

Komplexometrie = Chelatometrie

Prinzip: Metallkation bildet einen stabilen, genau bekannten Komplex. Die Menge des zugesetzten Komplexbildners (Ligand in Maßlösung) wird bestimmt. Für die Erkennung des Endpunktes ist es wichtig, einen steilen Sprung in der Titrationskurve zu haben. Voraussetzungen für steilen Sprung: Reaktion muss in 1 Schritt erfolgen und gebildeter Komplex muss sehr stabil sein.

$\text{pH} = -\log K$ Definition in Komplexometrie

Ethylendiamintetraessigsäure EDTA 4basige (4 protonige) Aminopolycarbonsäure und kann 4H^+ abgeben. Sie ist Säure und Komplexbildner und Urtitersubstanz. Sechszähliger Ligand (freie e-Paare). Dissoziiert in 4 Stufen zum Y^{4-} . Es reagiert immer 1 Molekül EDTA mit einem Atom eines Metalls. Es bilden sich 1:1 Komplexe.

Der pH-Wert ist sehr wichtig, daher verwendet man Puffer. Bei basischen **pH 10** liegt am meisten Y^{4-} vor (50%), ansonsten könnte EDTAKomplex zerfallen. Je höher der pH-Wert, desto mehr Komplex bildet sich. ErioT schlägt nur bei pH 10 von blau nach rot um, da er bei anderen pH-Werten andere Farben hätte.

$\text{Mg}^{2+} + \text{H}_2\text{Y}^{2-} \rightarrow \text{MgY}^{2-} + 2\text{H}^+$ H^+ abpuffern, sonst lagert sich GGW nach links (Komplexzerfall)!

Titrationen haben selbe Form wie die starker Säuren. Der Sprung am ÄP ist umso größer. Umso stabiler der Komplex ist. Indikator muss am steilsten Sprung umschlagen, und somit ähnlich wie EDTA sein, ABER muss anders gefärbt sein!

Indikatoren sind auch Säure und Komplexbildner. Umschlagsbereich vom pH-Wert abhängig, da immer anders gefärbt. Z.B. Eriochromschwarz T. Erio T ist eine 3protonige Säure (H_3Ind).

H_2Ind^- -pk1(pH=6,3)-> HInd^{2-} (pH=10) -pk2(pH=11,5)-> Ind^{3-}
 weinrot tiefblau orange

HInd^{2-} = freier, ungebundener Indikator MgInd^- = Metall-Indikator-Komplex
 $\text{HInd}^{2-} + \text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{MgInd}^- + \text{H}^+$

Reaktion im Umschlagsbereich:

$\text{MgInd}^- + \text{H}_2\text{Y}^{2-} \rightarrow \text{MgY}^{2-} + \text{HInd}^{2-} + \text{H}^+$ H^+ abpuffern!

Me-EDTA-Komplex muss stabiler sein als Me-Indikator-Komplex, sonst kein Umschlag!

Würde nicht gepuffert werden und wäre das Medium sauer würde von MgInd^- zu H_2Ind^- kein visueller Umschlag erfolgen, da Me-Ind-Komplex und ErioT bei pH=6 beide rot wären!

Umschlag erfolgt also bei pH=10 von rot nach blau!

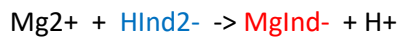
Warum puffern: Bei Reaktion freigesetzte Protonen müssen abgepuffert werden, sonst könnte ME-EDTA-Komplex zerfallen & Erkennung des Umschlagspunktes, da Indikator nur bei pH=10 tiefblau ist.

Blockierung „Er schlägt nie um“: Grund $\text{Fe}^{3+}/\text{Al}^{3+}$ Spuren, die stabilere Indikator-Komplexe bilden. Irreversibel. Abhilfe: Maskierung der störenden Ionen: Komplexbildner, die selektiv noch stabilere Komplexe bilden und sie somit maskieren.

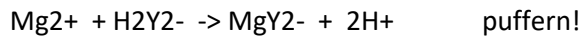
Ursubstanz Komplexometrie: EDTA, Metallsalze (z.B. CaCO_3)

Reaktionsgleichungen von Zugabe des Indikators bis zum Umschlagspunkt

1. Zugabe Indikator: Zur farblosen Lösung gibt man bei $\text{pH}=10$ ($\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ -Puffer) wenige Tropfen des Indikators dazu. Farblose Lösung färbt sich rot.



2. Titration mit EDTA: EDTA reagiert mit dem freien Metallion und bildet einen (farblosen) Me-EDTA-Komplex. Die Lösung bleibt rot.

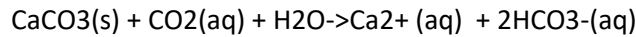


3. Endpunkt der Titration/ Umschlag des Indikators: Neben Umschlag hat alles Mg^{2+} mit H_2Y^{2-} reagiert und MgY^{2-} gebildet. Ein wenig Mg bleibt als MgInd^- an den Indikator gebunden. Ab diesem Punkt entzieht H_2Y^{2-} dem Indikatorkomplex das Mg^{2+} und es bildet sich der blaue freie Indikator.



Wasserhärte

CO_2 aus der Luft löst sich in Gewässern und reagiert mit Kalkgestein, das als Hydrogencarbonat in Lösung geht.



->gelöste Kohlensäure im Wasser löst die s.l. Carbonate unter Bildung löslicher Hydrogencarbonate

Regen, Gewässer: $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow [\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})] \rightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$

Gestein, Boden: $\text{CaCO}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq}) \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$

Wasserhärte kommt hauptsächlich von Hydrogencarbonaten von Ca^{2+} (höhere Konz.) & Mg^{2+} .

Gesamthärte wird komplexometrisch (mit EDTA) oder AAS als die Summe aller Kationen bestimmt.

1mol EDTA entspricht 1 mol Kationen. Angegeben in milli-Äquivalente (mmol Ca^{2+} pro Liter)

Gesamthärte= Summe aus permanente Härte + Carbonhärte (temporäre Härte)

„Summe aller gelöster Ca^{2+} & Mg^{2+} Salze“ (hauptsächlich Hydrogencarbonate aber auch Sulfate)

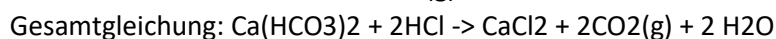
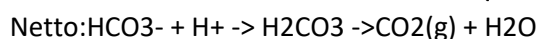
Carbonathärte (temporäre Härte) kann durch Kochen entfernt werden unter Bildung von Kesselstein.

Es handelt sich um gelöste Hydrogencarbonate.

Durch KOCHEN werden sie in unlösliche Carbonate (Kesselstein) & CO_2 überführt ->so aus Wasser entfernbar

Bestimmung: acidimetrisch durch Titration mit **HCl** Indikator: **Methylrot (Umschlag: 4,4-6,2)**

Auch verwendbar: **SBV-Mischindikator** (Mischung aus Methylrot und Bromkresolgrün) (Umschlag 4-6)



1mol H^+ entspricht 1mol HCO_3^- entspricht $\frac{1}{2}$ mol Ca^{2+} !!!

Permanente Härte (bleibende bzw. Mineralsäurehärte) kann durch Kochen nicht entfernt werden sie ist bleibend und besteht aus Sulfaten & Chloriden & Nitraten (Salzen v. Mineralsäuren), und Ca/Mg Salzen anderer Anionen wie Silicate, Humate (Salze der Huminsäure).

Permanente Härte= Gesamthärte – temporäre Härte (Definiton)

(Wasserhärteeinteilung: Weiches $<10^\circ\text{dH}$ hartes $10-30^\circ\text{dH}$ sehr hartes $>30^\circ\text{dH}$)

1° deutscher Härte= 10mg CaO pro Liter

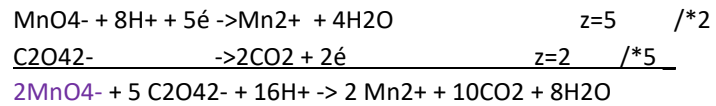
Redoxtitration

5. Probe Manganometrische Bestimmung von Oxalat bzw. Eisen nach Zimmermann-Reinhardt

Häufig genutzte Methode. Stark oxidierende Wirkung des Permanganat genutzt, zusätzlich kein Indikator nötig aufgrund der Eigenfarbe des **violetten Kaliumpermangants**.

Manganometrie: saures Medium

Bestimmung von Oxalat

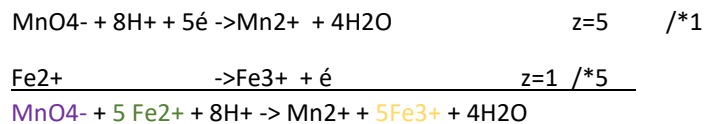


2 mol MnO_4^- = 5 mol $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$
 $n_{\text{eq}} = 10 \text{ mol}$

$n(1/5 \text{ KMnO}_4) = n(1/2 \text{ C}_2\text{O}_4^{2-})$ **Endpunkt:** Probe nicht mehr entfärbt, sondern 15s **rotviolette Färbung**

Nach einigen Minuten entfärbt sich alles wieder von alleine, da Kaliumpermanganat zu Braunstein zersetzt.
 $2\text{MnO}_4^- + 3\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 5\text{MnO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^+$

Bestimmung von Eisen nach Zimmermann-Reinhardt



$n(1/1 \text{ Fe}^{2+}) = n(1/5 \text{ KMnO}_4)$

Indikation: Man titriert bis zur ersten **Rosafärbung**

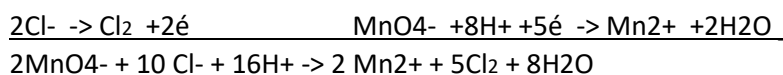
Titration von Fe(II) nach Zimmermann-Reinhardt

Zusammensetzung: hohe Konzentration an MnSO_4 und H_3PO_4 (in H_2SO_4)

Voraussetzung: gesamtes Eisen als Fe^{2+} !

(Fe^{3+} muss vor Reaktion mit geeigneten Reagenzien in Fe^{2+} umgewandelt werden)

Problem: Cl^- wird sonst zu Cl_2 oxidiert, was einen Mehrverbrauch an MnO_4^- verursacht, einen positiven Fehler!



In Anwesenheit von Fe^{2+} wird die Oxidation von Cl^- aktiviert!

Bei der Oxidation $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ bildet sich Mn^{2+} und Mn^{3+} durch Komproportionierung von MnO_4^- & Mn^{2+} :

$$\text{MnO}_4^- + 4\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}^+ \rightarrow 5\text{Mn}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$$

Mn^{3+} oxidiert sowohl Fe^{2+} als auch Cl^- !!! Mn^{3+} ist ein **Induktor (=wird selbst verbraucht)**

In der Lösung liegen folgende Ionen vor: MnO_4^- , Mn^{2+} , Mn^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cl^- , (Cl_2), H^+

Nernstsche Gleichungen! (S.6-8 1. Skript)

Aus der Betrachtung der Normalpotentiale ergibt sich, dass Mn^{3+} Cl^- & Fe^{2+} oxidieren kann.

Wie kann man Reaktion steuern, sodass nur Fe^{2+} und nicht Cl^- oxidiert wird? → Zimmermann-Reinhardt-Lösung!

Prinzip: Kopplung von Komplexbg und Redoxbg

→ **Veränderung der effektiven Redoxpotentiale durch Maskierung mit Phosphorsäure und hohen Konzentration von Mn^{2+} !**

H_3PO_4 bildet Komplexe (Fe^{3+} & Mn^{3+}) und erniedrigt dadurch ihre aktuelle Konzentration drastisch.



→ Maskiert!

→ Mn^{3+} wird verringert und Mn^{2+} erhöht.

→ Fe^{3+} geringere Konzentration, Fe^{2+} kann leichter oxidiert werden! Cl^- kann nicht mehr oxidiert werden (zu geringe Oxidationskraft)

IODOMETRIE (eine Redoxtitrationsart)

Als **Oxidations- und Reduktionsmittel** einsetzbar. $I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^-$ (als Oxidationsmittel)
 $2I^- \rightarrow I_2 + 2e^-$ (als Reduktionsmittel)

Das Gleichgewicht ist **voll reversibel**.

Die wichtigste Maßlösung ist **Natriumthiosulfat Na₂S₂O₃** und wird bei Titration in neutraler bis **schwach saurer Lösung** durchgeführt. $2 S_2O_3^{2-} \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2e^-$

Oxidationszahl ändert sich von +II auf +2,5

Im Tetrathionat haben 2 Schwefelatome die Oxidationszahl +V. die anderen beiden, die sich direkt berühren, die Oxidationszahl 0.

Direkte Titration mit I₂-Lösung: Reduzierende Stoffe werden direkt mit Iod-Lösung titriert, zur Erhöhung der Löslichkeit wird KI zugesetzt. $I_2 + I^- \rightarrow I_3^-$ (gelbbraun)

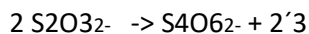
Da I₂-Maßlösung unbeständig ist, verwendet man besser KI/KIO₃-Gemisch, das beim Ansäuern Iod liefert. I⁻ i.Ü. und genau bekannte Menge IO₃⁻ dazugeben. $IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \rightarrow 3I_2 + 3H_2O$

Reaktionsgeschwindigkeit stark pH-abhängig.

Beispiele: Vitamin C Titration, Wasserbestimmung nach Karl Fischer

Indirekte Titration mit KI-Lösung: Rücktitration des gebildeten I₂ mit Na₂S₂O₃

Oxidierende Verbindungen werden mit KI i.Ü. reduziert und das ausgeschiedene Iod mit Thiosulfat zurücktitriert, das dabei im neutralen/schwach sauren zum Tetrathionat oxidiert wird.



Beispiel: Titration von H₂O₂

Indikation

Iod-Stärke-Einschlussverbindung, die nur in Gegenwart von Iodid-Ionen funktioniert.

Blaue Farbe beruht auf der Bildung der Einschlussverbindung von atomarem Iod und Stärke (Amylose: unverzweigte Kette), die helixartige Struktur besitzt und in ihrem Wendeln Iod einschließt.

9. Probe Titrimetrische Bestimmung von L-Ascorbinsäure (Vitamin C = C₆H₈O₆ M=176,13g/mol)

Reduktionswirkung von Vitamin C wird genutzt. Iod fungiert als Oxidationsmittel. Indikation mit intensiver **blauer Iod-Stärke-Einschlussverbindung**.

Pro Molekül werden 2e⁻ also 1 Molekül I₂ umgesetzt. L-Ascorbinsäure wird zur L-

Dehydroascorbinsäure oxidiert, die en-diol-Gruppe wird zur α-Diketogruppe oxidiert. (Skizze).

VitC bildet farblose Kristalle, Schmp 169°C, leichtlöslich in H₂O, wirkt stark reduzierend. Wärmeempfindlich & in Gegenwart v. Schwermetallen (Cu) sowie im basischen durch Licht und O₂ zersetzt.

Ascorbinsäurestammlösung: 350-450g in 100mL Kolben mit RO-Wasser bis zur Marke auffüllen.

Ascorbinsäurestandardlösung= Aus Ascorbinsäurestammlösung ein 10mL Aliquot entnehmen und in 100mL Kolben bis zur Marke auffüllen.

Konzentration der Iodmaßlösung ermitteln: 10mL Aliquot mit **Stärkelösung als Indikator** bis zur ersten **Blaufärbung** titrieren.

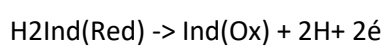
Indikator=Stärkelösung

Zusammenfassung Endpunktbestimmung Redox titrationen:

1. Potentiometrisch mit inerten Elektroden: Prinzip: Nernst'sche Gleichung: meist wird Titrationskurve gemessen und dann der ÄP bestimmt.

2. Visuelle Indikation:

- 1) **Manganometrie** mit MnO_4^- : Eigenindikation: **violett des KMnO_4** zu farbloses Mn^{2+}
- 2) **Iodometrie**: **blaue Iod-Stärke-Einschlussverbindung**
- 3) **Redoxindikation** (Maßlösung zB. **$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$**) analog zu Säure/Base-Indikatoren: benzoid/chinoid



$$E = E^\circ + \frac{0,059}{2} * \frac{[\text{Ind}(\text{Ox})] * [\text{H}^+]^8}{[\text{H}_2\text{Ind}(\text{Red})]}$$

Benzoid chinoid

Farblos blauviolett

Umschlagsbereich vom pH abhängig

▲ E im UV-Bereich (wenn reduzierte, benzoide Form des Indikators farblos)

▲ E im VIS-Bereich (wenn reduzierte, chinoide Form des Indikators gefärbt)

+Skizze

Hydrochinon ->oxidiert-> p-Benzochinon

1,4-Dihydroxybenzol(farblos) ->ox-> 1,4-Benzochinon (gelb)

Benzoid absorbiert größere ▲ E, chinoid absorbiert kleinere ▲ E

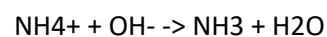
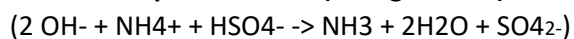
2. Probe Stickstoffbestimmung nach Parnas Wagner**Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl und Messung des NH_4^+ nach Parnas Wagner**

NH_4^+ & N-Gehalt in Böden, sowie Proteingehalt in Nahrungsmitteln bestimmbar.

1. „Nasser“ Aufschluss: Überführung Stickstoff in NH_4^+

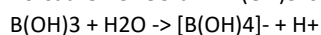
Probe mit heißer konz. H_2SO_4 und Katalysatoren zersetzt (oxidiert).

Stickstoff in NH_4HSO_4 umgewandelt.

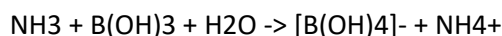
**2. NH_4^+ nach Parnas Wagner: „Austreiben“ der schwachen Base durch starke Base NaOH in Wasserdampf-Destillatur (30%ige NaOH)**

Absorption des NH_3 in Borsäure- Überschuss (keine Maßlösung) und Titration der gebildeten Base $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ mit HCl:

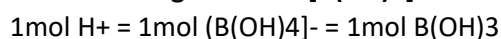
Borsäure H_3BO_3 bzw. $\text{B}(\text{OH})_3$ ist eine sehr schwache Lewisäure (é-Paar-Akzeptor)



$[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ liegt in Borsäure daher praktisch nicht vor (>0,0001%)



Titration des gebildeten $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ mit HCl: $[\text{B}(\text{OH})_4]^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{B}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O}$



Es handelt sich NICHT um eine Rücktitration. **Berechnung** $n(\text{H}^+) = n(\text{NH}_4^+) = n(\text{NH}_3) = n([\text{B}(\text{OH})_4]^-)$

Die Konzentration der Borsäure muss nicht bekannt sein, da kaum $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ vorliegt aufgrund der geringen Dissoziation, verbraucht daher kein zusätzliches HCl und spielt daher keine Rolle.

Fehlerquellen: Undichte Apparatur, falsche Borsäurekonzentration (sollte ca 2% sein wegen scharfen Indikatorumschlag. Zu hohe Konz: Bildung Polymere -> schleppender Umschlag)

Dem **Äquivalentteilchen** kommt keine reale Bedeutung zu, die Teilung ist rein gedanklich.

Bruchteil 1/z z.B. $n(\frac{1}{2} \text{Mg}^{2+})$, $n(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4)$, $n(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4)$

z.B.: $n(\text{H}_2\text{SO}_4)=0,1\text{mol}$

$n(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4) = 2 * 0,1\text{mol}$

$2n(\text{H}_2\text{SO}_4)= n(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4)$

Eigenschaften Ursubstanz

- Muss **sehr rein sein (>99,99%)**, muss analyserein sein -> pro analysi, d.h. die Zusammensetzung muss exakt der Formel entsprechen
- Muss sich **genau abwägen lassen**, muss also **stabil** sein, darf sich nicht verändern. Darf nicht sauerstoffempfindlich sein oder CO_2 oder Feuchtigkeit aus der Luft anziehen.
- Die **Konzentration der durch Ursubstanz hergestellte Maßlösung** darf sich bei längerem Aufbewahren nicht mehr ändern. Z.B. mind 1 Jahr haltbar sein, sonst muss man den Titer stellen.
- Beispiele: Na_2CO_3 (Säure/BaseTitration), $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (Manganometrie), $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (Dichromatografie), KI (Iodometrie), CaCO_3 (Komplexometrie), NaCl (Säure/BaseTitration), EDTA (Komplexometrie), KHCO_3 (Säure/BaseTitration), Oxalsäuredihydrat $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Säure/BaseTitration)

Messunsicherheit setzt sich aus **2 Fehlerarten** zusammen: systematischer und zufälliger Fehler

Systematische Fehler= Abweichung des Mittelwerts vom wahren Wert -> Maß für **Richtigkeit**

Zufälliger Fehler= Streuung mehrerer Wiederholmessungen einer Probe um den Mittelwert -> Maß für

Präzision

Präzision + Richtigkeit = Genauigkeit

Hohe Genauigkeit nur erreichbar, wenn Präzision und Richtigkeit gut sind!

Fehlerarten:

Absoluter Fehler= Differenz zwischen Messwert und tatsächlichem Wert der Größe. Einheit ist die selbe, wie die des Messwertes.

Relativer Fehler= Quotient aus absolutem Fehler und tatsächlichem Wert der Größe. Ohne Einheit.

Prozentueller Fehler= Relativer Fehler * 100 -> in % angegeben

Grundvoraussetzungen Maßanalyse:

- Reaktion muss **schnell, quantitativ und eindeutig** ablaufen (GGW ganz rechts, keine Nebenreaktion)
- **Geeignete Maßlösung definierter Konzentration** muss vorhanden sein.
- **Endpunkt** muss deutlich erkennbar sein und soll dem ÄP möglichst nahe sein (Unterschied max. 1 Tropfen)

Umschlagsbereich des Indikators $\Delta \text{pH} = \text{pK}_I \pm 1$

ergibt eine Farbänderung

$$\text{pH} = \text{pK}_I - \log \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]}$$

Aminosäuren

Haben **Säure-Base-Eigenschaften**.

α - Aminosäuren haben 2, die mit ionisierbaren Seitenketten sogar 3 Säure-Base-Gruppen.

Beispiel Glycin (einfachste AS):

bei niedrigem pH sind beide Säure-Base-Gruppen vollständig protoniert, sodass die kationische Form $+H_3NCH_2COOH$ dominiert.

Bei Titration mit **NaOH** verliert die AS schrittweise 2 Protonen (charakteristisch für mehrprotonige Säure). Die pK-Werte unterscheiden sich ausreichend voneinander, sodass die Henderson-Hasselbach-Gleichung die Teilbereiche gut annähert.

Der pK-Wert jedes Ionisierungsschrittes ist der Wendepunkt in jeder Teilkurve.

Bei pH=2,35 sind Konzentration an kationische Form und Zwitterion gleich, bei pH=9,78 sind die anionische Form und das Zwitterion gleich stark konzentriert.

AS nehmen in wässriger Lösung praktisch nie die Zwitterionform an (siehe steiler Sprung!).

Isoelektrischer Punkt $pI = pH$ an dem das Molekül keine Nettoladung trägt

$$pI = \frac{1}{2} * (pK_i + pK_j) \quad (pK_i \dots 1. \text{ Ionisierungsschritt} \quad pK_j \dots 2. \text{ Ionisierungsschritt})$$

(für Glycin gilt: $K_1 = K_i \quad K_2 = K_j$)

Die Ammoniumgruppe NH_3^+ fördert Dissoziation des Protons von der $COOH$ -Gruppe.

Die Carboxygruppe erhöht die Basizität der Aminogruppe.

7. Probe Potentiometrische Bestimmung der molaren Masse einer Aminosäure

Durch acidimetrische und alkalimetrische Titration einer definierten Masse einer unbekannten AS können pKs-Werte und Äquivalentmasse bestimmt werden und so auf deren Identität geschlossen werden.

Indikation: potentiometrisch mit Glaselektrode

Wasserblank: Um mögliche Verunreinigung nicht mitzubestimmen und eine Korrektur für wahren Verbrauch für AS zu erhalten. Man bildet bei jedem pH-Wert die Differenz von Blank und Probenmessung.

pH-Elektrode in Pufferlösungen kalibrieren.

pK-Werte und pI-Wert grafisch ermittelbar oder mit Henderson-Hasselbach-Gleichung.

Aminosäuren sind Carbonsäuren mit 1 oder mehr Aminogruppen im Molekül. 20 am Aufbau beteiligte Proteine. Im reinen Zustand **kristallin, farblos**, die im festen Zustand in neutraler wässriger Lösung überwiegend als Salze (Zwitterion) vorliegen. **Hohe Schmelzpunkte, geringe Löslichkeiten** und sind **amphot** (als Säure oder Base verhaltbar).

$R-CH(NH_2)-COOH \rightarrow R-CH(+NH_3)-COO^-$ GGW rechts

$R-CH(+NH_3)-COO^- \rightarrow R-CH(NH_2)-COO^- + H^+$ $R-CH(+NH_3)-COO^- + H^+ \rightarrow R-CH(+NH_3)-COOH$

(Material: Probe, NaOH & HCl Maßlösung, pH-Meter, Magnetrührer/ & Stäbchen, Bürette & Halter, Standardpufferlösungen)

Zuerst **Wasserblanks** bestimmen -> mit NaOH beginnen, dann mit HCl!

Anschließend Titration mit NaOH und danach mit HCl. pH-Meter mit Hilfe der

Standardpufferlösungen im jeweiligen Bereich (sauer oder basisch) kalibriert werden!

400mg AS in 50ml Becherglas lösen und Einstabmesskette verwenden. Kont. Rühren muss möglich sein und das Magnetrührstäbchen darf pH-Elektrode nicht berühren. Zuerst Blanks (20mL RO + NaOH/HCl), dann Probe! Nach jeder Maßlösungszugabe pH-Wert notieren bis pH=12 bei NaOH bzw. pH=1 bei HCl.

Fällungstiteration

Probe bildet mit Maßlösung einen s.l.Ns.

Man verwendet **Halogenide Cl⁻, Br⁻, I⁻** durch Titration mit **Ag⁺**.

$X^- + Ag^+ \rightarrow AgX$ $KL = [Ag^+] \cdot [X^-]$ am ÄP gilt: $[Ag^+] = [X^-] = \sqrt{KL}$

Nach ÄP macht sich Effekt des gleichionigen Zusatzes bemerkbar.

Indikation durch **gefärbten s.l.Ns**, er wird gebildet, nachdem der Analyt vollständig ausgefällt wurde. Der Ns des Analyt ist s.l. als der des Indikatorions.

Man verwendet auch **automatisierte Titriersysteme** (Indikation mittels **elektrochem. Methoden: potentiometrisch oder konduktometrisch (=Leitfähigkeitsmessung)**). ÄP durch **Messung** der Titrationskurve bestimmt.

Der Unterschied der Löslichkeiten Cl⁻, Br⁻, I⁻ macht eine Simultantitration bei potentiometrischer Bestimmung im quantitativen Ausmaß möglich.

Es gibt viele Fällungstitrationsen, aber nur wenige sind für Titration geeignet, da Indikation (Endpunktbestimmung) und Reaktionsgeschwindigkeit ein Problem darstellen.

Titrationskurven werden „Ionenexponent $pAg = -\log[Ag^+]$ gegen **Volumen der Maßlösung (AgNO₃)** erstellt.

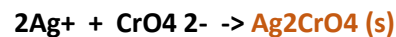
Natriumhalogenide mit AgNO₃: Grafik S.4-3 1.Skript (oben wenig Ag⁺, unten viel Ag⁺; I⁻, Br⁻, Cl⁻)

Potentiometrische Simultantitration: Grafik S.4-4 x-Achse EMK, y-Achse Volumen Maßlösung AgNO₃ (oben viel Ag⁺, unten wenig Ag⁺)

Konduktometrische Titrationskurve: Grafik S.4-5 1.Skript „Leitfähigkeit gegen Verbrauch an AgNO₃“ Für Fällungstitrationsen ohne geeigneten Indikator. Je kleiner KL, umso schärfere Endpunktbestimmung.

Visuelle Erkennung: Chlorid nach Mohr: Indikator K₂CrO₄.

Fällungstiteration bei der Halogenide direkt mit AgNO₃ titriert werden und sich am Endpunkt ein **rotbrauner Ns von Ag₂CrO₄** bildet.



11. Probe Dünnschichtchromatografische Bestimmung wasserlöslicher Vitamine

Mobile Phase: Wasser (wandert durch Kapillarkräfte nach oben)

stationäre Phase: Kieselgel (in dünnen Schicht auf Platte aufgetragen)

Kieselgel besteht aus unterschiedlich kleinen porösen Körnern mit großer Oberfläche, die zu trennenden Moleküle gehen unterschiedlich starke WW ein (unterschiedlich stark adsorbiert). Nach kurzer Zeit vom Wasser wieder heruntergelöst und wandern weiter. Vorgang wiederholt sich häufig. -> Die unterschiedlichen Moleküle wandern unterschiedlich schnell! Je stärker WW, desto langsamer!

→ Auftrennung & unabhängig voneinander nachweisbar

Adsorption=an/auf Oberfläche

Absorption=in Lösung

Nachweis mit Fluoreszenz mit Licht bei $\lambda = 366\text{nm}$ bzw. mit **Fluoreszenzauslöschung** bei 254nm.

(**Fluoreszenzauslöschung**: Kieselgel mit Farbstoff imprägniert, mit Licht bei 254nm zum Leuchten gebracht, da wo dunkle Flecken entstehen sind Vitamine!)

DC-Skizze S.78 IC-Skript

4. Probe Alkalimetrische oder Acidimetrische Bestimmung von NH_4NO_3 oder NaAc mit konduktometrischer Indikation

Konduktometrie

Änderung der Leitfähigkeit von Lösungen zur Bestimmung des ÄP verwendet.

Beachten: Temperatur aller verwendeten Reagenzien & Geräte sollte gleich sein!

$$d/A=C \quad R=\rho \cdot C \quad U=R \cdot I \quad L=1/R \quad k=L \cdot C=1/R \cdot C \quad k=\text{konst.} \cdot c(\text{eq})$$

A...Oberfläche d...Abstand der Elektroden R...Widerstand ρ ...spezifischer Widerstand
C...Konzentration C...Zellkonstante L...Leitwert K...spez. Leitfähigkeit

Gesamtleitfähigkeit setzt sich **additiv** aus den Beträgen der Ionen **zusammen** (=Gesetz der **unabhängigen Ionenwanderung**).

Konduktometrische Titration wird **Änderung der Leitfähigkeit** in Abhängigkeit von zugesetzter Reagenzmenge gemessen, ist daher ungeeignet, wenn eine hohe Fremdionenkonzentration vorliegt. Es muss mit **Wechselstrom** gemessen werden, da sonst Elektrolyse eintreten kann.

Konduktometer, das an Leitfähigkeitszelle (Gefäß untersch. Bauart mit platinieren Platinelektroden und Rührvorrichtung) angeschlossen ist, misst Leitfähigkeit κ . Für jede Zelle ist die Zellkonstante C charakteristisch und wird mithilfe von Kalibrationslösungen wie KCl bestimmt.

Anwendung: Maßanalyse, schnelle unspezifische Gesamt-Elektrolytgehaltsbestimmung (Wasseranalyse)

Leitfähigkeit κ abhängig von: Ionenaktivität, Elementarladungen (die jedes Ion transportiert), Wanderungsgeschwindigkeit (Beweglichkeit), Temperatur der Lösung (Viskosität)

Die **Beweglichkeit u** = Geschwindigkeit eines Ions im elektrischen Feld
abhängig von: Ionenart, Ladungs-Radius-Verhältnis, Solvathüllengröße, Viskosität der Lösung, Feldstärke

Gesetz der unabhängigen Ionenwanderung: Bewegung jeder einzelnen Ionensorte wird als unabhängig von der anderen betrachtet. Summe aller Anteile bestimmt gesamte Leitfähigkeit.

→ **Leitfähigkeit abhängig von Konzentration & Beweglichkeit!**

Äquivalentleitfähigkeit $\Lambda(\text{eq})$ = konzentrationsunabhängige Größe $\Lambda(\text{eq}) = \kappa / c(\text{eq})$

Grenzleitfähigkeit = Unterschied zwischen **Leitfähigkeit κ** und **Äquivalentleitfähigkeit $\Lambda(\text{eq})$**

Setzt sich aus Grenzleitfähigkeiten der Kationen und Anionen zusammen.

Die Leitfähigkeit geht für unendlich verdünnte Lösungen gegen Null, die Äquivalentleitfähigkeit strebt einem Grenzwert gegen!

Extraleitfähigkeit des Wassers: $\text{H}_3\text{O}^+ = 349,8 \text{ S/cm}^2\text{mol}$ $\text{OH}^- = 197,0 \text{ S/cm}^2\text{mol}$

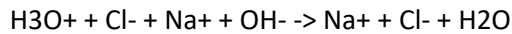
$\text{Na}^+ = 50,1 \text{ S/cm}^2\text{mol}$ $\text{Cl}^- = 76,4 \text{ S/cm}^2\text{mol}$

Die Extraleitfähigkeit des Wassers kommt zustande, da die H_3O^+ und OH^- nicht zu den Elektroden wandern müssen, sondern bereits mit dem Lösungsmittel einen Ladungsaustausch bewirken können
→ schnellerer Transport!

Wegen der Extraleitfähigkeit der H_3O^+ und OH^- ist die Konduktometrie besonders gut für Säure/Basen-Titration geeignet!

Grafik S.4-6 2. Skript: Reaktionsgerade AB: Analyt reagiert mit Maßlösung (Reagens). Nach ÄP (B) steigt Leitfähigkeit durch Überschuss an Maßlösung wieder an. Die Gerade BC nennt man daher Überschussgerade. X-Achse = κ , y-Achse = Volumen Maßlösung

Vorgangsweise Konstruktion Titrationskurve: 1. Alle Ionen in Reaktionsgleichung aufschreiben
2. Welche Konzentration ändert sich im Titrationsverlauf? 3. Summe (Gesetz unabh. Ionenwanderung) ergibt Titrationskurve

Titration einer starken Säure: HCl + NaOH

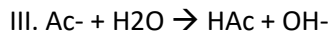
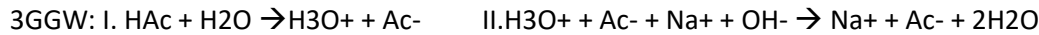
Grafik S.4-7 2.Skript

Verdrängung von H_3O^+ durch Na^+ . Zugegebene OH^- Ionen sofort neutralisiert (Eigendissoziation H_2O). Ab ÄP nimmt Leitfähigkeit wieder zu, da OH^- und Na^+ i.Ü. vorliegen.

Zugabe 0mL NaOH: **H_3O^+ , Cl^-**

Zugabe x mL NaOH (am ÄP): **Na^+ , Cl^-**

Zugabe y mL NaOH (nach ÄP): **OH^- und Na^+ i.Ü.**

Titration einer schwachen Säure (Essigsäure (CH_3COOH) + NaOH)

K anfangs klein (geringe Dissoziation), nimmt weiterhin ab. H_3O^+ werden durch Na^+ verdrängt.

Zusätzlich verdrängt NaAc die Dissoziation der Säure. Es bildet sich allmählich viel Na^+ Ac^- , sodass k wieder ansteigt. Nach ÄP nimmt wieder zu, da OH^- (und Na^+) i.Ü.

Der Schnittpunkt lässt sich umso schlechter bestimmen, umso kleiner die Säurekonstante (und je größer die Verdünnung) ist, da die Leitfähigkeit BC wegen der starken Protolyse des Anions überproportional zunimmt (nichtlinear).

Zugabe 0mL NaOH: **H_3O^+ , Ac^-**

Zugabe a mL NaOH (vor ÄP): **H_3O^+ , Ac^- , Na^+** (OH^- wird noch neutralisiert)

Zugabe x mL NaOH (am ÄP): **Na^+ , Ac^-**

Zugabe y mL NaOH (nach ÄP): **OH^- (und Na^+) i.Ü.**

Simultantitration einer starken und einer schwachen Säure (z.B. HCl und HAc mit NaOH)

Zuerst wird starke Säure neutralisiert, dann die schwache. Nach Gesamttitration nimmt K aufgrund des Überschusses an OH^- (und Na^+) zu. Je größer der Unterschied der beiden Ks der Säuren, desto besser bestimmbar. Am 1.ÄP (starke Säure neutralisiert) liegt ein Salz (NaCl) vor. Am 2.ÄP (starke und schwache Säure neutralisiert) liegen 2 Salze (NaCl , NaAc) vor. Bei AB (starke Säure Neutralisationsvorgang) nimmt K ab, bei BC (schwache Säure Neutralisation) steigt K wieder, ab CD (OH^- und Na^+ i.Ü.) steigt K noch stärker.

Zugabe 0mL NaOH: **H_3O^+ , Ac^- , Cl^-**

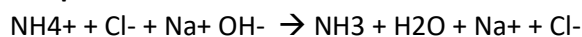
Zugabe a mL NaOH (1. ÄP): **H_3O^+ , Ac^- , NaCl**

Zugabe x mL NaOH (2. ÄP): **NaAc , NaCl**

Zugabe y mL NaOH (nach ÄP): **OH^- (und Na^+) i.Ü.**

Titration von Salzen schwacher Säuren und Basen

Bestimmt durch Titration mit starker Säure oder Base, um die schwächere Auszutreiben, vorausgesetzt die beiden Ks bzw. KB unterscheiden sich groß genug.

Beispiel: NH_4Cl + NaOH

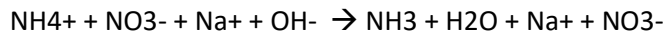
NH_4^+ wird durch Na^+ verdrängt (K sinkt etwas). Ab ÄP ist OH^- (und Na^+) i.Ü.

Zugabe 0mL NaOH: **NH_4^+ , Cl^-**

Zugabe a mL NaOH (vor ÄP): **(NH_3), Cl^- , Na^+ , NH_4^+**

Zugabe x mL NaOH (am ÄP): **(NH_3), Cl^- , Na^+**

Zugabe y mL NaOH (nach ÄP): **OH^- (und Na^+) i.Ü.**

Beispiel: $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NaOH}$ (IC Praxisbeispiel)

NH_4^+ wird durch Na^+ verdrängt (K sinkt etwas). Ab ÄP ist OH^- (und Na^+) i.Ü.

Kurve ähnlich wie Ammoniumchlorid mit NaOH .

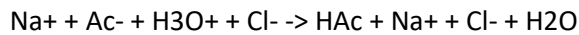
Verbrauch am ÄP grafisch bestimmt durch Verlängerung der Tangenten.

Zugabe 0mL NaOH : **NH_4^+ , NO_3^-**

Zugabe a mL NaOH (vor ÄP): **(NH_3), Na^+ , NH_4^+ , NO_3^-**

Zugabe x mL NaOH (am ÄP): **(NH_3), NO_3^- , Na^+**

Zugabe y mL NaOH (nach ÄP): **OH^- (und Na^+) i.Ü.**

Titration von NaAc mit HCl 

$\text{Ac}^- = 40,9 \text{ S/cm}^2\text{mol}$ $\text{Cl}^- = 76,4 \text{ S/cm}^2\text{mol}$ $76,4 - 40,9 = 35,5$ -> zunächst nur geringer Anstieg v. K

Leitfähigkeit steigt an, da Cl^- Ionen (und H_3O^+) hinzukommen und das Ac^- in undissoziierte Essigsäure überführt wird. Das Ac^- wird von Cl^- verdrängt. Ab dem ÄP ist Cl^- und H_3O^+ i.Ü, die undissoziierte Essigsäure hat keine Leitfähigkeit.

Zugabe 0mL HCl : **Na^+ , Ac^-**

Zugabe a mL HCl (vor ÄP): **Cl^- , Na^+ , Ac^- , (HAc)**

Zugabe x mL HCl (am ÄP): **(HAc), Cl^- , Na^+**

Zugabe y mL HCl (nach ÄP): **H_3O^+ und Cl^- i.Ü.**

Grafiken für die einzelnen Titrationskurven siehe 2.Skript Kapitel Konduktometrie

Potentiometrie

Die **Potentialdifferenz** (elektr. Spannung) zwischen einer **Indikatorelektrode** und einer **Bezugselektrode mit konstantem Potenzial (Referenzelektrode)** wird gemessen.

Es ist nicht möglich, das Potenzial einer Elektrode zu messen, man kann nur Differenzen zwischen 2 Elektroden messen, die sich in einem geschlossenen Stromkreis befinden.

Indikatorelektrode muss selektiv die Ionenart messen oder inert sein und das Redoxpotential messen. Der **ÄP** ist der **Wendepunkt** der gemessenen Kurve.

Bezugselektrode= Vergleichselektrode=Referenzelektrode=Elektrode 2. Art (z.B. AgCl, Hg₂Cl₂)

Indikatorelektrode= Arbeitselektrode= Messelektrode= Elektrode 1. Art (1 chemisches GGW)

In der Potentiometrie darf **kein Strom** fließen (so gering wie möglich halten), man will die maximale EMK messen! -> Deshalb großer Außenwiderstand in Stromkreis geschaltet

Ändert sich die Aktivität einer Spezies in der Nernst'schen Gleichung um eine 10erPotenz, dann ändert sich das Potenzial um 0,059V.

pH-Glaselektrode: Die äußere Glasschicht quillt auf und tauscht ihre Na⁺ gegen H⁺ aus.

Wasserstoffionen können nicht über äußere Grenzschicht ins Innere der Membran gelangen, denn im ungequollenen Glas sind H⁺ absolut unbeweglich.

Das Potential im Inneren E_i ist konstant, die Elektrodenfunktion wird allein durch das Potential E bestimmt. Im Inneren befindet sich auch eine Bezugselektrode. H⁺ Spezifität ist sehr groß. Erst ab pH=12 kann der Alkalifehler auftreten (Quellschicht nimmt merklich mehr Alkaliionen auf). Unter pH=12 kann die pH-Elektrode weitgehend störungsfrei arbeiten. Sie muss immer bei Nichtverwendung in KCl Lösung aufbewahrt werden und darf nie austrocknen. Charakteristisch für diese Glas ist ein 3D Silicatgerüst. In wässriger Lösung hat H⁺ extrem hohe Affinität zur Siliciumoxidgruppe mit neg. Ladung am O.

Konditionieren= erstmaliges Eintauchen der Elektrode in wässrige Lösung -> gebrauchsbereit

Das **Phasengrenzpotential** α_o stellt sich auf beiden Oberflächen der dünnen Membran der ionenselektiven Elektrode ein. Die Potentialdifferenz hängt von der Konzentration der beiden angrenzenden Lösungen ab. $\Delta E = E_1 - E_2 = \alpha_o + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln c_1 - (\alpha_o + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln c_2)$

$$\Delta E = K + 0,059 \cdot \log \frac{a(H^+)}{a_i(H^+)}$$

Vereinfacht: $\Delta E = K' + 0,059 \cdot \log a(H^+)$ bzw. $\Delta E = K' - 0,059 \cdot \log a(H^+)$

Man kennt eine Konzentration und kann die andere berechnen.

Bildung des Phasengrenzpotentials:

Wasserstoffionen dringen in Quellschicht, wo Wasserstoffionenaktivität geringer ist. Fest gebundene Silicatgruppen stoßen Anionen ab. Positive Aufladung der Grenzschicht verhindert weiteren Zutritt von Wasserstoffionen -> **Hauptursache der Bildung des Phasengrenzpotentials**

Stromfluss nötig: Na⁺ Ionen leiten Strom nach Billiardkugelprinzip

Vorteile: geringe Oxidations/Reduktionsempfindlichkeit, rasche Potentialbestimmung, niedrige Polarisation

Alkalifehler (Abweichungen) & Säurefehler ($c(H^+) \neq a(H^+)$): pH-Elektrode arbeitet nur in pH-Bereich von pH=2-9, ansonsten treten Abweichungen von der Nernst'schen Gleichung auf

$$\Delta E = K' + 0,059 \cdot \log(a_i + k_{ij} \cdot a_j)$$

a_j ...störendes Ion

k_{ij} ...Selektivitätskonstante für Ionenspezies i, j

a_i ...zu messendes Ion

Grafik S.5.45 2.Skript

Wasserstoffelektrode= platinisierte Platinelektrode mit großer Oberfläche („Pt-Schwarz“).

Sie taucht in wässrige Lösung ein und wird von gasförmigen H₂ umspült.

Bei Standardbedingungen (p=101,3kPa, a(H₂)=1, [H⁺]=1mol/L, T=298,15K, 25°C) handelt es sich dann sogar um die *Normalwasserstoffelektrode*.

Hat jedoch viele praktische Nachteile (hochreiner H₂, pH=0, Partialdruck), weshalb pH-Messungen mit der Glaselektrode durchgeführt werden.

Formel in Bezug auf Normalwasserstoffelektrode NWE (nicht Glaselektrode!)

$$E = E^\circ(H + /H_2) + 0,059 \cdot \log[H^+]$$



Normalwasserstoffelektrode unter Normalbedingungen:

a(H⁺)=1, a(H₂)=1, p=101,3kPa, T=298,15K (25°C), [H⁺]=1mol/L.

Wäre es eine **Wasserstoffelektrode**, dann wäre [H⁺]=10⁻⁷mol/L (reines Wasser)

Dann wäre es : $E = E^\circ(H + H_2) + 0,059 \cdot \log 10^{-7}$

$$E = 0 + 0,059 \cdot (-7) = -0,413V$$

Rücktitration: Indirekte Bestimmung Ca²⁺/CaCO₃ in einer festen Probe

Direkte Titration= Probelösung und Reagenzlösung werden unmittelbar miteinander umgesetzt.

(Probelösung wird vorgelegt und mit Reagenzlösung direkt titriert)

Indirekte Titration= der zu untersuchende Stoff wird zuerst in chemischer Reaktion umgesetzt und erst danach titriert.

(zu untersuchende Stoff wird zuerst zu einem genau festgelegten anderen Stoff umgesetzt, der maßanalytisch bestimmt wird)

Rücktitration (eine indirekte Titrationsart)= Probelösung mit bestimmten Volumen an Reagenzlösung vollständig umgesetzt, und dann der unverbrauchte Teil der Reagenzlösung durch direkte Titration bestimmt wird.

3.Probe: Indirekte Calciumbestimmung

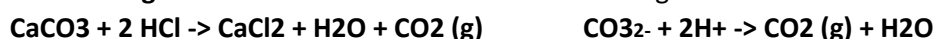
Umsetzung von Calciumcarbonat mit HCl und Rücktitration des überschüssigen HCl mit NaOH

Lösereaktion: $CaCO_3 (s) + 2H^+ \rightarrow Ca^{2+} + H_2O + CO_2(g)$

Feste Probe enthält unter anderem CaCO₃. Zu bestimmen sind c(Ca²⁺) in gelöster Probe und w(CaCO₃) in fester Probe.

Zuerst i.Ü in HCl lösen (=chemische Carbonatumsetzung) und für das Lösen nicht verbrauchte HCl mit NaOH zurücktitrieren. Differenzbildung und man kann auf dem CaCO₃Gehalt der HCl schließen.

Berechnung: Differenz der Volumina NaOH und HCl ergibt Ca²⁺Konzentration



$z \text{ mol HCl} = 2x \text{ mol HCl} + y \text{ mol NaOH}$

(z mol...zum Lösen i.Ü x mol...entsprechen Ca²⁺ bzw.CO₃²⁻ y mol...für Rücktitration benötigte)

z und y kennen wir, x kann man durch Differenzbildung ermitteln= (z mol-y mol)/2=mol Ca²⁺ /CO₃²⁻

Rücktitration wird z.B. angewendet, wenn direkte Titration zu langsam, nicht gut möglich oder Produkt instabil wäre.

Photometrie = quantitative Messung einer λ im UV/VIS-Bereich

3 Skizzen S.4.2-1 3. Skript

Resonanzbedingung $\Delta E = h \cdot \nu$ muss erfüllt sein & **Lambert Beer'sches Gesetz** muss gelten und die Absorption quantitativ beschreiben!

Lambert Beer'sche Gesetz: $A = \varepsilon \cdot c \cdot d = -\log \frac{I}{I_0} = -\log T$

$T = \frac{I}{I_0} = e^{-\varepsilon \cdot c \cdot d}$ I_0 ...einfallende Lichtintensität [W/m^2]

d...Schichtdicke Küvette, Zellendurchmesser, Länge des Lichtweges in Probelösung [cm]

I...Intensität austretendes Licht (transmittiertes Licht) [W/m^2] $I_0 - I$ = „absorbiertes Licht“ [W/m^2]

$I_0 = 100\%$ = Summe transmittiertes+absorbiertes Licht [W/m^2] A...Extinktion, Absorbanz

T...Transmission, Durchlässigkeit, Transparenz (dimensionslos)

ε ...molarer dekadischer Ausdehnungskoeffizient (abhängig von λ) [$\text{L/mol} \cdot \text{cm}$]

Transmission fällt exponentiell mit Konzentration und **Absorbanz steigt linear**.

Absorption= Atome, Ionen, Moleküle in Grundzustand nehmen Energie auf->angeregter Zustand

Emission= Angeregte Teilchen fallen auf niedrigere Energieniveaus zurück, frei werdende Energie wird in Form von Photonen oder bei Teilchenzusammenstoß abgegeben.

Lambert Beer'sche Gesetz: Durchläuft ein monochromatischer Lichtstrahl der Intensität I_0 einen absorbierenden, homogenen Körper, so weist das auftretende Licht nur noch die Intensität I auf. Zwischen I und I_0 besteht ein logarithmischer Zusammenhang.

Gültigkeit Lambert Beer'sches Gesetz:

- Monochromatische Strahlung ist Voraussetzung (Monochromatisierung vor oder nach Probe)
- Absorbierende Teilchen müssen unabhängig voneinander sein (keine WW mit Lösungsmittelmolekülen)
- Homogene Absorption im Querschnitt und über die gesamte Weglänge
- Brechungsindex muss unabhängig von der Konzentration sein (konstant über untersuchten Bereich), da ε vom Brechungsindex abhängig ist. (Nur bei geringer Teilchenkonzentration relevant. Grenzesetz für verdünnte Lösungen).
- Abwesenheit von Störstrahlung (z.B. Streulicht)

-> Wegen Abweichungen vom Lambert Beer'schen Gesetz ist der lineare Bereich eher klein!

Bei Gemischen verhalten sich die **Extinktionen additiv** (Gesamtspektrum setzt sich aus Spektren der einzelnen Substanzen zusammen).

Bauprinzip Spektralphotometer: Strahlungsquelle->Wellenlängenselektor (z.B. Monochromator)

-> Probenraum->Empfänger (Detektor)->Registrier&Auswertsystem

Lichtquelle sendet kontinuierlichen Lichtstrahl durch Monochromator. Dieser zerlegt in seine Spektralfarben und auf die optimale Absorptionsfrequenz eingestellt (z.B. Maximum Absorptionsbande). Monochromatisches Licht gelangt in Messzelle (Küvette) und der Detektor misst die Intensität des verbleibenden Lichtes. Das elektrische Signal wird verstärkt und als Messwert ausgegeben.

Einstrahl oder Zweistrahlenspektrometer, heute meist **Zweistrahlspektrometer**, bei denen das Licht durch Spiegelkombination in 2 Strahlen gespalten wird: Geht durch Probe und man hat einen Vergleichslösung. Meist rotierende Spiegel verwendet, die Licht abwechselnd durch Probe & Referenz schicken.

1. Kontinuierliche Strahlungsquellen: hohe Strahlungsleistung und Stabilität nötig

Deuteriumlampen (UV-Bereich) & Wolframhalogenlampen (VIS- Bereich) (verdampftes Wolfram bildet Wolframiodid, dieses wird thermisch an Wendel zersetzt und regeneriert diese somit

Vorteile: bei höhere T betreibbar, höhere I, niedrigere λ , längere Lebensdauer)

2.Monochromatoren: Eingangsspalt, Kollimator, Prisma/Beugungsgitter, konvergentmachendes Element, Ausgangsspalt

Gitterchromator (Sägezahnprofil): Lineare Dispersion = Position einer Bande entlang der Brennebene ändert sich linear mit λ .

Prismenchromatoren: Nichtlineare Dispersion= Aufgrund λ abhängigkeit des Brechungsindex ist die Dispersion bei kurzwelligen λ größer als bei langwelligen.

3.Probenbehälter für Spektrometer: Für Strahlung des interessierenden Spektralbereich durchlässig z.B. aus Quarz, Silikatglas, Plastik (VIS-Bereich), kristallines NaCl, KBr

4.Detektoren/Empfänger: Photozelle & SEV (Sekundärelektronenvervielfacher)

Photonenregistrierende Detektoren aufgrund äußeren photoelektrischen Effekts: Licht-Stromwandlung: Photozelle besteht aus Kathode aus der durch auftreffende Photonen e^- herausgeschlagen werden. Diese verursachen im Vakuum zwischen Kathode und Anode einen Stromfluss. Nachteil: Ausbeute an Licht nicht hoch.

- Bringt man Dynoden (=Elektroden) zwischen Kathode und Anode
-> enorme Empfindlichkeitssteigerung

Durch Dynoden fällt jeweils eine Spannung von 100V ab und aus Photoelektrode freiwerdende e^- werden im elektr.Feld zur nächsten Elektrode hin beschleunigt und schlagen dort Sekundäre e^- heraus, das geht immer so weiter bis zur nächsten und nächsten Elektrode

→Stromverstärkung um Faktor 10^4 - 10^7 !

Vorteile: gutes Signal, hohe Nachweisempfindlichkeit, sogar Einzelphotonenzählung möglich

Halbleiterdetektoren: innerer photoelektrischer Effekt:

Photodioden aus halbleitendem Material bestehender Detektor (z.B.Ge,Se), Halbleiter in Sperrrichtung nicht leitend, bei Auftreffen eines Photons kurzzeitig leitend->Strom fließt-> wird verstärkt-> wird detektiert

Spezielle elektr.Eigenschaften zunutze: Ionisierende Strahlung trifft Halbleiter, erzeugt freie Ladungsträger durch inneren Fotoeffekt, schnelles Signal ausgewertet. -> Nützlich bei unterschiedlich leitfähiger Gebiete (bewusste Verunreinigungen) z.B. in Digitalkameras

Diodenraydetektoren= Aneinanderreihung kleiner Halbleiterdetektoren: bis zu 4096 Photodioden innerhalb weniger cm. Jede Diode registriert Licht eines kleinen λ Bereiches. Alle λ die von Gitter zerlegt wurden simultan messbar.

Wesentlicher **Unterschied** von Arrayphotometern: Strahlenganganordnung: polychromatische Licht geht zuerst durch Probe, dann durch Gitter und auf Diodenzelle detektiert! (kein Austrittsspalt)

Vorteile: billige Geräte

Nachteile: geringe Selektivität (Spektren sind breite Bandenspektren, daher Überlappungen der Spektren versch.Teilchen), aufwändige Anreicherungsverfahren, komplizierte chemische Vorbereitung (Komplexierung, pH)

Zusätzlich Skizzen der Detektorenarten skizzieren können! (Ac-Vo Skript)

Arbeitsschritte:

- **Auswahl farbbildendes Reagenz** (bei farblosem/schwach gefärbtem Reagenz):
->muss selektiv mit zu bestimmender Substanz reagieren und intensive Färbung bewirken
- **Bestimmung geeignete λ** : Am Absorptionsmaximum(Flanke ungeeignet, da sich die Extinktion dort stark mit λ ändert)
- **Auswahl optimale Verdünnung**
- **Quantifizierung mit Kalibrationsgerade**: Extinktionen verschiedener Standardlösungen messen und gegen c auftragen. Ist Lambert Beer erfüllt-> lineare Regression -> Lineare!
Steigung=Empfindlichkeit= $\epsilon \cdot d$: je größer die Steigung, desto empfindlicher
->geringe Konzentrationsunterschiede und niedrige Nachweisgrenzen erreichbar
Kalibrationsgeraden müssen in ausreichender Anzahl (mind.4-6) unter konstanten Bedingungen (T, Luftfeuchtigkeit, Lösungsmittel, Küvette) im gleichen Konzentrationsbereich durchgeführt werden, der für die Messung der Probe erforderlich ist.

Abweichungen vom linearen Verlauf aufgrund von **Matrixeffekten**(=Einfluss der Hauptbestandteile der Probe auf Messsignal)

Standardadditionsverfahren= bekannte Mengen des zu analysierenden Ions in Probe geben und erhöhtes Signal messen →Erkennung von Matrixeffekten!

Ist **Kalibrationsfunktion linear**, kann gesuchte Konzentration durch Zugabe einer bekannten Menge des Analyt (Ions) direkt auf Ordinate abgelesen werden.

6.Probe: Fotometrische Bestimmung von Eisen Fe³⁺

Durch Farbreaktionen kann man Kationen fotometrisch quantifizieren. Eisen(III)Gehalt in Lösung bestimmt. **Fe³⁺ Ionen** geben mit **Sulfosalicylsäure** einen **löslichen gefärbten Komplex**.

Messung beim Absorptionsmaximum. In stark saurer Lösung ist der Komplex **rotviolett**, bei steigendem pH wird er **rotorange** und dann **gelb**.

Mit steigenden pH steigt Extinktionskoeffizient. Wegen starker pH-Abhängigkeit sind Reaktionsbedingungen durch puffern konstant zu halten!

Benötigte Reagenzien: Pufferlösung, Reagenzlösung, Eisen(III)stammlösung (selbst herstellen: Eisenammonalaun in 100mL Messkolben mit 50mL RO auffüllen, 0,8mL konz.H₂SO₄ dazu und bis zur Marke auffüllen. Evt. Ultraschallbad verwenden, falls es sich nicht löst).

Kunststoffeinwegküvetten: immer selbe verwenden, sonst prüfen, ob die andere gleich stark absorbiert (beide mit Wasser luftblasenfrei füllen und bei best. λ auf 0 stellen und in Strahlengang mit Durchtritt durch klare Seite stellen und Extinktionen messen). Trübe Seite zum Angreifen gedacht.

Wolframhalogenlampe-> Monochromator (konkaves Beugungsgitter)->Ausgangsspalt-> Filter -> in 2 Strahlen aufgespalten-> Probe & Vergleichsstrahl-> Detektoren
->stabile fotometrische Messwerte erhalten

8. Probe Fotometrische Bestimmung des pKs-Wertes eines Indikators

Säure-Basen-Indikatoren sind pH-abhängig. Saure HInd und basische Ind⁻ sind unterschiedlich gefärbt. Ausgenutzt um farblose Lösungen zu titrieren.

Durchführung:

1. **Ermittlung des Umschlagsbereiches(s) des Indikators & Auswahl geeignetes Puffersystem**
2. **Aufnahme des Spektrums** der sauren HInd und basischen Ind⁻ des Indikators zwecks Ermittlung der Absorptionsmaxima von HInd und Ind⁻ in 10nm Schritten (im Maximabereich 5nm Schritte)
3. Überprüfen ob **Lambert Beer'sche Gesetz** für **saure und basische Form** und bei den λ der Maxima gilt. (wenn nicht gilt und Zusammenhang nicht linear -> nicht weiterarbeiten!)
4. **Absorptionsmessung** bei **verschiedenen pH-Werten** (im Umschlagsbereich des Indikators) bei den λ **beider** Maxima
5. **Spektrumsaufnahme** einer **gepufferten Indikatorlösung** (eine der beiden Lösungen im mittleren Umschlagsintervallbereichs)
6. **Berechnung relative Konzentration** von HInd und Ind⁻ in Abhängigkeit vom pH-wert und Berechnung pKs-Werte

Auch wieder Kunststoffeinwegküvetten verwendet (siehe oben).

Fotometrische Bestimmung des Ks-Wert eines Indikators Beispiel Methylrot

Beispiel Methylrot: **HMR** -> H⁺ + **MR⁻**

HMR...saure Form HInd; MR⁻...basische Form Ind⁻

Atomspektren

γ -Strahlung -> Röntgenstrahlung -> UV -> VIS (380-750nm)-> Infrarot -> Mikrowelle -> Radiowelle
 λ niedrig, E hoch, ν hoch λ hoch, E niedrig, ν niedrig

$$c = \lambda \cdot \nu \qquad E = h \cdot \nu \qquad E = \frac{h \cdot c}{\lambda}$$

Brechungsindex n = Verhältnis d. Geschwindigkeiten in verschiedenen Medien
 (abhängig von λ und T)

2 Arten von Ionisierung (um für Massenspektrometrie Ionen zu erzeugen): Chemische (weiche) und Elektronenstoßionisation (harte):**Elektronenstoßionisation „Prinzip Fragmentierung“:**

In **GC-MS** nur Ionen sinnvoll, da ein Massenspektrometer nur Ionen gebrauchen kann.

Probe wird verdampft und gelangt mit Druck von 10^{-2} – 10^{-5} mbar in Ionisationskammer. Dort finden Stöße mit niederenergetischen e^- statt. Die Probenmoleküle werden unter diesen Bedingungen überwiegend einfach ionisiert. $M + e^- \rightarrow M^+ + 2e^-$

Neben den einfach geladenen Molekülionen entstehen durch zugeführte Energie weiters zahlreiche Molekülbruchstücke „**Fragmentionen**“ (**Radikationen mit ungepaartem e^-**) in Abhängigkeit von der Elektronenenergie und Stabilität des jeweiligen Moleküls.

13. Probe: Kalorimetrie einer Neutralisationsreaktion (HCl + NaOH)

- 1) Zu Beginn Wärmekapazität des Kalorimeters bestimmen, weil bei der Reaktion freiwerdende Energie nicht nur von Flüssigkeit im Kalorimeter, sondern auch ein Wärmefluss mit der Umgebung stattfindet. -> Diesen Wärmeverlust als Korrekturwert für die beiden nachfolgenden Schritte ermitteln durch die Mischungsmethode!
- 2) Säure zu Wasser (Verdünnungsenthalpie frei), Säure zu Probe (Reaktionsenthalpie= Verdünnungsenthalpie + Neutralisationsenthalpie) -> Verdünnungsenthalpie muss bestimmt werden!
- 3) Dritter und letzter Schritt Neutralisationsenthalpie ermitteln.
In allen Schritten Temperatursprünge aufzeichnen (T gegen t)

diathermisch= System lässt Wärmefluss mit Umgebung zu

adiabatisch= System lässt Wärmefluss mit Umgebung NICHT zu

Wärme Q [J] spez.Wärmekapazität [J/ mol K] Wärmekapazität [J/K] innere Energie U

Formeln:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q + W \quad \Delta W = p \cdot \Delta V \quad \Delta T = T_M - T_1$$

Zustandsfunktionen (nur von p, V, n, T abhängig):

Reaktionsenthalpie ΔH = umgesetzte Wärmemenge bei einer Reaktion

Innere Energie U= jedes System besitzt eine

Keine Arbeit (Volumenarbeit) bei isobarer Reaktion geleistet, so ist die freiwerdende Wärmemenge

$$\Delta Q = \text{dem gemessenen } \Delta U \quad \text{weil } \Delta U = \Delta H - p^* \Delta V \quad (\Delta V = 0)$$

Wärmekapazität ist jene Menge eines beliebigen Körpers die benötigt wird um mit seiner gegebenen Masse m um 1 Kelvin zu erwärmen. (z.B Wärmekapazität Kalorimeter C_k)

$$\text{Mit } p^* \Delta V = 0 \rightarrow Q = \Delta U = \Delta H$$

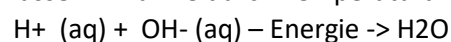
Mischungsmethode= Bestimmtes Volumen an Wasser (mit Masse m₁ und Temp. T₁) mit einer bestimmten Menge Wasser mit höherer Temperatur (T₂>T₁) (mit Masse m₂ und Temp.T₂) vermischt. Massen errechenbar durch Dichte&Volumen (Dichte=m/V ->Dichte*V=Masse).
->System wird definierte Wärmemenge abgeführt(Q_{ab})! Die vom kälteren Wasser aufgenommene Wärme wird durch Mischtemperatur T_M bestimmt! → Würde kein Wärmefluss mit Umgebung stattfinden, wäre die vom kälteren Wasser aufgenommene Wärmemenge gleich groß wie die vom warmen abgegebene

$$C_k = m_2 * c_w * \left(\frac{T_2 - T_M}{T_M - T_1} \right) - (m_1 * c_w)$$

(Spez.Wärmekapazität Wasser in Tabelle bei verschiedenen Temperaturen)

(T_M= Temp.NACH Neutralisationsreaktion, T₁=Temp.VOR Neutralisationsreaktion)

Neutralisationsreaktion von HCl und NaOH: hydratisierte H⁺-Ionen reagieren mit OH⁻-Ionen unter Energiefreisetzung zu Wasser ->Wärme durch Temperaturänderung bestimmbar



Gesamte Wärmekapazität Cg:

$$C_g = c_w * m_w + C_k \quad (m_w = V_w * \rho_w)$$

Für Reaktion HCL + NaOH gilt: $\Delta Q = \Delta H = \Delta U = -C_g * \Delta T$

Molare Reaktionsenthalpie ΔH_r wird durch Stoffmenge bestimmt

$$\Delta H_r = \Delta Q * \left(\frac{1}{n(\text{NaOH bzw. HCl})} \right)$$

Temperatursprung ΔT wird durch **Gangbeobachtung** (Temperaturverlauf der Reaktion gegen die Zeit) grafisch ermittelt:

Vorperiode= konstanter Temperaturanstieg/abfall, aufgrund der Temperaturdifferenz zum Labor

Hauptperiode= steiler Temperatursprung

Nachperiode= T erreicht Maximum und fällt ab bzw erreicht konst.Wert und steigt ist Beginn

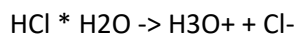
Bei Vorperiode vorwärts und bei Nachperiode rückwärts verlängern der Geraden. Senkrechte legen, sodass die Flächen A1 und A2 gleich groß sind -> Durch Achsenschnittpunkt dieser Gerade Zeit t ablesbar! Einsetzen in Formel und T1 und TM bestimmen! Extrapolation der Daten um Wärmefluss mit Umgebung bestmöglich zu korrigieren und annähernd adiabatisches System zu erreichen.

Verdünnungsenthalpie ΔH_v [J/mol]= Bei Verdünnung von HCl wird zusätzliche Wärmemenge frei.

Umgesetzte Wärme unseres Beispiels aus Verdünnungsenthalpie und Neutralisationsenthalpie:

$$\Delta Q = \Delta H_r = \Delta H_v + \Delta H_n$$

->Verdünnungsenthalpie ΔH_v dient als Korrekturwert und wird von allen ΔH_r Werten abgezogen



3 Wassermoleküle binden durch Wasserstoffbrücken an H_3O^+ und bildet eine Anordnung wie Wassermoleküle in Eis einnehmen-> da Ionen bis dahin noch nicht im vollen Ausmaß hydratisiert waren, wird bei dieser Reaktion Wärme frei! (Verdünnungsenthalpie)

Hydratationsenthalpie= hypothetischer Prozess, in dem Ionen aus Gaszustand in gelöste hydratisierte Ionen überführt werden.

Beliebiges Lösungsmittel= Solvatationsenthalpie

->Lsm Moleküle haben WW beim hydratisieren -> Wärme frei

Hydratationsenthalpie für „unendlich verdünnte Lösungen“ angegeben (sehr starke Hydratation)

Chromatografie

Der chromatografische Trennvorgang

Wanderung der Analyten in bewegten mobilen Phase (durch Kapillarkräfte bei DC, Druckgefälle bei GC, HPLC) vorbei an einer stationären Phase -> Aufgabe zu trennendes Gemisch zu Beginn -> Verteilung der zu trennenden Stoffe (unabhängig von physik.chem. WW (Adsorption, Ladungsunterschiede, Verteilung) in beiden Phasen -> Fluss mobiler Phase bewirkt ständige Neueinstellung des GGW

Nernst'sches Verteilungsgleichgewicht= Verteilung des Analyten zwischen stat.&mobilen Phase

$$K_A = \frac{c_s}{c_m} \quad (\text{mol. Kon. v. A in stat./mob Phase, Verteilungskoeffizient } K_A)$$

Verteilungskoeffizient K_A ist die GGW-Konstante eines Verteilungsgleichgewichts, abhängig von Art der Phasen, T, p.

Trennung aufgrund untersch. WW mit stationärer Phase -> untersch. Wanderungsgeschwindigkeiten

Bei der Verteilung (flüssig-flüssig) besteht das System aus 2 praktisch nicht mischbaren Flüssigkeiten und in einem 3. In beiden Phasen löslichen Stoff. Trennung: aufgrund unterschiedlicher Löslichkeiten des Stoffes in beiden Phasen. Unterschiedliche Löslichkeit aufgrund unterschiedlicher Polaritäten (gleich löst gleich am besten).

Nach Henry-Gesetz ist Löslichkeit eines Gases in einer Flüssigkeit (bei gegebener T) proportional zu seinem Druck:

$$c_{fl} = K * p_{gas} \quad K \dots \text{GGW-Konstante}$$

-> Daraus leitet sich Nernst Verteilungsgesetz: Gilt ganz allgemein für Verteilung eines Stoffes

$$\text{zwischen 2 Phasen: } \frac{c_{1,fl}}{p_{gas}} = K_1 \quad \frac{c_{2,fl}}{p_{gas}} = K_2 \quad \rightarrow \quad \frac{c_2}{c_1} = \frac{K_2}{K_1} = K_A$$

Retentionszeit= Zeit, die Analyt benötigt, um Trennsystem zu durchwandern (=Zeitspanne zwischen Injektion und Detektion) $tr = tm + ts$

(tr Retentionszeit gesamt, tm Totzeit (=Durchbruchzeit einer von der Trennsäule nicht zurückgehaltenen Substanz), ts Nettoretentionszeit)

Retentionsfaktor/ Kapazitätsfaktor k' : besser geeignet als Retentionszeit

-> Strömungsgeschwindigkeits- & Dimensionsabhängig!

Macht **chromatografische Systeme vergleichbar** und gibt an um wieviel länger sich eine Substanz auf Trennstrecke aufhält als in mobiler Phase. Stellt Verhältnis der Aufenthaltszeiten stat.&mob. Phase da. (K =Verteilungskoeffizient, V_s/V_m =Volumenverhältnis)

$$k' = K * \frac{V_s}{V_m} = \frac{ts}{tm} = \frac{u * tr}{L} - 1$$

(u =Geschwindigkeit, L = Länge der Trennsäule)

Kleine/zu große (Peakverbreiterung, nicht kosteneffizient) k' =schlecht

Praxis: $2 < k' < 5$

Chromatografische Auflösung

(Trennfaktor α beschreibt nur die Trennleistung -> Anzahl Trennstufen (N) und k' nicht berücksichtigt).

Die **tatsächliche Selektivität** eines Trennsystems wird mit chromat. Auflösung charakterisiert.

Auflösung R wird **experimentell** bestimmt durch **Basisbreiten 2er Peaks**

$$R_s = \frac{(tr)_B - (tr)_A}{w} = \frac{(tr)_B - (tr)_A}{(tr)_B} * \frac{\sqrt{N}}{4} = \frac{k'_B - k'_A}{1 + k'_B} * \frac{\sqrt{N}}{4} = \frac{\sqrt{N}}{4} * \left(\frac{\alpha - 1}{\alpha} \right) * \left(\frac{k'_B}{1 + k'_B} \right) \quad (\text{Grafik S.30 4.Skript})$$

Selektivität α / rel.Trennfaktor/ Maß für Trennbarkeit 2er Stoffe=

Fähigkeit eine Substanz in einer komplexen Matrix neben einer Stoffvielfalt störungsfrei bestimmen zu können. Je geringer die Störung, desto selektiver. Je selektiver die stationäre Phase eine Substanz festhält, desto unterschiedlichere Retentionszeiten. Unterschied groß genug -> trennbar

$$\alpha = \frac{t_{sB}}{t_{sA}} = \frac{k'_B}{k'_A} = \frac{K_B}{K_A}$$

Lassen sich 2 Substanzen nicht trennen, so ist $\alpha=1$ (eluieren zur selben Zeit).

Je größer α , desto besser sind sie trennbar, aber umso länger dauert es! Praxis= $\alpha=1,5$ anstreben

2 Substanzen lassen sich trennen, wenn sich deren Retentionsfaktoren ausreichend unterscheiden.

Modell der theoretischen Trennstufen zerlegt die stationäre Phase in theoretische Trennabschnitte

$$N = \frac{L}{H} \quad (N \dots \text{Anzahl Trennstufen, } L \dots \text{Gesamtlänge, } H \dots \text{Trennstufenhöhe})$$

Theoretische Trennstufenmodell zerlegt die stationäre Phase in einzelne Teilabschnitte in denen ein GGW zwischen stationärer und mobiler Phase besteht. Trennsäule in Abschnitte (Böden) geteilt
Zahl der theoretischen Trennstufen ist ein quantitatives Maß für die **Trennleistung** einer chromatografischen Trennstrecke (z.B.Säule).

Je größer die Zahl, desto besser die Komponentenaufteilung. Bei genügend großer Aufteilung näherungsweise Gauß-Peak -> Erklärung gaußförmiger Peaks in Chromatografie! (Peakverbreiterung aufgrund längerer Verweilzeit im Trennsystem). Gauß-Form-Peaks ermöglichen Trennstufenanzahlbestimmung durch Ausmessen.

$$N = 5,54 * \left(\frac{tr}{b_{0,5}}\right)^2 \quad N = 16 * \left(\frac{tr}{w}\right)^2 \quad \frac{1}{H} = \text{Anzahl der Böden pro Meter} \rightarrow \text{aussagekräftiger}$$

$b_{0,5}$...halbe Höhe Peakbreite [min], tr ...Retentionszeit [min], L ...[m], N ...dimensionslos

Gesetz von Raoult beschreibt WW 2er Substanzen

Bei GC kann Analyt nur mit stationärer Phase (=immobiler Flüssigkeitsfilm in Kapillare oder auf Partikeln) in WW treten, da die mobile Phase ein inertes Gas (N_2, H_2, He) ist.

-> untersch.WW mit stationärer Phase wird von Dampfdruck und Aktivitätskoeffizient(c und flüssigphasenabhängig) bestimmt:

$$p_1 = p_1^\circ * x_1 * \gamma_1$$

(p_1 ...Dampfdruck Komponente 1 über Mischung
stati.Flüss.&mob.Gasphase, p_1° ... Dampfdruck reine Komponente,
 x_1 ... Stoffmengenanteil Komponente 1 in Mischung,
 γ_1 ...(Gamma)Aktivitätskoeffizient der Komponente 1 in Flüssigkeitsfilm)

Trennbedingung= 2 Substanzen können getrennt werden, wenn sie unterschiedlichen Dampfdruck und/oder Aktivitätskoeffizienten aufweisen

Retentionszeit Komponente 1/Retentionszeit Komponente 2=

$$\frac{\frac{p_1}{x_1}}{\frac{p_2}{x_2}} = \frac{p_1^\circ * \gamma_1 f}{p_2^\circ * \gamma_2 f}$$

Dünnschichtchromatografie S.32 4.Skript sehr übersichtlich und gut beschrieben.

Zusätzlich auch Material von IC-Skript wissen (UV-Lampen, DC-Kammern, DC-Fertigfolien-Kieselgel, Kolbenhubpipette, Pipettenspitzen, Chromatografiertrog(kammer), Standards, Detektoren) und Skizze auf letzter Seite der Probe

Gaschromatografie

Mobile Phase ist ein **inertes Gas**, das durch **dünne Glaskapillare** wandert, in der sich die stationäre Phase befindet. Die zu analysierenden Stoffe im gas- oder dampfförmigen Zustand können adsorptions- als auch verteilungschromatografisch getrennt werden.

Grafik S. 50 4.Skript

Kontinuierlich nacheinander ablaufende Schritte:

1. Gas/verdampfbare Flüssigkeit/ unzersetzt verdampfbarer Feststoff wird über Probenaufgabeteil in Trennsäule gegeben.
2. Substanzen mit Hilfe des Trärgases durch thermostatische Säule transportiert.
3. In Thermostatischer Säule findet chromatographische Vorgang (bei festgelegter T) statt.
4. Getrennte Substanzen passieren nach Verlassen der Trennsäule den nacheinander Detektor.
5. Detektor zeigt über Schreiber/Integrator jeden Bestandteil an.

Steuerung Gaszufuhr: Druck-&Strömungsregler, Drossel, Nadelventil, Manometer, Strömungsmesser.

Probenaufgabe: verschiedene Injektoren.

Trennsäulen: gepackte oder Kapillarsäulen.

Theromstatisierter Ofen

Detektoren: WLD, FID, ECD

Kapillarsäulen: bis 100m lang

Dünnschicht-Kapillarsäulen: Trennflüssigkeit (stat.Phase) direkt auf inneren Wandung des Kapillarrohres.

Dünnschichtkapillaren: dünne Schicht eines Trägermaterials auf innerer Wandung mit flüssiger Phase belegt. Vorteil: *hoher belastbar* als Dünnschichtkapillare

Alle 3 Kapillarsäulen haben offenen Längskanal -> Gasvolumen verhältnismäßig groß zu mob.Phase

Kapillarsäulen können Trennstufenzahlen von 100.000 und mehr erreicht werden!

Hohe Trennstufenzahl kommt durch Länge zustande. Geringere Trägergasströmung->

Injektionsvolumen bei Kapillarsäulen niedriger als bei gepackten nötig!

Vorteile: extrem hohe Trennstufenanzahl, geringer Gasverbrauch (H₂ hochrein teuer)

Nachteil: geringe Belastbarkeit

Stationäre Phase einer **gepackten Säule** befindet sich in Rohren (Glas, Quarz mit inneren d=3-8mm und l=1-3m).

Vorteile: robust, einfach zu handhaben, erlaubt Injektion großer Probemengen

Nachteil: geringe Trennstufenanzahl

(Van-Deemeter-Grafik S.56 4.Skript (n₂, He, H₂), x-Achse..theret.Bodenhöhe H, y-Achse...Trägerfluss; Zeigt optimale Gasflüsse)

Ionenchromatografie

Mischungen verschiedener Anionen und Kationen in wenigen Minuten trennbar

Säulen mit d von 4-2mm und 250mm l

Ionenaustausch,-ausschluss,-paarbildung => Ionenchromatografie

Stöchiometrisch verlaufende chem.Reaktion: Ionen in Lösung und fester Stoff. Stationäre Phase trägt funktionelle Gruppen->kann Ionen wegen elektrost.Kräfte fixieren. Theoretisch voll reversibel, GGW stellt sich ein, auf welcher Seite es liegt, hängt von der Affinität der Ionen zu funktionellen Gruppen ab.

Kationenaustauschharze: SO_3^- (Sulfonate, starke Austauscher) & COO^- (Carboxylgruppe, schwache Austauscher) ->aktive Zentren

Anionenaustauschharze: $\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ (Trimethylammonium, stark) & $\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{OH})^+$ (Dimethylethanolammonium, schwache)
->funktionelle Gruppen

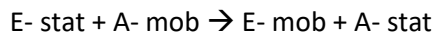
Selektivität erreicht durch Wahl funkt.Gruppen, Puffersystem, Ionenstärke (mobile Phase)

$$I = \frac{1}{2} * \text{Summe} (c_i * z_i^2) \quad (c_i \dots \text{Stoffmengenkonz. einzelne Ionensorte, } z_i \dots \text{Ladungszahl})$$

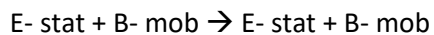
Je höher I, desto schneller eluieren Ionen! (einfach geladene immer schneller als 2fach oder 3fach geladene)

Trennung aufgrund verschiedener GGW: getrennte Ionen verursachen Leitfähigkeitsänderung diese wird detektiert.

Beispiel: Quantifizierung von F^- , Cl^- , NO_3^- , NO_2^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} mit basischen Elutionsmittel ($\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ - Puffer). pH=10-11



$$KA = \frac{[\text{A}^-]_{\text{stat}} * [\text{E}^-]_{\text{mob}}}{[\text{A}^-]_{\text{mob}} * [\text{E}^-]_{\text{stat}}}$$



$$KB = \frac{[\text{B}^-]_{\text{stat}} * [\text{E}^-]_{\text{mob}}}{[\text{B}^-]_{\text{mob}} * [\text{E}^-]_{\text{stat}}}$$

Nützliches für Berechnungen:

1 mol H⁺ = ½ mol CaCO₃ Acetat=CH₃COO⁻

Mal 2 rechnen (hat man das andere (I₂, KMnO₄, HCl) durch 2 rechnen, eh logisch^^ ☺):

$n(\text{Ascorbinsäure}) \cdot 2 \rightarrow n(\text{I}_2)$

$n(\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot 2 \rightarrow n(\text{KMnO}_4)$

$n(\text{CaCO}_3) \cdot 2 \rightarrow n(\text{HCl})$

bei Eisen und KMnO₄ muss man **nichts** ändern, das passt schon so! $n(\text{Fe}^{2+})=n(\text{KMnO}_4)$

Urtitersubstanzen:**Redoxtitration:**

Na₂C₂O₄ Natriumoxalat (Manganometrie)

KI Kaliumiodid (Iodometrie)

$\text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightarrow 2 \text{CO}_2 + 2\text{e}^-$

$\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-$

$2\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{e}^-$

Komplexometrie:

EDTA Ethylendiamintetraessigsäure

CaCO₃ Calciumcarbonat

$\text{Mg}^{2+} + \text{H}_2\text{Y}^{2-} \rightarrow \text{MgY}^{2-} + 2\text{H}^+$

$\text{CaCO}_3 + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3 (= \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2)$

Säure/Base:

NaCl Natriumchlorid

H₂C₂O₄ · 2H₂O Oxalsäuredihydrat

$\text{NaCl} + \text{HCl} \rightarrow \text{Na}^+ + 2\text{Cl}^- + \text{H}^+$

$\text{NaCl} + \text{NaOH} \rightarrow 2\text{Na}^+ + \text{OH}^- + \text{Cl}^-$

Indikatoren + Umschlagsbereich

Methylorange 3,1-4,4

SBV-Mischindikator 4-6

Tashiro-Kontrastindikator 4-6

Methylrot 4,2-6,2

Lackmus 5-8

Phenolphthalein 8,2-9,2

Strahlungs- & Reflexionsverlust gerätetechnisch kompensieren:

Detektoren: Durch **Dynoden** zwischen Kathode und Anode fällt eine Spannung von 100V ab, der Stromfluss wird um Faktor 10⁴-10⁷ verstärkt.

Monochromatoren (Gitter/Prismenmonochromatoren) zerlegen das Licht in seine Spektralfarben und stellen auf die optimale Absorptionsfrequenz ein.