

— Repetitorium —
Praktikum Analytische Chemie
Sommersemester 2006

Werner Schwalbach
Erste unkorrigierte Fassung
Mit der üblichen Menge an Tippfehlen
27. August 2006

Werner Schwalbach <schwalbach@chemie-mainz.de> <http://www.chemie-mainz.de>

Dieses Dokument darf ohne das Einverständnis des Autors nicht auf anderen Seiten veröffentlicht oder gegen Bezahlung verbreitet werden. Der Autor übernimmt keine Garantie dafür, dass dieses Dokument fehlerfrei ist und ist für Verbesserungsvorschläge und Korrekturhinweise dankbar.

Dieses Repetitorium beruht auf der Vorlesung „Analytische Chemie“ von Prof. Dr. Thorsten Hoffmann aus dem Sommersemester 2006 und dem Seminar zum Praktikum in Analytischer Chemie von Dr. Jörg Warnke, sowie den dazu zugrundeliegenden Scripten. Neben diesen Quellen orientiert sich diese Zusammenstellung stark an dem Script zum Praktikum Analytische Chemie (Juli 2006) von Prof. Dr. horsten Hoffmann und Dr. Jörg Warnke. Es stellt eine Ergänzung der Zusammenfassung „Quantitative Analytische Chemie“ vom 26. Juni 2006 dar und genügt allein nicht zur Klausurvorbereitung.

Dieses Dokument wurde mit $\LaTeX 2_{\epsilon}$ unter Verwendung des KOMA-Scriptes gesetzt.

Inhaltsverzeichnis

1 Allgemeines	5
1.1 Begriffe	5
1.2 Methoden zur Behandlung statistischer Fehler	5
1.3 Kalibrierung	6
2 Gravimetrie (V1/1)	7
2.1 Grundlagen	7
2.2 Durchführung	8
2.3 Auswertung	9
2.4 Andere Gravimetrische Methoden	9
3 Redoxtitrationen (V1/2,3)	10
3.1 Grundlagen	10
3.2 Cerimetrische Eisenbestimmung (V1/2)	11
3.2.1 Durchführung	11
3.2.2 Auswertung	11
3.3 Iodometrische Bestimmung von Kupfer und Iodat (V1/3)	12
3.3.1 Durchführung und Auswertung	12
3.4 Andere Redoxtitrationen	13
3.4.1 Manganometrie, Eisenbestimmung nach Reinhardt-Zimmermann	13
3.4.2 Kaliumdichromat	14
3.4.3 Bromatometrie	14
4 Komplexometrie (V1/4)	15
4.1 Grundlagen	15
4.2 Durchführung im Praktikum	16
4.3 Auswertung	17
5 Ionenchromatographie (V2/1)	17
5.1 Grundlagen und Chromatographische Kenngrößen	17
5.2 Ionenchromatographie im Praktikum	19
5.2.1 Gaschromatographie und van-Deemter-Gleichung	21
5.3 Phasen	22
6 Potentiometrische Methoden (V2/2)	22
6.1 Grundlagen	22
6.2 Durchführung und Auswertung im Praktikum	22
7 Coulometrische Methoden	24
7.1 Grundlagen	24
7.2 Galvanostatische Coulometrie (V2/3)	24
7.2.1 Im Praktikum	25
7.3 Potentiostatische Coulometrie	26

7.4 Effekte bei der Coulometrie 26

1 Allgemeines

1.1 Begriffe

- **Wahrer Wert:** Der wahre Wert ist der exakte und fehlerfreie Wert. Er kann durch Messung nie exakt bestimmt werden.
- **Präzision:** Gibt an wie sehr Messwerte einer Wiederholungsmessung (bei gleichen Messbedingungen) miteinander übereinstimmen, d.h. wie sehr die Messwerte um einen Wert streuen.
- **Wiederholpräzision:** Es werden die gleichen Bedingungen (Methode, Labor, Person) bei Wiederholungsmessungen eingehalten.
- **Vergleichspräzision:** Es wird bei gleicher Methode in verschiedenen Laboratorien mit unterschiedlichen Personen der Versuch wiederholt.
- **Richtigkeit:** Gibt an wie sehr der Mittelwert aus vielen Messwerten mit dem „wahren Wert“ übereinstimmt.
- **Genauigkeit:** Kombination aus Präzision und Richtigkeit.
- **Systematische Fehler:** Fehler, die von der durchführenden Person und/oder dem verwendeten Verfahren abhängig sind. Sofern sie erkannt werden lassen sich diese Fehler in der Regel vollständig beseitigen. Sie beeinflussen die Richtigkeit von Messergebnissen. Beispiel: falsch geeichtes Messinstrument.
- **Statistische Fehler:** Zufällige Streuung, die sich nicht vermeiden lässt. Diese Art von Fehlern beeinflusst die Präzision und kann mit Hilfe statistischer Mittel abgeschätzt werden.
- **Blindwert:** Beim Blindwert handelt es sich um das Untergrundsignal bei Bestimmungsmethoden. Im Praktikum wurde dieser zum Beispiel bei der Ionenchromatographie aufgenommen, indem reines MilliQ Wasser vermessen wurde.
- **Nachweisgrenze:** Die Nachweisgrenze ist der Mittelwert des Untergrundsignals bzw. des Blindwertes plus das dreifache der Standardabweichung: $y_B + 3s_B$
- **Bestimmungsgrenze** $y_B + 6s_B$

1.2 Methoden zur Behandlung statistischer Fehler

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

- **Gauß-Verteilung:** Für unendliche viele Messungen geht s über in σ und \bar{x} über in μ :

$$P(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(x - \mu)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (1.1)$$

- **Student t-Verteilung** Die Student t-Verteilung ist ähnlich der Gaußverteilung, wobei eine geringere Anzahl an Wiederholungsmessungen genügt. Mit ihr lässt sich ein Vertrauensintervall angeben, in welchem der wahre Wert mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit liegt. Es gilt

$$\bar{\mu} = \bar{x} \pm \frac{t(P; f) \cdot s}{\sqrt{n}} \quad (1.2)$$

mit s als Standardabweichung, n als Anzahl der Messungen, $t(P; f)$ als Studentsfaktor (kann in Tabellen nachgeschlagen werden), $f = n - 1$ als Anzahl der Freiheitsgrade und P als Wahrscheinlichkeit.

1.3 Kalibrierung

- Es wird eine Reihe von Messpunkten aufgenommen und versucht (im besten Fall) eine Gerade zu finden, die diese Messwerte am besten beschreibt (Lineare Regression).
- **Externe Kalibrierung:** Es wird der Zusammenhang zwischen zwei Messgrößen ermittelt von denen eine Größe direkt messbar ist. In der Regel ist die unbekannte Größe im Praktikum die Konzentration gewesen. Es werden verschiedene Proben mit bekannter Konzentration vermessen und eine zugehörige Größe, wie die Extinktion, mit dem Messverfahren ermittelt. Aus den erhaltenen Werten wird eine Kalibrierungsgerade erstellt, mit deren Hilfe aus der Extinktion einer Lösung mit unbekannter Konzentration geschlossen werden kann.
- **Voraussetzungen für eine externen Kalibrierung:**
 - Probenmatrix und Matrix der Standard müssen ähnlich sein
 - wenige systematische Fehlerquellen
 - hohe Reproduzierbarkeit bei der Analyse von Standard und Proben
- **Vorteile einer externen Kalibrierung:**
 - viele ähnliche Proben können ohne großen Mehraufwand analysiert werden (Routinebetrieb)
 - Standardlösungen sind zum Teil wiederverwendbar
- **Nachteile einer externen Kalibrierung:**
 - systematische Fehler sind schwer erkennbar

- Matrixeffekte sind nicht korrigierbar, was zu Problemen bei wechselnder Probenart führen kann. Werden Matrixeffekte nicht berücksichtigt, so kann es zu erheblichen Fehlern bei der Analyse kommen. Ist zum Beispiel bei einer Calciumanalyse Phosphor anwesend, so sinkt die Konzentration an freiem Calcium. Wird dieser Matrixeffekt nicht berücksichtigt und bei den Standardlösungen zum Beispiel MilliQ Wasser eingesetzt, so wird eine zu niedrige Konzentration ermittelt.
- **Verminderung systematischer Fehler bei der Kalibrierung:**
 - **Matrixanpassung:** Die Matrix von Standardlösung und Probe wird angepasst. Das Problem hierbei ist, dass die Probenmatrix in der Regel nicht bekannt ist.
 - **Verwendung des Standardadditionsverfahrens:** Die Matrix wird exakt nachgebildet, was einen hohen Aufwand nach sich ziehen kann. Im Praktikum wurde zum Beispiel in Versuch 2/5 der Mangan Gehalt einer Lösung mit Hilfe der AAS auf diese Weise bestimmt. Da die Matrix hier aus MilliQ Wasser bestand, was das Nachbilden der Matrix kein Problem.
 - **Interner Standard:** Es wird ein dem Analyten chemisch verwandter Standard in bekannter Konzentration zugesetzt. Dieser darf nicht in der Probe vorhanden sein und es ist ein Response Faktor zu berechnen. Der interne Standard und der Analyt müssen simultan bestimmt werden kann.

2 Gravimetrie (V1/1)

2.1 Grundlagen

- **Grundidee:** Der gelöste Analyt wird in eine schwerlösliche Verbindung überführt und die Masse durch Wiegen ermittelt.
- **Vorraussetzungen:** Damit ein Analyt *quantitativ* bestimmt werden kann, muss
 1. seine Wäageform eindeutig und unveränderlich sein (stöchiometrische Zusammensetzung).
 2. er selektiv fällbar (Selektivität) und von anderen Substanzen abtrennbar (Filtrierbarkeit) sein.
 3. die Fällung quantitativ erfolgen d.h. das Löslichkeitsprodukt K_L klein sein.
- **Vorteile der Gravimetrie:** Es handelt sich um ein Absolutverfahren, d.h. es ist keine Kalibrierung notwendig. Die erreichbare Präzision ist sehr hoch.
- **Nachteile der Gravimetrie:** Das Verfahren ist sehr zeitaufwendig und ist stark störungsanfällig.

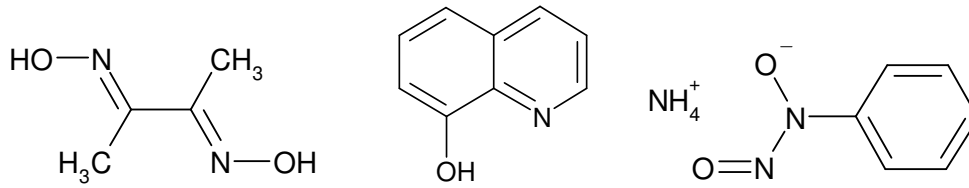


Abbildung 1: Fällungsreganzien: Dimethylglyoxim (links), 8-Hydroxychinolin (Oxin) (mitte) und Kupferron (rechts). Bildquelle Merck Chemie Datenbank (ChemDat).

2.2 Durchführung

1. **Vorbereitung:** Zur Vorbereitung zählen zum Beispiel die Oxidation bzw. Reduktion oder das Eindampfen bzw. Verdünnen des Analyten.

Im Praktikum: Die Analytlösung (enthielt Nickel) wurde verdünnt und ein Aliquot von 25mL entnommen.

2. **Fällung:** Der interessierende Analyt wird bei festgelegten Bedingungen in eine schwerlösliche Verbindung überführt d.h. gefällt. Verschiedene Fällungsreganzien sind in Abbildung 1 dargestellt.

Bei der Fällung können verschiedene Probleme auftreten: Es kann zur Adsorption von Ionen an aktiven Oberflächen kommen. Weiterhin besteht die Möglichkeit, der Okklusion d.h. es werden Fremdstoffe im inneren des Kristalles eingeschlossen, bzw. es entstehen durch Inklusion Mischkristalle. Bilden sich Kolloide, so entstehen Probleme bei der Filtration. Diese Probleme lassen sich teilweise dadurch vermeiden, dass aus der heißen Lösung gefällt und das Fällungsreganz nur langsam unter ständigem Rühren zugegeben wird. Hierdurch wird die lokale Übersättigung mit Fällungsreagenz vermieden und ein langsames Kristallwachstum begünstigt.

Im Praktikum: Der Analyt war Nickel und wurde mit Dimethylglyoxim (auch Diacetyl-dioxim genannt) als rötlicher Niederschlag im alkalischen (Zugabe von Ammoniak) gefällt. Grund für den pH-Wert von 8-9 ist, dass der Ni(dmg)₂-Komplex im sauren instabil ist. Bei pH-Werten größer 10 kann es zur Bildung von Amminokomplexen mit dem zugegebenen Ammoniak kommen, wodurch keine eindeutige Wäageform mehr gegeben ist.

3. **Filtration:** Der Niederschlag wird von der „Mutterlauge“ getrennt.

Im Praktikum: Absaugen durch die Glasfiltertiegel, die zuvor konstant gewogen wurden.

4. **Waschen:** Der Niederschlag wird von Fremdstoffen gesäubert.

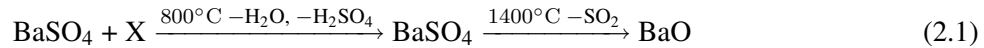
Im Praktikum: Der abgesaugte Nickelkomplex wird mit destilliertem Wasser gewaschen.

5. **Vollständigkeit der Fällung prüfen:** Durch Zugabe weiteren Fällungsreganzes zur abgetrennten Mutterlauge wird geprüft, ob die Fällung vollständig war.

Im Praktikum: Es wurde weiteres Dimethylglyoxim zugesetzt.

6. **Trocknung/Glühen:** Der gefällte Analyt wird in die Wäageform überführt. Hierbei werden hinreichend flüchtige Verunreinigungen wie Wasser durch Trocknung entfernt. Sofern not-

wendig muss eine nicht stöchiometrische Fällungsform durch Glühen in eine definierte Wäheform überführt werden. Beispiele hierfür sind



Im Praktikum: Der gefällte Nickelkomplex wurde im Trockenschrank bei 120°C getrocknet, um noch enthaltenes Wasser zu verdampfen.

7. **Abkühlen:** Die Wäheform wird im Exikkator abgekühlt um zu vermeiden, dass wieder Wasser aus der Luft eindringt.
8. **Wiegen:** Es werden die Trocknung und das Abkühlen so lange wiederholt bis das Gewicht des Analyten konstant bleibt (Konstantwiegen).

2.3 Auswertung

- **Gemessene Größen:** Die theoretische Masse des Komplexes ist bekannt. Durch die Trocknung liegt der Komplex in einer eindeutigen stöchiometrischen Form vor. Im Praktikum ergab sich daher aus $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2)$ die molare Masse $M = 288,94\text{g/mol}$. Die eingewogene Masse des Komplexes ist ebenfalls gegeben.
- **Gravimetrischer Faktor:** Der gravimetrische Faktor F gibt quasi den prozentualen Anteil an Analyt in der Wäheform an. Er errechnet sich über

$$F = \frac{M_E}{M_V} = \frac{\text{molare Masse des Analyten}}{\text{molare Masse der ausgewogenen Verbindung}} \quad (2.3)$$

- **Bestimmung des Analyten:** $m(\text{Ni}) = M_E/M_V \cdot m_{\text{eingewogen}}$

2.4 Andere Gravimetrische Methoden

- **Thermogravimetrie:** Die Thermogravimetrie TGA ist weniger zu quantitativen Bestimmung geeignet. Sie dient zur Charakterisierung und Identifizierung von anorganischen und organischen Stoffen oder zur Verfolgung von Zersetzungsreaktionen.
- **Elektrogravimetrie:** Bei elektrogravimetrischen Analysen wird der Analyt elektrolytisch an einer festen Anode oder Kathode abgeschieden. Durch wiegen des Anode/Kathode vor und nach der Elektrolyse kann die Masse an abgeschiedenem Analyten ermittelt werden. Voraussetzung hierbei ist, dass der Analyt sich gut anodisch (z.B. PbO_2 , Tl_2O_3) oder kathodisch (z.B. Ag, Cu, Cd, Zn, ...) abscheiden lässt, ohne dass andere Substanzen sich ebenfalls abscheiden.
- **Sequentielle Bestimmung von Ag, Cu und Cd:** Lassen sich verschiedene Analyten bei unterschiedlichen Spannungen U abscheiden, so sind sie nacheinander bestimmbar. In Abbildung 2 lässt sich beispielsweise Ag bei einer Spannung U_2 bis zu einer Konzentration von 10^{-6}mol/L abscheiden.

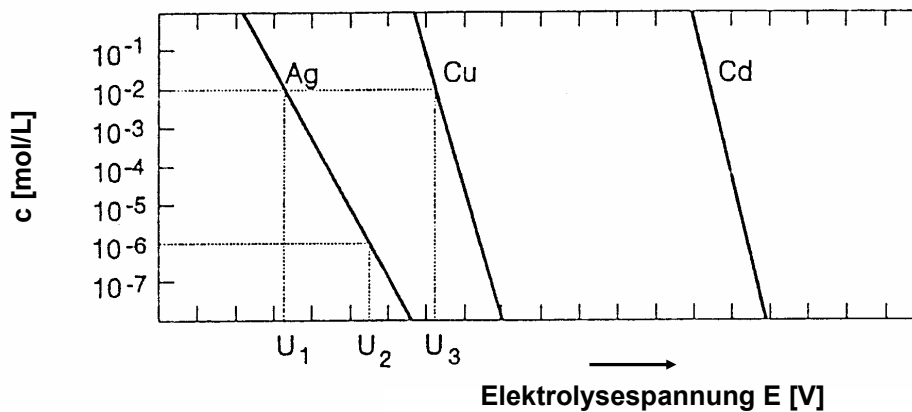


Abbildung 2: Sequentielle Bestimmung von Ag, Cu und Cd. Bildquelle Seminar zum Praktikum analytische Chemie von Dr. J. Wanke, Seite 14.

3 Redox titrationen (V1/2,3)

3.1 Grundlagen

- **Nernstsche Gleichung:** Grundlage für die Elektrochemie ist die Nernstsche Gleichung:

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{zF} \cdot \ln Q \quad \text{mit } Q = \prod_i a_i^{\nu_i} \quad (3.1)$$

- **Redoxpotentiale:** Alle Redoxpotentiale wurden gegen die sogenannte Standardwasserstoffelektrode gemessen, deren Potential willkürlich auf null gesetzt wurde. Je höher (positiver) das Potential eines Redoxsystemes ist, desto stärker oxidierend ist es und je niedriger das Potential ist, desto stärker ist seine Reduktionskraft.
- **Urtiter:** Um den Titer einer Maßlösung (im Praktikum zum Beispiel von Natriumthiosulfat) einzustellen wird ein Urtiter (im Praktikum Kaliumiodat) verwendet. Ein Urtiter ist ein primärer Standard mit sehr hoher Reinheit (99,9%), der unter normalen Lagerungsbedingungen und bei Trocknung stabil, nicht hygroskopisch und nicht flüchtig ist. Er muss stöchiometrisch eindeutig mit der einzustellenden Maßlösung reagieren. Der Titer einer Lösung ist ihre tatsächliche Konzentration. Im Fall von Natriumthiosulfat ändert sich die Konzentration der Lösung mit der Zeit, da es sich um eine nicht stabile Lösung handelt.
- **Verlauf einer Redox titration:** Das Potential eines Redoxpaares ist nahezu ausschließlich von E^\ominus abhängig. In einer Redox titrationkurve ist die Höhe des Sprunges am Äquivalenzpunkt fast ausschließlich durch die Differenz der Standardreduktionspotentiale E^\ominus bestimmt. Je größer der Sprung am Äquivalenzpunkt ist, desto kleiner ist auch der Titrationsfehler.

3.2 Cerimetrische Eisenbestimmung (V1/2)

- Die Bestimmung von Eisen(II)-Lösungen mit Cer(IV)-Lösungen ist möglich, da die Standardpotentiale beider Systeme sich ausreichend voneinander unterscheiden.
- Ein Vorteil der Cerimetrie gegenüber der Manganometrie ist, dass schwefelsaure Cer(IV)-sulfatlösungen eine hohe Beständigkeit haben.
- $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ -Lösungen sind allerdings auf Grund ihrer schwachen Gelbfärbung nicht selbst als Indikator tauglich. Aus diesem Grund wird ein Redoxindikator verwendet, dessen Umschlagspunkt in den Bereich des „Äquipotentials“ fällt. Dieser Redoxindikator kann durch die Nernstsche Gleichung beschrieben werden und ist möglicherweise abhängig vom pH-Wert.

3.2.1 Durchführung

- Die Probenlösung wird auf 100mL aufgefüllt und ein Aliquot von 25mL entnommen.
- Das Aliquot wird mit etwa 50mL 2mol/L Salzsäure versetzt und zum Sieden erhitzt.
- In der Siedehitze wird durch Zugabe von 5%iger SnCl_2 -Lösung Fe(III) zu Fe(II) reduziert und die Lösung durch Zerstörung des gelben Hexachloro-eisen(III) (fast vollkommen) farblos.
- Durch Zugabe von 10mL HgCl_2 -Lösung wird überschüssiges Sn(II) zu Sn(III) oxidiert, da ansonsten bei der Titration sich Sn(II) wie Fe(II) verhalten und somit einen höheren Eisengehalt vortäuschen würde. Die Zugabe von HgCl_2 -Lösung erfolgt in einem Guß, um das Ausfallen von Hg_2Cl_2 zu vermeiden.
- Es wird eine geringe Menge des Indiktors Ferrion zugesetzt¹ und mit $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ -Lösung bis zum Farbumschlag von orange nach gelb titriert.

Warum eigentlich?

?

3.2.2 Auswertung

- $\text{Fe}^{2+} + \text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Fe} + \text{Ce}$ d.h. Eisen und Cer reagieren im Verhältnis 1:1 miteinander, woraus folgt $n(\text{Fe}) = n(\text{Ce})$.
 - Die Masse an Eisen ergibt sich über
- $$m(\text{Fe}) = n(\text{Fe}) \cdot M(\text{Fe}) = n(\text{Ce}) \cdot M(\text{Fe}) = c(\text{Ce}) \cdot V(\text{Ce}) \quad (3.2)$$
- Da nur ein Aliquot von 25mL untersucht wurde, muss die Masse noch mit vier multipliziert werden.

¹Da Ferroin selbst Eisen enthält dürfen nur geringe Mengen zugesetzt werden, da ansonsten das Ergebnis verfälscht würde.

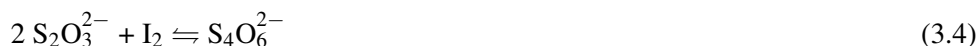
3.3 Iodometrische Bestimmung von Kupfer und Iodat (V1/3)

- Die Iodometrie ist eine oxidimetrische Titrationsmethode, die auf folgender Reaktion beruht:



- **Reduktionsmittel:** Reduktionsmittel lassen sich direkt mit einer Iodlösung titrieren.
- **Oxidationsmittel:** Oxidationsmittel können mit einem Überschuß an angesäuerter Kaliumiodidlösung versetzt werden, wodurch die Iodidionen zu elementarem Iod oxidiert werden und damit das entstandene Iod mit einem geeigneten Reduktionsmittel (Natriumsulfat, arsenige Säure, Natriumthiosulfat) titrierbar ist.

In der Regel wird Natriumthiosulfat verwendet und in saurem bis neutralem Medium gearbeitet, damit das Thiosulfat nicht bis zur Schwefelsäure oxidiert wird:



- **Indikator:** Als Indikator wird Stärkelösung verwendet, die einen tiefblauen Komplex mit Iod bildet.
- **Iodometrische Bestimmung von Kupfer:** $2\text{Cu}^{2+} + 4\text{I}^- \rightleftharpoons 2\text{CuI} + \text{I}_2$.
Dieses Gleichgewicht liegt, da CuI ausfällt und durch die Titration mit Natriumthiosulfat das auftretende Iod immer wieder entfernt wird, auf der rechten Seite. Damit die Reaktion quantitativ abläuft ist ein Überschuß an Iodidionen notwendig.
- **Iodometrische Bestimmung von Iodat:** $\text{IO}_3^- + 5\text{I}^- + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 3\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$.

3.3.1 Durchführung und Auswertung

- Um Kupfer und Iodat nebeneinander bestimmen zu können wird zunächst das enthaltene Iodat mit Hilfe eines Ionenaustauschers abgetrennt und durch Titration mit Natriumthiosulfat der Kupfergehalt bestimmt. Die Reaktion von Kupfer und Iodat läuft im Verhältnis 1:1 ab, woraus folgt

$$n(\text{Cu}) = n(\text{Thiosulfat}) = c(\text{Thiosulfat}) \cdot V(\text{Thiosulfat}). \quad (3.5)$$

Damit ergibt sich als Kupfermasse in dem untersuchten Aliquot

$$m(\text{Cu}) = n(\text{Cu}) \cdot M(\text{Cu}). \quad (3.6)$$

- Die Menge an Iodat ergibt sich aus der Differenz zwischen dem Gehalt der Analytlösung an Kupfer und Iodat und der bestimmten Kupfermenge. Aus Gleichung (3.4) folgt, dass Thiosulfat und Iodat im Verhältnis 6:1 reagieren:

$$n(\text{Thiosulfat}) = 6n(\text{Iodat}). \quad (3.7)$$

Die Stoffmenge an Kupfer und Iodat in der Stammlösung ergibt sich über

$$n(\text{Cu+Iodat}) = n(\text{Thiosulfat}) = c(\text{Thiosulfat}) \cdot V(\text{Thiosulfat}). \quad (3.8)$$

Die Stoffmenge an Iodat ist damit

$$n(\text{Iodat}) = n(\text{Cu+Iodat}) - n(\text{Cu}). \quad (3.9)$$

Die Masse an Iodat wird unter Berücksichtigung des Reaktionsverhältnisses von 1:6 ergibt sich für das Aliquot:

$$m(\text{Iodat}) = M(\text{Iodat}) \cdot \frac{n(\text{Iodat})}{6}. \quad (3.10)$$

- Da eine Natriumthiosulfatlösung nicht stabil ist, muss ihr Titer bestimmt werden. Hierzu wird die Ursubstanz Kaliumiodat KIO_3 in Wasser gelöst, mit einem Überschuß (Kalium)iodid versetzt und mit 2 mol/L Salzsäure angesäuert. Es ist Iodid im Überschuß vorhanden. Das Iodat wird durch das Iodid wie folgt umgesetzt: $\text{IO}_3^- + 5 \text{I}^- + 6 \text{H}^+ \rightleftharpoons 3 \text{I}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$. Das Thiosulfat reagiert mit dem entstandenen Iod: $2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 \rightleftharpoons \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2 \text{I}^-$. Das Stoffmengenverhältnis ist damit

$$6n(\text{Kaliumiodat}) = n(\text{Thiosulfat}). \quad (3.11)$$

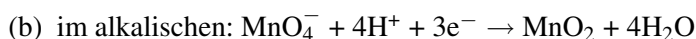
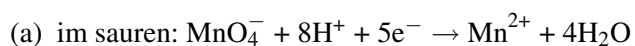
Da die eingewogene Masse m an KIO_3 ist exakt bekannt ist, kann damit die Konzentration (der Titer) der Lösung errechnet werden:

$$c = \frac{n(\text{Thiosulfat})}{V(\text{Thiosulfat})} = \frac{6n(\text{Iodat})}{V(\text{Thiosulfat})} = \frac{6m_{\text{eingewogen}}(\text{Kaliumiodat})}{M(\text{Kaliumiodat}) \cdot V(\text{Thiosulfat})} \quad (3.12)$$

3.4 Andere Redox titrationen

3.4.1 Manganometrie, Eisenbestimmung nach Reinhardt-Zimmermann

- **Verhalten von Permanganat:** Der pH-Wert bestimmt das Redoxpotential.



- **Vorteile von Permanganat:**

- Die quantitative Bestimmung oxidierbarer Analyten ist möglich.
- Im sauren ist Permanganat sein eigener Indikator, da Mn^{2+} farblos ist.
- Im Gegensatz zur Cerimetrie ist die Manganometrie in allen pH-Bereichen einsetzbar.

- **Nachteile von Permanganat:**

- Spuren von Verunreinigungen werden mitoxidiert.

- Permanganat ist kein Urtiler.
- **Eisenbestimmung nach Reinhardt-Zimmermann:** Da in der Regel FeCl_3 -Lösungen untersucht werden, besteht die Gefahr, dass das Permanganat die Chloridionen zu elementarem Chlor oxidiert. Um dies zu unterbinden wird die sogenannte Reinhardt-Zimmermann-Lösung zugegeben. Diese enthält MnSO_4 , H_3PO_4 und H_2SO_4 .

- Mangansulfat MnSO_4 : Das zusätzliche Mn(II) senkt das Halbzellenpotential, denn

$$E(\text{Mn(VII)/Mn(II)}) = E^\ominus(\text{Mn(VII)/Mn(II)}) - \frac{RT}{5F} \cdot \ln \left(\frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{H}^+]^8 \cdot [\text{MnO}_4^-]} \right). \quad (3.13)$$

- Phosphorsäure H_3PO_4 : Es kommt zur Bildung eines farblosen Eisen-Phosphorsäure-Komplexes, wodurch die Konzentration an freiem Fe^{3+} sinkt und damit auch das Halbzellenpotential sinkt:

$$E(\text{Fe(II)/Fe(III)}) = E^\ominus(\text{Fe(II)/Fe(III)}) - \frac{RT}{F} \cdot \ln \left(\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \right) \quad (3.14)$$

- Die Bildung von tiefgelben Chlorosäuren des Eisens wie zum Beispiel $\text{H}_3[\text{FeCl}_6]$ wird unterbunden.

3.4.2 Kaliumdichromat

- $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 7\text{H}_2\text{O}$
- **Vorteile:** eignet sich als Urtilersubstanz; Titrationsen im salzsauren sind möglich.
- **Nachteile:** Die Endpunktsbestimmung ist schwierig bedingt durch dem Farbumschlag von orange nach schwach grün, weshalb Redoxindikatoren eingesetzt werden müssen.

3.4.3 Bromatometrie

- $\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$
- Der Endpunkt der Titration wird durch die irreversible Entfärbung von Farbstoffen wie Methylrot durch elementares Brom bestimmt. Nach Überschreiten des Endpunktes kommt es zur Komproportionierung:



4 Komplexometrie (V1/4)

4.1 Grundlagen

- **Ethylendiamintetraacetat:** In Abbildung 3 ist die Struktur eines protonierten EDTA Moleküls gezeigt. Es ist der in der analytischen Chemie am häufigsten verwendete Chelatbildner. Es handelt sich um ein sechsprotoniges System der Form $[H_6Y^{2+}]$ und wird oft in Form eines Natriumsalzes ($Y=Na$) eingesetzt. Der Anteil der verschiedenen protonierten Spezies (quasi der Dissoziationsgrad) von EDTA ist abhängig vom pH-Wert.

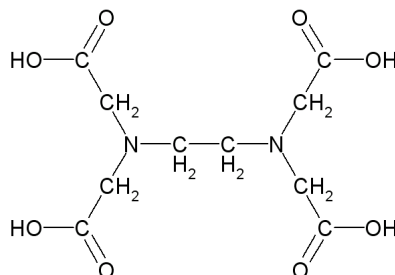
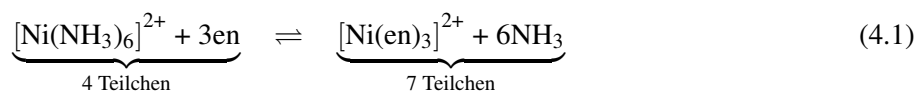


Abbildung 3: Protoniertes EDTA-Molekül (Quelle: Wikipedia)

- **Chelateffekt:** Der Chelateffekt beschreibt die Fähigkeit mehrzähliger Liganden stabilere Komplexe zu bilden als vergleichbare einzählige Liganden. Als Grund für dieses Verhalten können zwei Effekte herangezogen werden:

1. **Entropiezunahme:** Ein Beispiel



Durch die Zugabe von Ethylendiamin (en) gehen mehr Teilchen in Lösung. Dies ist ein Entropiegewinn, weshalb die Bildung des Trisethylendiaminnickel(II) Komplexes begünstigt ist. Da eine Ersetzung des Ethylendiamin in diesem neuen Komplex z.B. durch die freigewordenen Ammoniakmoleküle eine Abnahme der Entropie bedeuten würde, ist die RPK-Reaktion nicht begünstigt.

2. **Statistik:** Hat ein mehrzähliger Ligand bereits eine koordinative Bindung mit einem Zahn ausgebildet, so ist es wahrscheinlich, dass auch die übrigen Zähne an das Zentralatom binden.

- **Hilfskomplexbildner:** Häufig kommt es bei der Einstellung des pH-Wertes zum Ausfällen von Metallhydroxiden. Um dennoch den gewünschten pH-Bereich einstellen zu können, wird ein Hilfskomplexbildner wie zum Beispiel NH_3 zugesetzt. Dieser bildet mit dem Metallen lösliche Komplexe, die allerdings eine geringere Stabilität als der entsprechende EDTA Komplex haben müssen. Bei der Zugabe von EDTA verdrängt dieses den Ammoniak und komplexiert selbst die Metallionen.

- **Metallindikatoren:** Zur Endpunktsbestimmung von Titrations mit EDTA werden Indikatoren eingesetzt, die mit den Metallionen farbige Chelatkomplexe bilden, aber eine schwächere Bindung mit den Metallionen eingehen als das EDTA. Beispiele sind Eriochromschwarz T oder Murexid (siehe Abbildung 4). Bei den Indikatoren handelt es sich häufig auch um Säure-Base Indikatoren, die nur in einem bestimmten pH-Wert einsetzbar sind.

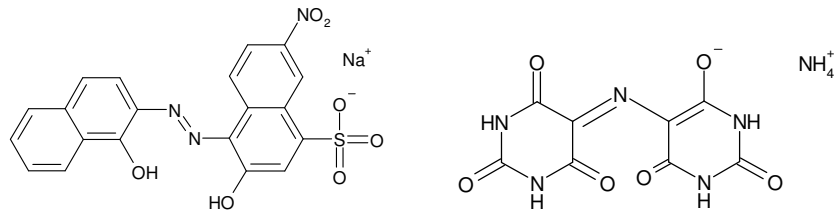


Abbildung 4: Metallindikatoren Eriochromschwarz T (links) und Murexid (rechts). Bildquelle Merck Chemie Datenbank ChemDat

- **Direkte Titration:** Der Analyt wird direkt mit einer eingestellten EDTA-Lösung titriert. Voraussetzung hierfür ist, dass der Analyt auf einen geeigneten pH-Wert gepuffert werden kann, bei dem seine Stabilität groß ist, und zwischen Indikatorkomplex und freiem Indikator ein Farbunterschied sichtbar ist.
- **Rücktitration:** Es wird, wie im Praktikum, ein definierter Überschuss EDTA zugegeben und mit einer Metallionenlösung titriert, wobei das Titrationsion das Analyt nicht aus seinem EDTA-Komplex verdrängen darf. Die Rücktitration wird eingesetzt, wenn der Analyt bei Abwesenheit von EDTA ausfällt.
Beispiel: Rücktitration von Cobalt im Praktikum.
- **Verdrängungstitration:** Ein Überschuss eines EDTA Komplexes wird zugegeben, dessen Metallion durch den Analyten verdrängt wird. Ein Beispiel hierfür ist die Bestimmung von Hg^{2+} durch Zugabe von $[\text{MgY}]^{2-}$. Die durch den Analyten freigesetzten Metallionen (hier im Beispiel Mg^{2+}) werden durch Titration mit einer eingestellten EDTA-Lösung bestimmt. Die Verdrängungstitration wird eingesetzt, wenn kein geeigneter Indikator zur Verfügung steht. Voraussetzung für diese Methode ist, dass der Hg-EDTA-Komplex eine höhere Stabilität als der Mg-EDTA-Komplex hat.
- **Maskierung:** Stören Komponenten die Titration mit EDTA, so werden diese in stabile Komplexe überführt, so dass sie keinen Komplex mehr mit EDTA eingehen. Dieser Vorgang wird als Maskierung bezeichnet. Prominentes Beispiel ist Cyanid CN^- , das mit vielen Metallkationen extrem stabile Komplexe ausbildet. Daneben wird zur Bestimmung der Wasserhärte auch Fluorid eingesetzt.

4.2 Durchführung im Praktikum

Gegeben war eine Cobaltlösung, welche auf 100mL aufgefüllt und homogenisiert wurde. Ein Aliquot von 25mL wurde auf ungefähr 200mL mit destilliertem Wasser verdünnt und mit *exakt*

25mL 0,02mol/L Titriplex III (EDTA) Lösung versetzt. Das EDTA komplexierte das enthaltene Cobalt und der pH Wert wurde mit 2mL konzentriertem Ammoniak eingestellt. Weiter wurden zwei Indikator-Puffertabletten zugesetzt und mit 0,02mol/L ZnSO₄-Lösung bis zum Farbumschlag von grün nach rot titriert.

4.3 Auswertung

- EDTA und Co²⁺ sowie EDTA und Zn²⁺ „reagieren“ im Verhältnis 1:1. Damit ist $n(\text{ZnEDTA}) = n(\text{Zn})$ und $n(\text{CoEDTA}) = n(\text{Co})$.

- Die Gesamtstoffmenge an EDTA-Komplexen ergibt sich aus

$$n(\text{EDTA}) = c(\text{EDTA}) \cdot V(\text{EDTA}) = n(\text{Co}) + n(\text{Zn}) \quad (4.2)$$

- Da Volumen und Konzentration der ZnSO₄-Lösung und EDTA-Lösung bekannt sind, ergibt sich für den Cobaltgehalt in einer 25mL Probe:

$$m(\text{Co}) = n(\text{Co}) \cdot M(\text{Co}) = (n(\text{EDTA}) - n(\text{Zn})) \cdot M(\text{Co}) \quad (4.3)$$

5 Ionenchromatographie (V2/1)

5.1 Grundlagen und Chromatographische Kenngrößen

- **Grundlage aller chromatographischen Trennmethode**n: Es stellen sich zwischen einer stationären und einer mobilen Phase Verteilungsgleichgewichte ein. Da sich die Phasen gegeneinander bewegen, kommt es zur wiederholten Einstellung des Verteilungsgleichgewichtes. Optimal wird die Trennung von Substanzen, wenn möglichst viele Phasenübergänge bei möglichst geringer Verbreiterung der ursprünglich aufgegebenen Zonen stattfinden. In der Regel werden Säulen verwendet in denen sich eine stationäre Phase befindet und durch die die mobile Phase geleitet wird.
- **Messgröße**: Detektorsignal als Funktion der Bruttorententionszeit $t(B)$.
- **Bruttorententionszeit** $t(B)$: Zeit, die zwischen dem Aufbringen der Komponenten auf die Säule (Injektion) und der Detektion (Peakmaximum) vergeht.
- **Totzeit** τ : Kleinste mögliche Retentionszeit für Substanzen, die keine Wechselwirkung mit der stationären Phase eingehen (z.B. Luft in der Gaschromatographie). (Wird im Script t_T genannt)
- **Nettorententionszeit** t' : Die Nettorententionszeit ist die Differenz aus Bruttorententionszeit und Totzeit

$$t' = t(B) - \tau \quad (5.1)$$

- **Kapazitätsfaktor k' :** Wird auch Retentionsfaktor genannt und gibt an wieviel länger sich eine Substanz in der stationären als in der mobilen Phase aufhält. Ideale Werte liegen zwischen 1 und 5. Es gilt:

$$k' = \frac{t'}{\tau} \quad (5.2)$$

- **Trennfaktor α :** Der Trennfaktor (auch Selektivität genannt) gibt die relative Retention zweier Substanzen an. Per Definition gilt immer $\alpha \geq 1$. Bei $\alpha = 1$ eluieren die beiden Substanzen gleichzeitig und es erfolgt keine Auftrennung. Es gilt für die Substanzen A und B :

$$\alpha = \frac{k'(A)}{k'(B)} \quad (5.3)$$

- **Phasenverhältnis β :** Das Phasenverhältnis gibt das Volumenverhältnis zwischen mobiler Phase V_{mobil} und stationärer Phase $V_{\text{stationär}}$ an:

$$\beta = \frac{V_{\text{mobil}}}{V_{\text{stationär}}} \quad (5.4)$$

- **Trennstufenzahl und Bodenhöhe (HEPT):** Der eigentliche dynamische chromatographische Trennvorgang lässt sich in nacheinander ablaufende Teilschritte zerlegen, die man als theoretische Böden bezeichnet. In jedem dieser Böden kommt es zur Einstellung der Verteilungsgleichgewichts zwischen mobiler und stationärer Phase. Je mehr Böden vorhanden sind, desto besser ist auch die chromatographische Auftrennung. Die theoretische Trennstufenzahl N_{th} lässt sich aus der Halbwertsbreite eines Signals $b_{1/2}$ oder der Basislinienbreite b_{basis} bestimmen. Es gilt:

$$N_{\text{th}} = 16 \cdot \left(\frac{t(B)}{b_{\text{basis}}} \right)^2 \quad (5.5)$$

Die Höhe einer theoretischen Trennstufe (HETP, height equivalent to a theoretical plate) ergibt sich über

$$\text{HETP} = \frac{1}{N_{\text{th}}} \quad (5.6)$$

- **Auslösung (Resolution) R :** Die Auflösung berücksichtigt im Gegensatz zum Trennfaktor auch die Form des Signals. Es gilt mit A als Substanz A und B als Substanz B :

$$R = \frac{t(B)_B - t(B)_A}{\frac{1}{2} (b_{\text{basis}, B} - b_{\text{basis}, A})} \quad (5.7)$$

Die Grundgleichung zur chromatographischen lautet:

$$R = \frac{\alpha - 1}{\alpha} \frac{k'(B)}{1 + k'(B)} \frac{\sqrt{N_{\text{th}}}}{4} \quad (5.8)$$

Das Säulenmaterial bestimmt die Selektivität (α), die Menge an stationärer Phase den Retentionsfaktor (k') und die Länge der Säule die Anzahl der theoretischen Böden (N_{th}).

5.2 Ionenchromatographie im Praktikum

Die Ionenchromatographie (IC) ist ein High Pressure (oder High Performance) Liquid Chromatography (HPLC) Verfahren. In der Regel werden daher keine dicht gepackten Säulen, sondern Dünnfilm verwendet.

- **Aufbau:** Der in Abbildung 5 dargestellte Aufbau entspricht dem im Praktikum verwendeten mit dem Unterschied, dass im Praktikum keine Supressorsäule vorhanden ist.

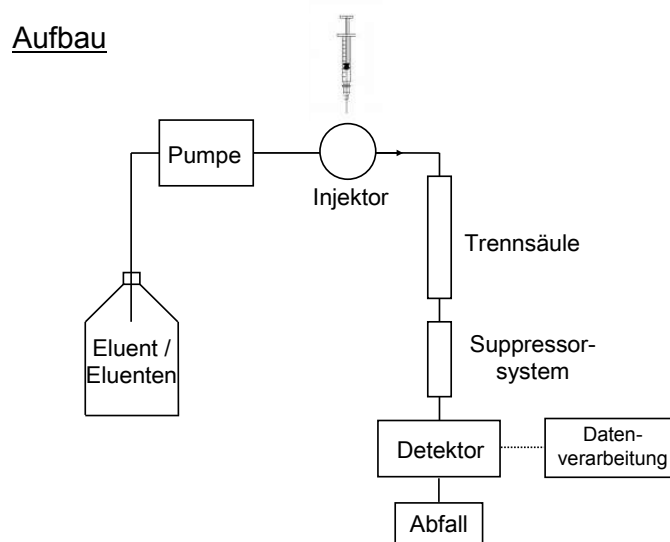


Abbildung 5: Schematischer Versuchsaufbau eines IC Gerätes. Bildquelle Teil 2 des Seminarscriptes zum Praktikum

- **Eluent(en):** Das verwendete „Laufmittel“ wird Eluent genannt. Es werden häufig gepufferte Systeme verwendet und für Ionenchromatographie ohne Suppressoren große anorganische Anionen/Kationen wie Phthalate, die eine geringe Grundleitfähigkeit haben. Die Konzentrationen des Eluenten liegen im Bereich von 0,5 - 20mmol/L. Je stärker ein Eluent ist, deso kürzer wird die Retentionszeit. Als starke Eluenten werden solche bezeichnet, die starke Wechselwirkungen mit dem Ionenaustauscher eingehen. Je höher die Konzentration des Eluenten, deso höher ist auch seine Elutionsstärke.
Typische Eluenten im Bereich der organischen Chemie sind organische Säuren wie Phthalsäure, Weinsäure, Citronensäure und deren Salze, Aceton und Ethylendiamin, aber auch anorganische Säuren, wie Schwefelsäure und Salpetersäure oder (Hydrogran)carbonate.
- **Trennsäule:** In der Trennsäule findet sich ein Trägermaterial, an denn Oberfläche funktionellen Gruppen angebracht sind, die durch elektrostatische Wechselwirkungen mit den Anionen/Kationen eine Auftrennung bewirken.
Einige wichtige funktionelle Gruppen sind: Sulfonsäuregruppe $-\text{SO}_3^-$ (stark saure Kationenaustauscher), Carboxylgruppe $-\text{COO}^-$ (schwach saurer Kationenaustauscher), quarter-

näre Ammoniumgruppe $-\text{NR}_3^+$ (stark basischer Anionenaustauscher), tertiäre Amingruppe $-\text{NR}_2$ (schwach basischer Anionenaustauscher).

Als **Säulentypen** existieren gepackte oder mikrogepackte Säulen, die vollständig mit stationärer Phase gepackt sind, Dünnschicht-Kapillarsäulen, deren Wände mit stationärer Phase besetzt sind und Dünnschicht-Kapillarsäulen, auf deren Wänden nur ein sehr dünner Film aus stationärer Phase sitzt. Die Durchmesser der Säulen liegen im Millimeterbereich. Heutzutage werden fast nur noch (Dünnschicht)kapillarsäulen in der organischen Spurenanalytik eingesetzt. Diese erlauben einen guten Stoffaustausch zwischen mobiler und stationärer Phase. Sie haben eine hohe Permeabilität d.h. einen geringen Druckabfall, was den Einsatz langer Säulen ermöglicht. Dadurch haben sie eine hohe Trennstufenzahl N_{th} . Es bestehen geringere Anforderungen an die Selektivität der Säule und die Säulen sind universell anwendbar.

- **Elution:** Auf Grund unterschiedlich starker Wechselwirkungen zwischen Analyt und den funktionellen Gruppen sind die Gleichgewichtskonstanten (Selektivitätskonstanten), d.h. die Gleichgewichte zwischen freiem Analyt und gebundenem Analyt, für unterschiedliche Ionen verschieden, was zu unterschiedlichen Retentionszeiten und damit zu einer Trennung führt. Die Stärke der elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen Analyt und funktioneller Gruppe ist abhängig von Ladung und dem (hydratisierten) Ionenradius des Analyten abhängig. Nachfolgend einige Beispiele für die Elutionsreihenfolge von Anionen und Kationen.

- **Anionen:** (zuerst) $\text{F}^- < \text{OH}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{NO}_3^- < \text{I}^- < \text{SO}_4^{2-}$ (zuletzt)
- **Kationen:** $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Ba}^{2+}$

Die (Netto)Retentionszeit (Zeit zwischen Peakmaximum und Ende der Totzeit) wird in der Ionenchromatographie von der Säulenlänge, dem Säulenmaterial (Art der funktionellen Gruppen, Kapazität des Austauschers, Vernetzungsgrad, Partikelgröße), dem Eluenten (Selektivität, Konzentration, pH-Wert, Flussrate) und der Selektivität des Analyten beeinflusst.

- **Detektion:** Es existieren verschiedene Möglichkeiten die getrennten Ionen des Analyten zu detektieren: Leitfähigkeitsdetektor (universell anwendbar, aber ein Suppressor oder ein Eluent mit geringer Grundleitfähigkeit erforderlich), elektrochemische Detektoren (amperometrische oder coulometrische Detektion, welche aber nur bei geeigneten Analyten einsetzbar sind), UV-Detektor (Analyt muss Licht absorbieren) oder indirekte UV-Detektion durch Zusatz eines absorbierenden Ions zum Eluenten (recht universell anwendbar), atomspektrometrische Detektion, massenspektrometrische Detektion.

Standard in der Ionenchromatographie ist Leitfähigkeitsdetektion. Sie ist universell einsetzbar, erlaubt bei den meisten anorganischen Ionen gute Nachweisgrenzen, aber durch unselektive Detektion können Interferenzprobleme auftreten.

Die UV Detektion eignet sich vor allem für Ionen mit gutem Absorptionskoeffizienten wie Nitrat und organischen Ionen. Bei der indirekten Detektion wird dem Eluenten eine UV-absorbierende Substanz zugesetzt, wodurch bei der Elution des Analyten eine Senkung der Absorption, also ein negativer Peak, detektiert wird.

- **Suppressor:** Ziel einer Suppressor säule ist es die Grundleitfähigkeit des Eluenten, nachdem die Trennung in der Trennsäule erfolgt ist, herabzusetzen, wodurch das „Rauschen“ und Niveau der Grundlinie stark reduziert und die Nachweisgrenzen erheblich verbessert werden können. Sollen zum Beispiel Anionen in einer Wasserprobe unter Verwendung eines Leitfähigkeitsdetektors bestimmt werden und es wird als Eluent NaOH eingesetzt, so ist dessen Leitfähigkeit zu hoch, als dass eine gute Detektion möglich wäre. Daher verwendet man eine Suppressor säule, in der die Natriumionen durch H^+ ausgetauscht werden und somit Wasser, das eine geringere Leitfähigkeit als NaOH besitzt, gebildet wird. In der Kationenanalyse werden Anionenaustauscher mit hoher Kapazität in der OH^- -Form und in der Anionenanalyse analog Kationenaustauscher in der H^+ -Form eingesetzt. Suppressor säulen müssen in der Regel regeneriert werden, es sei denn es handelt sich um ein kontinuierliches System mit Ionenaustauschermembran (Hohlfasermembran-Systeme).

5.2.1 Gaschromatographie und van-Deemter-Gleichung

- **Anwendung:** Die GC ist die am weitesten verbreitete analytische Technik. Sie wird für die Trennung flüchtiger anorganischer oder organischer Verbindungen mit einem Molekulargewicht von 2 bis über 1000 verwendet.
- **Van-Deemter-Gleichung:** Die van-Deemter-Gleichung lautet:

$$HETP = A + \frac{B}{v} + C \cdot v \quad (5.9)$$

Es beschreibt A die Eddy Diffusion, B die Longitudinaldiffusion und C den Massentransfer.

- *Eddy-Diffusion:* Die Moleküle müssen beim Durchlaufen einer gepackten Säule unterschiedliche Wegstrecken durch das Packungsmaterial zurücklegen und erreichen daher unterschiedlich schnell den Detektor. Dies hat eine Peakverbreiterung zur Folge. Dieser Effekt tritt bei Kapillarsäulen nicht auf.
- *Longitudinaldiffusion:* Die zufällige Bewegung der Moleküle (molekulare Diffusion) entlang der Säulenachse bewirkt eine Peakverbreiterung.
- *Massentransfer:* Die Einstellung des Gleichgewichtes an der Phasengrenze benötigt Zeit und da die mobile Phase in Bewegung ist, kann sich der Gleichgewichtszustand nicht vollständig einstellen. Die Höhe eines theoretischen Bodens (HETP) nimmt zu.

Betrachtet man die Auftragung der van-Deemter-Gleichung, so ist die optimale mittlere Geschwindigkeit der mobilen Phase an dem Punkt erreicht an dem die Kurve ein Minimum aufweist. Die Trennung ist an diesem Punkt am effizientesten.

- **Mobile Phasen:** In der GC werden hauptsächlich Helium, aber auch Stickstoff und Wasserstoff verwendet. Stickstoff ist inert und billig, hat aber eine geringe optimale mittlere Geschwindigkeit. Helium ist besser, aber teurer und Wasserstoff ist am besten, aber birgt auch ein großes Explosionsrisiko mit sich.

5.3 Phasen

- **Begriffe Normalphasen- und Umkehrphasenchromatographie:** Bei der Normalphasenchromatographie eluieren unpolare Analyten zuerst, bei der Umkehrphasenchromatographie hingegen eluieren zuerst die polaren Analyten.
- **Normalphasenchromatographie (früher):** Früher wurden vor allem polare stationäre Phasen wie Wasser oder Triethylenglycol adsorptiv an poröse anorganische Träger gebunden und als mobile Phase unpolare Laufmittel wie Hexan oder Isopropylether verwendet. In diesem Fall eluieren unpolare Analyten zuerst. Nachteil hierbei ist, dass stationäre und mobile Phase (praktisch) unlöslich ineinander sein müssen. Die großen Polaritätsunterschiede der beiden Phasen schränken den Anwendungsbereich stark ein.
- **Normalphasen- und Umkehrphasenchromatographie (heute):** Heutzutage finden vorwiegend chemisch gebundene Phasen Verwendung und es wird die Umkehrphasenchromatographie bevorzugt.
- **Kieselgel als stationäre Phase:** Silicagel ist einfach herzustellen, hat eine große spezifische Oberfläche, ist inert gegenüber polaren und unpolaren Lösungsmitteln (quillt nicht auf), ist druckstabil und die Oberfläche lässt sich einfach modifizieren. Für Normalphasenchromatographie werden an der Oberfläche polare Gruppen, wie NH_2 angebracht, für die Umkehrphasenchromatographie unpolare Gruppen.

6 Potentiometrische Methoden (V2/2)

6.1 Grundlagen

- **Definition:** Unter Potentiometrie versteht man die stromlose Messung von Zellspannungen. Es werden demnach die durch Konzentrationsänderungen hervorgerufenen Potentialänderungen während einer Titration mit einer Messelektrode gemessen. Nach diesem Prinzip arbeitet auch die im Praktikum verwendete pH-Elektrode, die bei der potentiometrischen Bestimmung von Cola verwendet wurde.
- **Aufbau:** Die Messung des pH-Wertes erfolgt über einen ionensensitiven Feldeffekttransistor (ISFET), der eine H^+ -sensitive Membran besitzt. Vom Prinzip her handelt es sich hierbei um eine Glaselektrode, an deren Grenzfläche sich eine Potentialdifferenz aufbaut, und eine Gegenelektrode (Ag/AgCl Elektrode).

6.2 Durchführung und Auswertung im Praktikum

- Eine Colaprobe wurde erhitzt um noch enthaltene Kohlensäure zu entfernen und in einem Messkolben auf 250mL aufgefüllt. Ein Aliquot von 100mL wurde mit 0,05mol/L Natronlauge titriert. Es sind nur zwei Äquivalenzpunkte zu sehen, da HPO_4^{2-} eine zu schwache Säure ist, um in Wasser noch quantitativ zu dissoziieren.

- Da zu Beginn schon ein Teil der enthaltenen Phosphorsäure durch die alkalischen Bestandteile der Cola neutralisiert ist, wird zur Bestimmung des Gehaltes die Volumenzugabe zwischen den einzelnen Äquivalenzpunkten betrachtet.
- Die relevante Reaktion zur Bestimmung der Menge an Phosphorsäure ist



- Da sie zwischen den Äquivalenzpunkten abläuft, kann aus der Volumendifferenz zwischen diesen Punkten auf die Masse geschlossen werden:

$$m(\text{H}_3\text{PO}_4) = M(\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot n(\text{H}_3\text{PO}_4) = M(\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot c(\text{NaOH}) \cdot \Delta V(\text{ÄP}) \quad (6.2)$$

Das auf das Volumen der Probe hochgerechnet ergibt die gesuchte Menge an Phosphorsäure.

- Das Problem bei dieser Auswertung besteht darin die Äquivalenzpunkte zu ermitteln. Die einfachste Methode besteht darin die Steigung gegen die Volumenzugabe aufzutragen. Am Äquivalenzpunkt ist die Steigung maximal. Hierbei ist zu beachten, dass in diesem Fall das Maximum nicht zwingend der Äquivalenzpunkt ist, da dieser nicht zwingend exakt getroffen wurde. Es empfiehlt sich einen Kurvenverlauf durch die Punkte zu legen. Die Steigung erhält man durch das Bilden von Steigungsdreiecken.
- **Argentometrie:** Es handelt sich um eine potentiometrische Fällungstitration. Es wird eine Ag-Elektrode und eine Gegenelektrode in eine zu untersuchende chloridhaltige Lösung getaucht und die sich bei Zugabe von Ag^+ verändernde Potentialdifferenz gemessen.
- **Potentiometrische Redox Titration:** Es wird ein Analyt wie zum Beispiel Fe(II) mit einem Titranden wie Ce(IV) umgesetzt und die Potentialänderung gegen eine Referenzelektrode gemessen.
- **Coulometrie:** siehe Abschnitt 7
- **Polarographie:** Bei der Polarographie handelt es sich um eine voltammetrische Analysemethode. Es werden Strom-Spannungskurven gemessen und als Arbeitselektrode wird häufig eine Quecksilbertropfelektrode verwendet. Es wird eine variable Gleichspannung zwischen Topfelektrode und Gegenelektrode angelegt. Es wird der durch die Tropelektrode fließende Strom als Funktion des angelegten Potentials (Polarogramm) ermittelt. Häufig wird eine Quecksilbertropfelektrode wegen folgender Vorteile verwendet:
 - Bei jedem Tropfen steht eine frische Oberfläche zur Verfügung, was eine »Vergiftung« der Elektrode verhindert.
 - Für die Reduktion von H^+ besteht eine sehr hohe Überspannung, wodurch auch schwerer als H^+ reduzierbare Analyten (z.B. Alkaliionen) bestimmbar sind.
 - Durch Amalgambildung wird das Potential zur Reduktion von Metallen reduziert

- Da die durch die Elektrode fließenden Ströme bedingt durch die kleine Oberfläche nur einige μA groß sind, ändern die Umsätze während des Versuches nichts an der Zusammensetzung.
- Quecksilber ist relativ edle und verhält sich damit den meisten Lösungen gegenüber als chemisch inert.

Mit steigender Spannung steigt der Strom bis auf einen Grenzwert an. Dieser *Grenzstrom* ist charakteristisch für ein Ion und kann zur quantitativen Bestimmung herangezogen werden. Der Mittelpunkt zwischen Anfang und Ende einer Stufe wird als *Halbstufenpotential* bezeichnet und ist ebenfalls charakteristisch für ein Ion. Er erlaubt eine qualitative Bestimmung.

7 Coulometrische Methoden

7.1 Grundlagen

- **Faradaysches Gesetz:** Grundlage für die Coulometrie ist das Faradaysche Gesetz

$$n = \frac{Q}{z \cdot F} \quad (7.1)$$

mit der Stoffmenge n , der Ladung Q , der Anzahl der ausgetauschten Elektronen z und der Faradaykonstante $F = 9,64853383 \cdot 10^4 \text{ C/mol}$.

- **Galvanostatische Coulometrie:** Der Strom wird konstant gehalten (wie im Praktikum).
- **Potentiostatische Coulometrie:** Die Spannung wird konstant gehalten.
- **Titration:** Bei dem Titrator handelt es sich in diesem Fall quasi um Elektronen.

7.2 Galvanostatische Coulometrie (V2/3)

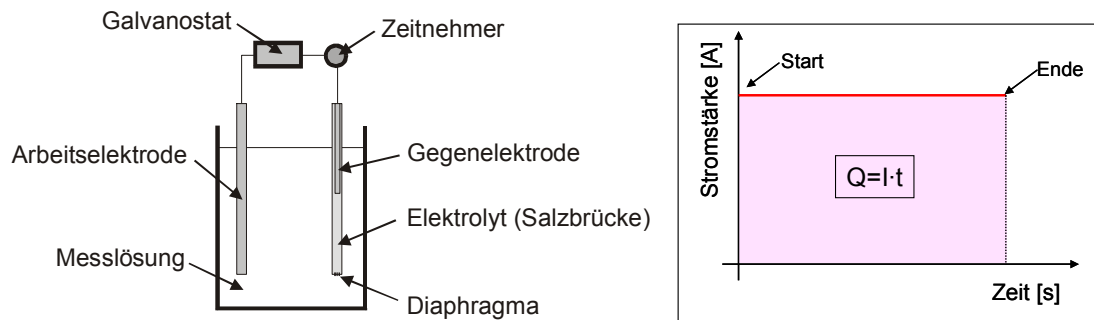


Abbildung 6: Galvanostatische Coulometrie

- **Konstanter Strom:** Da der Strom konstant gehalten wird (siehe Abbildung 6, ergibt sich die Ladung direkt aus Stromstärke und Zeit: $Q = I \cdot t$). Die galvanostatische Coulometrie entspricht der klassischen Titrimetrie und wird auch »coulometrische Titration« genannt.
- **Vorteile der galvanostatischen Coulometrie:** Die Verwendung von Strom als Titrator hat folgende Vorteile:
 - Erzeugung von Säuren, Basen, oxidierenden bzw. reduzierenden Fällungsreagenzien im Reaktionsgefäß.
 - Coulomb als Standard. Es muss keine Standardlösung angesetzt werden.
 - Instabile Reagenzien wie Cl_2 können durch coulometrische Erzeugung verwendet werden.
 - Die Stromstärke kann nahezu beliebig eingestellt werden, was die Zugabe von Mikromengen des Titrators erlaubt.
 - Keine Verdünnung der Lösung durch Zugabe des Titrators.
 - Gute Eignung für automatische Verfahren.
- **Probleme bei der galvanostatischen Coulometrie:** Der Strom darf nicht für Nebenreaktionen wie unerwünschte Wasserstoffentwicklung verbraucht werden. Weiterhin wird der Zellstrom in der Regel vom Titranten nicht aufrecht erhalten, weswegen ein elektrochemisches Puffersystem (im Praktikum Natriumacetatpuffer) eingesetzt wird.
- **Beispiele für die Titratorbildung:**
- **Vorteile der galvanostatischen Coulometrie:** Die Verwendung von Strom als Titrator hat folgende Vorteile:
 - **Säure:** $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{OH}^- + 2\text{H}_2$
 - **Base:** $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 0,5\text{O}_2 + 2\text{e}^-$
 - **Redox:** $2\text{I}^- \rightleftharpoons \text{I}_2 + 2\text{e}^-$
 - **Fällung:** $\text{Ag}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{e}^-$
 - **Komplexbildung:** $[\text{HgNH}_3\text{Y}]^{2-} + 2\text{NH}_4^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Hg} + 3\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{Y}^{2-}$

7.2.1 Im Praktikum

- Der Aufbau im Praktikum entspricht dem in Abbildung 6 dargestellten. Die Arbeitselektrode besteht auf einem Platinblech. Kathoden und Anodenraum sind durch ein Diaphragma getrennt, damit sich die erzeugten H^+ und OH^- -Ionen nicht gegenseitig neutralisieren.
- Es wird Ascorbinsäure anodisch und durch aus Iodid coulometrisch erzeugtes Iod zu Dehydro-Ascorbinsäure oxidiert.
- Ist der Umsatz der Ascorbinsäure vollständig, so tritt freies Iod auf. Dieses wird durch Zugabe von Stärke als bläulicher Iodstärkekomplex sichtbar gemacht. Im Praktikum wurde anhand des Farbtones versucht immer die gleiche Menge an Iod zu erzeugen.

7.3 Potentiostatische Coulometrie

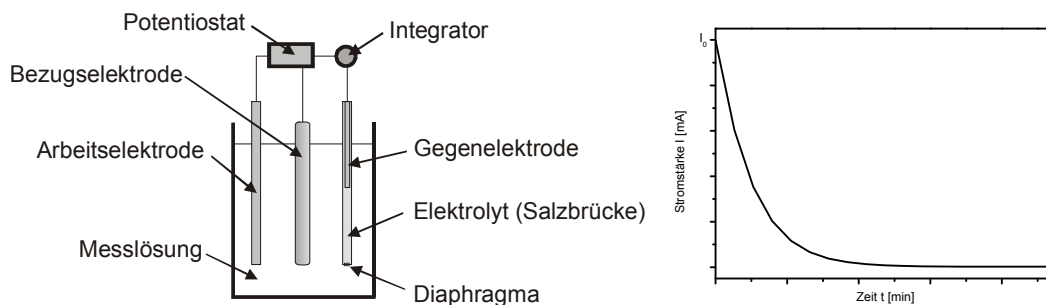


Abbildung 7: Potentiostatische Coulometrie

Es wird bei konstanter Spannung gearbeitet. Die erzeugte Ladungsmenge nimmt mit der Zeit, wie in Abbildung 7 dargestellt, exponentiell ab. Theoretisch kann der Titrationsendpunkt somit nicht erreicht werden. Aus diesem Grund wird der Titrationspunktendpunkt auf den Punkt festgelegt, bei dem die Stromstärke I auf 0,1% der ursprünglichen Stromstärke I_0 gefallen ist.

7.4 Effekte bei der Coulometrie

Bei der Coulometrie spielen folgende Effekte eine entscheidene Rolle:

- **Ohmsches Potential:** Der Ohmsche Widerstand der Zelle wirkt sich auf die Zellespannung aus. Es gilt das Ohmsche Gesetz $U = R \cdot I$. Die abnehmbare Spannung (galvanische Zellspannung) nimmt ab, die erforderliche Zellspannung zur Elektrolyse nimmt zu.
- **Konzentrationspolarisation (Konzentrationsüberspannung):** An der Elektrodenoberfläche wird die elektroaktive Komponente erzeugt bzw. verbraucht, wodurch ein Konzentrationsunterschied entsteht. Die Spannung einer galvanischen Zelle wird hierdurch gesenkt und die für eine Elektrolyse erforderliche Spannung erhöht.
- **Überspannung:** Sind der elektrochemischen Reaktion weitere gehemmte Gleichgewichtsreaktionen vor- oder nachgelagert, so beeinflussen diese ebenfalls das Potential. Überspannung ist ein kinetisches Phänomen. Für technische Elektrolyseprozesse und Energiegewinnung aus galvanischen Zellen sind Überspannungen nachteilig, für Elektrolysen und analytische Anwendungen (in wässrigem Milieu) sind besonders die Sauerstoffüberspannung und die Wasserstoffüberspannung wichtig.

Da direkte coulometrische Verfahren in der Regel unpraktisch sind, wird häufig indirekt gearbeitet. So wird die anodische Oxidation von Arsenit zu Arsenat in Anwesenheit einer großen Konzentration von Iodid durchgeführt. Dieses wird bei entsprechend höherer Spannung zu Iod reduziert, das seinerseits das Arsenit zu Arsenat oxidiert. Der Vorteil hierbei ist, dass die Konzentration des Arsenits zum Ende der Reaktion zwar abnimmt (d.h. es erfolgt kein 100%iger Stromumsatz mehr und andere Reaktionen können stattfinden), aber durch den Überschuss an Iod die Reaktion dennoch quantitativ abläuft.