0.8 \text{ V}$

$$E = E^{0} - \frac{0,05916}{1} \log \frac{1}{[Ag^{+}]} = E^{0} - \frac{0,05916}{1} \log(10) = E^{0} - \frac{0,05916}{1} \cdot 1$$

 \Rightarrow E = 0,7408 V

Bemerkung: im Quotienten (rechts vom Logarithmus) müssten eigentlich Aktiviäten 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

CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

V.1 Grundlagen

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

$$2Ag^{+} + 2e^{-} = 2Ag \qquad E^{0} = 0.8 \text{ V}$$

$$E = E^{0} - \frac{0.05916}{2} \log \frac{1}{[Ag^{+}]^{2}} = E^{0} - \frac{0.05916}{2} \log (100) = E^{0} - \frac{0.05916}{2} \cdot 2$$

 \Rightarrow E = 0,7408 V \Rightarrow 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

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

<mark>ं।</mark> V.1 Grundlagen

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:

$$Cd^{2+} + 2e^{-}$$
 Cd $E^{0} = -0,402 \text{ V}$ $Ag^{+} + e^{-}$ Ag $E^{0} = 0,799 \text{ V}$

Abgleichen, sodass gleiche Anzahl Elektronen:

$$2Ag^{+} + 2e^{-}$$
 $2Ag$ $E^{0} = 0,799 \text{ V}$

Aufstellen der Nernstschen Gleichungen:

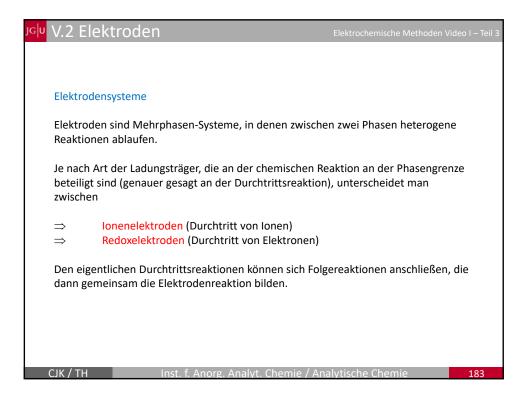
$$E_{(Cd)} = E^{0} - \frac{0,05916}{2} \log \frac{1}{[Cd^{2+}]} = -0,402 - \frac{0,05916}{2} \log \frac{1}{0,01} = -0,461V$$

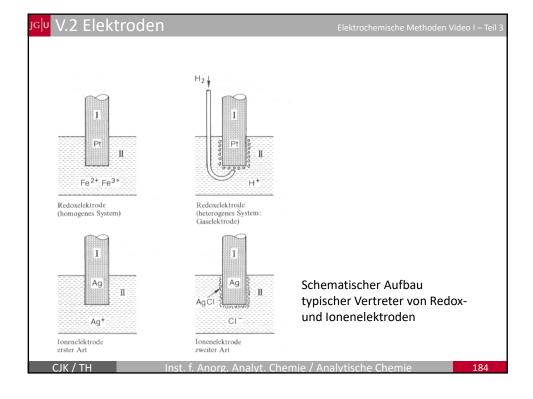
$$E_{(Ag)} = E^0 - \frac{0,05916}{2} \log \frac{1}{[Ag^+]^2} = 0,799 - \frac{0,05916}{2} \log \frac{1}{(0,5)^2} = 0,781V$$

CJK / TH Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

$E=E_{Ag}\ -\ E_{Cd}$ E = 0.781 - (-0.461) = +1.242 VAufstellen der Gesamtzellreaktion (Subtraktion der Halbzellenreaktionen): 2 Ag+ + 2e-2 Ag - (Cd²⁺ + 2e⁻ + Cd²⁺, + Cd $(2 Ag^{+} - Cd^{2+})$ 2 Ag – Cd) 2 Ag+ + Cd 2 Ag + Cd²⁺ • 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) CJK / TH Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

daher spielt die Aufstellung der Gesamtzellreaktion keine Rolle: $E = E_{Cd} - E_{Ag}$ E = -0.461 - 0.781 = -1.242 VAufstellen der Gesamtzellreaktion (Subtraktion der Halbzellenreaktionen): $Cd^{2+} + 2e^{-} \qquad Cd$ $-(2 \text{ Ag}^{+} + 2e^{-} \qquad 2 \text{ Ag})$ $(Cd^{2+} - 2 \text{ Ag}^{+} \qquad Cd - 2 \text{ Ag}) \qquad | + 2 \text{ Ag}, + 2 \text{ Ag}^{+}$ $2 \text{ Ag} + Cd^{2+} \qquad 2 \text{ Ag}^{+} + Cd$ • Wenn die Gesamtspannung (E) negativ ist, verläuft die Reaktion spontan in die umgekehrte Richtung (von rechts nach links)



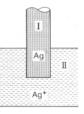


ر<mark>ہواں</mark> V.2 Elektroden

Elektrochemische Methoden Video I – Teil

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"



$$Ag(s)$$
 $Ag^+ + e^-$

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

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

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

CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

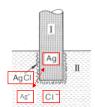
18

ارم V.2 Elektroden

Elektrochemische Methoden Video I – Teil

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

Durchtrittsreaktion: Ag(s) \rightarrow Ag⁺ + e

Folgereaktion: Ag⁺ + Cl⁻ AgCl

Elektrodenreaktion: $Ag(s) + Cl^{-}$ \longrightarrow $AgCl + e^{-}$

Da in einer gesättigten Silberchlorid-Lösung die Aktivität der Ag⁺-Ionen nach:

 $a_{{}_{Ag+}} = \frac{L_{{}_{AgCl}}}{a_{cl-}} \hspace{1cm} \text{vom L\"oslichkeitsprodukt L}_{\text{AgCl}} \hspace{1cm} \text{abh\"angig ist, gilt für das}$ Elektrodenpotential der Silber-Silberchlorid-Elektrode:

CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

ر<mark>ہواں</mark> V.2 Elektroden

Elektrochemische Methoden Video I – Teil

$$E_{Ag/AgCI/CI-} = E_{Ag/Ag+}^{0} + \frac{0.05916}{1} \log a_{Ag+}$$

$$E_{Ag/AgCl/Cl-} = E_{Ag/Ag+}^{0} + \frac{0.05916}{1} \log \left(L/a_{Cl-} \right)$$

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

oder (zusammenfassen der konstanten Beiträge)

$$E_{Ag/AgCI/CI-} = E_{Ag/AgCI/Ag+}^{0} - 0.05916 \log a_{CI-}$$

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

 E^0 = +0,222 V (Standardpotential der Elektrode bei a_{CL} = 1)

E = +0,197 V (gesättigte KCl-Lösung)

CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

18

امر V.2 Elektroden

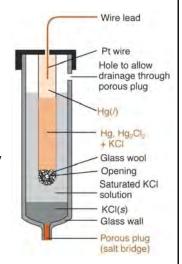
Elektrochemische Methoden Video I – Teil 3

weitere Elektrode zweiter Art: Kalomelelektrode

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

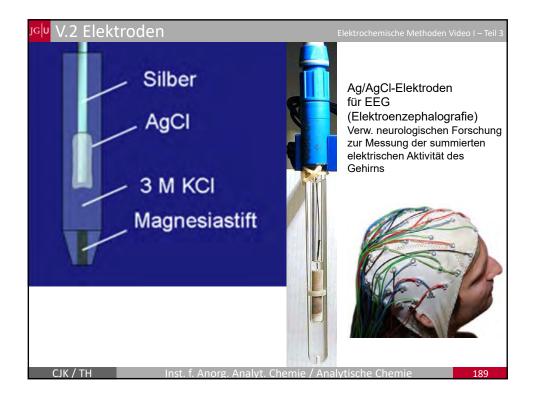
$$\frac{1}{2} Hg_2CI_2(s) + e^{-s}$$
 Hg(I) + CI-
E⁰= + 0,268 V

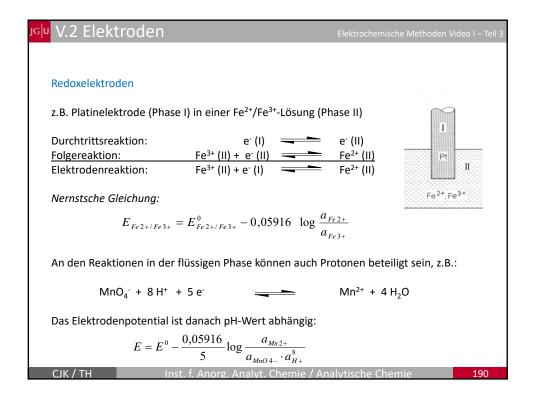
Wenn die Zelle mit KCl bei 25°C gesättigt ist, ergibt sich aus der Aktivität der Cl⁻ Ionen ein Potential von + 0,241 V (gesättigte Kalomelelektrode)



CIV / TU

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie





ر<mark>ہواں</mark> V.2 Elektroden

Flektrochemische Methoden Video I - Teil

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

I I

Elektrodenreaktion:

$$2 H^{+} (II) + 2 e^{-} (I)$$
 \longrightarrow H_{2}

$$E = E^0 - \frac{0,05916}{2} \log \frac{p_{H2}}{a_{H+}^2}$$

 $\operatorname{mit} p_{\operatorname{H2}}$ Partialdruck in atm

CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

191

JG V.3 Potentiometrie

Elektrochemische Methoden Video I – Teil

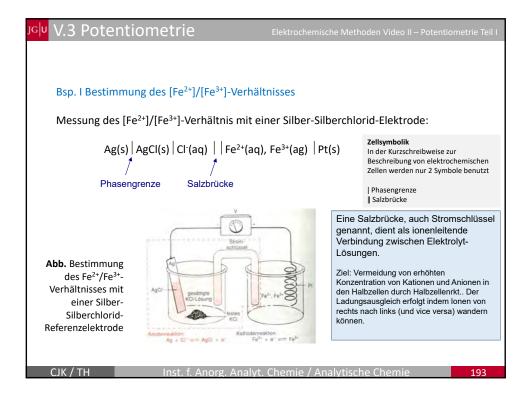
Potentiometrie

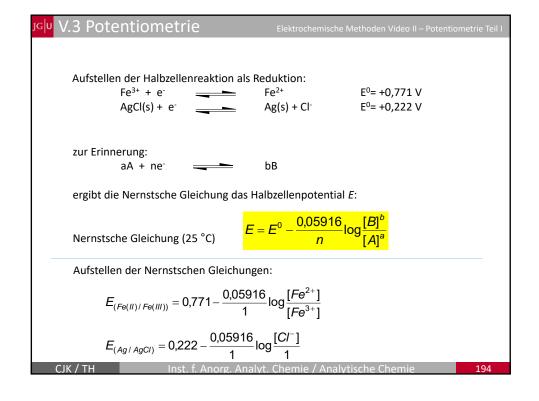
Für analytische Zwecke werden Elektroden benötigt, deren Potentiale sich in Abhängigkeit von Konzentrationsänderungen der interessierenden Komponente (Analyt) ändern (z.B. Nernstsche Gleichung)

- ⇒ 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

CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie





dadurch ergibt sich ein Zellpotential (Differenz): $E = E_{(Fe(III)/Fe(III))} - E_{(Ag/AgCI)}$ ⇒ 0,197 V (ges. KCI) $E = \left(0,771 - \frac{0,05916}{1} \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}\right) - \left(0,222 - \frac{0,05916}{1} \log \frac{[CI^{-}]}{1}\right)$ ⇒ da die Konzentration von Cl⁻ (gesättigte KCI-Lösung über Bodensatz) konstant ist, ändert sich die Zellspannung nur, wenn sich der Quotient $[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]$ ändert

JG V.3 Potentiometrie

Elektrochemische Methoden Video II – Potentiometrie Teil I

$Bsp.\ II\ Silberion enkonzent ration$

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

Die Reaktion an der Silberindikatorelektrode lautet:

$$Ag^{+} + e^{-}$$
 $Ag(s)$ $E^{0}=+0.799 \text{ V}$

Die Reaktion der Referenzzelle:

$$\frac{1}{2} Hg_2Cl_2(s) + e^{-s} + Hg(l) + Cl^{-s}$$
 E = +0,241 V (ges. Kalomel)

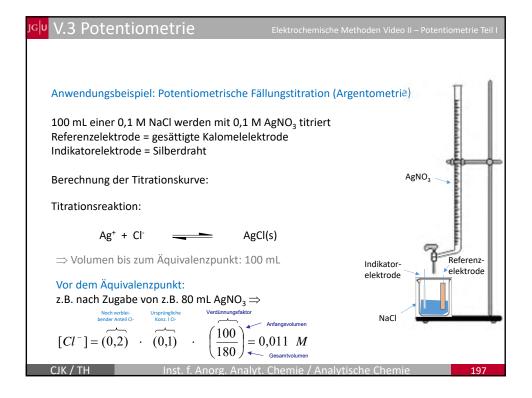
$$E = \left(0,799 - \frac{0,05916}{1}\log\frac{1}{[Ag^+]}\right) - 0,241$$

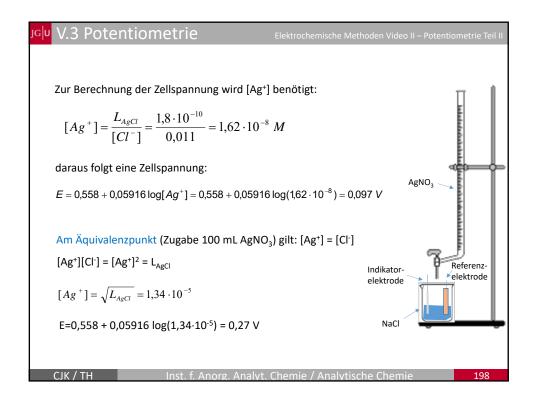
$$E = 0.558 + 0.05916 \log[Ag^{+}]$$

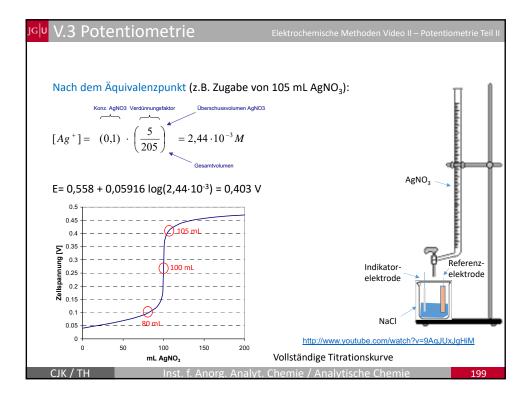
⇒ Zellspannung ist direktes Maß für die Ag⁺-Konzentration

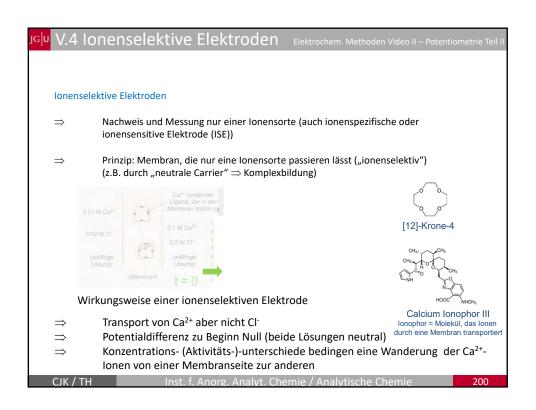
CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie









7.4 Ionenselektive Elektroden Elektrochem. Methoden Video II – Potentiometrie Te

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

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

- Ca²⁺ wandert also aus einem Gebiet hoher Konzentration (Aktiviät) in eins mit niedrigerer Konzentration (Aktivität)
- einseitige Wanderung von Kationen
- Ladungsaufbau (Potentialdifferenz)
- Verhinderung weiterer Ca²⁺-Ionenwanderung
- man erhält eine konstante Potentialdifferenz wenn die Abnahme der freien Enthalpie durch Konzentrationsdifferenz durch die Zunahme der freien Enthalpie als Folge der Abstoßung gleicher Ladungen ausgeglichen wird:

 ΔG = -nFE (mit F = Faradaykonstante) daraus folgt (gleichsetzen der beiden ΔG 's)

$$-RT \ln \frac{Konz.1}{Konz.2} = -nFE$$

$$E = (RT / nF) \ln \frac{Konz.1}{Konz.2}$$

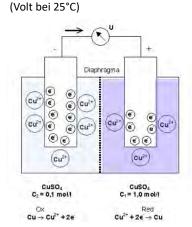
V.4 Ionenselektive Elektroden Elektrochem. Methoden Video II – Potentiometrie Teil

 \Rightarrow elektrische Potentialdifferenz aufgrund von Konzentrationsdifferenzen

$$E = \frac{RT}{nF} ln \frac{Konz.1}{Konz.2} = \frac{0,05916}{n} log \frac{Konz.1}{Konz.2}$$

⇒ d.h. für einen Ca²+-Ionenkonzentrationsunterschied um einen Faktor 10 ergibt sich eine konzentrationsbedingte Potentialdifferenz von

0,05916/2 Volt = 29,58 mV



Cu/CuSO₄-Konzentrationszelle

7.4 Ionenselektive Elektroden Elektrochem. Methoden Video II – Potentiometrie Te

Die Abhängigkeit des Zellenpotentials ergibt sich aber auch direkt aus der Nernstschen Gleichung:

z.B. Cu/CuSO₄-Konzentrationszelle

auch hier ist das System bestrebt die Konzentrationsunterschiede auszugleichen

Kupferoxidation auf der niedriger konzentrierten Seite

Kupferreduktion auf der höher konzentrierten Seite

zur Erinnerung:

aA + ne⁻

ergibt die Nernstsche Gleichung das Halbzellenpotential $\it E$:

Nernstsche Gleichung (25 °C)

und damit für beide Halbzellen:

$$E = E^{0} - \frac{0.05916}{n} \log \frac{[B]^{b}}{[A]^{a}}$$

V.4 Ionenselektive Elektroden Elektrochem. Methoden Video II – Potentiometrie Teil

und damit für beide Halbzellen:

$$Cu^{2+} + 2e^{-}$$
 Cu(s)

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

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

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

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

http://www.youtube.com/watch?v=zVXnCFt XHM

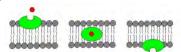
1.4 Ionenselektive Elektroden Elektrochem. Methoden Video II – Potentiom

Beispiele für Ionenselektive Elektroden (ISE)

Voraussetzung für ISE:

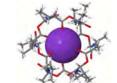
⇒ selektiver Transport der interessierenden Ionensorte (z.B. wie gezeigt durch Membranen)

⇒ Ionophore (selektive, reversible Bindung an Ionen)



Neben künstlichen existieren auch zahlreiche natürliche Ionophore, z. B. Valinomycin (ein in einigen Bakterien gebildetes Peptid) als Ionophor für Kalium-selektive Elektroden

- Kaliumionen werden ohne Hydrathülle von 6 Carbonyl-Sauerstoffatomen komplexiert
- der Durchmesser des Raums innerhalb des Ringmoleküls bedingt die Affinitätsreihenfolge $Rb^{+} > K^{+} >> NH_{4}^{+} > Na^{+} > Li^{+}$



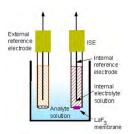
Folge ist eine ca. 10.000fache Selektivität von K⁺ gegenüber Na⁺

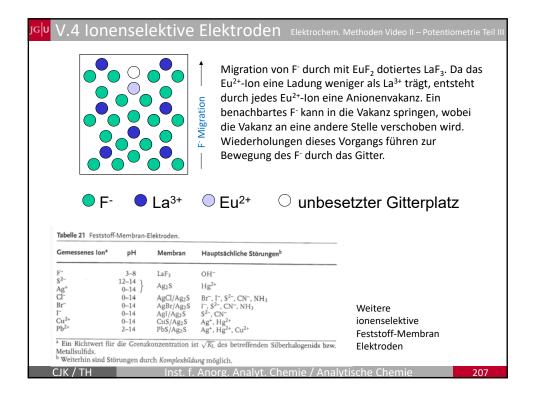
V.4 Ionenselektive Elektroden Elektrochem. Methoden Video II – Potentiometrie Teil I

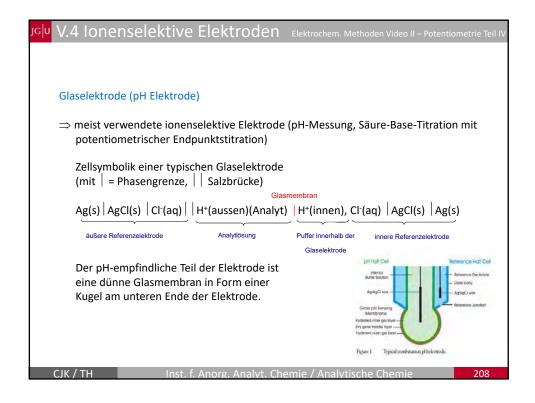
neben Flüssigmembranelektroden können auch anorganische Salze eingesetzt werden, z.B.

Fluoridelektrode (Festkörperelektrode)

- ⇒ ein Lanthanfluoridkristall (LaF₃) wird mit geringen Mengen Europium-(II)-fluorid (EuF₂) versetzt (dotiert)
- \Rightarrow 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-Konzentraionen auf beiden Seiten unterscheiden - durch den Kristall und sind für die Potentialdifferenz verantwortlich





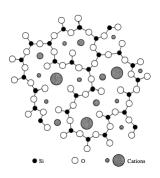


onenselektive Elektroden Elektrochem. Methoden Video II – Potentiometrie Teil IN

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 ⇒ 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 lonentauscher: Alkaliionen der Quellschicht werden gegen Wasserstoffionen ausgetauscht.



Struktur der Glasmembran

$$Na^{+}_{(Glas)} + H^{+}_{(L\"{o}sung)}$$
 \longrightarrow $Na^{+}_{(L\"{o}sung)} + H^{+}_{(Glas)}$

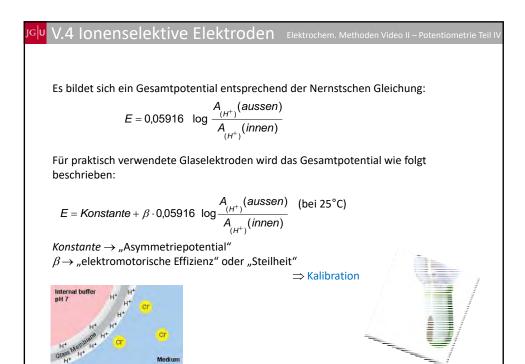
⇒ reproduzierbares Gleichgewicht zwischen der Glasoberfläche und der Lösung, das nur noch von der Wasserstoffionenkonzentration in der Lösung und in der Quellschicht abhängt.

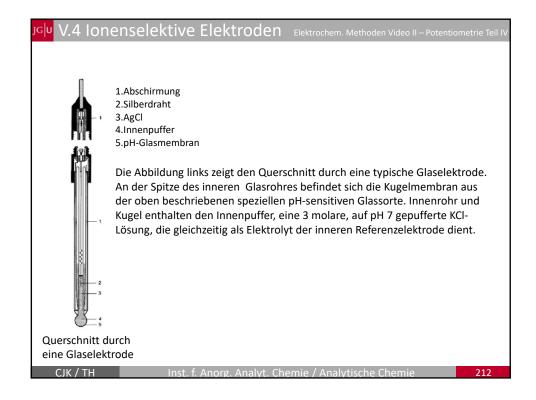
CIK / TH

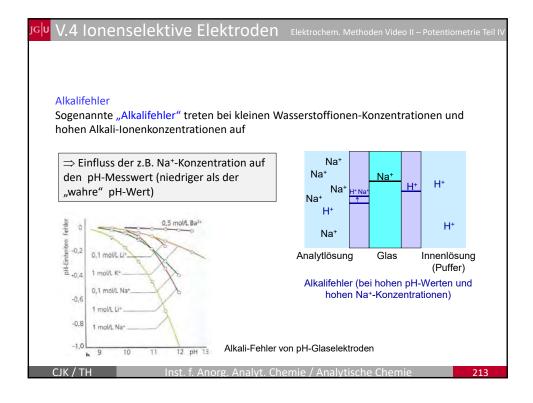
Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

20

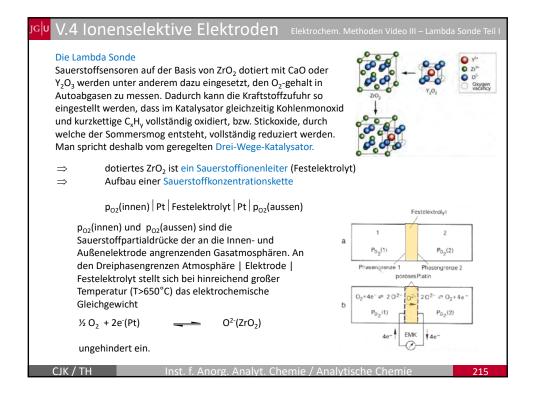
'.4 Ionenselektive Elektroden Elektrochem. Methoden Video II – Potentiometrie Teil I H⁺_(Lösung) H⁺(Quellschicht) H* H۴ H* H* H* Na H⁴ H+ Analytlösung Innenlösung Analytlösung Innenlösung (Puffer) (Puffer) Quellschicht Quellschicht [H+] Analyt > [H+] Innenpuffer [H+] Analyt < [H+] Innenpuffer Werden zwei Lösungen mit den Wasserstoffionenaktivitäten A_{H+}(innen) und A_{H+}(aussen) 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 \Rightarrow auszugleichen - auf der Seite mit der höheren [H+] gelingt das aufgrund der positiven Ladungsdichte aber weniger gut als auf der Seite mit der niedrigeren [H⁺] Na⁺-Ionen werden in Richtung geringerer [H⁺] abgedrängt messbare Potentialdifferenz

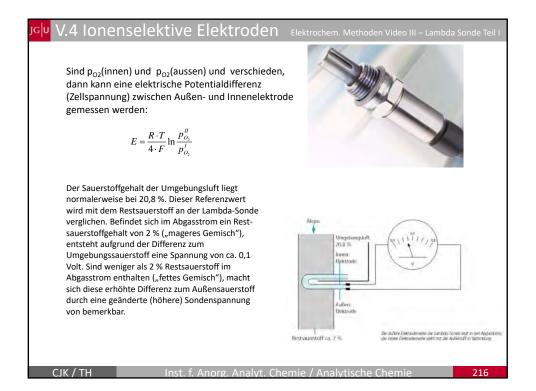


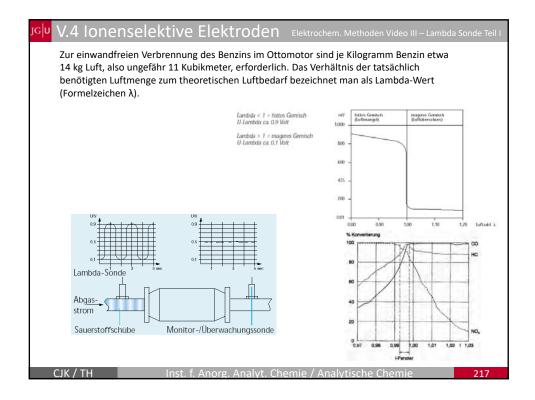


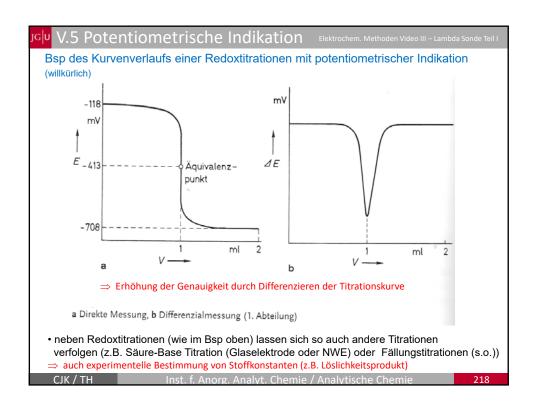


Elektroden	Bestimmbare Ionen	Aufbau der Elektrode	Störionen (K _{ij})	unterer Bestimmungs bereich (mol/L)
Glaselektroden	H ⁺	$Li_2O - BaO - La_2O_3 - SiO_2$ oder $Na_2O - CaO - SiO_2$	Li ⁺ , Na ⁺	10 ⁻¹⁰ (mit Korrekturen)
	Na ⁺	$\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 \text{ oder}$ $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$	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 Dioctyldistearyl-ammoni-	Mg ²⁺ , Sr ²⁺ (5 · 10 ⁻² , 2 · 10 ⁻²) ClO ₄ , I ⁻ , NO ₃ ,	10 ⁻⁵
	Cl ⁻	um/R ₂ R' ₂ N ⁺	SO ₄ ²⁻	10
	K ⁺	Valinomycin/n-Decan (auch Kronenether geeignet)	Cs ⁺ , NH ₄ ⁺ (3 · 10 ⁻²) Na ⁺ (2 · 10 ⁻⁴)	10 ⁻⁵
	NO ₃	Ni(II)-Komplex eines substi- tuierten o-Phenanthrolins	$NO_2^- (6 \cdot 10^{-2})$ Br ⁻ (9 · 10 ⁻¹)	









JG V.6 Konduktometrie

Flaktrochem Methoden Video III – Lambda Sonde Tei

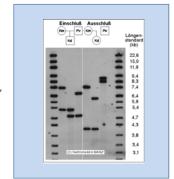
Elektrische Leitfähigkeit

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 lonen der Ladung z-e_o (Elementarladung) unterliegen dabei einer mit ihrer Geschwindigkeit v anwachsenden Bremskraft (Stokesche Reibungskraft $K_R = 6 \cdot \pi \cdot Z \cdot T \cdot V$, mit Z = Zähigkeit des Mediums, r = Radius der solvatisierten lonen), so dass sich nach kurzem Anlaufvorgang eine konstante

Transportgeschwindigkeit v_{max} einstellt (elektrische Kraft = Reibungskraft):

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

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



Definition der Leitfähigkeit:

 $I = L \cdot U$ mit I = Strom durch die Elektrolytlösung [A]

 $L = \text{Leitf\"{a}higkeit} [\Omega^{-1}]$

U = über den Ionenleiter abfallende Spannung [V]

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

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

http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/1/pc/pc 07/pc 07 02/pc 07 02 02.vlu/Page/vsc/de/ch/1/pc/pc 07/pc 07 02/pm 07 02 02.vscml.html

CIK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

210

<mark>Gu</mark> V.6 Konduktometrie

Elektrochem, Methoden Video III – Stromdurchfloss, Elektr. Teil

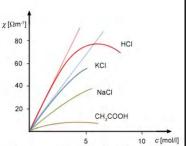
Spezifische Leitfähigkeit

- $\Rightarrow \qquad \text{die spezifische Leitfähigkeit } (\kappa \text{ [S cm}^{-1}) \text{ ist} \\ \text{definiert als die Leitfähigkeit eines Würfels mit} \\ \text{einer Kantenlänge von 1 cm}$
- ⇒ wenn die Messzelle nicht aus zwei Elektroden mit einer Elektrodenfläche von 1 cm² in 1 cm Abstand besteht, muss die Zellkonstante I/A (I = Länge, A = Fläche) bekannt sein



Die Leitfähigkeit von Elektrolytlösungen ist abhängig von

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

CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

JG V.6 Konduktometrie

Flektrochem Methoden Video III - Stromdurchfloss Flektr Teil I

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 :

$$\Lambda = \frac{1000 \cdot \kappa}{c} \qquad \qquad \text{mit } \kappa \ \ \text{in S cm$^{-1}$, c in mol L$^{-1}$, } \Lambda \ \text{in S cm2 mol}^{-1}$$

Kation	Λ_0	Anion	Λ_0
	Λ_0 [S cm ² mol ⁻¹]		[S cm ² mol ⁻¹]
H⁺	350	OH.	197
Li⁺	39	F-	55
Na⁺	50	Cl ⁻ Br ⁻	76
K ⁺	74	Br ⁻	78
Na ⁺ K ⁺ Rb ⁺ Cs ⁺	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 lonenchromatographie)
- ⇒ konduktometrische Titrationen (siehe Bsp. nächste Seite)
- ⇒ Verfolgung chemischer Reaktionen (Bsp. Video

http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/6/ac/versuche/vorlesung/ vlu/versuche.vlu/Page/vsc/de/ch/6/ac/versuche/vorlesung/leitfaehigkeit/leitfaehigkeit.vscml.htm

CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

22

امار V.6 Konduktometrie

Elektrochem, Methoden Video III – Stromdurchfloss, Elektr, Teil II

Bei der Reaktion

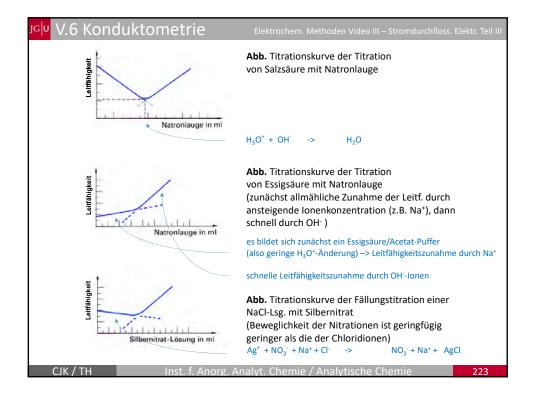
$$3K^{+} + [Co(NO_{2})_{6}]^{3-} + 3en \Rightarrow 3K^{+} + [Co(en)_{3}]^{3+} + 6NO_{2}^{-}$$

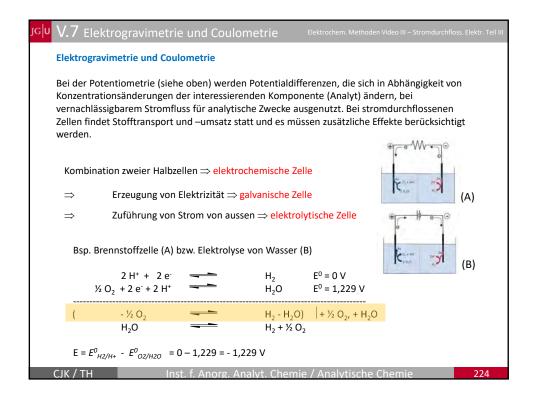
werden aus 4 geladenen Teilchen auf der Seite der Edukte nach Bildung des Tris(ethylendiamin)komplexes 10 geladene Teilchen. Da die Komplexverbindungen $[\text{Co(NO}_2)_6]^{3-}$ und $[\text{Co(en)}_3]^{3+}$ annähernd gleich gefärbt sind, lässt sich die Reaktion nicht durch einen Farbwechsel verfolgen, wohl aber anhand des Anstiegs der Leitfähigkeit der Lösung.

nttp://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/6/ac/versuche/vorlesung/_vlu/versuche.vlu/Page/vsc/de/ch/6/ac/versuche/vorlesung/leitfaehigkeit/leitfaehigkeit.vscml.htm

CJK / TH

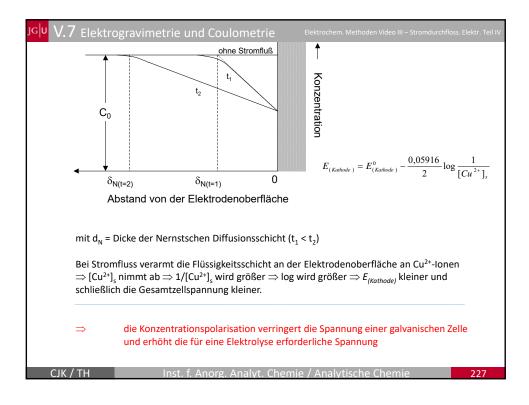
Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

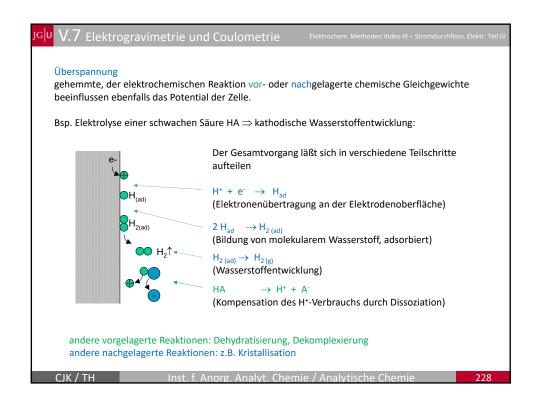


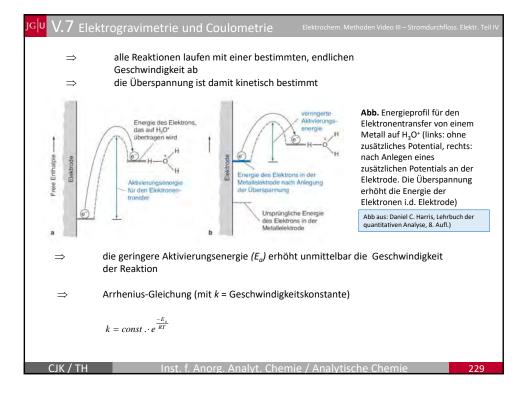


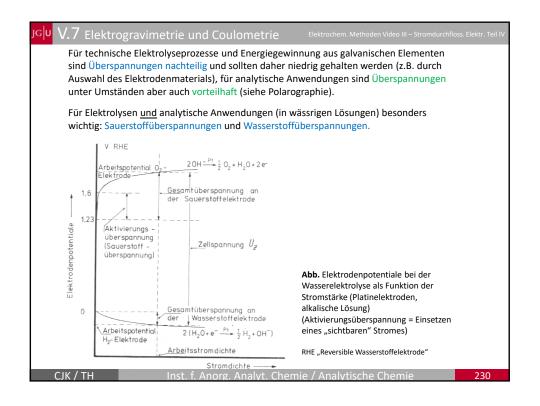
für die Wasserelektrolyse muss eine Klemmspannung größer als 1,229 V angelegt werden bei "Entnahme" von Strom sinkt die Zellspannung \Rightarrow \Rightarrow 3 Ursachen: ⇒ Ohmsches Potential \Rightarrow Konzentrationspolarisation ⇒ Überspannung **Ohmsches Potential** Bei Stromfluss wirkt sich der elektrische Widerstand der Zelle auf die Spannung (Klemmenspannung) der Zelle aus: Ohmsches Potential: $E_{Ohm} = I \cdot R$ mit I Stromstärke, R = Widerstand der Zelle galvanisches $\mathsf{E}_{\mathsf{galvanisch}} = \mathsf{E}^0 - \mathsf{I} \cdot \mathsf{R}$ $E_{Elektrolyse} = - E^0 - I \cdot R$ Zahlenwert der galvanischen Zellspannung nimmt ab Zahlenwert der erforderlichen Zellspannung zur Elektrolyse nimmt zu CJK / TH

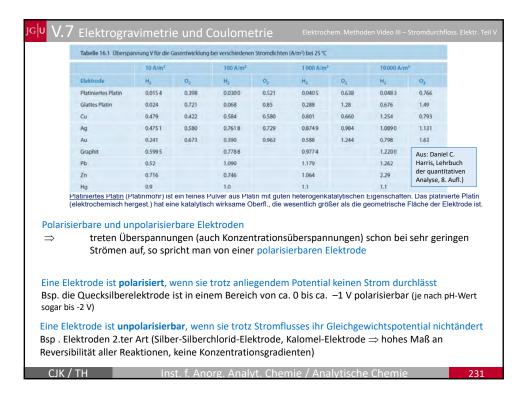
7.7 Elektrogravimetrie und Coulometrie Konzentrationspolarisation (auch Konzentrationsüberspannung) Durch Erzeugung oder Verbrauch der elektroaktiven Komponente an der Elektrodenoberfläche kommt es zu Konzentrationsunterschieden a.d. Oberfläche und in der Lösung z.B. Elektrolyse einer CuSO₄-Lösung (siehe Abb. unten): $E_{(Kathode)} = E_{(Kathode)}^{0} - \frac{0,05916}{2} \log \frac{1}{[Cu^{2+}]_{s}}$ [Cu²⁺]_s = Konzentration an der Elektrodenoberfläche 1mm 0.5mm 0mm Abb. Sichtbarmachung der kathodischen Diffusionsschicht bei der Elektrolyse von CuSO₄ (links stromlos, rechts - bei Stromfluss) Electrolyte

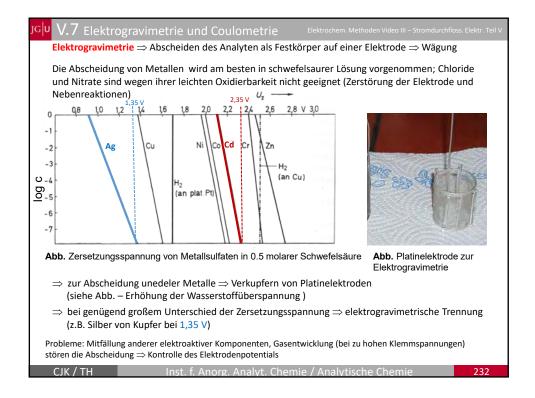












$^{\rm G}$ $^{ m U}$ $^{ m V.7}$ Elektrogravimetrie und Coulometrie

Flektrochem Methoden Video III – Stromdurchfloss Flektr Teil V

Das Faradaysche Gesetz beschreibt den Zusammenhang zwischen elektrischer Ladung und Stoffumsatz bei elektrochemischen Reaktionen

Coulometrie ⇒ Bestimmung der Zahl der Elektronen, die in einer chemischen Reaktion umgesetzt werden (Faradaysches Gesetz)

$$n = \frac{q}{-F}$$

n = Stoffmenge [mol]

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

F = Faradaykonstante = 9,649·10⁴ 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:

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

 \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)

CIK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

23:

JG V.7 Flektrogravimetrie und Coulometrie

Elektrochem. Methoden Video III – Stromdurchfloss. Elektr. Teil V

Beispiel 1:

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

$$n = \frac{q}{7 \cdot F}$$

n = Stoffmenge [mol]

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

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

z = Zahl der ausgetauschten Elektronen

$$n = \frac{I \cdot t}{z \cdot F} = \frac{0.3 \cdot 2400}{2 \cdot 96490} = 0,00373 \ mol$$

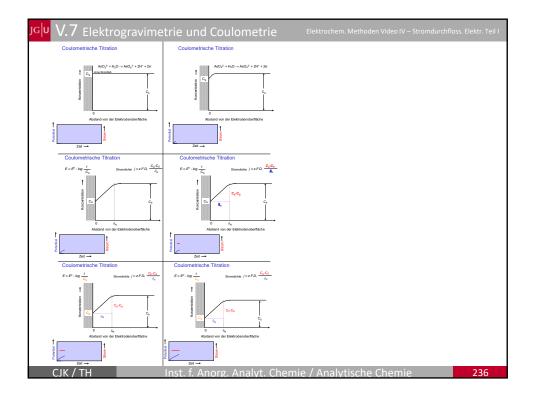
Atomgewicht Cu = 63,55 g/mol

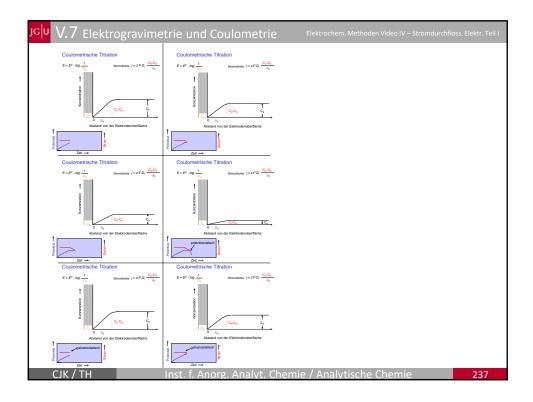
Lösung: m = 0,237 g Kupfer

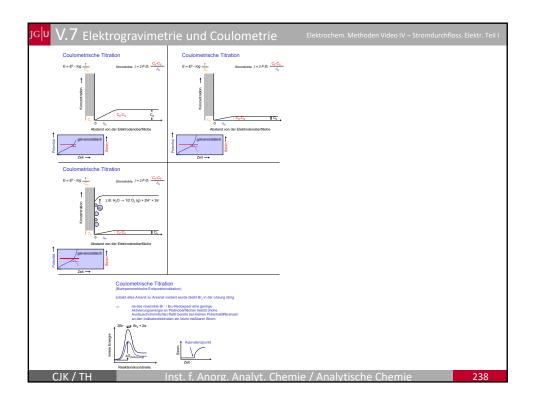
CJK / TH

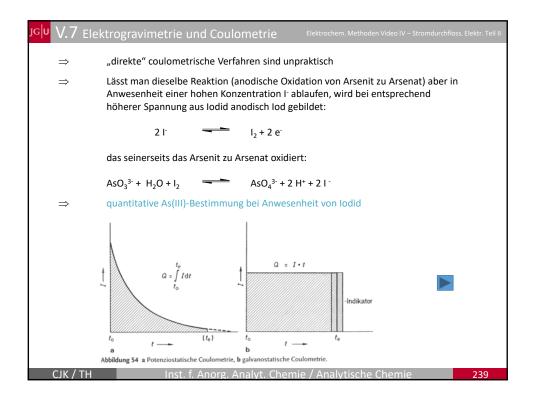
Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

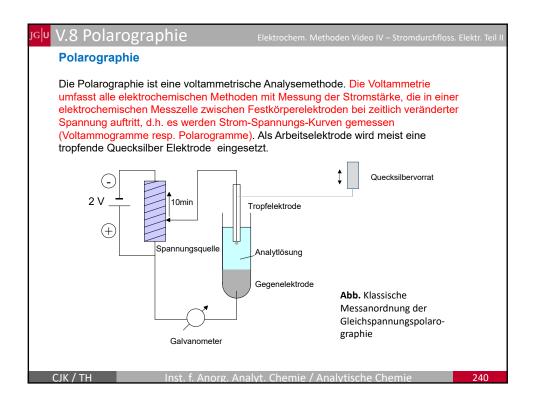
V.7 Elektrogravimetrie und Coulometrie Beispiel 2: anodische Oxidation von Arsenit (As(III)) zu Arsenat (As(V)): AsO₃³⁻ + H₂O $AsO_4^{3-} + 2 H^+ + 2 e^-$ Allerdings wäre spätestens gegen Ende der Elektrolyse die Konzentration der umzusetzenden Substanz so klein, dass zur Aufrechterhaltung der Stromstärke (im Fall einer galvanostatischen Arbeitsweise) die anzulegende Spannung auch andere Umsetzungen möglich machen würde. Erläuterung: 1. Ficksche Gesetz: mit J_i = Zahl der pro Sekunde durch eine Kontrollfläche transportierten Mole der Komponente i (D_i = Diffusionskoeffizient) $\mathsf{mit}\, j = z\!\cdot\! F\!\cdot\! J_i$ $j = Stromdichte (A/cm^2)$ 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 Lösungsinneren $C_{\rm S}$ = Konzentration a.d. Elektrodenoberfläche

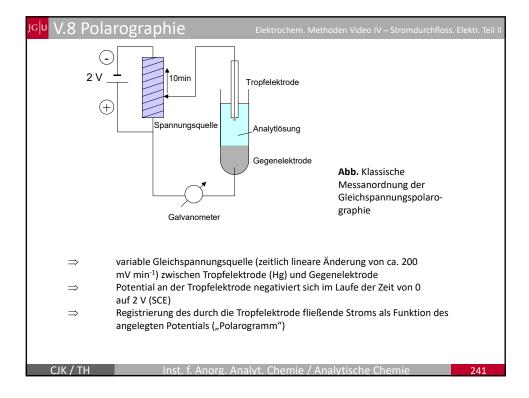




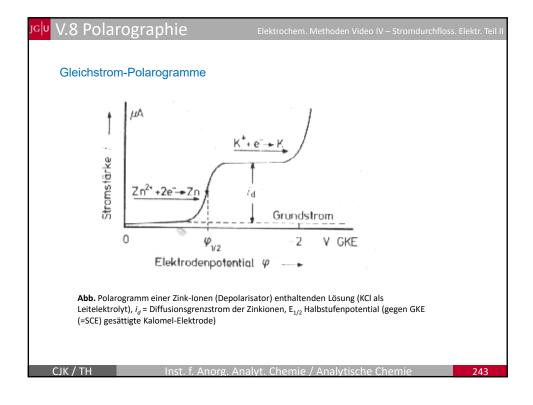


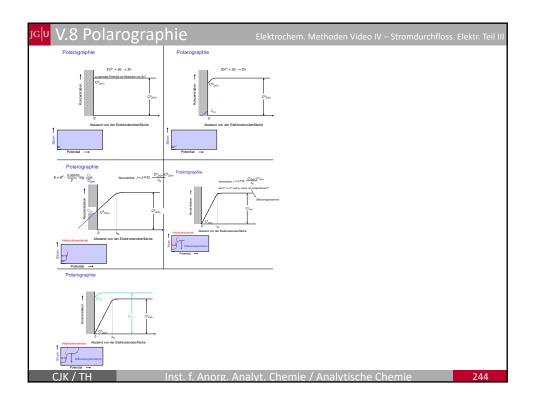


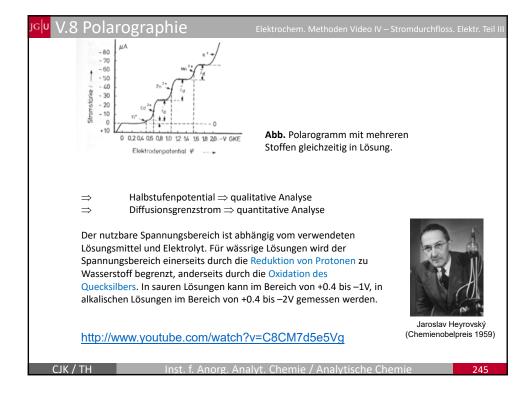


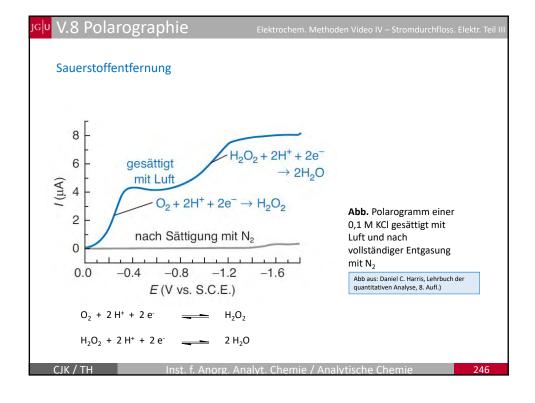


<mark>ro|∪</mark> V.8 Polarographie Vorteile einer Quecksilbertropfelektrode: frische Oberfläche mit jedem Tropfen, Vermeidung von "Elektrodenvergiftung" hohe Überspannung für die Reduktion von H+ ("Wasserstoffüberspannung") (Möglichkeit zur Bestimmung von Analyten die schwerer zu reduzieren sind als H+ (z.B. Alkaliionen)) Amalgambildung (Quecksilberlegierungen) erniedrigt das notwendige Potential zur Reduktion von Metallen \rightarrow K(s) $E^0 = -2,936 \text{ V}$ \rightarrow K(in Hg)E⁰ = -1,975 V $K^{+} + e^{-} + Hg$ die durch die Elektrode fließenden Ströme sind aufgrund der kleinen Oberfläche (Tropfendurchmesser ca. 1mm) nur in der Größenordung von einigen uA ⇒ Umsätze während des Versuchs ändern nichts an der Zusammensetzung Quecksilber verhält sich als relativ edles Element den meisten Lösungen gegenüber chemisch inert

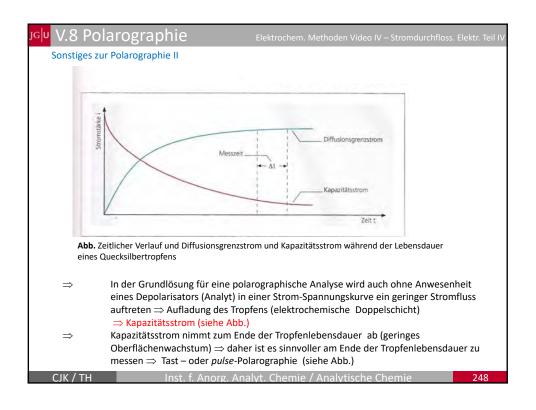


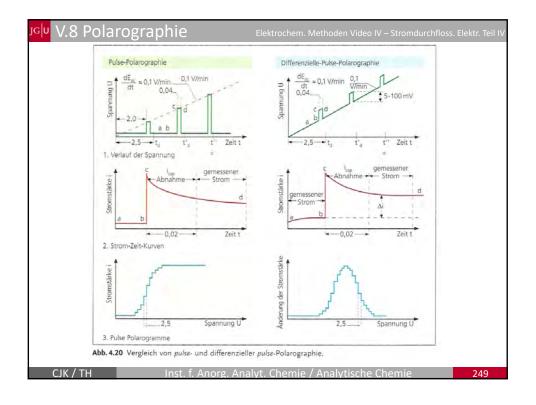


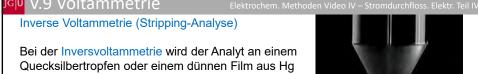




V.8 Polarographie Faradayscher Strom und Kapazitätsstrom Der Strom, der bei voltammetrischen Methoden Redoxreaktion an der Elektrode gemessen werden soll (also die quantitative Information beinhaltet), ist der Faraday-Strom, der auf der Reduktion oder Oxidation des Analyten an der Messelektrode beruht Daneben existiert ein weitere Strom, der Kapazitätsstrom n beruht auf elek oder Ladungsstrom, der die Elektrode auf ein negativeres hung oder Absto Lösung und Elektro oder positiveres Potential bringt, ohne dass damit Redoxvorgänge ablaufen Der Faradaystrom ist das analytisch-interessierende Signal. Der Kapazitätsstrom erschwert die Erkennung des Faradaystroms, deshalb wird versucht, den Kapazitätsstrom zu verkleinern. Abb aus: Daniel C. Harris, Lehrbuch der







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



Hanging Mercury Drop Electrode (HMDE)

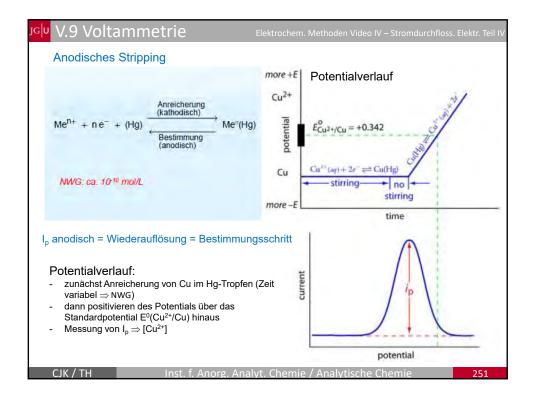
Unterschied (z.B. zur Polarographie): Voranreicherung Konkret: Abscheidung des Metalls bei konstanter Elektrolysespannung am Hg-Tropfen (Amalgambildung)

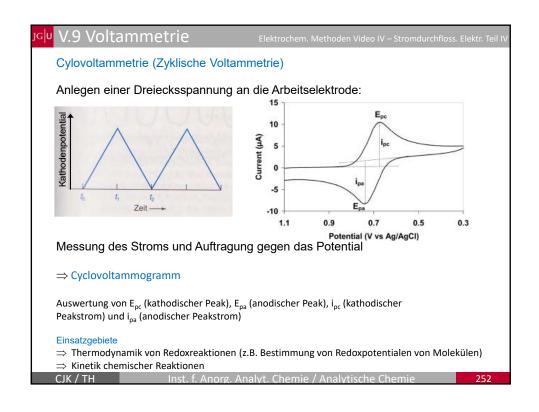
- Voraussetzung: gute Löslichkeit des Metalls im Hg, ansonsten keine reproduzierbaren Strom-Spannungs-Kurven
- Änderung des Arbeitselektrodenpotentials in anodischer Richtung mit konstanter Änderungsgeschwindigkeit

Wiederauflösung = Bestimmungsschritt

CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie





$V\!.10~ extstyle{Z}$ u $extstyle{A}$ u $extstyle{A}$ U $extstyle{A}$ U $extstyle{A}$ Stromdurchfloss. Elektr. Te

Zusammenfassung dynamische elektroanalytische Verfahren (mit Stromfluss)

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

Ursachen für Potentialänderungen bei Stromfluss (Abw. von Nernst)

- Ohmsches Potential
- Konzentrationspolarisation (Konzentrationsüberspannung)
- Überspannung

Wichtige Begriffe:

- Nernstsche Diffusionsschicht
- polarisierbare bzw. unpolarisierbare Elektroden

^{JG|U} VI. Atomspektroskopie

Inhalt dieser Lerneinheit

- Historischer Hintergrund
- Theoretische Grundlagen 2.
- 3. Methoden der optischen Atomspektroskopie
- 4. Strahlungsquellen
- 5. Atomisierung
- 6. Quantifizierung
- Störungen 7.
- Spezielle Techniken

Jolu VI.1 Historischer Hintergrund

AAS Video I –Teil I

Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) und Atomemissionsspektroskopie (AES)

 $auch \ \textbf{OES} \ (Optische \ Emissionsspektroskopie)$

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.



Allerdings gibt es eine ganze Reihe von frühen wissenschaftlichen Arbeiten die sich mit dem Phänomen beschäftigten, z.B. von Roger Bacon (engl. Franziskaner und Philosoph)(um 1220-1292) Dietrich von Freiberg (deut. Theologe und Physiker)(1245-1318) und René Descartes (franz. Philosoph und Naturwissenschaftler)(1596-1650).





Abb. Joannes Marcus Marci von Kronland

ger Bacon Dietrich von Freiberg

René Descarte

CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

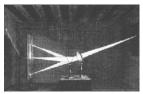
255

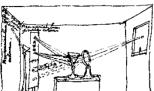
VI.1 Historischer Hintergrund

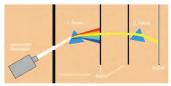
AAS Video I –Teil I

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

1672 beschrieb Newton in einem Brief an die Royal Scientific Society die Auftrennung des Sonnenlichts in Spektralfarben durch ein Prisma







 ${\bf Abb}.\ {\bf Newtons}\ {\bf Prismen experiment}$



Abb. Zerlegung des weißen Lichts im Prisma

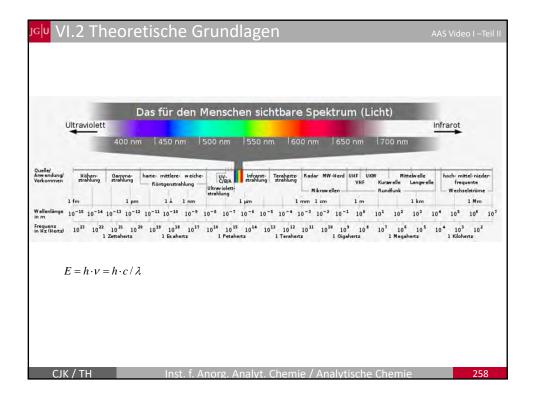
frühe 1800er Beobachtung des spektral zerlegten Sonnenlichts ⇒ z.B. Fraunhofer (Absorptionsvorgänge in der Sonnenatmosphäre)

1859 erstes Experiment zur Atomabsorption durch Bunsen und Kirchhoff

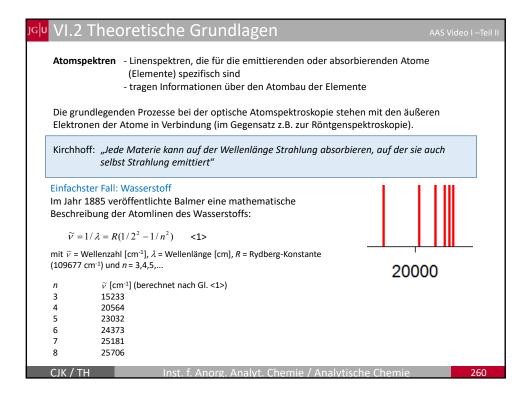
CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie





Elektromagnetische Strahlung	I	Wellen- länge	Fre- quenz	Wellen- zahl	Energie			Wechsel- wirkungs-			
	Щ	(nm)	(s ⁻¹)	(cm ⁻¹)	<u> </u>	1) (kJ · mol-1)		art			
Kernresonanz 0,1–10 m	Ť	1010	3 · 10 ⁷	10 ⁻³	3 · 10 ⁻⁶	1,2 · 10 ⁻⁵	1,2 · 10 ⁻⁷	Anregung von magnetischen Übergängen der Atomkerne (/ > O)			
ESR 0,1-10 cm	t	10 ⁸	3 · 109	10-1	3 - 10-4	1,2 · 10 ⁻³	1,2 · 10-5	Anregung ungepaarter Elektronen			
Mikrowellen 0,1–10 cm	ļ	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 Molekülschwin- gungen			
IR B 1400–3000 nm IR A 780–1400 nm	t	10⁴	3 · 10 ¹³ 10 ³	10 ³	3	12	1,2 · 10-1	gu.,gu.			
VIS 380–780 nm UV 200–400 nm UV A 315–400 nm UV B 280–315 nm UV C 200–280 nm	Ī	10 ²	3 · 10 ¹⁵	105	3 · 10²	1,2 · 10 ³	12,4	Anregung von Elektronenüber- gängen, Emis- sion, Flammen- AA, PAS		AAS	
VUV 100-200 nm Röntgenstrahlung 0,01-10 nm	I	1	3 · 10 ¹⁷	10 ⁷	3 - 104	1,2 · 10 ⁸	1,2 · 10 ³	Entfernung der Elektronen aus inneren Energie- niveaus			
Mössbauer 100 keV γ-Absorption	H	10 ⁻²	3 · 10 ¹⁹	109	3 - 106	1,2 · 107	1,2 · 10 ⁵	Resonanz- absorption der Kerne			
γ-Strahlung > 1 MeV	ļ	10-4	3 · 10 ²¹	1011	3 - 10 ⁸	1,2 · 10 ⁹	1,2 · 10 ⁷	Kernumwand- lungen			
AAS Atomabsorptions	spe	ektroskopie	, PAS Photo	akustische	Spektroskopi	e, VUV Vakuur	n UV				
Tab. Wellenla	är	nge (ba	w. Ene	rgie) d	er elekt	romagn	etische	en Strahlung u	ınd ie	weilige	
Wechselwirk		• •		• ,		_		_			



JG VI.2 Theoretische Grundlagen

AAS Video I –Teil II

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 Wasserstoffsatoms (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 λ = 1 / \widetilde{v} :

- 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:

$$E = h \cdot v = h \cdot c / \lambda = h \cdot c \cdot \widetilde{v}$$

mi

h = Plancksches Wirkungsquantum (6.623 \times 10⁻³⁴ J \cdot s),

 ν = Frequenz des absorbierten Lichts [s⁻¹], c = Lichtgeschwindigkeit (3 \times 10¹⁰ cm \cdot s⁻¹)

CIK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

26

<mark>©</mark> VI.2 Theoretische Grundlagen

AAS Video I –Teil II

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

$$\widetilde{v} = 1/\lambda = R(1/n_1^2 - 1/n_2^2)$$
 <3>

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

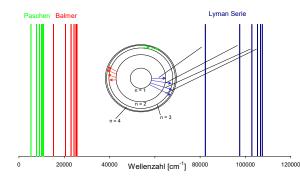
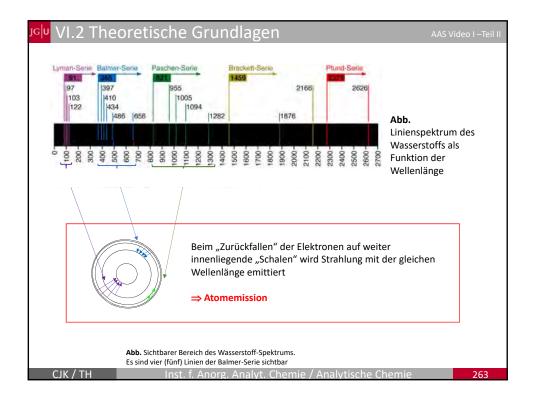


Abb. Linienspektrum des Wasserstoffs als Funktion der Wellenzahl (\tilde{v}) (welche proportional zur Energie ($E = h \cdot c \cdot v'$) der absorbierten Strahlung ist)

CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie



Jolu VI.2 Theoretische Grundlagen

AAS Video I –Teil III

Atombau am Beispiel des Natriums

Der Na-Atomkern ist von 11 Elektronen umgeben, die sich um den Kern bewegen (klassisch: "Orbitale"; wellenmechanisch: "Aufenthaltsdichteverteilung"), wobei die potentielle Energie der Elektronen mit steigender Entfernung vom Kern zunimmt. Darstellung der Elektronenkonfiguration oft als Energieniveau-Diagramme.

Jedes Niveau (Elektron) lässt sich durch vier Quantenzahlen charakterisieren:

• Hauptquantenzahl n (n = 1,2,3...,n)

definiert die "Schale", in der sich das Elektron befindet (Abstand der "Schale" vom Kern); maximal $2n^2$ Elektronen ($n=1: 2(1)^2 = 2; n=2:$

 $2(2)^2 = 8$; n=3: $2(3)^2 = 18$ usw.)

Nebenquantenzahl / (/ = 0,1,2,...n-1)

(Bahndrehimpulsquantenzahl) definiert die "Symmetrie" der Orbitale (genauer: Zahl der Knotenflächen eines Orbitals durch den Atommittelpunkt) mit

/ = 0: s-Orbital; / = 1: p-Orbital; / = 2: d-Orbital; / = 3: f-Orbital

• magnetische Quantenzahl m_l ($m_l = \pm l, \pm (l-1), ..., 0$)

definiert die Orientierung der Orbitale im Raum (z.B. p_x, p_y, p_z)

• Spinquantenzahl m_s ($m_s = \pm 0.5$)

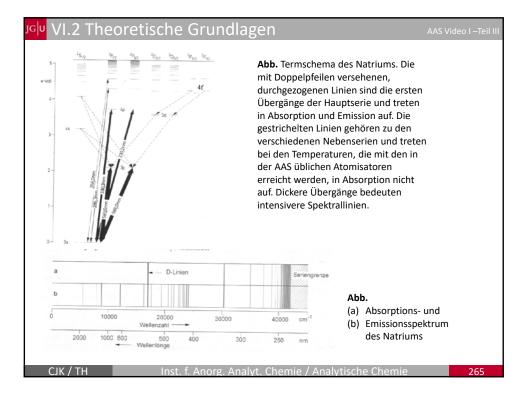
beschreibt die Orientierung des Spins entlang der z-Achse

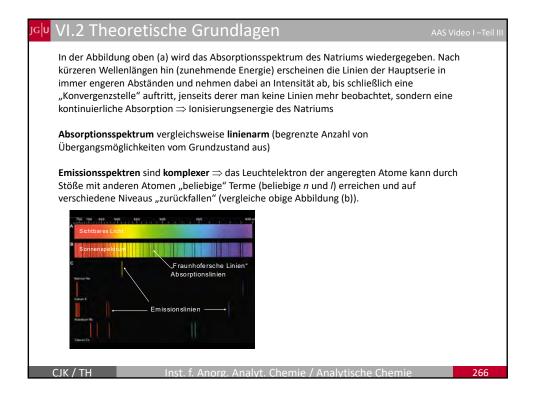
Für die möglichen Übergänge von Elektronen auf verschiedene Energieniveaus bzw. Terme existieren *Auswahlregeln*, welche erlaubt und welche verboten sind (z.B. $\Delta I = \pm 1$).

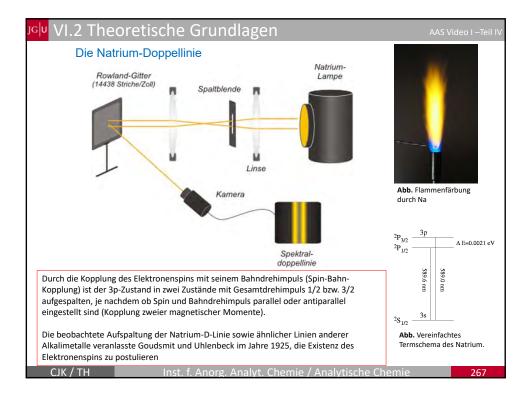
(weiterführende Literatur zum Thema Atombau z.B. Ralf Steudel, Chemie der Nichtmetalle, deGruyter)

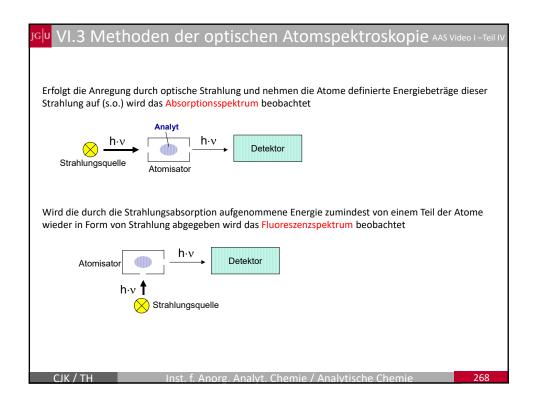
CJK / TH

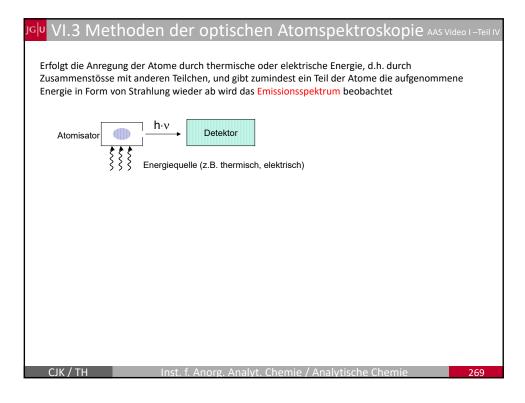
Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

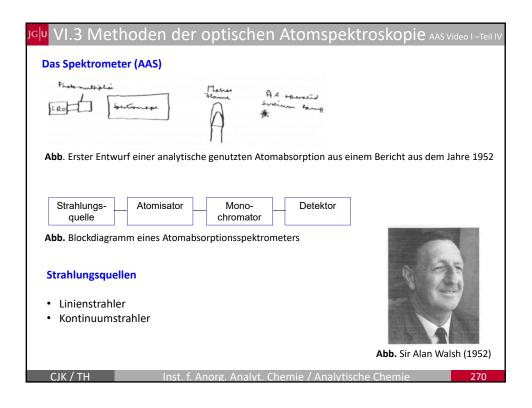












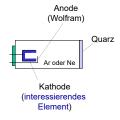
VI.4 Strahlungsquellen

Linienstrahler

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

Hohlkathodenlampen

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



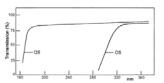
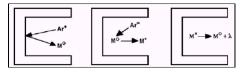


Abb. Transmissionspektren von Glas (OS) und Quarz (QS)

VI.4 Strahlungsquellen

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



Eine HKL in Betrieb

HKLs lassen sich für praktisch alle mit der AAS

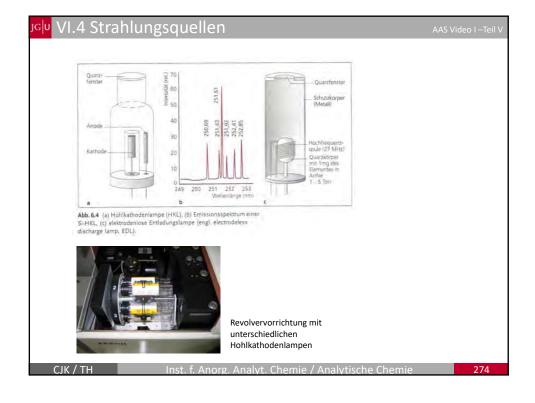
bestimmbaren Elemente herstellen.

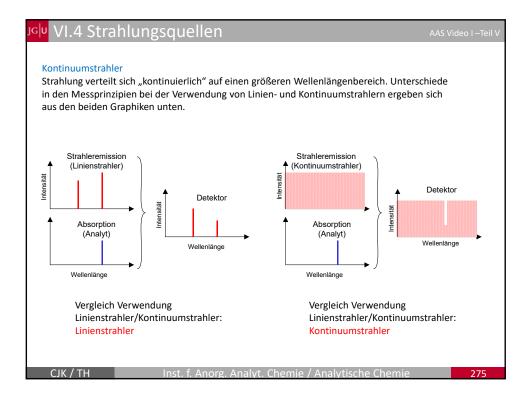
Mit der AAS lassen sich praktisch alle Metalle bestimmen (Li \rightarrow U), aber auch einige Halb- und Nichtmetalle z.B. As, B, P, Si (z.T. mit schlechten Nachweisgrenzen).

Emissionsspektrum einer Mehrelement-HKL für die Stahlanalytik

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

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 (0,01 bar) eingeschmolzen ist. Die Anregung geschieht mit Radiofrequenz. Verwendung von EDL's vor allem für leichtflüchtige Elemente (Schwierigkeiten HKL's herzustellen) z.B. für As, Rb, Cs oder P.





AS Video I –Teil V

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:

$$D_2 + E_e \rightarrow D_2^* \rightarrow D' + D'' + h\nu$$

(E_e vom Molekül absorbierte elektrische Energie)

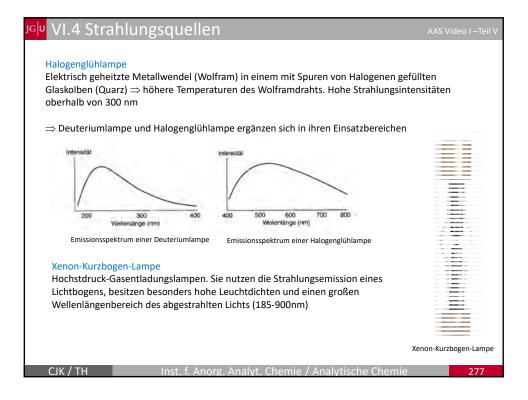
Die Energieverteilung des Gesamtprozesses lässt sich wie folgt ausdrücken:

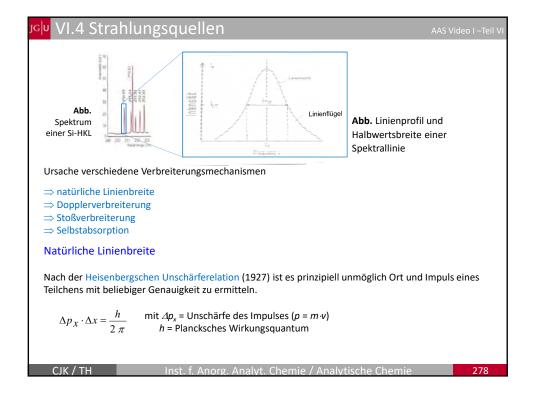
$$E_e = E^*_{D2} = E_{D'} + E_{D''} + h v$$

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

Die Summe von $E_{\mathrm{D'}}$ und $E_{\mathrm{D''}}$ kann kontinuierlich von 0 bis E^*_{D2} variieren \Rightarrow "quasi" kontinuierliches Spektrum ($h\nu$)







JG VI.4 Strahlungsquellen

AAS Video I –Teil 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.

 \Rightarrow Heisenberg'sche Unschärferelation \Rightarrow Energieniveaus des angeregten Zustands sind nur mit einer Unsicherheit Δ E bestimmbar, die mit der Beobachtungszeit Δ t verknüpft ist :

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

Bsp

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

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

ergibt sich:

$$h \cdot \Delta v \cdot \Delta t = h/2\pi$$
 bzw. $\Delta v \cdot \Delta t = 1/2\pi$

CIK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

279

<mark>⊌</mark> VI.4 Strahlungsquellen

AAS Video I –Teil VI

$$\Delta t = 1.10^{-9} \text{ s}$$
 \Rightarrow $\Delta v = 1/(2\pi \cdot 1.10^{-9}) = 1,59 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ (Unschärfe der Frequenz)

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





$$y = f(x)$$
 \longrightarrow $f(x) = x^n$ \longrightarrow $f'(x) = n \cdot x^{n-1}$ (Potenzregel)

 $dv = -1 \cdot c \cdot \lambda^{-2} d\lambda$ In Worten: Besteht eine Abhängigkeit $y = f(x)$ dann lautet der grundlegende Zusammenhang

dy = f'(x) dx zwischen dem Differential dy (der abhängigen Variablen) und dem Differential dx (der unabhängigen Variablen) wobei f'(x) die Ableitung von f an der Stelle x bezeichnet

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

$$(\Delta v \cdot \lambda^2)/c = -\Delta \lambda_{1/2}$$
 bzw. $|\Delta \lambda_{1/2}| = (\Delta v \cdot \lambda^2)/c$

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

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

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

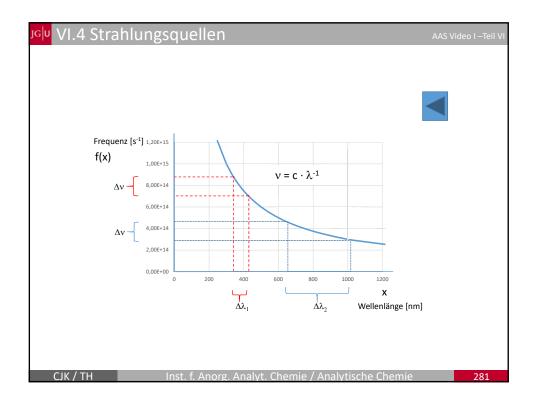
⇒ je kürzer die Lebensdauer im angeregten Zustand (Relaxationszeit) desto breiter wird die Linie

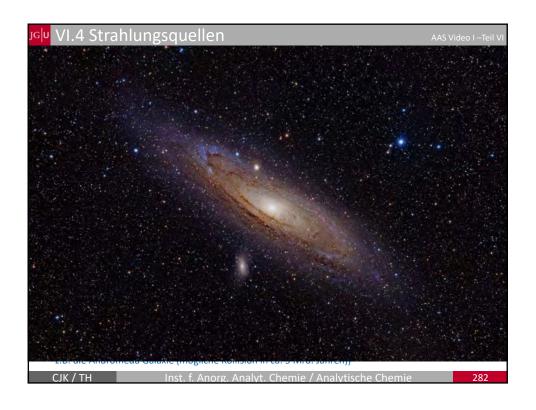
$$\left| \begin{array}{l} \Delta \lambda_{1/2} \\ \Delta \lambda_{1/2} \end{array} \right| = (1,59 \cdot 10^7 \ s^{\text{-}1} \times (590 \cdot 10^{\text{-}9} \ \text{m})^2) / \ (3 \cdot 10^8 \ \text{ms}^{\text{-}1}) \\ \Delta \lambda_{1/2} \\ \left| \begin{array}{l} 1,84 \cdot 10^{\text{-}14} \ \text{m} = 0,0184 \ \text{pm} \end{array} \right|$$

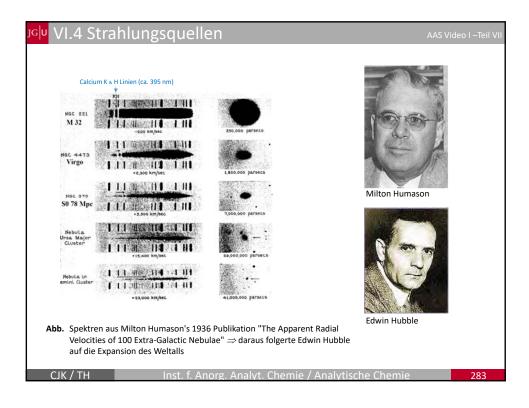
⇒ natürliche Halbwertsbreiten sind vergleichsweise gering (< 1 pm)

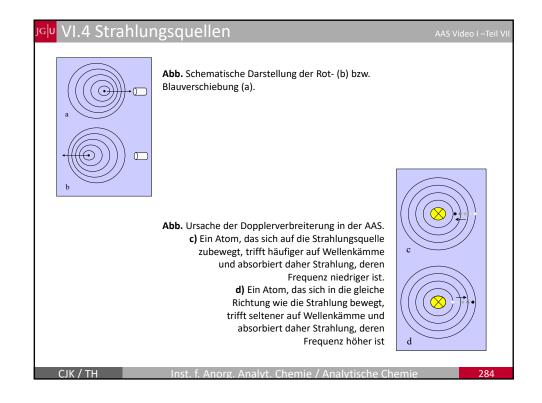
CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie









^{JG|U} VI.4 Strahlungsquellen

AAS Video I –Teil V

Die Halbwertsbreite $\Delta\lambda_D$ der durch die Dopplerverbreiterung beeinflussten Linie ist gegeben durch:

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

Achtung Einheiten: Wenn R in J mol 1 K 1 , λ in m und c in ms 1 eingesetzt wird, dann M in kg mol 1 ! Wird die Kurzform rechts verwendet, wird M in g mol 1 eingesetzt!

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.

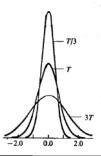


Abb. Einfluss der Temperatur auf das Linienprofil (Dopplerverbreiterung)

CIK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

201

VI.4 Strahlungs<u>quell</u>en کار

AAS Video I –Teil VII

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 (⇒ mehrere Zusammenstöße während der Lebensdauer eines angeregten Zustandes).

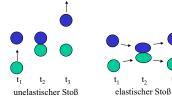
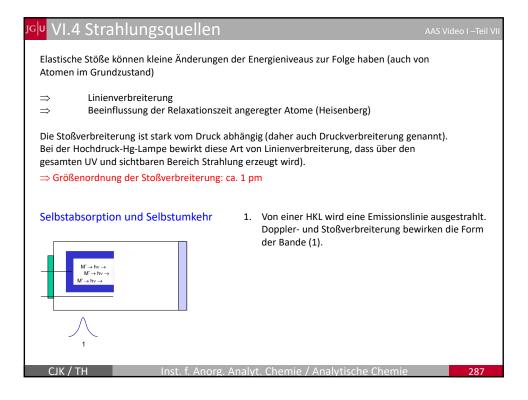


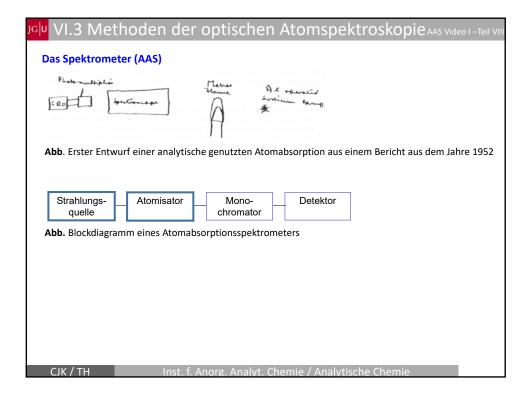
Abb. Elastische und unelastische Stöße der Atome mit anderen Atomen oder Molekülen können die Linienbreite beeinflussen.

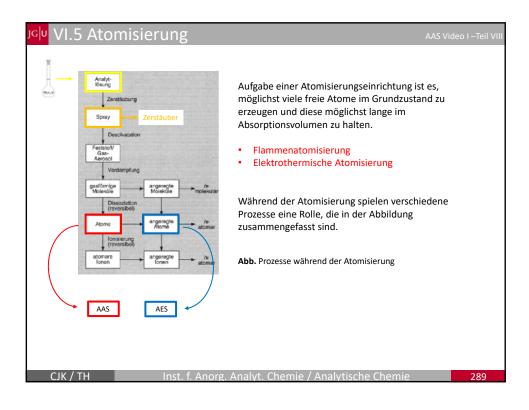
So können unelastische Stöße von angeregten Atomen die Anregungsenergie komplett oder teilweise auf einen Stoßpartner übertragen (⇒ strahlungsloser Übergang; "Quenching").

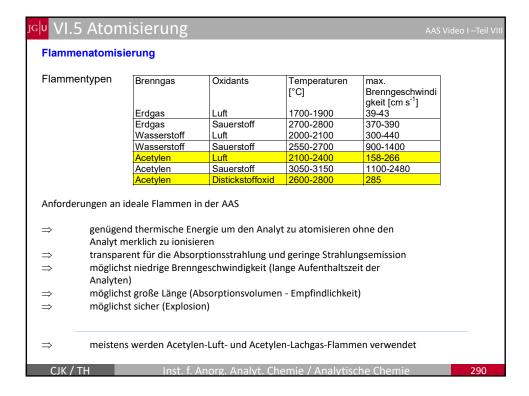
CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie









ام<mark>ر VI.5 Atomisierung</mark>

AAS Video I –Teil VI

Flammenstruktur

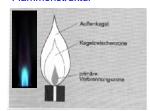


Abb. Schema einer Acetylen/Luft-Flamme Wichtige Bereiche der Flamme:

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

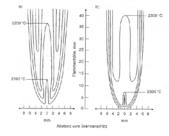


Abb. Temperaturverteilung a) in einer brenngasreichen und b) stöchiometrischen Luft-Acetylen-Flamme

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

CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

29

յ<mark>շ|ս</mark> VI.5 Atomisierung

AAS Video I –Teil VIII

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:

$$\frac{N_j}{N_0} = \frac{P_j}{P_0} e^{\left(-\frac{E_j}{kT}\right)^2}$$

mit

 N_i und N_o für die Zahl der Atome im angeregten und im Grundzustand

Boltzmannkonstante (1,38·10⁻²³ JK⁻¹)

T absolute Temperatur [K]

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

CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

JG VI.5 Atomisierung

AAS Video I –Teil VI

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 : $(E_j = h \cdot v = h \cdot c / \lambda)$

$$E_j = \frac{6,632 \cdot 10^{-34} \, Js \times 3 \cdot 10^8 \, ms^{-1}}{590 \cdot 10^{-9} \, m} = 3,37 \cdot 10^{-19} \, J$$

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:

$$\frac{N_j}{N_0} = 3 \times e^{\left(-\frac{3.37 \cdot 10^{-19} J}{1.38 \cdot 10^{-23} JK^{-1} \times 2500 K}\right)}$$

$$\frac{N_j}{N_0} = 1,7 \cdot 10^{-4}$$

also lediglich 0,017 % der Natriumatome befinden sich bei 2500 K im angeregten Zustand \Rightarrow ca. 99,98 % im Grundzustand.

CIK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

29:

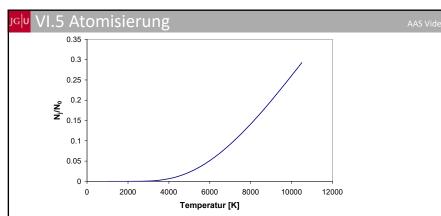


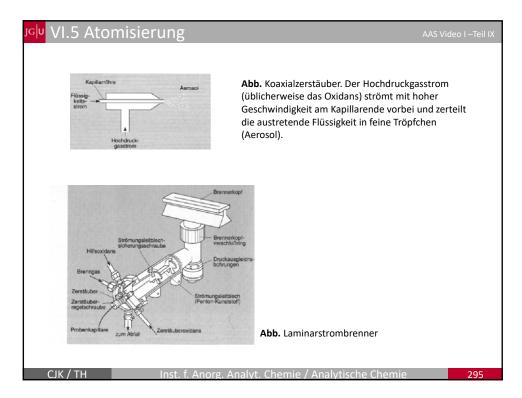
Abb. Besetzungsdichte des angeregten Zustands als Funktion der Temperatur

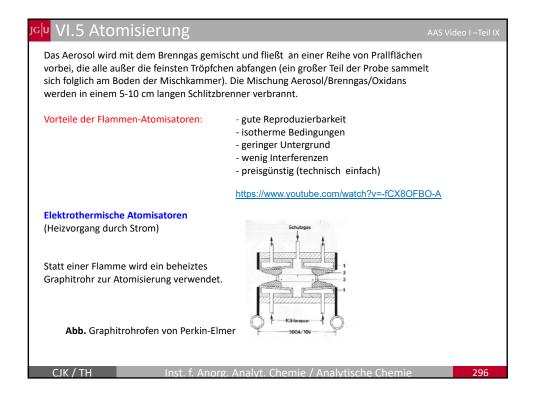
Probeneintrag

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.

CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie





JG VI.5 Atomisierung

AAS Video I –Teil IX

Wenige Mikroliter der Probe werden durch eine Bohrung in das Grapitrohr gegeben

- \Rightarrow Temperaturerhöhung
- ⇒ Eindampfen
- \Rightarrow weitere Temeraturerhöung
- ⇒ Veraschen (z.B. org. Matrix)
- \Rightarrow schnelles Aufheizen auf 2300 bis 3300 K
- ⇒ Atomisierung (ca. 500 A bei 10 V)



Abb. Graphitrohre für die ET AAS, auch GF AAS (Graphite Furnace AAS)

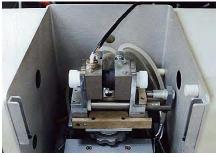


Abb. Graphitofen-AAS

http://www.youtube.com/watch?v=7MvG6VYBh8o

CIK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

297

VI.5 Atomisierung

AAS Video I –Teil IX

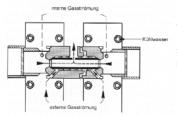
Vorteil der ET AAS gegenüber der FAAS

bessere Nachweisgrenzen (2-3 Größenordnungen durch längere Aufenthaltszeiten der Atome im Absoptionsvolumen, keine Verdünnung durch Brenngase)

Nachteil der ET AAS gegenüber der FAAS

schlechtere Reproduzierbarkeit

starke Matrixeffekte (z.B. Einfluss organischer Begleitsubstanzen auf die Signalhöhe)



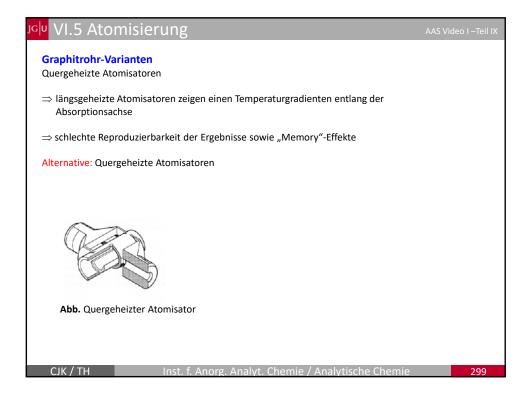
GF AAS sollte unter Schutz- bzw. Spülgas betrieben werden:

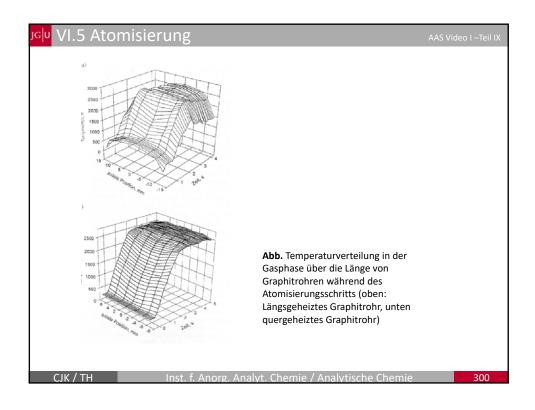
- \Rightarrow um eine Oxidation des Graphitrohrs zu unterbinden
- ⇒ um die bei der Trocknung bzw. Veraschung entstehenden Gase aus dem Absoptionsvolumen auszutreiben (Verringerung von Matrixeffekten)

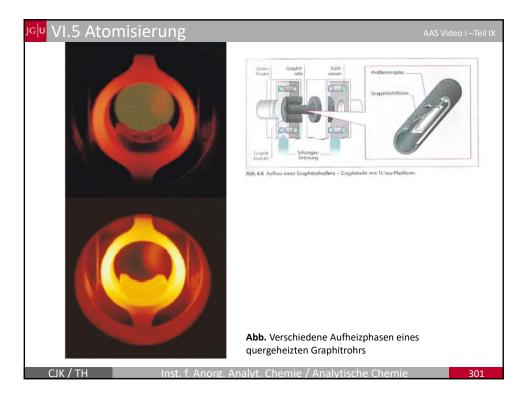
Abb. Interne und externe Schutzgasströmung (Perkin-Elmer)

CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie





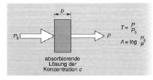


VI.6 Quantifizierung

AAS Video I –Teil X

Das Lambert-Beer'sche 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 (engl. "transmittance") entspricht dann dem Bruchteil der einfallenden Strahlung, der die Küvette wieder verlässt:

$$T = \frac{P}{P_0}$$
 oder in % $%T = \frac{P}{P_0} \cdot 100$

CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

اما<mark>ت VI.6 Quantifizierung تاتات</mark>

AAS Video I –Teil 2

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:

 \Rightarrow abnehmende T

 \Rightarrow zunehmende Extinktion A

Lambert-Beersches Gesetz:

 $A = a \cdot b \cdot c$ mit a = Extinktionskoeffizient

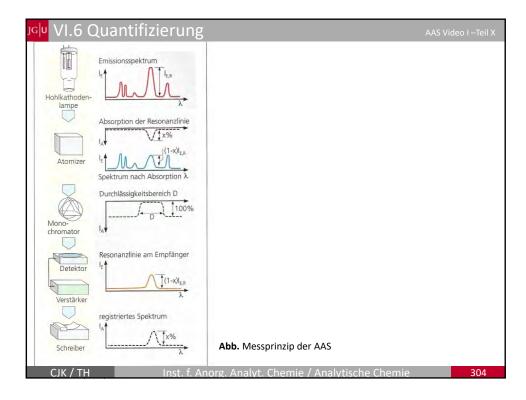
Die Größe von a ist abhängig von den für b und c verwendeten Einheiten. Oft wird b in cm und c in gL⁻¹ angegeben $\Rightarrow a$ in L cm⁻¹g⁻¹. Wird die Konzentration c in Mol L⁻¹ und b in cm angegeben, nennt man den Extinktionskoeffizienten den *molaren Extinktionskoeffizienten* (spezielles Symbol ε).

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

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

CIK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie



^{JG} VI.7 Störungen

AAS Video I –Teil X

Man unterscheidet zwischen chemischen und spektralen Störungen

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))

CIK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

305

^{JG} VI.7 Störungen

AAS Video I –Teil X

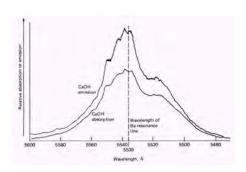


Abb. Molekulares Flammenemissions- und absorptionsspektrum von Calciumhydroxid sowie die Lage der Ba-Linie.

⇒ 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:

CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

յ<mark>շխ</mark> VI.7 Störungen

AAS Video I –Teil 2

- 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 Koninuumstrahler (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 Absorbtionsvolumen geleitet.

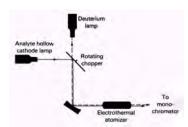
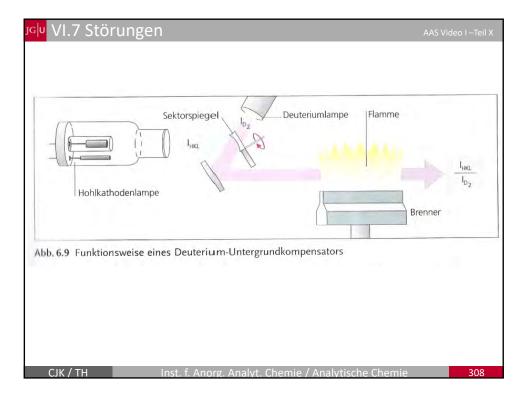


Abb. Schema eines Untergrundkorrektursystems für Kontinuumsstrahler.

CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie



.7 Störungen 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 Emission der Lampe Detektor Abb. Prinzip der Deuterium Untergrundkorrektur (blau: spezifische Absorption durch die zu bestimmende Spezies): Extinktion der Deuteriumstrahlung kann zur Untergrundkorrektur von HKL der des Analytstrahls "abgezogen" spektrale Bandbreite

<mark>յշխ</mark> VI.7 Störungen

AAS Video I –Teil XI

Untergrundkorrektur mit Hilfe des Zeemann Effektes (ETAAS)

Werden Atome einem starken Magnetfeld ausgesetzt, findet eine Aufspaltung der Elektronenenergieniveaus der Atome statt \Rightarrow Bildung mehrerer Absorptionslinien (Summe der Extinktionen bleibt gleich)

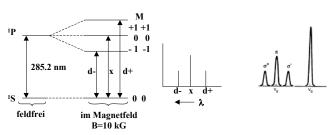


Abb. Zeeman-Effekt – Energieniveaus in starken Magnetfeldern

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 (⊥) zum externen Magnetfeld polarisiert ist

CJK / TH

^{Jo} VI.7 Störunger

AAS Video I –Teil XI

Prinzip (siehe Abb.):

- \Rightarrow 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.
- \Rightarrow das mittlere Signal (π) des Analyten absorbiert nur P_{\parallel} -Strahlung \Rightarrow "normale" Absorption im \parallel -Fall (Abb. links von E). (blaue Signale überlappen (\Rightarrow also Absorption durch Analyt und Untergrund (dem ist die Polarisierung egal)))
- ⇒ im ⊥-Fall (P_⊥) 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)
- ⇒ also ausschließlich Absorption durch Untergrund (Abb. F)
- ⇒ Subtraktion der Absorption während des Halbzyklus (⊥) von der Absorption während des Halbzyklus (||).

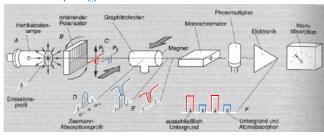


Abb. Schema eines Gerätes für die elektrothermische Atomabsorption mit Zeeman-Untergrund-Korrektur.

CIK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

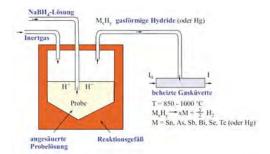
211

Jo<mark>lu</mark> VI.8 Spezielle Techniken

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



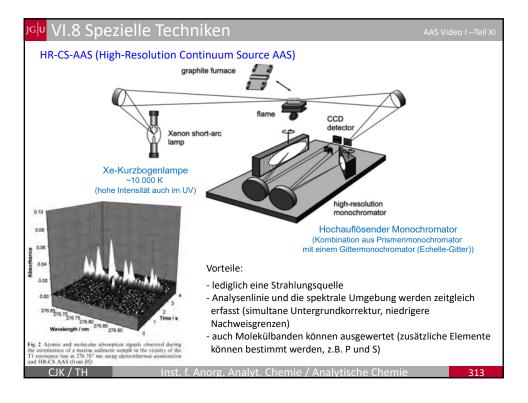
Kaltdampftechnik (Quecksilberbestimmung)

- zunächst Anreicherung von Hg auf Gold (Amalgambildung, Hg-Anreicherung)
- schnelles Aufheizen Überführung in Küvette

Vorteil: empfindliche und selektive Quecksilberbestimmung

CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie



Inhalt dieser Lerneinheit 1. Einführung 2. Grundlagen 3. Kenngrößen 4. Gaschromatographie 5. Flüssigchromatographie

<mark>յց</mark>ν VII.1 Einführung

Chromatographie Video

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



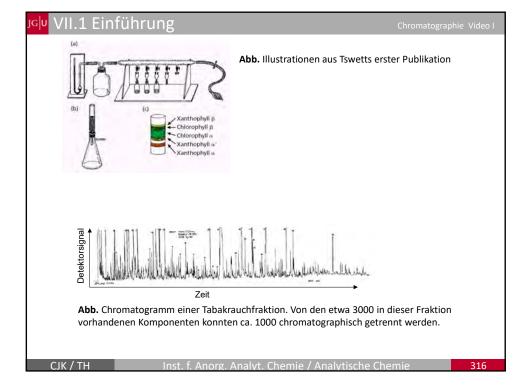
Abb. M.S. Tswett

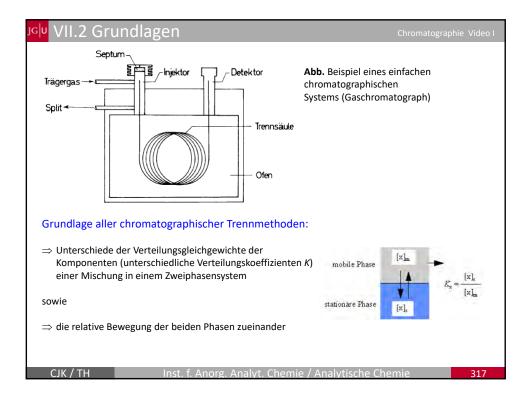
Historisches

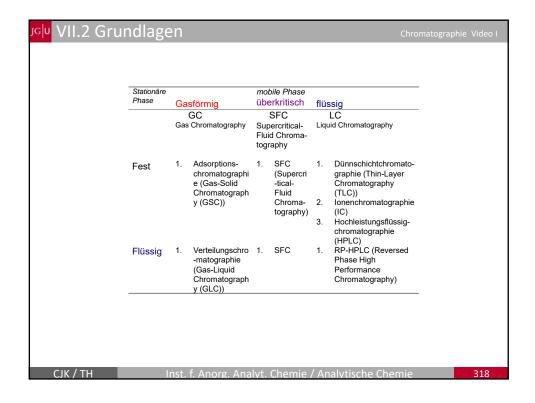
- Entwicklung der ersten chromatographischen Technik durch Mikhail Semenovich Tswett im Jahr 1903 (Trennung verschiedener Chlorophylle aus Blättern an Calciumcarbonat)
- Wortbedeutung Chromatographie: chroma (gr.): Farbe; graphein (gr.): schreiben => "Farbschreiben"

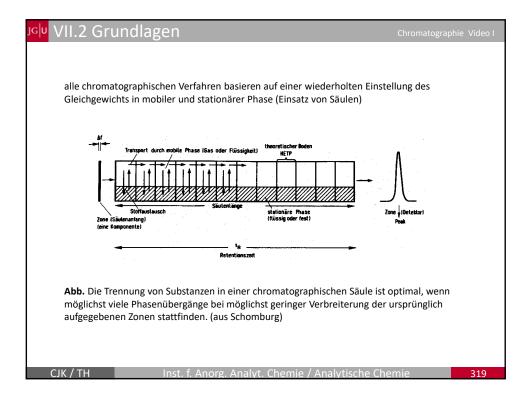
CJK / TH

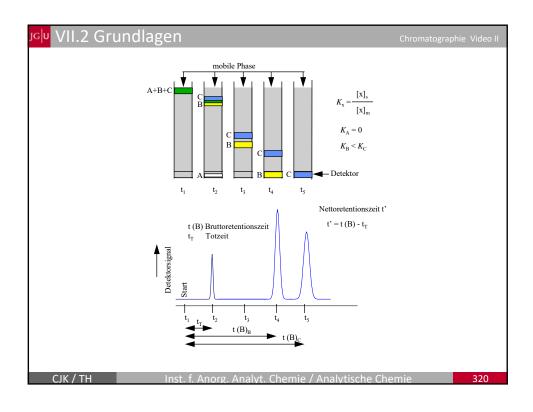
Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie











امر VII.3 Kenngrößen

Chromatographie Video II

Chromatographische Kenngrößen

- Messgröße ⇒ Dektorsignal als Funktion der Bruttoretentionszeit (t (B))
- Bruttoretentionszeit (t(B))

 Zeit zwischen Aufbringen der Komponenten auf die Säule (Injektion) und der Detektion (Peakmaximum)
- Totzeit (t_T) ⇒ 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)

$$\mathbf{v} = \mathbf{L}/\mathbf{t}_{\mathsf{T}}$$
 L Länge der Säule [cm] \mathbf{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) $k' = \frac{t'}{t_T} = \frac{t(B) t_T}{t_T} \qquad k'$ (dimensionslos) ergibt sich unmittelbar aus dem Chromatogramm ideale Werte für k' liegen zwischen 1 und 5

CIK / TH

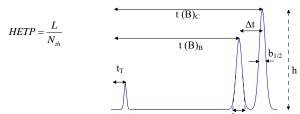
Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

32

^{JG}VII.3 Kenngrößen

Chromatographie Video II

- 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)
- \Rightarrow die theoretische Trennstufenzahl ($N_{\rm th}$) lässt sich aus der Signalbreite (Halbwertsbreite $b_{1/2}$) oder der Basislinienbreite ($b_{\rm Basis}$) ermitteln: $N_{\it th}=16\left(\frac{t(B)}{b_{\it Basis}}\right)^2$
- ⇒ Höhe einer theoretischen Trennstufe (HETP, height equivalent to a theoretical plate) ergibt sich dann:



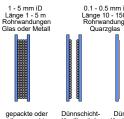
CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

االه VII.4 Gaschromatogra<u>phie (GC)</u> VII.4

Chromatographie Video II

- Gaschromatographie ist die am weitesten verbreitete analytische Technik
 ⇒ ca. 30.000 Geräte / Jahr
- GC ist die Methode der Wahl f
 ür die Trennung fl
 üchtiger Verbindungen (organisch und anorganisch)
 ⇒ Molekulargewichtsbereich
 ⇒ von 2 bis <1000



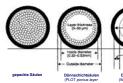




Abb. Säulentypen in der GC





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

CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

222

VII.4 Gaschromatographie

Chromatographie Video III

- heutzutage fast ausnahmslos Einsatz von Kapillarsäulen (insbesondere Dünnfilmsäulen) in der organischen Spurenanalytik
- ⇒ guter Stoffaustausch zwischen mobiler und stationärer Phase
- \Rightarrow hohe Permeabilität (geringer Druckabfall)
- \Rightarrow Möglichkeit lange Säulen einzusetzen
- \Rightarrow hohe Trennstufenzahl (N_{th})
- ⇒ geringere Anforderungen an die Selektivität der Säule
- \Rightarrow Säulen sind universeller einsetzbar

Säulenparameter für Dünnfilmsäulen:

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

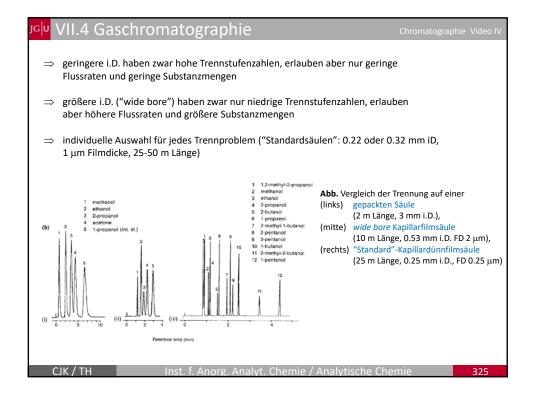
Tab. Charakteristische chromatographische Größen in

Abhängigkeit vom Säulendurchmesser

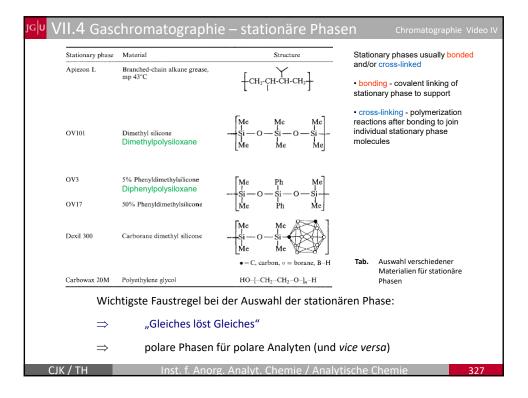
innerer Durch- messer [mm]	HETP [mm]	<i>N_{th}</i> [m ⁻¹]	typische Flußraten (H ₂) [ml/min]	Proben- kapazität pro Substanz
0.1 0.18 0.22 0.32 0.53 "wide bore	0.1 0.18 0.22 0.32 0.53	10000 5556 4545 3125 1887	0.2-0.5 0.4-1.0 0.8-2.0 1.7-4.0 3-50	< 1 ng

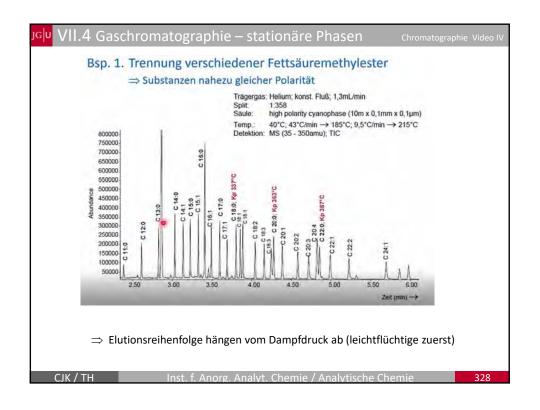
CJK / TH

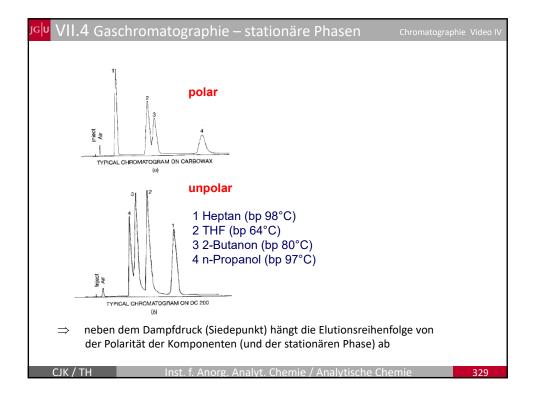
Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemi



Stationäre Phasen für Dünnfilmsäulen ⇒ Duzende von unterschiedlichen stationären Phasen Anforderungen an stationäre Phasen • thermische Stabilität (Temperaturen bis zu 400°C) • geringer Dampfdruck (geringes "Säulenbluten") • geringe Viskosität (schneller Massentransfer) • gute Absorptionseigenschaften für die zu trennenden Substanzen







JG VII.4 Gaschromatographie

Chromatographie Video V

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

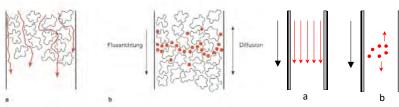
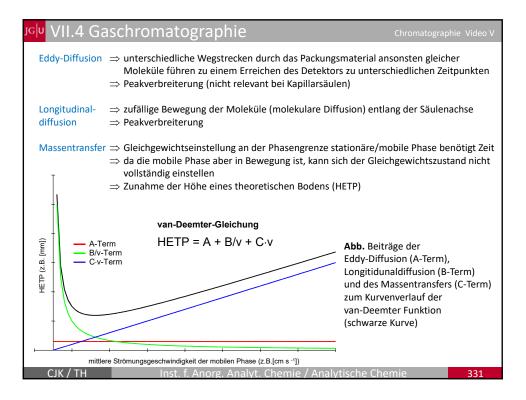


Abb. Schematische Darstellung der Eddy-Diffusion (a) und der Longitidiunaldiffusion (b) bei gepackten Säulen (links) und Kapillarsäulen (rechts)

CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie



JG VII.4 Gaschromatographie

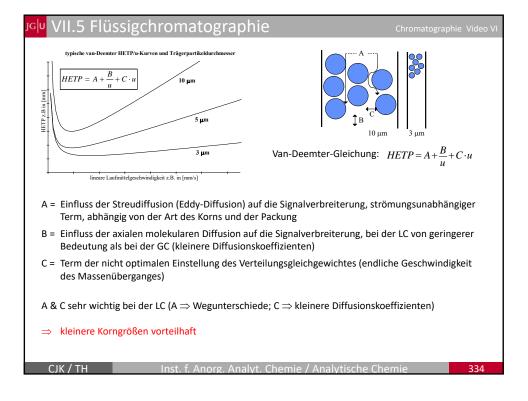
Chromatographie Video V/VI

- ⇒ Minimum der Funktion ergibt optimale mittlere Geschwindigkeit der mobilen Phase (Effizienz der Trennung erreicht maximalen Wert)
- ⇒ zwei der Terme h\u00e4ngen mit dem Diffusionskoeffizienten der zu trennenden Substanzen in der Gasphase zusammen (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 (Ion Chromatography, IC)
- Dünnschichtchromatographie (Thin-Layer Chromatography, TLC)
- Kapillar-Elektrophorese (Capillary Electrophoresis, CE)

VII.5 Flüssigchromatographie 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 Manometer @ Injektor Abb. Schematischer Aufbau eines Pumpe Trennsäule **HPLC-Systems** Laufmittelreservoir В Detektor LM-Abfall



JG VII.5 Flüssigchromatographie

Chromatographie Video V

Stationäre und mobile Phasen

Verteilungschromatographie / Adsorptionschromatographie

 in der Vergangenheit vor allem Flüssigkeits-Flüssigkeits-Chromatographie



Abb. Präparative und analytische HPLC-Säulen

⇒ polare stationäre Phasen, wie Wasser oder Triethylenglycol adorptiv an poröse anorganische Träger gebunden (speziell Kieselgel)

CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

335

ا<mark>رة VII.5 Flüssigchromatographie</mark>

Chromatographie Video VI

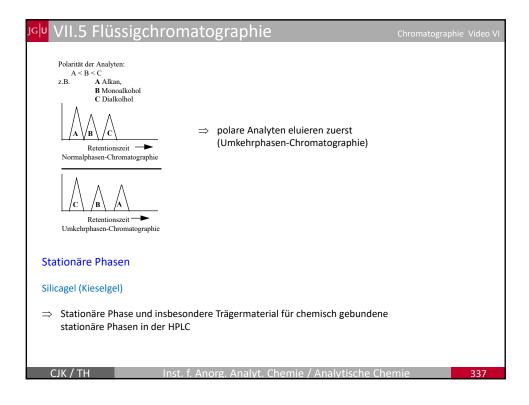
- \Rightarrow mobile Phasen: unpolare Laufmittel wie Hexan oder Isopropylether
- ⇒ unpolare Analyten eluieren zuerst (Normalphasen-Chromatographie (Graphik nächste Seite))

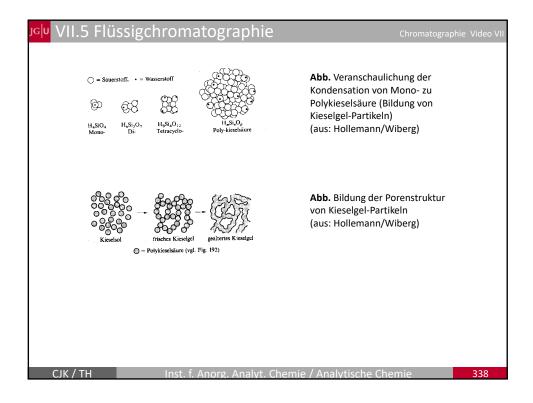
Nachteil: stationäre und mobile Phase müssen praktisch unlöslich ineinander sein

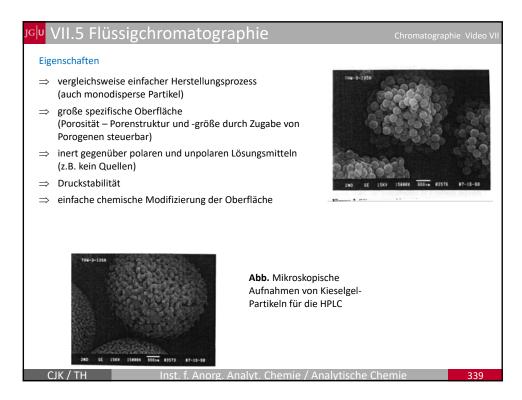
- $\Rightarrow\;$ große Polaritätsunterschiede der beiden Phasen schränken den Anwendungsbereich stark ein
- ⇒ heutzutage finden vorwiegend chemisch-gebundene Phasen Verwendung (sowohl in der Normalphasen- und Umkehrphasen (Reversed-Phase)-Chromatographie) (Graphik nächste Seite)

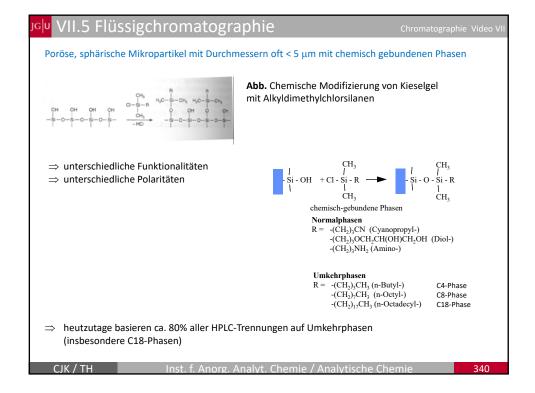
CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie









JG VII.5 Flüssigchromatographie

Chromatographie Video VI

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

	25°C [mPa s]	
		cutoff
(nach Snyder)		[nm]
0.2	0.4	195
3.9	2.6	210
4.8	1.2	215
5.1	0.54	205
5.8	0.34	190
10.2	0.89	187
	3.9 4.8 5.1	3.9 2.6 4.8 1.2 5.1 0.54 5.8 0.34



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
- ⇒ Trennung entweder isokratisch (gleichbleibende Lösungsmittelzusammensetzung) oder unter Einsatz eines Lösungsmittelgradienten

CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

34

^{JG|} VIII. Quantifizierung & Statistik

Statistik Video I – Teil I

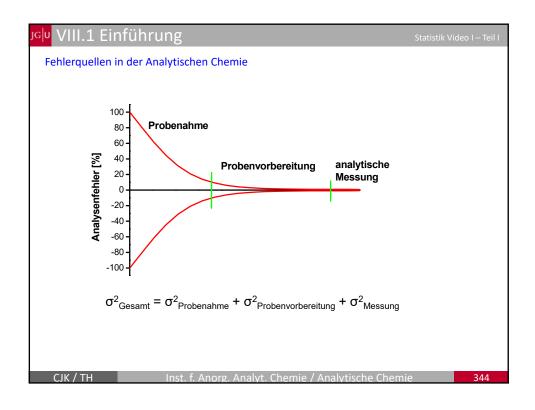
Inhalt dieser Lerneinheit

- 1. Einführung
- 2. Definitionen
- 3. Statistische Behandlung von Messwerten
- 4. Methodenvalidierung
- 5. Kalibrierung
- 6. Standardaddition
- 7. Interne Standards

CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

Zweck der Analytischen Chemie: Ermittelung von quantitativen Daten (Stoffmenge, Gehalt, Konzentration) durch Messung von Proben. Jede Messung ist Fehlerbehaftet!!! Fehler können sein: - zufällige Fehler → statistisch behandelbar - systematische Fehler → statistisch nicht behandelbar Fehler treten auf bei: - Messung - Probenvorbereitung (Verdünnung, Extraktion, Aufschluss, ...) - Probenahme (repräsentativ?, Lagerung, Kontamination, Störung des Systems,...) Literatur: W. Gottwald, Statistik für Anwender, Wiley-VCH, Weinheim, 2000 Kapitel in: M. Otto, Analytische Chemie, Wiley-VCH, Weinheim, 2002 Harris, Lehrbuch der Quantitativen Analyse, Springer, Berlin, 2002



^{JG} VIII.2 Definitionen

Statistik Video I – Teil

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.

CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

345

االي<mark>نوان VIII.</mark>2 Definitionen

Statistik Video I – Teil I

Stichprobe

Wir messen (normalerweise) nie das gesamte System, also sind unsere Proben nur Stichproben. (Achtung: Formeln z.B. bei Excel für Stichpoben oder Grundgesamtheit, z.B. bei der Standardabw.)

Grundgesamtheit

Menge aller Stichprobenwerte, die das System statistisch beschreiben. Normalerweise nicht ermittelbar.

Parameter Grundgesamtheit Auswahl einzelner Objekte der Grundgesamtheit Schätzwerte Stichprobe

Kenngrößen

Eigenschaften der Stichprobe wie Mittelwert und Standadabweichung

"Wahrer Wert"

Wert, der mit der Definition einer gegebenen Menge übereinstimmt. Er kann normalerweise nie exakt bestimmt werden.

CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

^{JG} VIII.2 Definitionen

Statistik Video I – Teil

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.

CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

34

<mark>rs|v</mark> VIII.2 Definitionen

Statistik Video I – Teil I

Systematischer Fehler



abhängig vom analytischen Verfahren, von der ausführenden Person, etc.

- → korrigierbar!
- → nur durch Methodenvalidierung erkennbar!

Zufälliger Fehler (statistischer Fehler)

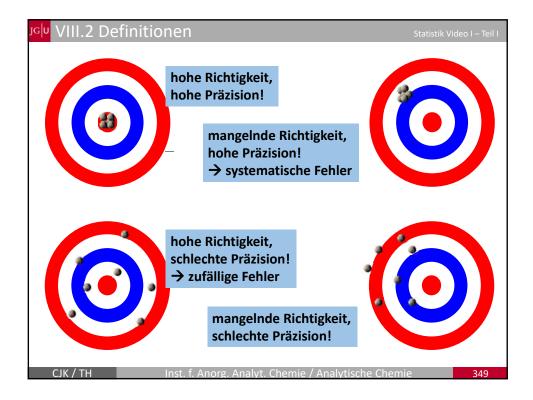


Streuung der physikalischen Messungen.

- → nicht eliminierbar!
- → sehr einfach sichtbar (Streuung der Messwerte)
- → mit statistischen Methoden beschreibbar

CIV / TU

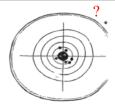
Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie



اتاری VIII.3 Statistische Behandlung von Messwerten statistik Video ۱ – Teil ۱

Ausreißer - Q-Test

Ausreißer sind "Fehlschüsse" ohne erkennbare Ursache. Offensichtlich fehlerhafte Analysen (echter Verfahrensfehler) zählen nicht zu den Ausreißern.



Der Q-Test:

$$Q = \frac{a}{z}$$
 oder $Q = \frac{gap}{range}$

Q = Testgröße

- a = Abstand zwischen vermuteten Ausreißer und nächstliegendem Analysenergebnis
- z = Abstand zwischen vermuteten Ausreißer und am weitesten entferntem Analysenergebnis

Werte für den Q-Test

Anzahl der Mes- sungen	Kritischer Q-Wert für P = 0,90	Kritischer Q-Wert für P = 0,95
4	0,76	0,831
5	0,64	0,717
6	0,56	0,621
7	0,51	0,570
8	0,47	0,524
9	0,44	0,492
10	0.41	0.464

CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie



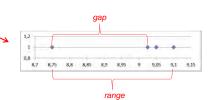
Bsp.: Titration

Verbrauch 9,05 mL; 9,10; 9,025; 8,95

$$Q = \frac{9,025 - 8,95}{9,10 - 8,95} = \frac{0,075}{0,15} = 0,5$$

Verbrauch 9,05 mL; 9,10; 9,025; 8,75

$$Q = \frac{9,025 - 8,75}{9,10 - 8,75} = \frac{0,275}{0,35} = 0,78$$



Werte für den Q-Test

Anzahl der Mes-	Kritischer Q-Wert	Kritischer Q-Wert
sungen	für P = 0,90	für P = 0,95
4	0,76	0,831
5	0,64	0,717
6	0,56	0,621
7	0,51	0,570
8	0,47	0,524
9	0,44	0,492
10	0,41	0,464

Q gegen 1 -> Ausreißer Q gegen 0 -> kein Ausreißer

CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

351

امان VIII.3 Statistische Behandlung von Messwerten statistik video ۱ – Teil II

Mittelwert und Standardabweichung

Der arithmetische Mittelwert x von n Einzelwerten $\mathbf{x_i}$ lautet $\bar{x} = \frac{\sum_i x_i}{n}$ und ist normalerweise die beste durch Messungen zugängliche Schätzung für den "Wahren Wert" μ .

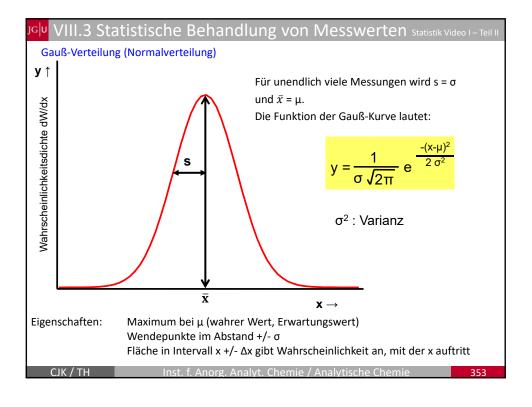
Sind die n Zufallsvariablen (Stichprobenanzahl) unabhängig und identisch verteilt (normalverteilt), also beispielsweise eine Stichprobe (analytische Wiederholungsmessungen sind Stichproben einer Grundgesamtheit), so wird die Standardabweichung der Grundgesamtheit der Stichprobe häufig mit unten stehender Formel berechnet.

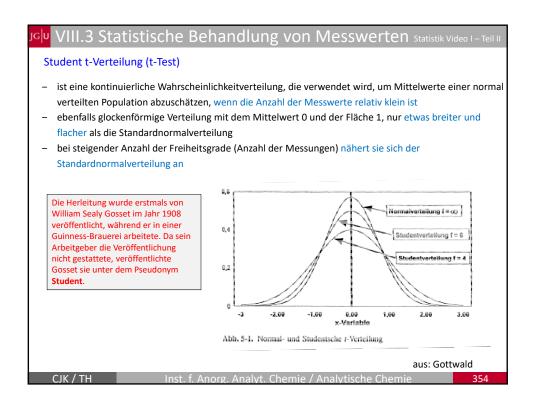
Die Standardabweichung s gibt an, wie weit die Werte vom arithmetischen Mittelwert abweichen. Je kleiner die Standardabweichung, um so enger liegen die Werte um den Mittelwert.

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

CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie





<mark>IG|U</mark> VIII.3 Statistische Behandlung von Messwerten statistik Video I – Te Werte für den t-Faktor nach Student Zahl der Wahrscheinlichkeit [%] 98 99.5 Freiheitsgrade 50 90 95 99 99 9 1,000 6,314 31,821 63,657 127,320 636,619 2 2,920 4,303 6,965 14,089 31,598 0,816 9.925 3 0,765 2,353 3,182 4,541 7,453 12,924 5,841 2,132 3,747 4,604 5,598 8,610 4 0,741 2,776 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 4,029 2,365 2,998 5,408 7 0,711 1,895 3,500 0,706 1,860 2,306 2,896 3,355 3,832 5,041 1,833 3,250 3,690 4,781 9 0,703 2,262 2,821 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 3,850 20 0,687 1,725 2.086 2,528 2,845 3,153 1,708 2,068 2,485 3,078 3,725 0,684 2,787 1,697 2,750 3,030 30 0,683 2,042 2,457 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 1,960 0,674 1,645 2,326 2,576 2,807 3,291

ادال.3 Statistische Behandlung von Messwerten statistik video ۱ – Teil II

Student t-Verteilung

Das Vertrauensintervall (Vertrauensbereich) drückt aus, dass der wahre Mittelwert μ mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit in einem gewissen Abstand vom gemessenen Mittelwert x liegt.

Für Absolutmethoden (also keine Kalibrierung):

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{t \cdot s}{\sqrt{n}}$$

mit

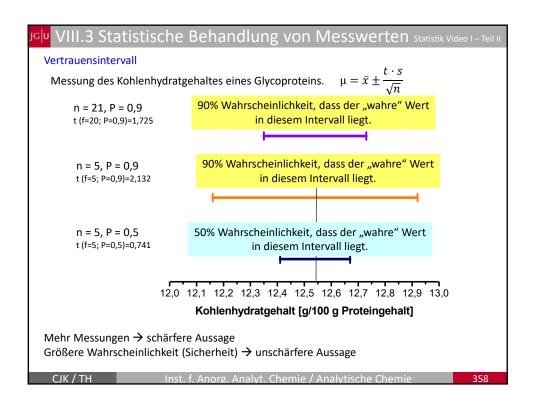
- s: gemessene Standardabweichung
- n: Zahl der Messungen
- t: Students-Faktor, genauer: t (P;f)
- f: Freiheitsgrade (= n 1)
- P: Wahrscheinlichkeit

```
Bsp. (s.o.) Verbrauch 9,05 mL; 9,10; 9,025; 8,75  
Q-Test » 8,75 ist ein Ausreißer (P=0.9)  
9,05; 9,10; 9,025 » x=9,0583  
Berechnung s = \sqrt{\frac{\Sigma(xi-x)2}{(n-1)}} = 0,0382  
\mu=x\pm\frac{t\cdot s}{\sqrt{n}}  
t=2,920 (n=3, P=0,9)  
\mu(n=3,P=0,9)=9,0583\pm2,92\cdot0,0382/\sqrt{2}  
\mu=9,0583 mL \pm0,0788 mL (P=0,9)
```

CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemi

Zahl der	Wahrscheinlichkeit [%]						
reiheitsgrade	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



JG VIII.4 Methodenvalidierung

Statistik Video II – Teil

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 Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) überprüft werden → Validierung.

- → Qualitätssicherung bei Herstellung und Prüfung chemischer/pharmazeutischer Produkte (GLP, engl.: Good Laboratory Practice/GMP, engl.: Good Manufacturing Practice)
- → Beinhalten auch Richtlinien zur Dokumentation und Archivierung der Ergebnisse

"Unter Validierung versteht man die Gesamtheit aller sich über Planung, Ausführung und Dokumentation erstreckenden Maßnahmen, die die Gültigkeit einer analytischen Methode beweisen. Der Prüfaufwand richtet sich nach der Methodik, der Apparatur und den Anforderungen an die Güte des Resultates." aus Schwedt, Analytische Chemie, Wiley, 2008 (S. 28)

Wichtige Begriffe:

- · Mittelwertbildung, Normalverteilung, Ausreißertests, statistische und systematische Fehler
- Blindwert, Nachweis- und Bestimmungsgrenze
- Empfindlichkeit und Kalibrierverfahren
- · Richtigkeit, Wiederholbarkeit und Vergleichbarkeit
- Selektivität und Spezifität

CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

250

Jolu VIII.4 Methodenvalidierung

Prüfung auf Richtigkeit kann erfolgen durch:

- Nutzung von zertifizierten Referenzmaterialien (von Instituten wie BAM, IRMM, NIST)
- Teilnahme an Ringversuchen (reproducibility, Laborvergleich)
- Vergleich mit einer unabhängigen, bereits validierten Methode



hohe Richtigkeit, hohe Präzision



mangelnde Richtigkeit, hohe Präzision → systematische Fehler



hohe Richtigkeit, schlechte Präzision! zufällige Fehler



mangelnde Richtigkeit, schlechte Präzision!

siehe auch z.B. <u>Leitlinie des Umweltbundesamtes zur Methodenvalidierung</u> oder DIN EN ISO/IEC 17025, DIN 32645, etc.

CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

VIII.4 Methodenvalidierung

Statistik Video II – Teil

Zertifizierte Referenzmaterialien – Analysenzertifikat

- Reine Substanzen, Matrixreferenzmaterialien, biologische Referenzmaterialien
- Charakterisierungen unterliegen strengen Prüfungen
- Angaben zu Probeneigenschaften, deren Schwankungen und Prüfung



National Bureau of Standards

Certificate of Analysis

Standard Reference Material 1577a

Bovine Liver

Element	Content,* (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	

Element	Content,*(µg/g)	Element	Content,* (µg/g)
Arsenie	0.047 ± 0.006	Mercury	0.004 ±0.002
Cadmium	0.44 ± 0.06	Molybdenum	3.5 ±0.5
Calcium	120 ± 7	Rubidium*	12.5 ±0.1
Cobalt	0.21 ± 0.05	Selenium	0.71 ±0.07
Copper	158 ± 7	Silver	0.04 ± 0.01
Iron	194 ± 20	Strontium*	0.138 ±0.003
Lead*	0.135 ± 0.015	Uranium*	0.00071 ± 0.0000
Magnesium	600 ±15	Vanadium*	0.099 ± 0.008
Manganese	9.9 ± 0.8	Zinc	123 ±8

CIV / TU

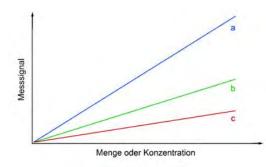
Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

361

ام<mark>ان VIII.5 Kalibrierung انتجاب</mark>

Statistik Video II – Teil I

- Abhängigkeit des Messsignals von der Konzentration eines Analyten bei Relativmethoden → Analysenfunktion
- Experimentell durch Kalibrierung zugänglich → Kalibrierfunktion

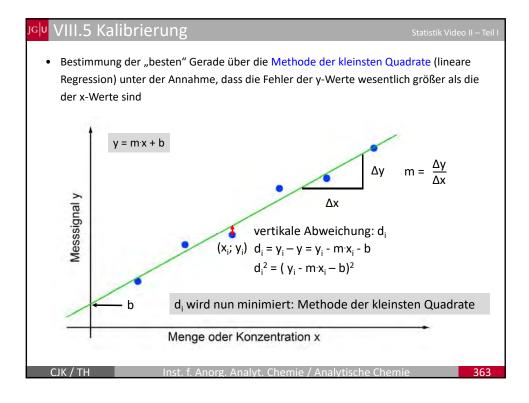


- Für lineare Kalibrierfunktionen
 y = mx + b
 entspricht die Steigung m der Empfindlichkeit
- Im Fall dreier verschiedener Methoden (a, b, c) zur Bestimmung eines Stoffes, z.B. Voltammetrie, AAS, UV/Vis-Photometrie, weißt Methode a hier die höchste Empfindlichkeit auf
- Sind a, b und c drei verschiedene Stoffe, die mit einer Methode bestimmt werden, ist die partielle Empfindlichkeit der Methode für Stoff a am größten

Die Kalibrierung dient zur Quantifizierung eines Stoffes.

CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie



JG<mark>U</mark> VIII.5 Kalibrierung

Statistik Video II – Teil I

Fehlerquellen

- Jeder Teilschritt im Analyseverfahren kann zu Kontamination mit Analyt-/Interferenzsubstanz (Blindwerte) oder Verlust von Analytsubstanz führen (Limitierte Reinheit von Chemikalien und Gefäßen, aber auch Adsorption oder Verflüchtigung des Analyten) oder andere systematische Fehler aufweisen (Inhomogenitäten, Wägefehler, etc)
- Zusätzlich treten die nicht vermeidbaren zufälligen Fehler auf → Bestimmen die Präzision

Prüfung der (Methoden-)Präzision

Blindprobe (Leerprobe)

- Probe, die keinen Analyten enthält, aber nach Möglichkeit alle Analysenteilschritte durchläuft
- sollte außer dem Analyten alle Bestandteile der zu messenden Probe enthalten (Probenmatrix)



Blindwert (Leerwert)

- Verursacht durch Kontamination der verwendeten Reagenzien und Gefäße
- Untergrundsignal durch Störeinflüsse, z.B. Matrixeffekte oder Interferenzen
- Begrenzt das Nachweisvermögen der analytischen Verfahrens
- ightarrow Bestimmung statistischer Kenngrößen aus dem Blindwert und seiner Standardabweichung

CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

Bestimmung von Nachweis- und Bestimmungsgrenze mit der Blindwertmethode • Vergleich von Streuung der Messung mit der des Blindwerts P(W) P(W) A_+65_ A_+45_ Menge in µg • Oft kann von gleicher Standardabweichung ausgegangen werden Ein Messwert in 3s Entfernung oberhalb des Mittelwerts des Blindwerts wird in 50% der Fälle aus Analysewerten und in den anderen 50% aus Blindwerten Ein Messwert in 6s Entfernung kann mit 99,7%iger Sicherheit vom Störpegel unterschieden werden CJK / TH Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie 365

ا<mark>رهان</mark> VIII.5 Kalibrierung

Statistik Video II – Teil II

Bestimmung von Nachweis- und Bestimmungsgrenze mit der Blindwertmethode

Nachweisgrenze (NWG)

- Kleinste Analytkonzentration, die qualitativen Nachweis mit ausreichender statistischer Sicherheit (z.B. 50%) erlaubt (Entscheidungsgrenze für Vorhandensein)
- Nachweisgrenze (NWG) = y_B + 3 s_B
 - y_B: Mittelwert des gemessenen Blindwertes
 - s_B: Standardabweichung des gemessenen Blindwertes (Faktor 3 ist aus Statistik abgeleitet)

Bestimmung sgrenze

- Ab der Bestimmungsgrenze kann die Konzentration mit einer bestimmten Präzision (Vertrauensbereich) angegeben werden
- Bestimmungsgrenze = $y_B + 6 s_B$ (DIN 32645 aus 2008 \Rightarrow + 10 s_B)

CIV / TU

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie

Kalibrierfunktion

յ<mark>շխ</mark> VIII.5 Kalibrierung

Messwerte liefert:

Statistik Video II – Teil II

Analysefunktion

Externe Kalibrierung

Voraussetzung

- Verhältnisse (Matrix, pH, etc) in den Proben ähnlich denen der Standards
- wenige systematische Fehlerquellen
- hohe Reproduzierbarkeit aller Analysenschritte bei Standards und Proben

Vorteile

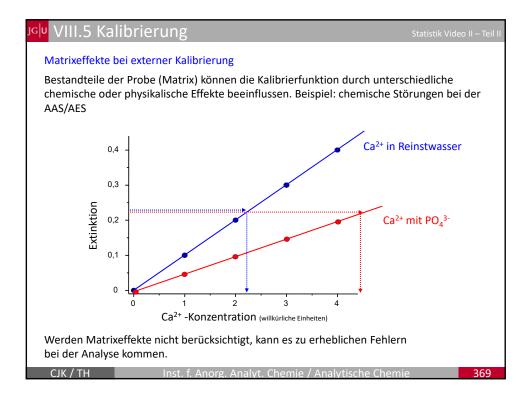
- sehr gut geeignet für Routinebetrieb (viele ähnliche Proben)
- viele Proben ohne zusätzlichen Aufwand analysierbar
- Standardlösungen z. T. wieder verwendbar

Nachteile

- systematische Fehler schwer erkennbar
- Matrixeffekte nicht korrigierbar, daher Probleme bei wechselnder Probenart

CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie



JG VIII.5 Kalibrierung

statistik Video II – Teil II

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)

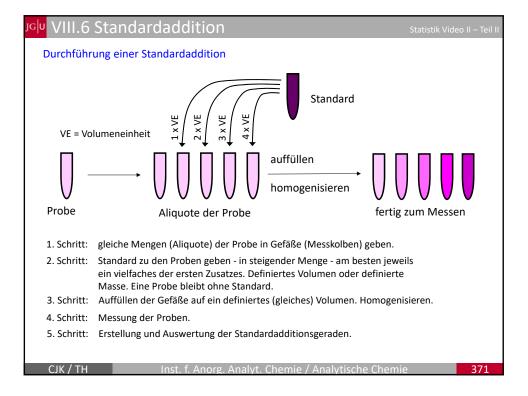
- genaue Anpassung der Matrizes
- hoher Aufwand notwendig

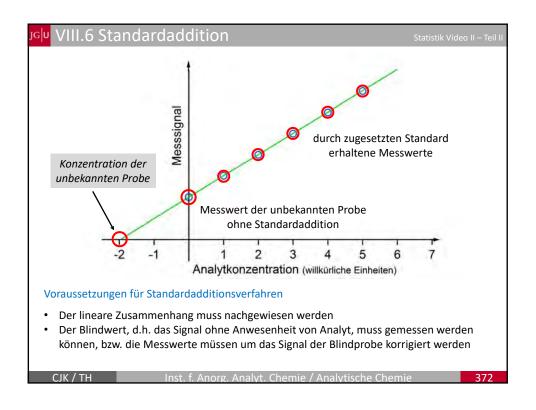
Interner Standard (Leitlinienmethode)

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

CJK / TH

Inst. f. Anorg. Analyt. Chemie / Analytische Chemie





Bsp.: Bestimmung von Blei in Abwasser Bei einer Bleibestimmung in einer Abwassersprobe (1L) werden 10 mL entnommen und mittels AAS wird eine Absorbanz von 0,124 gemessen. Nach Zugabe von 5 mg Pb eines löslichen Bleistandards zur Gesamtprobe wird bei gleicher Injektionsmenge eine Absorbanz von 0,267 gemessen. Schätzen Sie über die Methode der Standardaddition die Pb-Konzentration in der Abwasserprobe ab. $m = \frac{Y_2 - Y_1}{X_2 - X_1} = \frac{0,267 - 0,124}{0,0286}$ $y = m \cdot x + b$ 0 = 0,0286x + 0,124 $x_{(y=0)} = 4,34 \text{ mg/L}$

