

Protokoll

Instrumentalpraktikum

Studiengang Chemie (Bachelor)

Universität Leipzig

2. Semester

Sebastian Blanke

Toshiki Ishii

Inhaltsverzeichnis

Versuch A: Säure-Base-Titrationen mit der Glaselektrode	3
Versuch A – Aufgabe 1: Titerbestimmung mit HCl	3
Versuch A – Aufgabe 2: Bestimmung von $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	8
Versuch A – Aufgabe 3: Bestimmung von H_3PO_4	10
Versuch B: Elektrogravimetrie und Amperometrische Titration	14
Versuch B – Aufgabe 1: Elektrogravimetrische Bestimmung von Cu^{2+}	14
Versuch B – Aufgabe 2: Amperometrische Bestimmung von Fe^{3+}	17
Versuch C: Potentiometrie	22
Versuch C – Aufgabe 1: VO_3^- -Titration	22
Versuch C – Aufgabe 2: Cl^- -Bestimmung mittels Kalibrierkurve	27
Versuch D: Leitfähigkeitsmessungen	32
Versuch D – Aufgabe 1: Funktionskontrolle und Kalibrierung	32
Versuch D – Aufgabe 2: Bestimmung einer Dissoziationskonstante	33
Versuch D – Aufgabe 3: CH_3CO_2^- -Titration	36
Versuch E: Fotometrie	41
Versuch E – Aufgabe 1: Bestimmung der Komplex-Zusammensetzung	41
Versuch E – Aufgabe 2: Fe^{3+} -Bestimmung als Sulfosalicylsäure-Komplex	43
Versuch F: Polarografie	48
Versuch F – Aufgabe 1: Aufnahme von Polarogrammen	48
Versuch F – Aufgabe 2: Cd^{2+} -Bestimmung	52

Vorbemerkungen

Auswertungen

Die Auswertung aller Versuche außer B1 erfolgte während des Praktikums grafisch auf Millimeter-Papier. Für annähernd lineare Zusammenhänge wurde dabei der Schnittpunkt der Geraden bestimmt, für die anderen Kurven wurden Äquivalenzpunkte (bei Polarogrammen Halbstufenpotentiale) mithilfe des Wendetangentenverfahrens bestimmt. Die originalen Zeichnungen sind im Anhang zu finden.

Bei der Erstellung dieses Protokolls wurde dagegen sowohl für die Darstellung als auch Auswertung der Computer genutzt. Kurven wurden dabei stets mit *qtplot 0.9.8.9* gefittet. Wenn in einem mit dem Computer erstellten Diagramm Messpunkte durch eine Kurve verbunden worden sind, so handelt es sich (sofern nicht anders angegeben) immer um diese angepasste Kurve.

Aufgrund der nachträglichen Auswertung mit dem Computer stimmen die in diesem Protokoll berechneten Werte nicht zur Gänze mit denen im Analysenbuch überein.

Bürettenfehler

Die auf Büretten angegebenen Toleranzen beziehen sich auf Einzelmessungen. Dagegen wurden in Aufgaben, in denen titriert wurde, grundsätzlich viele verschiedene Messpunkte mit unterschiedlichen Verbräuchen aufgezeichnet. Die Abweichungen der Volumina konnten deshalb von *qtipolot* statistisch erfasst werden und mussten bei der abschließenden Auswertung nicht zusätzlich berücksichtigt werden.

Versuch A: Säure-Base-Titrationsen mit der Glaselektrode

03.05.2013

Versuch A – Aufgabe 1: Titerbestimmung mit HCl

A1 Aufgabenstellung

Der Titer der NaOH-Maßlösung war durch Titration einer eingestellten HCl zu bestimmen.

A1 Geräte und Chemikalien

- Bürette, Klammer, Stativ, Trichter, Filterpapier
- *p*H-Meter (TM 39), Glaselektrode in 3 mol L⁻¹ KCl, Netzteil
- 1 Vollpipette (10 mL) mit Peleusball
- Becherglas (250 mL)
- Uhrglas (4 cm)
- Becherglas (400 mL) für Abfall
- Papierhandtücher
- HCl-Maßlösung (0,1 mol L⁻¹) im Becherglas (25 mL)
- NaOH (0,10 mol L⁻¹) mit Becherglas (25 mL)
- H₂O (vollentsalzt) mit Becherglas (50 mL)

A1 Durchführung und Beobachtungen

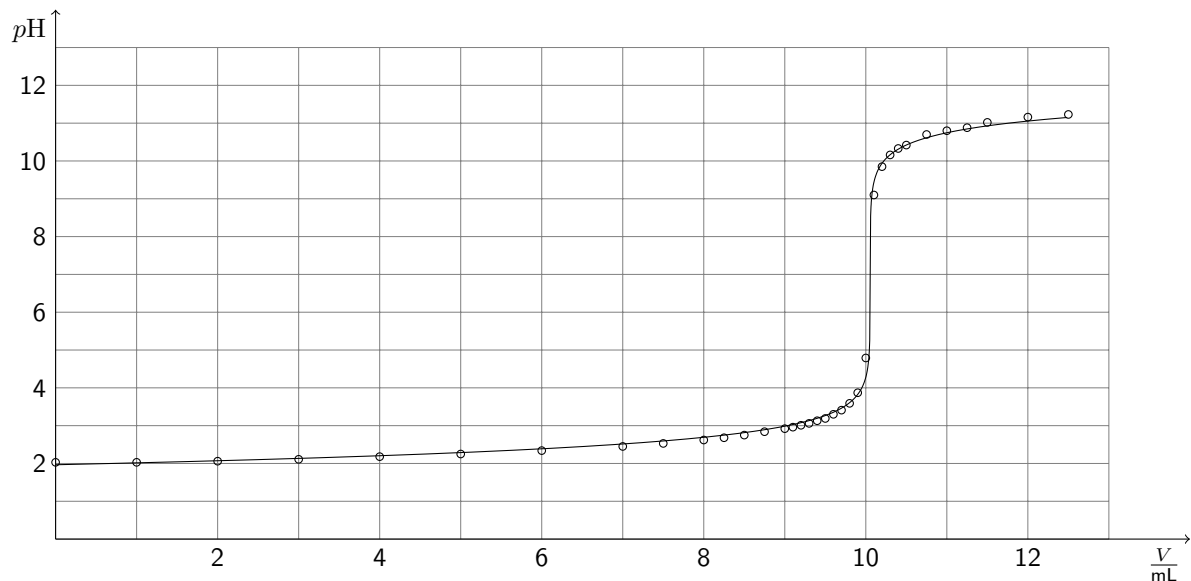
10 mL der HCl wurden mittels Vollpipette in einem 250 mL-Becherglas vorgelegt und auf etwa 100 mL aufgefüllt. Die Bürette wurde mit der NaOH-Lösung gespült und dann befüllt. Das *p*H-Meter wurde eingeschaltet, die Glaselektrode abgespült und in das 250 mL-Becherglas gestellt.

Mit der Bürette wurde anfangs in 1,00 mL-Schritten NaOH in das Becherglas mit der HCl titriert. Mit der *p*H-Elektrode wurden an der Bürette hängende Tropfen aufgenommen, umgerührt und (meist etwa 30 s) gewartet bis das *p*H-Meter einen konstanten *p*H-Wert anzeigte, der dann notiert wurde. Mit steigendem *p*H-Wert wurden die Schritte kleiner gewählt, nach dem Äquivalenzpunkt dann allmählich wieder größer. Bei *p*H = 11 wurde die Titration beendet.

A1 Messwerte

$\frac{V}{\text{mL}}$	pH	$\frac{V}{\text{mL}}$	pH	$\frac{V}{\text{mL}}$	pH	$\frac{V}{\text{mL}}$	pH	$\frac{V}{\text{mL}}$	pH
0,00	2,03	7,00	2,45	9,10	2,96	9,80	3,59	10,50	10,42
1,00	2,03	7,50	2,53	9,20	3,01	9,90	3,87	10,75	10,70
2,00	2,06	8,00	2,62	9,30	3,06	10,00	4,79	11,00	10,80
3,00	2,11	8,25	2,68	9,40	3,13	10,10	9,10	11,25	10,88
4,00	2,18	8,50	2,75	9,50	3,19	10,20	9,85	11,50	11,02
5,00	2,25	8,75	2,84	9,60	3,30	10,30	10,16	12,00	11,16
6,00	2,34	9,00	2,92	9,70	3,41	10,40	10,33	12,50	11,23

A1 Auswertung



Für die Auswertung wurde eine Kurve der Form

$$V(\text{pH}) = V_0 \cdot \frac{\frac{n_{\text{HCl}}}{V_0} \cdot \frac{K_{a1}}{10^{-\text{pH}}} \cdot \left(\frac{K_{a2}}{10^{-\text{pH}}} \cdot \left(\frac{K_{a3}}{10^{-\text{pH}}} \cdot (0+3)+2 \right) + 1 \right)}{\frac{K_{a1}}{10^{-\text{pH}}} \cdot \left(\frac{K_{a2}}{10^{-\text{pH}}} \cdot \left(\frac{K_{a3}}{10^{-\text{pH}}} + 1 \right) + 1 \right) + 1} - 10^{-\text{pH}} + \frac{K_w}{10^{-\text{pH}}}}{c_{\text{NaOH}} + 10^{-\text{pH}} - \frac{K_w}{10^{-\text{pH}}}}$$

mit den festen Parametern $K_{a2} = 0$, $K_{a3} = 0$, $c_{\text{HCl}} = 0,001 \text{ mol}$ gefittet. Um Fehler, die aus der Nicht-Idealität der Lösung resultieren, zu minimieren, wurden dafür nur Wertepaare im pH-Bereich 3,5...10,5 ausgewertet.

Nach dem Fitten betrug der Parameter

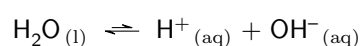
$$c_{\text{NaOH}} = 0,09946 \text{ mol L}^{-1}$$

Der Titerfaktor beträgt demzufolge $t = 0,9946$.

A1 Diskussion

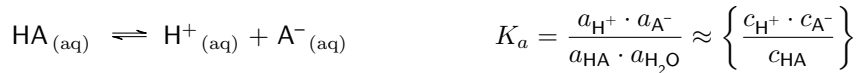
Zu den verwendeten Lösungen

Das in diesem Experiment verwendete Lösungsmittel H_2O ist ein Ampholyt. Das bedeutet, dass es sowohl als Säure als auch als Base reagieren kann. Zu einem kleinen Anteil reagiert es auch mit sich selbst nach

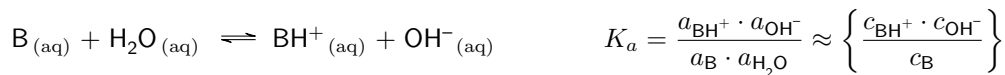


Es stellt sich ein Gleichgewicht ein, in dem bei 25 °C die Konzentration sowohl der H⁺-Ionen als auch der OH⁻-Ionen 1,0 · 10⁻⁷ mol L⁻¹ beträgt. Allgemein beträgt das Produkt der Aktivitäten von H⁺- und OH⁻-Ionen in wässriger Lösung bei 25 °C $K_w = 1,0 \cdot 10^{-14}$.

Die Zugabe einer kleinen Menge Säure oder Base, die nach



beziehungsweise

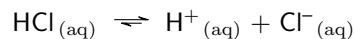


mit H₂O reagiert, führt deshalb zu einer großen Änderung der H⁺-Konzentration, die je nach Säure- beziehungsweise Basengehalt der Lösung einen Bereich von über 14 Größenordnungen umspannen kann. Die Angabe der H⁺-Konzentration als solche, um die Acidität/Basizität einer Lösung anzugeben, ist deshalb unhandlich und es wird der pH-Wert definiert. Dieser beträgt

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+} \approx -\lg \{c_{\text{H}^+}\}$$

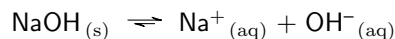
Die Klammern {} sind dabei als mathematischer Operator zu verstehen und bedeuten, dass alle Konzentrationen durch die Einheit mol L⁻¹ zu dividieren sind.

HCl-Lösung (Salzsäure) ist eine Lösung von HCl-Molekülen in H₂O. Als starke Säure reagiert HCl mit dem Lösungsmittel nahezu vollständig nach

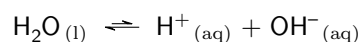


und erniedrigt auf diese Weise den pH-Wert.

NaOH-Lösung (Natronlauge) ist eine Lösung des Salzes NaOH in H₂O. Dabei dissoziiert NaOH gemäß

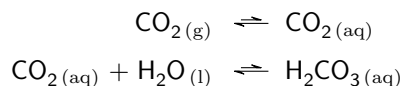


Einige der dabei in Lösung gehenden OH⁻-Ionen reagieren mit den in der Autoprotolyse des Wassers nach

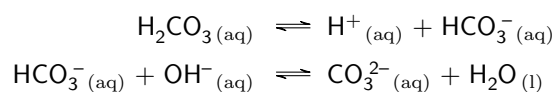


gebildeten H⁺-Ionen und bilden in der Umkehrreaktion der Autoprotolyse (Neutralisation) wieder H₂O-Moleküle, sodass sich das Gleichgewicht neu einstellt. Auf diese Weise sinkt die H⁺-Konzentration und der pH-Wert steigt.

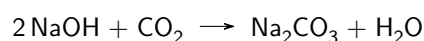
In der Luft ist mit einem Partialdruck von 38 Pa das Gas CO₂ enthalten. Dieses löst sich in gewissem Ausmaß in H₂O und bildet die instabile Kohlensäure H₂CO₃:



Diese protolysiert als mittelstarke Säure nach



Aus diesem Grund zeigt das pH-Meter für das im Labor zur Verfügung stehende H₂O einen pH-Wert von 5,3 an. Ein Problem stellt CO₂ bei der Handhabung von NaOH dar, da es nach der Bruttogleichung



die Zusammensetzung der Lösung dauerhaft verändert. Da nachher wie vorher die Gesamtkonzentration an Base gleich ist, stellt dies bei Titrationsen im sauren Bereich kein Problem dar. Wird jedoch im basischen Bereich titriert, führt die Verwendung einer CO_3^{2-} -haltigen NaOH-Maßlösung zu einer systematischen Übertitration, da zwar das CO_3^{2-} noch relativ basisch ist, HCO_3^- jedoch nur noch eine mittelstarke Base ($pK_b = 7,48$) ist und im Basischen kaum noch umgesetzt wird. Da dieser Fehler im weitesten Sinne durch das in der Lösung vorhandene CO_3^{2-} verursacht wird, wird er gelegentlich auch als Carbonat-Fehler bezeichnet.

Äquivalenzpunkt

Am Äquivalenzpunkt sind die Stoffmengen an Säure und Base gleich. Handelt es sich dabei um ausreichend starke Säuren und Basen, so führt am Äquivalenzpunkt die Zugabe kleiner Mengen Säure oder Base zu einer Änderung der H^+ -Konzentration um mehrere Größenordnungen. Es kommt zu einem $p\text{H}$ -Sprung. Bei der durchgeführten Titration von HCl gegen NaOH lag der Sprungbereich bei $p\text{H}$ 4...9.

Zur Messmethode

Eine Glaselektrode nutzt Konzentrationsunterschiede der H^+ -Ionen zwischen der Lösung im Inneren der Elektrode und H^+ -Ionen in der zu messenden Lösung. Ist der $p\text{H}$ -Wert in der zu messenden Lösung niedriger (die Konzentration an H^+ höher) als in der Glaselektrode, so lagern sich H^+ -Ionen von außen an die Glaselektrode an. Dies führt zur Verdrängung der in der Glasmembran befindlichen und dort frei beweglichen Na^+ -Ionen, die tendenziell ins Innere der Membran wandern und dort ein messbares positives Potential verursachen. Liegt der $p\text{H}$ -Wert der zu messenden Lösung im basischen Bereich, so läuft der Prozess anders herum ab und es entsteht ein negatives Potential.

Die Affinität der Glasmembran für H^+ -Ionen ist um viele Größenordnungen höher als die für jede andere Sorte von Kationen. Ist jedoch die H^+ -Konzentration extrem niedrig ($p\text{H} > 11$), so ist der Effekt anderer Kationen nicht mehr vernachlässigbar. Meist sind es Na^+ -Ionen, die sich bei hohem $p\text{H}$ -Wert von außen an der Glasmembran anlagern und auf diese Weise einen niedrigeren $p\text{H}$ -Wert vortäuschen. Man spricht deshalb auch vom Natrium-Fehler.

Der Natrium-Fehler muss bei Titrationsen nicht berücksichtigt werden, da es nicht auf absolute $p\text{H}$ -Werte ankommt, sondern nur auf die Änderung des $p\text{H}$ -Wertes bei Zugabe von Maßlösung. Zwar wird durch den Natrium-Fehler auch die Änderung des $p\text{H}$ -Wertes geringfügig beeinflusst, doch in dem Bereich, in dem der Natrium-Fehler auftritt, kann ohnehin nicht mehr titriert werden. In Fällen, in denen der Äquivalenzpunkt in diesem Bereich liegt, muss eine andere Methode als die Säure-Base-Titration zur Bestimmung eingesetzt werden.

Zur Durchführung

Grundsätzlich kann zur Titereinstellung eine definierte Menge NaOH vorgelegt und mit HCl titriert werden oder eine definierte Menge HCl vorgelegt und mit NaOH titriert werden. Bei dieser Einstellung wurde mit NaOH titriert, um den Schritt des zwischenzeitlichen Spülens zu sparen.

Um den Äquivalenzpunkt herum müssen möglichst kleine Volumina an NaOH zugegeben werden, damit dieser besser erkennbar ist. Der Bereich kleiner Volumenzugaben sollte dabei eher großzügig gewählt werden, um die Wendetangenten besser anlegen zu können. Werte weit jenseits des Äquivalenzpunktes spielen für die Auswertung keine Rolle, sodass bei einem entsprechend hohen $p\text{H}$ -Wert ($p\text{H} = 11$) die Titration beendet werden kann.

Rühren nach jeder Zugabe ist (insbesondere um den Äquivalenzpunkt, aber auch allgemein) wichtig, um eine möglichst gleichmäßige Verteilung der Ionen zu gewährleisten. Je größer die Inhomogenitäten in der Lösung sind, desto größer ist der Fehler des pH -Wertes.

Bedeutung dieser Titration

Eine korrekte Durchführung von Titerbestimmungen ist unbedingt erforderlich, da Abweichungen des Titers auch Einfluss auf die Genauigkeit folgender Bestimmungen haben (hier die Bestimmung von Essigsäure und Phosphorsäure).

A1 Fehlerbetrachtung und Fehlerrechnung

Wie bereits in der Diskussion erwähnt, enthielt die NaOH-Lösung neben NaOH als Base auch Na_2CO_3 . Eine Unterscheidung zwischen beiden Basen ist jedoch mittels Titration gegen HCl nicht möglich, sodass der Fehler an dieser Stelle nicht bestimmt werden kann (für eine Quantifizierung siehe Diskussion A3 auf Seite 12).

Bei der Bestimmung des pH -Wertes konnten mehrere Fehler auftreten. Es wurde immer intensiv gerührt, jedoch konnte mangels Sichtbarkeit der einzelnen Ionen eine gleichmäßige Verteilung nicht garantiert werden, sodass der lokale pH -Wert an der Elektrode möglicherweise nicht den Gleichgewichts- pH -Wert der gesamten Lösung widerspiegelte. Zudem brauchte es etwa 30 s. . . 60 s, bis sich das Potential an der Glaselektrode eingestellt hatte. Der angezeigte pH -Wert änderte sich bei einigen Messungen sogar noch nachdem das Gerät angezeigt hatte, dass der pH -Wert konstant wäre. Aus Zeitgründen mussten hier Abstriche bei der Genauigkeit in Kauf genommen werden. Der Fehler hatte jedoch aufgrund der Art der Auswertung nur wenig Einfluss auf das Gesamtergebnis der Titration.

Die Konzentration der NaOH berechnet sich nach

$$c_{\text{NaOH}} = c_{\text{HCl}} \cdot \frac{V_{\text{HCl}}}{V_{\text{NaOH}}},$$

sodass für die Unsicherheit gilt:

$$u(c_{\text{NaOH}}) = \sqrt{\left(u(c_{\text{HCl}}) \cdot \frac{V_{\text{HCl}}}{V_{\text{NaOH}}}\right)^2 + \left(u(V_{\text{HCl}}) \cdot \frac{c_{\text{HCl}}}{V_{\text{NaOH}}}\right)^2 + \left(u(V_{\text{NaOH}}) \cdot \frac{c_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}}{V_{\text{NaOH}}^2}\right)^2}$$

Die Unsicherheit der HCl-Konzentration ist nicht bekannt. Da es sich jedoch um eine industrielle Maßlösung handelte, ist davon auszugehen, dass der Fehler vernachlässigbar ist. Quantifizierbar sind dagegen die Toleranzen der 10 mL-Vollpipette und der Bürette, die beide etwa $\pm 0,03$ mL betragen. Dabei bezieht sich der Bürettenfehler jedoch auf eine Einzelmessung und hat aufgrund der Tatsache, dass viele Messpunkte aufgezeichnet wurden, auf den Gesamtverlauf der Kurve einen wesentlich geringeren Einfluss. Da die Unsicherheit der Kurvenparameter von *qtiplot* ausgegeben wird, kann auf eine Abschätzung des Ablesefehlers an dieser Stelle sogar ganz verzichtet werden, sodass sich die Gesamtunsicherheit aus der Unsicherheit des Volumens der Vollpipette und dem von *qtiplot* berechneten Fehler von $\pm 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ berechnet:

$$\begin{aligned} u(c_{\text{NaOH}}) &= \sqrt{\left(\pm 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}\right)^2 + \left(\pm 0,03 \text{ mL} \cdot 0,1 \text{ mol L}^{-1} \cdot \frac{10 \text{ mL}}{(10,054 \text{ mL})^2}\right)^2} \\ &= \pm 3,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \end{aligned}$$

Dies ergibt eine NaOH-Konzentration von

$$c_{\text{NaOH}} = (99,46 \pm 0,34) \text{ mmol L}^{-1}$$

Versuch A – Aufgabe 2: Bestimmung von $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$

A2 Aufgabenstellung

Die Masse an $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ war durch Titration gegen die zuvor eingestellten NaOH zu bestimmen.

A2 Geräte und Chemikalien

- Bürette, Klammer, Stativ, Trichter, Filterpapier
- pH -Meter (TM 39), Glaselektrode in 3 mol L^{-1} KCl , Netzteil
- Uhrglas (4 cm)
- Becherglas (400 mL) für Abfall
- Papierhandtücher
- $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ -Analyselösung im Becherglas (250 mL)
- NaOH ($0,10 \text{ mol L}^{-1}$) mit Becherglas (25 mL)
- H_2O (vollentsalzt)

A2 Durchführung und Beobachtungen

Die Analyselösung wurde zunächst auf etwa 100 mL aufgefüllt, die Bürette mit Natronlauge befüllt und die abgespülte pH -Elektrode in die Analyselösung gestellt. Dann wurde, wie im ersten Versuch beschrieben, titriert.

A2 Messwerte

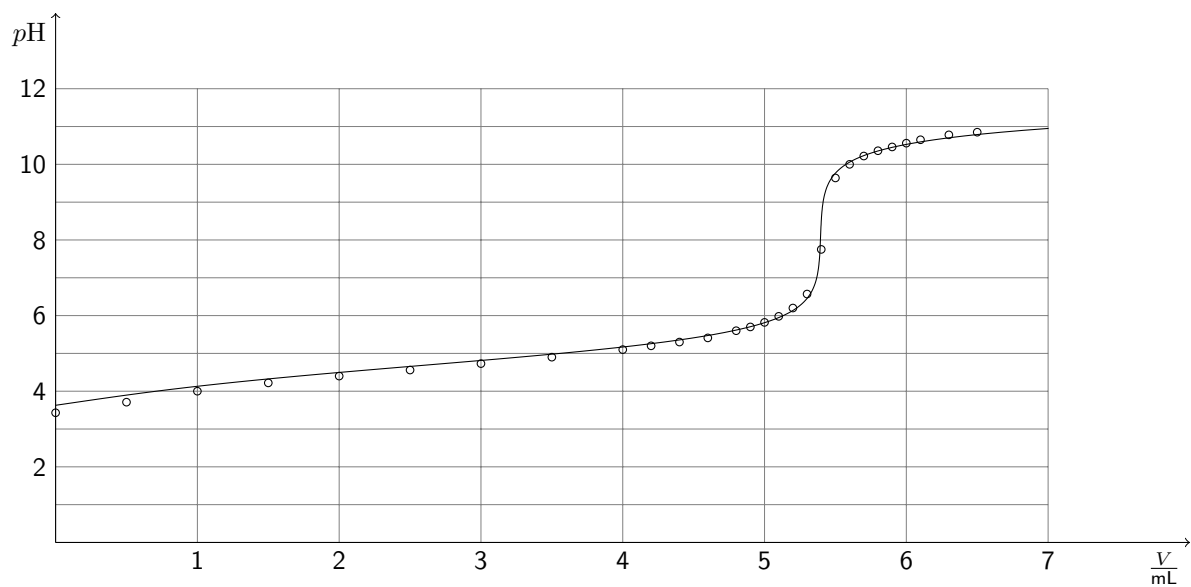
Werte Blanke				Werte Ishii			
$\frac{V}{\text{mL}}$	pH	$\frac{V}{\text{mL}}$	pH	$\frac{V}{\text{mL}}$	pH	$\frac{V}{\text{mL}}$	pH
0,00	3,43	5,00	5,82	0,00	3,22	5,20	5,69
0,50	3,71	5,10	5,98	0,50	3,58	5,40	5,95
1,00	4,00	5,20	6,20	1,00	3,99	5,60	6,52
1,50	4,22	5,30	6,57	1,54	4,20	5,70	7,62
2,00	4,40	5,40	7,75	2,00	4,39	5,80	9,54
2,50	4,56	5,50	9,64	2,50	4,53	5,90	9,95
3,00	4,73	5,60	10,00	3,00	4,69	6,00	10,14
3,50	4,90	5,70	10,22	3,50	4,84	6,20	10,41
4,00	5,10	5,80	10,36	4,00	5,02	6,40	10,59
4,20	5,20	5,90	10,46	4,20	5,08	6,60	10,70
4,40	5,30	6,00	10,56	4,40	5,17	6,80	10,79
4,60	5,41	6,10	10,65	4,60	5,26	7,00	10,87
4,80	5,60	6,30	10,78	4,80	5,38	7,50	11,00
4,90	5,70	6,50	10,85	5,00	5,52	8,00	11,09

A2 Auswertung

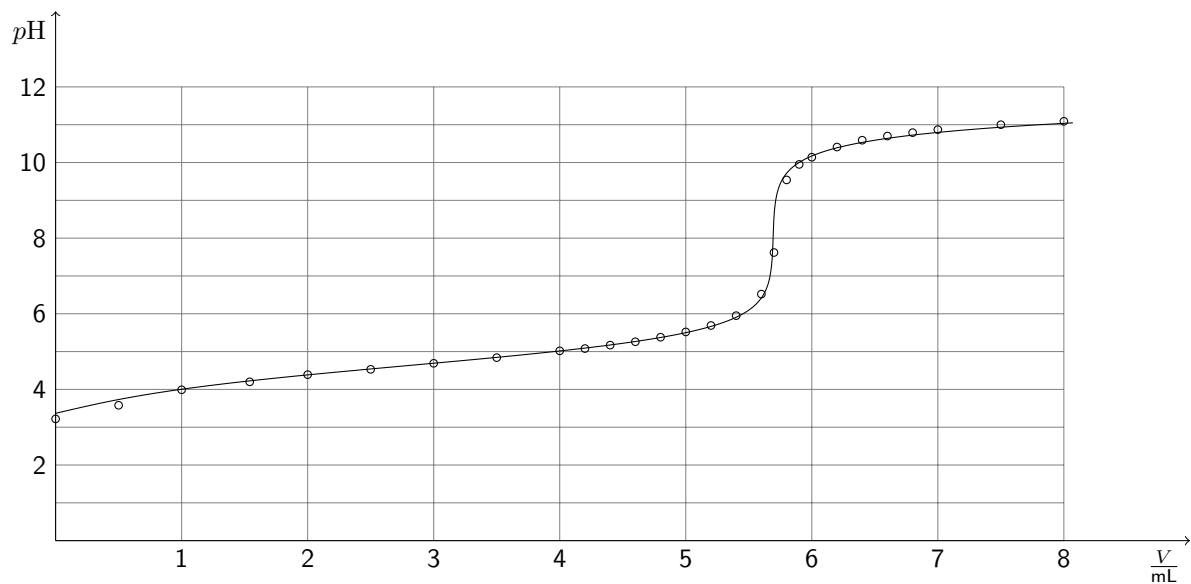
Zur Auswertung wurde eine Titrationskurve wie in Aufgabenteil 1 mit den konstanten Parametern $K_{a2} = K_{a3} = 0$ und $c_{\text{NaOH}} = 0,099464 \text{ mol L}^{-1}$ gefittet. Die Masse an $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ berechnet sich aus dem Fitparameter $n_{\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}}$ nach

$$m_{\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}} = M_{\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}} \cdot n_{\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}}$$
$$m_{\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}, \text{Blanke}} = 60,052 \text{ g mol}^{-1} \cdot 536,6 \mu\text{mol} = 32,2 \text{ mg}$$
$$m_{\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}, \text{Ishii}} = 60,052 \text{ g mol}^{-1} \cdot 566,3 \mu\text{mol} = 34,0 \text{ mg}$$

Analyse von Sebastian Blanke

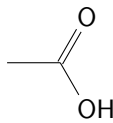


Analyse von Toshiki Ishii

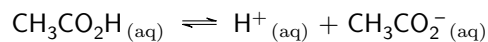


A2 Diskussion

Essigsäure $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ hat die Strukturformel



und ist eine mittelstarke Säure mit $pK_a = 4,76$. Das Protolysegleichgewicht



liegt deshalb zu Beginn der Titration relativ weit auf der linken Seite. Wird nun NaOH zugegeben, so sinkt die H^+ -Konzentration in der Lösung ab und das Gleichgewicht verschiebt sich zunehmend auf die rechte Seite. Da $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ in diesem Bereich die OH^- -Ionen abfängt und mit ihnen zu CH_3CO_2^- und H_2O reagiert, ändert sich der pH -Wert bei Zugabe von NaOH nur wenig. Man spricht deshalb auch vom Pufferbereich.

Ein weiterer Effekt bei der Titration einer schwachen Säure mit NaOH ist die Verschiebung der Lage des Äquivalenzpunktes. Er lag im durchgeführten Versuch etwa bei $\text{pH} = 8$. Dies lässt sich damit erklären, dass am Äquivalenzpunkt praktisch eine NaCH_3CO_2 -Lösung vorliegt. Das CH_3CO_2^- -Ion nimmt als schwache Base in geringem Umfang H^+ -Ionen aus der Lösung auf und beeinflusst so den pH -Wert.

A2 Fehlerbetrachtung und Fehlerrechnung

Anders als im ersten Versuch wurde hier die gesamte Analysenlösung titriert, sodass kein Pipettierfehler auftreten konnte. Bei vernachlässigbarer Unsicherheit für die molare Masse von $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ berechnet sich die Unsicherheit der Masse aus der Unsicherheit des Fit-Parameters nach:

$$\begin{aligned} u(m_{\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}}) &= M_{\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}} \cdot u(n_{\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}}) \\ u(m_{\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}, \text{Blanke}}) &= 60,052 \text{ g mol}^{-1} \cdot 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mmol} = 0,10 \text{ mg} \\ u(m_{\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}, \text{Ishii}}) &= 60,052 \text{ g mol}^{-1} \cdot 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ mmol} = 0,10 \text{ mg} \end{aligned}$$

Die Analysenergebnisse sind folglich

$$\begin{aligned} m_{\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}, \text{Blanke}} &= (32,23 \pm 0,10) \text{ mg} \\ m_{\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}, \text{Ishii}} &= (34,01 \pm 0,10) \text{ mg} \end{aligned}$$

Versuch A – Aufgabe 3: Bestimmung von H_3PO_4

A3 Aufgabenstellung

Zu bestimmen war die Masse an H_3PO_4 durch Titration gegen die zuvor eingestellte NaOH.

A3 Geräte und Chemikalien

(wie in Aufgabenteil 2, nur mit H_3PO_4 -Analysenlösung statt $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ -Analysenlösung)

A3 Durchführung und Beobachtungen

Die Analysenlösung wurde zunächst auf etwa 100 mL aufgefüllt und die Bürette mit NaOH befüllt. Die pH-Elektrode wurde abgespült und in die Analysenlösung gestellt.

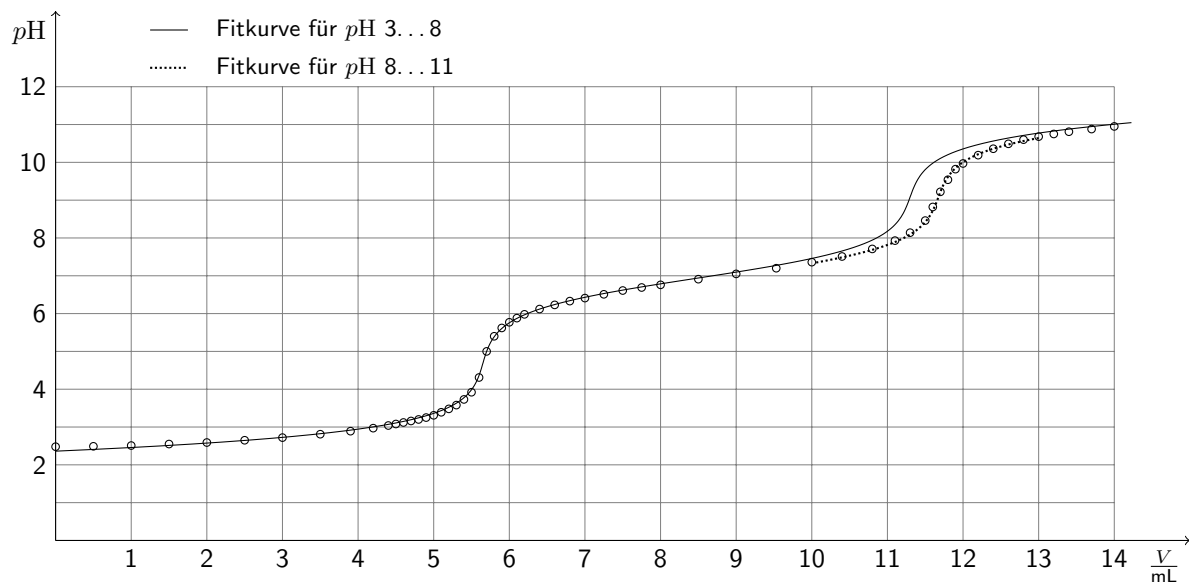
Es wurde anfangs in größeren Schritten titriert, die ab $pH = 3$ kleiner gewählt wurden. Zwischen den beiden Äquivalenzpunkten wurde in etwas größeren Schritten titriert. Als der zweite Äquivalenzpunkt erwartet wurde, wurden die Schritte wieder kleiner gewählt. Nach Überschreiten des zweiten Äquivalenzpunktes wurde in größeren Schritten titriert und bei $pH = 11$ abgebrochen.

Nach Beendigung des Experimentes wurde die Glaselektrode abgespült und wieder in 3 mol L^{-1} KCl-Lösung gelagert.

A3 Messwerte

$\frac{V}{\text{mL}}$	pH	$\frac{V}{\text{mL}}$	pH	$\frac{V}{\text{mL}}$	pH	$\frac{V}{\text{mL}}$	pH	$\frac{V}{\text{mL}}$	pH	$\frac{V}{\text{mL}}$	pH
0,00	2,48	4,40	3,04	5,40	3,73	6,60	6,23	10,00	7,36	12,00	9,97
0,50	2,49	4,50	3,08	5,50	3,92	6,80	6,33	10,40	7,51	12,20	10,19
1,00	2,51	4,60	3,12	5,60	4,31	7,00	6,41	10,80	7,71	12,40	10,36
1,50	2,55	4,70	3,16	5,70	5,00	7,25	6,51	11,10	7,93	12,60	10,49
2,00	2,59	4,80	3,20	5,80	5,40	7,50	6,61	11,30	8,14	12,80	10,60
2,50	2,65	4,90	3,25	5,90	5,62	7,75	6,69	11,50	8,46	13,00	10,68
3,00	2,72	5,00	3,31	6,00	5,77	8,00	6,76	11,60	8,82	13,20	10,75
3,50	2,81	5,10	3,39	6,10	5,88	8,50	6,91	11,70	9,22	13,40	10,81
3,90	2,89	5,20	3,48	6,20	5,98	9,00	7,05	11,80	9,54	13,70	10,88
4,20	2,97	5,30	3,58	6,40	6,12	9,53	7,20	11,90	9,82	14,00	10,95

A3 Auswertung



Für die Auswertung wurde erneut eine Kurve wie in Aufgabenteil 1 gefittet. Hier wurden die Parameter $K_{a1} = 10^{-2}$, $K_{a3} = 10^{-12}$, $c_{\text{NaOH}} = 0,099464 \text{ mol L}^{-1}$ unveränderlich festgelegt. Um den Carbonatfehler des zweiten Äquivalenzpunktes zu umgehen, wurde nur der pH-Bereich 3...8 ausgewertet. Nach dem Fitten war

der Parameter

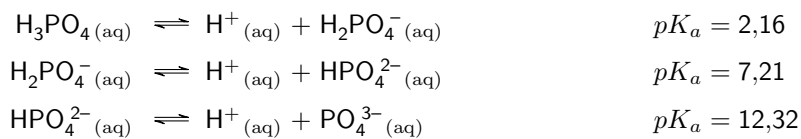
$$n_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 562,0 \mu\text{mol}$$

Das entspricht einer Masse von

$$\begin{aligned} m_{\text{H}_3\text{PO}_4} &= M_{\text{H}_3\text{PO}_4} \cdot n_{\text{H}_3\text{PO}_4} \\ &= 97,9951 \text{ g mol}^{-1} \cdot 562,0 \mu\text{mol} \\ &= 55,07 \text{ mg} \end{aligned}$$

A3 Diskussion

Phosphorsäure H_3PO_4 ist eine dreiprotonige Säure, die nach



bis zu drei Protonen abgeben kann. H_3PO_4 selbst ist noch eine relativ starke Säure und dissoziiert in wässriger Lösung zu einem beträchtlichen Teil (bei Verdünnung auf 1 mmol L^{-1} zu 90 %). Der pH -Sprung am 1. Äquivalenzpunkt ist relativ klein, da ab $\text{pH} \approx 5$ die zweite Stufe (H_2PO_4^-) dissoziiert und einen Puffer bildet. Am 2. Äquivalenzpunkt ist der pH -Sprung noch kleiner, wofür (neben der Dissoziation der dritten Stufe HPO_4^{2-}) vor allem die Tatsache verantwortlich ist, dass die zutitrierte Base aufgrund der hohen Verdünnung und der bei $\text{pH} \approx 9$ schon relativ hohen OH^- -Konzentration keinen so großen Einfluss auf den pH -Wert mehr hat wie am 1. Äquivalenzpunkt.

Theoretisch kann Phosphorsäure mit Säure-Base-Indikatoren titriert werden (1. Äquivalenzpunkt: Bromkresolgrün, 2. Äquivalenzpunkt: Thymolphthalein). Die pH -Sprünge an den Äquivalenzpunkten sind jedoch relativ flach, sodass eine Titration mit Indikator mit einem relativ großen Fehler verbunden ist. Der dritte Äquivalenzpunkt lässt sich (in wässriger Lösung) grundsätzlich nicht bestimmen, da HPO_4^{2-} eine zu schwache Säure ist.

Besser lässt sich Phosphorsäure durch Titration mit einer Glaselektrode und anschließender grafischer Auswertung bestimmen. Hierfür ist der erste Äquivalenzpunkt besser geeignet, da dieser noch im Sauren ($\text{pH} 4 \dots 5$) liegt und folglich noch keinen Carbonat-Fehler aufweist.

Bereits während der Versuchsdurchführung wurde festgestellt, dass der zweite Äquivalenzpunkt bei einem höheren Verbrauch auftrat, als ursprünglich erwartet. Erwartet wurde ein Verbrauch von etwa 11,30 mL, beobachtet wurden 11,68 mL – eine in der Maßanalyse beträchtliche Abweichung. Unter der Annahme, dass diese Abweichung Ausdruck des Carbonat-Fehlers ist, lässt sich an dieser Stelle der Anteil an CO_3^{2-} in der Maßlösung abschätzen: Am Umschlagspunkt ($\text{pH} = 9$) liegt als CO_3^{2-} -Spezies praktisch nur HCO_3^- vor.¹ Demzufolge hätte eine reine CO_3^{2-} -Lösung mit gleicher Äquivalentkonzentration wie die gegebene NaOH -Lösung zu einem doppelt so hohen Verbrauch geführt. Beobachtet wurde ein Mehrverbrauch von

$$\frac{11,68 \text{ mL}}{11,30 \text{ mL}} - 1 = 3,3 \%$$

entsprechend einem CO_3^{2-} -Anteil von etwa 3,0 %. Anders ausgedrückt hatte die Lösung Gehalte von

$$\begin{aligned} c_{\text{OH}^-} &= 96,4 \text{ mmol L}^{-1} \\ c_{\text{CO}_3^{2-}} &= 1,5 \text{ mmol L}^{-1} \end{aligned}$$

¹Mit $pK_{a1} = 6,35$ und $pK_{a2} = 10,33$ ergeben sich 95,3 % HCO_3^- , 4,5 % CO_3^{2-} und 0,2 % $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{CO}_2$.

A3 Fehlerbetrachtung und Fehlerrechnung

Zur Auswertung wurde die Titrationskurve um den ersten Äquivalenzpunkt ausgewertet. Die Situation ist deshalb ähnlich wie im Fall der $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ -Titration², sodass auch hier die gleichen Fehler gemacht wurden. Die Masse an H_3PO_4 berechnet sich nach

$$m_{\text{H}_3\text{PO}_4} = M_{\text{H}_3\text{PO}_4} \cdot c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} ,$$

sodass bei vernachlässigbarer Unsicherheit von $M_{\text{H}_3\text{PO}_4}$ und V_{NaOH} (Unsicherheit wird mit der Unsicherheit des Fit-Parameters berücksichtigt) das Ergebnis mit folgender Unsicherheit behaftet ist:

$$\begin{aligned} u(m_{\text{H}_3\text{PO}_4}) &= u(c_{\text{NaOH}}) \cdot M_{\text{H}_3\text{PO}_4} \cdot V_{\text{NaOH}} \\ &= u(c_{\text{NaOH}}) \cdot M_{\text{H}_3\text{PO}_4} \cdot V_{\text{NaOH}} \\ &= \pm 0,19 \text{ mg} \end{aligned}$$

Hinzu kommt eine Unsicherheit des Fit-Parameters $n_{\text{H}_3\text{PO}_4}$ von $\pm 1,6 \cdot 10^{-6}$ mol (entspricht $\pm 1,5 \cdot 10^{-4}$ mg für $m_{\text{H}_3\text{PO}_4}$), sodass sich insgesamt folgender Wert ergibt:

$$m_{\text{H}_3\text{PO}_4} = (55,07 \pm 0,24) \text{ mg}$$

Eine Auswertung des zweiten Äquivalenzpunktes hätte zu einem größeren Fehler geführt, da dann ein Carbonat-Fehler hinzugekommen wäre.

²Genau genommen kommt hier sogar die Tatsache hinzu, dass der Äquivalenzpunkt im Sauren liegt, sodass der Carbonat-Fehler einen noch geringeren Einfluss hat als bei der $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ -Titration.

Versuch B: Elektrogravimetrie und Amperometrische Titration

19.04.2013

Versuch B – Aufgabe 1: Elektrogravimetrische Bestimmung von Cu^{2+}

B1 Aufgabenstellung

Es war die Masse an Cu^{2+} in einer CuSO_4 -Lösung mittels Elektrogravimetrie zu bestimmen.

B1 Geräte und Chemikalien

- Stromversorgungsgerät (NG1620-BL), 2 Kabel mit Krokodilklemmen
- Pt-Netzkathode, spiralförmige Pt-Anode
- Magnetrührer (KMO 2 basic), Fisch, Angel
- Analysenwaage (sartorius BP221S, bis 220 g auf $\pm 0,1$ mg genau)
- Becherglas (50 mL) zur Anodenwägung
- Messzylinder (25 mL)
- CuSO_4 -Analyselösung (im Becherglas, 150 mL)
- H_2SO_4 -Lösung, 1 mol L^{-1}
- H_2O (vollentsalzt)
- 4 Bechergläser mit HNO_3 (Cl^- -frei, Cu^{2+} -haltig), H_2O , Ethanol, Aceton

B1 Durchführung und Beobachtungen

Die Analyselösung im Becherglas wurde mit 25 mL der 1 mol L^{-1} H_2SO_4 -Lösung versetzt, mit H_2O auf 100 mL aufgefüllt und ein Rührfisch zugegeben. Die Elektroden wurden gewogen, an den Elektrodenhaltern befestigt, mit dem Stromversorgungsgerät (Kathode mit dem Minus-Pol, Anode mit dem Plus-Pol) verbunden und in das Becherglas mit der Analyselösung abgesenkt. Die Spannung wurde auf 2,0 V eingestellt, sodass ein Strom von weniger als 100 mA floss.

An der Kathode schied sich Cu ab. An der Anode setzte Gasentwicklung ein.

Nach etwa 90 min war die Lösung klar. Das Volumen im Becherglas wurde durch Auffüllen mit H_2O auf 120 mL vergrößert, sodass ein größerer Teil der Kathode in der Lösung stand.

Nach einer weiteren halben Stunde wurde festgestellt, dass sich am oberen Teil der Netzelektrode kein weiteres Cu abgeschieden hatte. Die Elektroden wurden aus der Lösung genommen, in ein Becherglas mit H_2O getaucht und die Spannung abgestellt. Danach wurden die Elektroden mit Ethanol und Aceton getrocknet und noch einmal gewogen.

Zur Reinigung wurde die Kathode in HNO_3 gestellt, wobei eine Gasentwicklung stattfand und sich die Cu-Schicht auflöste. Dann wurde sie mit H_2O gespült und erst mit Ethanol, dann mit Aceton getrocknet und erneut gewogen.

B1 Messwerte

Masse	Blanke	Ishii
Anode vor Elektrolyse	2,8990 g	2,4528 g
Anode nach Elektrolyse	2,8989 g	2,4526 g
Kathode vor Elektrolyse	14,5802 g	16,5124 g
Kathode nach Elektrolyse	14,6614 g	16,5911 g
Kathode nach Reinigung	14,5802 g	16,5125 g

B1 Auswertung

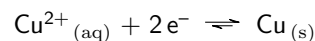
Die Masse an Cu^{2+} berechnet sich nach:

$$\begin{aligned}m_{\text{Cu}^{2+}} &= \Delta m_{\text{Kathode}} \\m_{\text{Cu}^{2+}, \text{Blanke}} &= 14,6614 \text{ g} - 14,5802 \text{ g} = 81,2 \text{ mg} \\m_{\text{Cu}^{2+}, \text{Ishii}} &= 16,5911 \text{ g} - 16,5124 \text{ g} = 78,7 \text{ mg}\end{aligned}$$

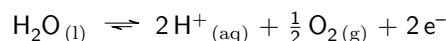
B1 Diskussion

Bei der Handhabung von Pt-Elektroden (insbesondere bei der Befestigung an den Elektrodenhaltern) ist zu beachten, dass diese – wie alle Gegenstände aus unlegiertem Edelmetall – sehr duktil sind und sich deshalb leicht verbiegen lassen.

Bei der durchgeführten Elektrolyse wurde Kupfer an der Kathode nach



reduktiv abgeschieden. An der Anode wurde dafür Sauerstoff nach



oxidiert.

Die Zersetzungsspannung für diesen Prozess beträgt nach der NERNST-Gleichung

$$\begin{aligned}U &= E_{\text{an}} - E_{\text{kat}} \\&= \left(E^\ominus(\text{O}_2|\text{H}_2\text{O}) + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln c(\text{H}^+) \right) - \left(E^\ominus(\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}) + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln c(\text{Cu}^{2+}) \right)\end{aligned}$$

Hinzu kommt eine Sauerstoff-Überspannung von +0,77 V an Pt-Elektroden

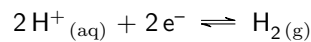
$$U = \left(U_+(\text{O}_2) + E^\ominus(\text{O}_2|\text{H}_2\text{O}) + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln c(\text{H}^+) \right) - \left(E^\ominus(\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}) + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln c(\text{Cu}^{2+}) \right)$$

Für eine quantitative Kupferabscheidung ist eine Konzentration von etwa $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ zu erreichen:

$$\begin{aligned}U &= \left(+0,77 \text{ V} + 1,23 \text{ V} + \frac{8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 295 \text{ K}}{96485 \text{ C}} \cdot \ln 0,25 \right) \\&\quad - \left(+0,35 \text{ V} + \frac{8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 295 \text{ K}}{2 \cdot 96485 \text{ C}} \cdot \ln 10^{-6} \right) \\U &= 1,79 \text{ V}\end{aligned}$$

Die Elektrolysespannung wurde im Experiment auf etwa 1,9 V eingestellt, um zusätzlich den OHMSchen Widerstand der Lösung zu überwinden. Andererseits wurde der Lösung H_2SO_4 zugesetzt, um diesen Widerstand zu verringern.

Während des Experimentes stieg aus ungeklärten Gründen die am Stromversorgungsgerät eingestellte Spannung auf bis zu 2,4 V an, sodass letztlich auch Wasserstoff nach



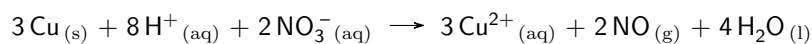
reduziert wurde. Die hohe Elektrolysespannung stellte bei der gegebenen Analysenlösung (reine CuSO_4 -Lösung) kein Problem dar, hätte jedoch bei Gegenwart von unedlen Metallen zu deren Abscheidung führen können.

Die Spannung wurde so gewählt, dass der angelegte Strom 0,1 A nicht überschritt, um eine zu schnelle Abscheidung des Kupfers zu verhindern, da bei zu schneller Abscheidung Verunreinigungen hätten eingeschlossen werden können.

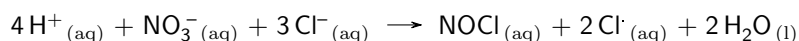
Die Spannung wurde erst nach Entfernen der Elektroden abgeschaltet, um die Rückreaktion der durchgeführten Elektrolyse zu verhindern. Hierbei hätte ein Teil des abgeschiedenen Cu wieder in Lösung gehen können. Dieser Effekt wäre jedoch vermutlich so klein gewesen, dass er einen bei der Wägung nicht messbaren Einfluss dargestellt hätte.

Die nasse Elektrode wurde während des Experiments zweimal zuerst mit Ethanol (Siedetemperatur: 78°C , Dampfdruck: 58 mbar bei 20°C) und dann mit Aceton (Siedetemperatur: 56°C , Dampfdruck: 246 mbar bei 20°C) getrocknet. Auf diese Weise konnte die Trockenzeit erheblich verkürzt werden. Bei der Wägung nach der Elektrolyse hatte dies den Vorteil, die für die Oxidation des abgeschiedenen Kupfers zur Verfügung stehende Zeit zu minimieren. Außerdem wurden eventuell anhaftende Ionen, die das Wäageergebnis hätten verfälschen können, durch das Spülen entfernt.

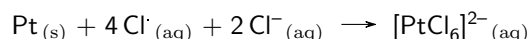
Zum Reinigen der Kathode wurde halbkonzentrierte HNO_3 verwendet, die das abgeschiedene Cu nach



auflöste. Die Säure musste dabei Cl^- -frei sein, um die Bildung von Cl^\cdot -Radikalen nach



zu vermeiden, da diese nach

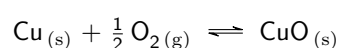


die Pt-Elektrode aufgelöst hätten.

Das Leergewicht der Elektroden (insbesondere der Kathode) wurde sowohl vor der Elektrolyse als auch nach der abschließenden Reinigung bestimmt. Auf diese Weise konnte sichergestellt werden, dass das Cu bei der Reinigung vollständig entfernt worden war und dass während des Experimentes kein Teil der Elektrode verlorengegangen war.

B1 Fehlerbetrachtung und Fehlerrechnung

Da es sich bei der Gravimetrie um ein Absolutverfahren handelt, kommen prinzipiell nur wenige Fehlerquellen in Betracht. In erster Linie sind dies Wägefehler, die durch die begrenzte Genauigkeit der Waage ($\pm 0,1 \text{ mg}$) und durch nicht vollständig getrocknetes Wägegut entstehen. Außerdem kann sich Cu bei zu langem Warten bis zur Wägung nach



mit einer Oxidschicht überziehen und so zu einem zu hohen Wägeergebnis führen.

Weitere denkbare Fehlerquellen sind eine nicht-quantitative Abscheidung des Kupfers an der Elektrode bei zu niedriger Elektrolysespannung oder eine Abscheidung anderer Metalle bei zu hoher Spannung. Letzteres ist bei einer Abscheidung von Kupfer eher unwahrscheinlich, da es keine Metalle gibt, die bei vergleichbaren Potentialen abgeschieden werden. Die Spannung müsste hierfür schon erheblich zu hoch gewählt werden. Für die Abscheidung von Fe oder Pb bedarf es etwa 0,5V mehr. Lediglich edlere Metalle (Ag, Hg, Au, Pt) stören die Abscheidung von Cu, lassen sich jedoch aufgrund ihres viel höheren Potentials durch vorhergehende Elektrolyse bei geringerer Spannung entfernen.

Der einzige quantifizierbare Fehler ist die Ungenauigkeit der beiden Wägungen, sodass die Analysenergebnisse mit

$$m_{\text{Cu}^{2+}, \text{Blanke}} = (81,2 \pm 0,2) \text{ mg}$$

$$m_{\text{Cu}^{2+}, \text{Ishii}} = (78,7 \pm 0,2) \text{ mg}$$

angegeben werden können.

Versuch B – Aufgabe 2: Amperometrische Bestimmung von Fe³⁺

B2 Aufgabenstellung

Zu bestimmen war die Konzentration an Fe³⁺-Ionen in der Analysenlösung durch Titration mit Ethylen-diamintetraacetat. Die Indikation erfolgte amperometrisch.

B2 Geräte und Chemikalien

- Elektrodenstand (Metrohm: 663 VA Stand)
 - rotierende Pt-Scheibenelektrode (Arbeitselektrode, schwarzes Kabel)
 - Glaskohlenstoffstab (Gegenelektrode, rotes Kabel)
 - Ag|AgCl-Elektrode (Messelektrode, weißes Kabel)
- 2 Messzellen, 1 Standring
- Potentiostat (LC-4C)
- 4 Bechergläser (25 mL)
- 2 Messzylinder (25 mL)
- 1 Becherglas (400 mL) für Abfall
- 2 Vollpipetten (2 mL), 1 Peleusball
- 1 Mikropipette (100 µL)
- 1 PASTEUR-Pipette
- Papierhandtücher
- FeCl₃-Analysenlösung in einem 100 mL-Maßkolben
- (edta)⁴⁻-Maßlösung (0,01 mol L⁻¹)

- H_2SO_4 ($0,100 \text{ mol L}^{-1}$)
- H_2O (vollentsalzt)

B2 Durchführung und Beobachtungen

Die Kabel des Potentiostats wurden mit den entsprechenden Elektroden des Messstandes verbunden. Der Potentiostat wurde im Standby-Modus eingeschaltet und die Einstellungen *Range* $10 \mu\text{A}$ und *Filter* $0,10 \text{ Hz}$ vorgenommen. Das Potential der Arbeitselektrode wurde auf $+0,200 \text{ V}$ eingestellt. Es wurde eine Messzelle mit 20 mL einer $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ vorbereitet.

Reinigung (elektrochemische Vorbehandlung)

Die Messzelle mit der H_2SO_4 wurde in den Elektrodenstand eingesetzt, der Rührer (rotierende Pt-Scheibenelektrode) am Elektrodenstand auf Stufe 4 gestellt. Der Potentiostat wurde eingeschaltet (Schalter „ON/STBY“ auf „ON“ gestellt) und die auf der Rückseite befindliche Taste „CLEAN“ zweimal betätigt. Dann wurde der Potentiostat wieder auf Standby gestellt, der Rührer ausgeschaltet, die Messzelle entfernt und die Elektroden abgespült.

Titration

Vor jeder Titration wurde eine elektrochemische Vorbehandlung durchgeführt. 2 mL der Analysenlösung wurden mit einer Vollpipette in eine trockene Messzelle gegeben und etwa $20 \text{ mL H}_2\text{O}$ hinzugefügt. Die Messzelle wurde in den Elektrodenstand eingesetzt, der Rührer auf Stufe 4 gestellt und der Potentiostat eingeschaltet. Es wurde gewartet, bis ein nahezu konstanter Strom angezeigt wurde.

Dann wurde in $100 \mu\text{L}$ -Schritten (Mikropipette) die $(\text{edta})^{4-}$ -Maßlösung zugegeben und jeweils nach etwa $15 \text{ s} \dots 20 \text{ s}$ der Grenzstrom notiert. Nachdem mehrere nahezu gleiche Werte aufgezeichnet worden waren, wurde der Rührer ausgestellt und der Potentiostat auf Standby geschaltet. Die Elektroden wurden abgespült, die Messzelle entfernt und gereinigt.

B2 Messwerte

$V_{(\text{edta})^{4-}}$ mL	$I_{1,\text{Blanke}}$ μA	$I_{2,\text{Blanke}}$ μA	$I_{1,\text{Ishii}}$ μA	$I_{2,\text{Ishii}}$ μA	$V_{(\text{edta})^{4-}}$ mL	$I_{1,\text{Blanke}}$ μA	$I_{2,\text{Blanke}}$ μA	$I_{1,\text{Ishii}}$ μA	$I_{2,\text{Ishii}}$ μA
0,0	-21,4	-22,6	÷	÷	1,5	-6,8	-7,1	-4,9	-6,0
0,1	-20,1	-21,0	-18,4	-19,9	1,6	-5,9	-6,3	-4,1	-5,2
0,2	-18,6	÷	-17,1	-18,5	1,7	-5,1	-5,5	-3,3	-4,3
0,3	-17,6	-18,8	-16,1	-17,4	1,8	-4,3	-4,7	-2,6	-3,5
0,4	-16,5	-17,7	-15,1	-16,4	1,9	-3,6	-3,9	-1,9	-2,7
0,5	-15,5	-16,6	-14,0	-15,3	2,0	-2,8	-3,2	-1,2	-2,0
0,6	-14,6	-15,6	-13,0	-14,3	2,1	-2,1	-2,4	-0,6	-1,4
0,7	-13,6	-14,7	-11,7	-13,3	2,2	-1,5	-1,8	-0,6	-1,3
0,8	-12,7	-13,7	-10,8	-12,4	2,3	-1,4	-1,7	-0,6	-1,3
0,9	-11,9	-12,8	-9,9	-11,4	2,4	-1,3	-1,6	-0,5	-1,2
1,0	-11,0	-11,8	-9,1	-10,4	2,5	-1,3	-1,6	-0,5	-1,2
1,1	-10,1	-10,9	-8,3	-9,6	2,6	-1,2	-1,5	-0,5	÷
1,2	-9,2	-10,0	-7,4	-8,6	2,7	-1,2	-1,5	-0,5	÷
1,3	-8,4	-9,1	-6,6	-7,7	2,8	-1,1	-1,4	-0,5	÷
1,4	-7,6	-8,0	-5,8	-6,9	2,9	-1,1	÷	÷	÷

B2 Auswertung

Zur Auswertung wurde je eine Gerade für den Verlauf vor (S. Blanke: 1,6 mL ... 2,1 mL; T. Ishii: 1,5 mL ... 2,0 mL) und nach dem Äquivalenzpunkt (S. Blanke: alle Werte ab 2,2 mL; T. Ishii: alle Werte ab 2,1 mL) an die Kurve gefittet. Der Schnittpunkt der Geraden

$$y_1 = m_1 \cdot x + n_1$$

$$y_2 = m_2 \cdot x + n_2$$

wurde nach

$$x = \frac{n_2 - n_1}{m_1 - m_2}$$

berechnet. Die Verbrauchswerte der Schnittpunkte liegen bei:

Messung	$V_{(\text{edta})^{4-}}$
Blanke 1	2,18 mL
Blanke 2	2,18 mL
Ishii 1	2,07 mL
Ishii 2	2,07 mL

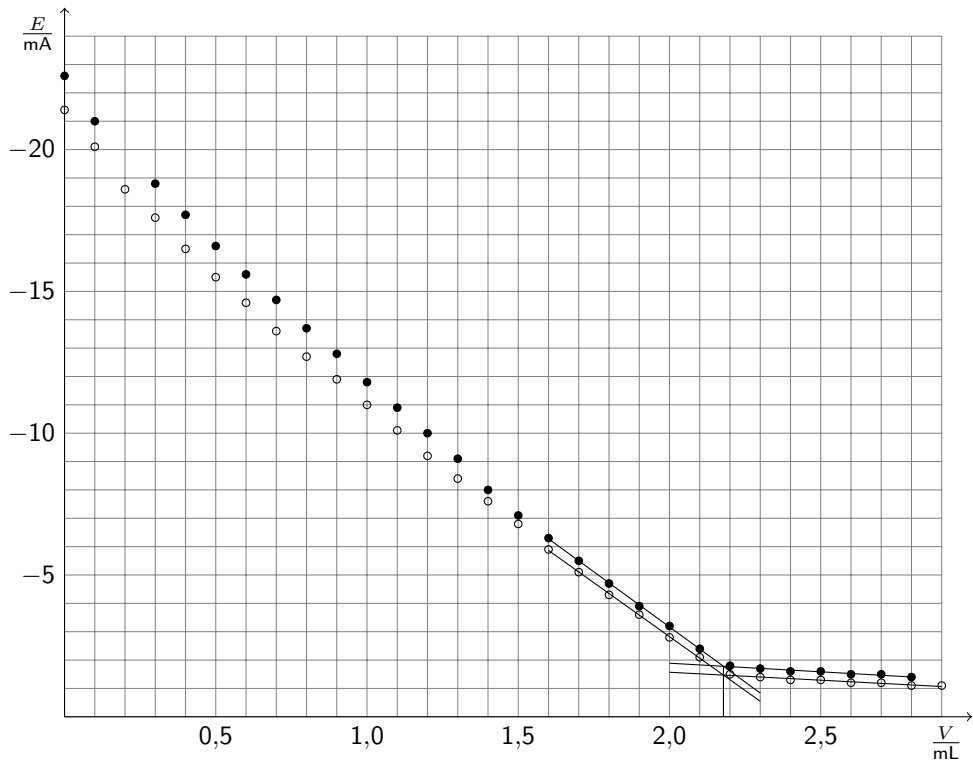
Die Masse an Fe^{3+} in Lösung berechnet sich nach

$$\begin{aligned}
 m_{\text{Fe}^{3+}, \text{Analyse}} &= M_{\text{Fe}^{3+}} \cdot n_{\text{Fe}^{3+}, \text{Maßkolben}} \\
 &= M_{\text{Fe}^{3+}} \cdot c_{\text{Fe}^{3+}, \text{Maßkolben}} \cdot V_{\text{Maßkolben}} \\
 &= M_{\text{Fe}^{3+}} \cdot \frac{n_{\text{Fe}^{3+}, \text{titriert}}}{V_{\text{titriert}}} \cdot V_{\text{Analyse}} \\
 &= \frac{M_{\text{Fe}^{3+}} \cdot n_{(\text{edta})^{4-}} \cdot V_{\text{Maßkolben}}}{V_{\text{titriert}}} \\
 &= \frac{M_{\text{Fe}^{3+}} \cdot c_{(\text{edta})^{4-}} \cdot V_{(\text{edta})^{4-}} \cdot V_{\text{Maßkolben}}}{V_{\text{titriert}}}
 \end{aligned}$$

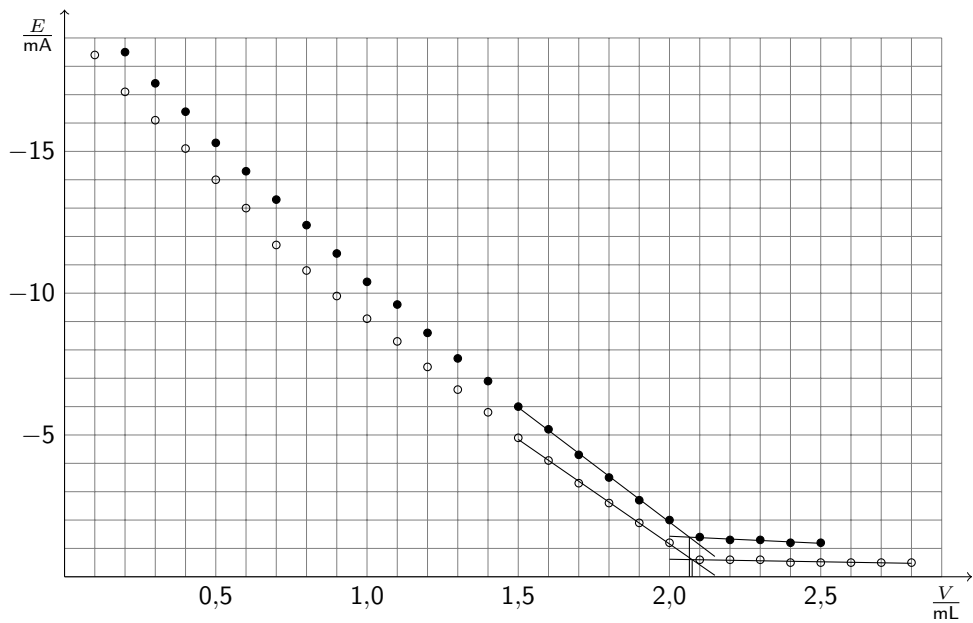
$$m_{\text{Fe}^{3+}, \text{Blanke}} = \frac{55,845 \text{ g mol}^{-1} \cdot 0,01 \text{ mol L}^{-1} \cdot 50 \text{ mL}}{2 \text{ mL}} \cdot \frac{2,18 \text{ mL} + 2,18 \text{ mL}}{2} = 30,4 \text{ mg}$$

$$m_{\text{Fe}^{3+}, \text{Ishii}} = \frac{55,845 \text{ g mol}^{-1} \cdot 0,01 \text{ mol L}^{-1} \cdot 50 \text{ mL}}{2 \text{ mL}} \cdot \frac{2,07 \text{ mL} + 2,07 \text{ mL}}{2} = 28,9 \text{ mg}$$

Analyse von Sebastian Blanke



Analyse von Toshiki Ishii



B2 Diskussion

Amperometrische Indikation kann erfolgen, wenn der Analyt und/oder der Titrator elektroaktiv (reduzierbar oder oxidierbar) ist. Zur Messung wird eine Arbeitselektrode auf ein konstantes elektrochemisches Potential eingestellt, das im Bereich des Diffusionsgrenzstromes der elektroaktiven Spezies liegt. Unter der Voraussetzung, dass allein Diffusion für den Ladungstransport verantwortlich ist, ist unter diesen Bedingungen der gemessene Strom direkt proportional zur Konzentration der elektroaktiven Spezies in der Lösung.

B2 Fehlerbetrachtung und Fehlerrechnung

qtplot liefert Fehlerabschätzungen für Fit-Parameter, sodass mit folgender Formel der Gesamtfehler für $x = V$ berechnet werden kann:

$$u(V) = \sqrt{\frac{u^2(n_1) + u^2(n_2)}{(m_1 - m_2)^2} + (u^2(m_1) + u^2(m_2)) \cdot \frac{(n_2 - n_1)^2}{(m_1 - m_2)^4}},$$

wobei sich relativ große Fehler ergeben:

Messung	$\frac{u(V)}{V}$
Blanke 1	$\pm 2,0\%$
Blanke 2	$\pm 1,9\%$
Ishii 1	$\pm 2,5\%$
Ishii 2	$\pm 3,1\%$

Die großen Fehler resultieren hauptsächlich aus der Tatsache, dass die Werte für die Gerade nach dem Äquivalenzpunkt mit Fehlern im zweistelligen Prozentbereich behaftet sind, da die Stromstärke in diesem Bereich weniger als $2\ \mu\text{A}$ betrug, aber nur auf $0,1\ \mu\text{A}$ genau abgelesen werden konnte.

Andere Fehler, die in diesem Experiment gemacht wurden (Toleranzen von Maßkolben, Vollpipette, Mikropipette) sind gegenüber dem relativ großen Fehler der Schnittpunktbestimmung vernachlässigbar. Unter Berücksichtigung der jeweils genaueren Einzelmessung ergeben sich daher folgende Massen mit Unsicherheiten:

$$m_{\text{Blanke}} = (30,41 \pm 0,60) \text{ mg}$$

$$m_{\text{Ishii}} = (28,90 \pm 0,81) \text{ mg}$$

Versuch C: Potentiometrie

23.04.2013

Versuch C – Aufgabe 1: VO_3^- -Titration

C1 Aufgabenstellung

Es war die Masse an „ VO_3^- “ in der Analysenlösung durch Titration gegen Fe^{2+} zu bestimmen. Der Endpunkt sollte potentiometrisch indiziert werden.

C1 Geräte und Chemikalien

- Elektrodenstand, Elektrode, Anzeigegerät
- Bürette (25 mL), Klammer, Stativ, Trichter
- Magnetrührer, Fisch, Angel
- Stoppuhr
- 1 Maßkolben (100 mL) für MOHRsches Salz
- 1 Becherglas für Abfall
- Papierhandtücher
- H_2O (vollentsalzt) mit Becherglas (50 mL) und PASTEUR-Pipette
- MOHRsches Salz $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ mit Becherglas (25 mL)

C1 Durchführung und Beobachtungen

Herstellung der Maßlösung

2,0106 g MOHRsches Salz (5,0 mmol) wurden eingewogen, in einen 100 mL-Maßkolben überführt und mit H_2O aufgefüllt. Der Kolben wurde verschlossen und geschüttelt.

Titration

Die Analysenlösung im Becherglas wurde mit 10 mL Schwefelsäure angesäuert, wobei sie sich von farblos nach orange verfärbte, und mit H_2O auf etwa 150 mL aufgefüllt. Anschließend wurde gegen die zuvor hergestellte Maßlösung titriert und die Volumenzugaben sowie der Gleichgewichtswert der Messkettenspannung (jeweils nach etwa 30 s) notiert. Dabei wurde anfangs in Schritten von 1,0 mL, ab einer Spannung von 0,75 V in Schritten von 0,1 mL titriert. Nach Überschreiten des Äquivalenzpunktes wurden wieder größere Volumina zugegeben. Bei einem Potential unter +0,50 V wurde die Titration beendet. Nach der Titration wies die Lösung eine bläuliche Färbung auf.

C1 Messwerte

Blanke				Ishii			
$\frac{V}{\text{mL}}$	$\frac{E}{\text{mV}}$	$\frac{V}{\text{mL}}$	$\frac{E}{\text{mV}}$	$\frac{V}{\text{mL}}$	$\frac{E}{\text{mV}}$	$\frac{V}{\text{mL}}$	$\frac{E}{\text{mV}}$
0,00	858,8	10,10	702,5	0,00	841,5	10,76	686,6
0,95	848,2	10,30	679,2	1,00	833,3	11,00	652,1
2,00	833,6	10,50	637,7	2,03	823,3	11,10	615,0
3,00	817,1	10,60	584,8	3,00	812,0	11,20	586,3
4,00	804,3	10,70	570,2	4,00	800,4	11,30	573,0
5,00	791,4	10,80	562,4	5,00	789,0	11,40	564,4
6,00	779,3	11,00	552,8	6,02	777,7	11,62	551,8
7,00	769,4	11,20	542,8	7,01	767,0	11,82	543,8
7,50	762,0	11,40	536,8	7,50	762,0	12,00	539,0
8,00	756,5	12,00	524,5	8,00	756,0	12,45	528,4
8,50	749,5	13,00	511,1	8,50	749,3	13,35	515,3
9,00	740,7	14,00	502,9	9,00	742,7	13,70	511,4
9,50	727,0	15,00	495,4	9,53	732,3	14,12	507,7
9,70	720,5	16,00	490,3	10,00	722,3	14,50	504,6
9,90	711,0	17,00	486,2	10,50	704,1	15,48	498,4

C1 Auswertung

Für die Auswertung wurde eine Kurve der Form

$$E(V) = a \cdot \left(1 + \left(\frac{V}{V_{eq}}\right)^p\right)^{-1} + b \cdot x + c$$

gefittet. Obwohl der Verlauf der Kurve um den Äquivalenzpunkt herum nicht vollständig den Messpunkten folgt, gibt der Wert für V_{eq} den Äquivalenzpunkt mit sehr kleinem Fehler an.

Zu berechnen war die Masse an Metavanadat VO_3^-

$$\begin{aligned} m_{\text{VO}_3^-} &= M_{\text{VO}_3^-} \cdot n_{\text{VO}_3^-} \\ &= M_{\text{VO}_3^-} \cdot n_{\text{Fe}^{2+}} \\ &= M_{\text{VO}_3^-} \cdot c_{\text{Fe}^{2+}} \cdot V_{\text{Fe}^{2+}, \text{Verbrauch}} \end{aligned}$$

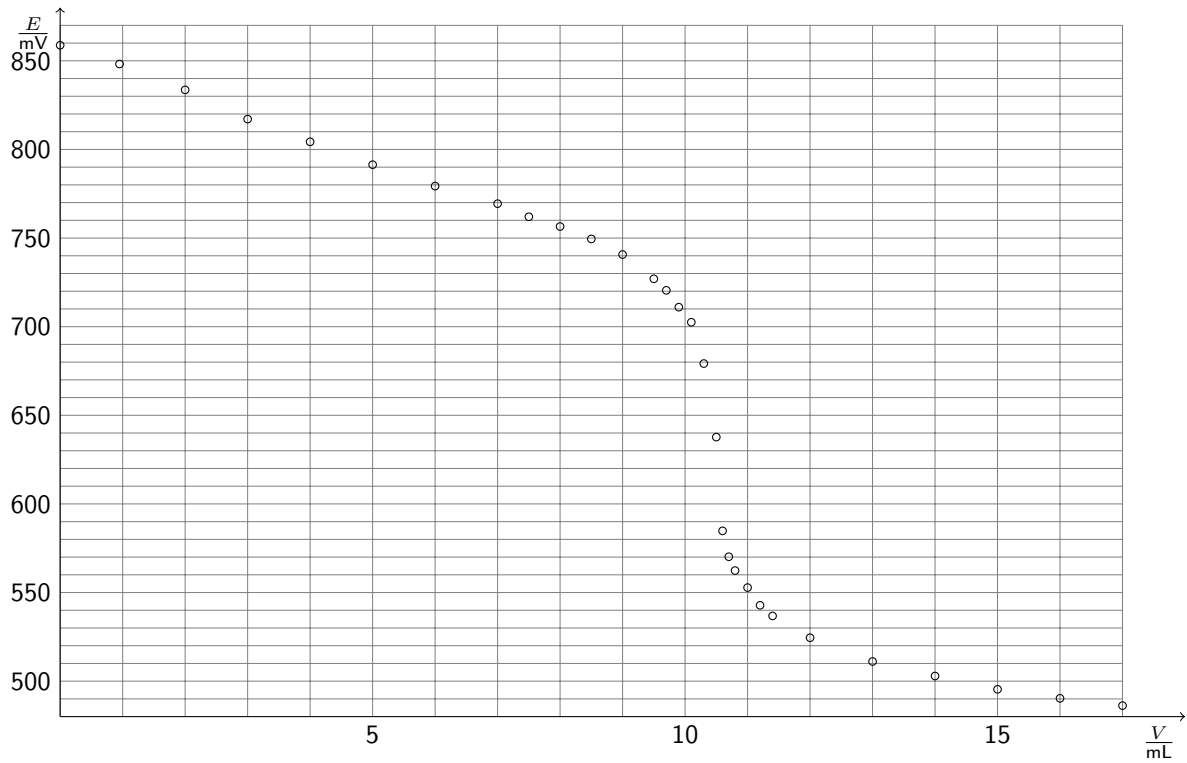
wobei sich die Fe^{2+} -Konzentration in der Maßlösung nach

$$\begin{aligned} c_{\text{Fe}^{2+}} &= \frac{n_{(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO})_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}}}{V_{\text{Maßkolben}}} \\ c_{\text{Fe}^{2+}} &= \frac{m_{(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO})_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}}}{M_{(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO})_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}} \cdot V_{\text{Maßkolben}}} \end{aligned}$$

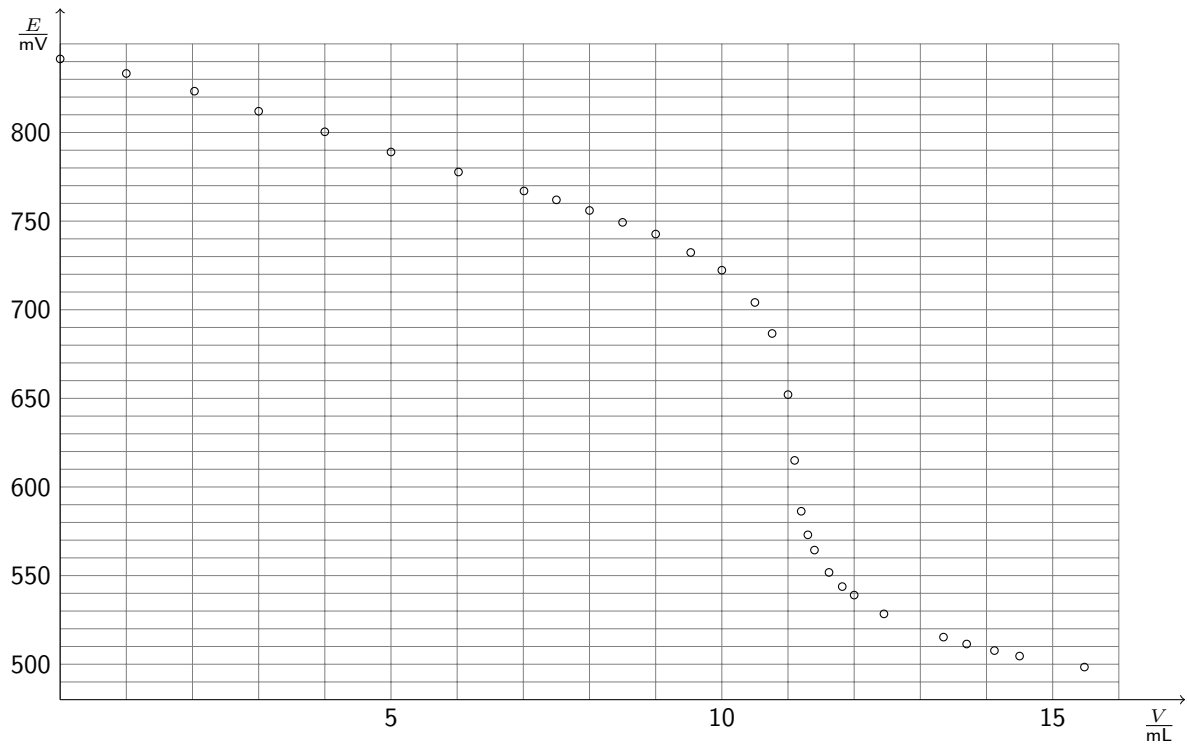
berechnet, sodass

$$\begin{aligned} m_{\text{VO}_3^-} &= M_{\text{VO}_3^-} \cdot \frac{m_{(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO})_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}}}{M_{(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO})_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}} \cdot V_{\text{Maßkolben}}} \cdot V_{\text{Fe}^{2+}, \text{Verbrauch}} \\ m_{\text{VO}_3^-, \text{Blanke}} &= 98,94 \text{ g mol}^{-1} \cdot \frac{2,0106 \text{ g}}{392,14 \text{ g mol}^{-1} \cdot 100 \text{ mL}} \cdot 10,475 \text{ mL} = 53,14 \text{ mg} \\ m_{\text{VO}_3^-, \text{Ishii}} &= 98,94 \text{ g mol}^{-1} \cdot \frac{2,0106 \text{ g}}{392,14 \text{ g mol}^{-1} \cdot 100 \text{ mL}} \cdot 11,037 \text{ mL} = 55,99 \text{ mg} \end{aligned}$$

Analyse von Sebastian Blanke



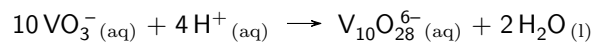
Analyse von Toshiki Ishii



C1 Diskussion

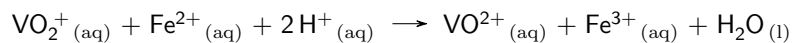
Zur ablaufenden Reaktion

Vandium(V) kann ähnlich wie Phosphor(V) in wässriger Lösung in vielen verschiedenen Spezies nebeneinander vorliegen. Bei der Analysenlösung handelte es sich vermutlich um eine leicht basische Lösung, in der zum überwiegenden Teil farblose Spezies wie das Orthovanadat VO_4^{3-} und das Metavanadat VO_3^- vorlagen. Beim Ansäuern bildete sich nach



orangefarbenes Decavanadat, das beim weiteren Ansäuern protoniert wurde, seine Farbe jedoch nicht merklich veränderte. Zwecks Einfachheit werden im Folgenden alle Vanadium(V)-Spezies mit VO_2^+ zusammengefasst.

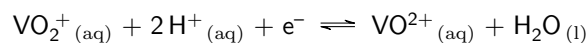
Im Verlauf der Titration wurde VO_2^+ mit Fe^{2+} nach



zum Vanadyl(IV)-ion VO^{2+} umgesetzt. VO^{2+} hat in wässriger Lösung eine ähnliche blaue Farbe wie das Cu^{2+} , sodass der Umschlag auch farblich erkennbar war.

Zum Messverfahren

Die Reaktion



hat bei $\text{pH} = 0$ ein Standardreduktionspotential von $E^\ominus = +1,00 \text{ V}$. Wird eine Elektrode in eine wässrige Lösung mit VO_2^+ gestellt, so nehmen die VO_2^+ -Ionen im Sauren Elektronen von der Elektrode auf, sodass sich die Elektrode positiv auflädt. Das dabei entstehende elektrische Potential kann durch Messung der Spannung gegen eine Referenzelektrode bestimmt werden. Um bei Titrationen eine Verfälschung des Ergebnisses durch Reduktion an der Elektrode und eine Abnutzung der Referenzelektrode zu verhindern, muss das Messgerät einen hohen Eingangswiderstand (mindestens im Megaohmbereich) aufweisen.

Im Verlauf einer Titration von VO_2^+ mit Fe^{2+} verringert sich die Konzentration der VO_2^+ -Ionen und die der VO^{2+} -Ionen steigt. Das Potential fällt deshalb der NERNST-Gleichung

$$E = E^\ominus + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln \frac{a_{\text{VO}_2^+} \cdot a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{VO}^{2+}}}$$

entsprechend ab. In der Nähe des Äquivalenzpunktes verläuft die Kurve sehr steil, bis das Potential das Niveau des Redox-Systems $\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}$ ($E^\ominus = +0,76 \text{ V}$) erreicht hat.

Werte in der Kurve

Aus den aufgezeichneten Werten können bei Kenntnis des Potentials der Referenzelektrode die Reduktionspotentiale der beteiligten Redoxsysteme abgelesen werden. Die Summe aus dem Potential am Halbäquivalenzpunkt und dem Potential der Referenzelektrode ergibt bei $\text{pH} = 0$ das Potential des Systems $\text{VO}_2^+|\text{VO}^{2+}$.³ Bei linearer Interpolation ergibt sich für die Halbäquivalenzpunkte im Versuch von S. Blanke ein Potential von $+0,789 \text{ V}$, im Versuch von T. Ishii ein Potential von $+0,783 \text{ V}$ gegen eine $\text{Ag}|\text{AgCl}|3 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$

³Hierzu muss die Näherung gemacht werden, dass die Aktivitätskoeffizienten für VO_2^+ und VO^{2+} gleich sind.

($E = +0,214 \text{ V}$). Dies ergibt im Mittel ein Potential von $+1,000 \text{ V}$ (Tabellenwert $+1,00 \text{ V}$) für das System $\text{VO}_2^+|\text{VO}^{2+}$.⁴

Der Wert des Systems $\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}$ berechnet sich nach

$$E = E^\ominus + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} \\ \approx E^\ominus + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln \frac{c_{\text{Fe}^{3+}}}{c_{\text{Fe}^{2+}}}$$

Da die Summe der Stoffmengen von Fe^{2+} und Fe^{3+} zum zugegebenen Volumen proportional ist, ergibt sich für ein Wertepaar aus E und V , bei dem V weit genug über dem Volumen V_{eq} des Äquivalenzpunktes (vollständiger Umsatz von VO_2^+) liegt:

$$E^\ominus \approx E - \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln \frac{V_{eq}}{V - V_{eq}}$$

Der Mittelwert des so ermittelten E^\ominus beträgt $+0,475 \text{ V}$.⁵ Daraus ergibt sich für das System $\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}$ ein Standardpotential von $+0,689 \text{ V}$ (Tabellenwert $+0,76 \text{ V}$).⁶

Das Potential am Äquivalenzpunkt entspricht, da bei beiden Redoxpaaren ein Elektron aufgenommen/abgegeben wird, dem Mittelwert der Standardreduktionspotentiale und damit

$$E_{eq} = \frac{(+1,000 \text{ V}) + (+0,689 \text{ V})}{2} = +0,844 \text{ V}$$

Dies entspricht einer Spannung von $+0,630 \text{ V}$ gegen eine $\text{Ag}|\text{AgCl}|3 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$ -Elektrode. Dieser Wert ist aufgrund der großen Änderung des Potentials am Äquivalenzpunkt schwierig aus den experimentellen Daten zu bestimmen, steht jedoch mit ihnen im Einklang.

C1 Fehlerbetrachtung und Fehlerrechnung

Die Masse an Vanadat berechnet sich nach

$$m_{\text{VO}_3^-} = \frac{M_{\text{VO}_3^-}}{M_{\text{MOHR}}} \cdot \frac{m_{\text{MOHR}}}{V_{\text{Maßkolben}}} \cdot V_{\text{Fe}^{2+}, \text{ Verbrauch}},$$

sodass sich bei Vernachlässigung der Unsicherheiten der molaren Massen eine Unsicherheit von

$$u(m_{\text{VO}_3^-}) = \frac{M_{\text{VO}_3^-}}{M_{\text{MOHR}}} \cdot \sqrt{\left(u(V_{\text{Maßkolben}}) \cdot \frac{m_{\text{MOHR}} \cdot V_{\text{Fe}^{2+}, \text{ Verbrauch}}}{V_{\text{Maßkolben}}^2} \right)^2 + \dots} \\ \dots \left(u(V_{\text{Fe}^{2+}, \text{ Verbrauch}}) \cdot \frac{m_{\text{MOHR}}}{V_{\text{Maßkolben}}} \right)^2 + \left(u(m_{\text{MOHR}}) \cdot \frac{V_{\text{Fe}^{2+}, \text{ Verbrauch}}}{V_{\text{Maßkolben}}} \right)^2$$

⁴Dass die Werte so gut übereinstimmen, ist allerdings Zufall, da der pH -Wert während der Titration nicht bei 0, sondern bei $\text{pH} \approx 1$ lag.

⁵Es wurde mit der Annahme $T = 295 \text{ K}$ der Wert für E^\ominus für die drei letzten Werte beider Messreihen ausgerechnet und der Mittelwert gebildet. Der kleinste Wert betrug $+0,4740 \text{ V}$, der größte $+0,4753 \text{ V}$.

⁶An dieser Stelle zeigt sich der Unterschied zwischen Präzision und Richtigkeit: Obwohl $E_{\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}}^\ominus$ auf $\pm 0,001 \text{ V}$ präzise bestimmt wurde, liegt der Wert um $0,07 \text{ V}$ unter dem Tabellenwert.

ergibt. Dabei ist die Unsicherheit von $V_{\text{Fe}^{2+}, \text{Verbrauch}}$ gleich der Unsicherheit des Parameters V_{eq} der gefitteten Kurve ($\pm 0,016$ mL für die Analyse von S. Blanke und $\pm 0,013$ mL für die Analyse von T. Ishii). Es folgt:

$$\begin{aligned}
 u(m_{\text{VO}_3^-}, \text{Blanke}) &= \frac{98,940 \text{ g mol}^{-1}}{392,14 \text{ g mol}^{-1}} \cdot \sqrt{\left(\pm 0,1 \text{ mL} \cdot \frac{2,0106 \text{ g} \cdot 10,475 \text{ mL}}{(100 \text{ mL})^2}\right)^2 + \dots} \\
 &\quad \dots \left(0,016 \text{ mL} \cdot \frac{2,0106 \text{ g}}{100 \text{ mL}}\right)^2 + \left(0,1 \text{ mg} \cdot \frac{10,475 \text{ mL}}{100 \text{ mL}}\right)^2 \\
 &= \pm 0,10 \text{ mg} \\
 u(m_{\text{VO}_3^-}, \text{Ishii}) &= \frac{98,940 \text{ g mol}^{-1}}{392,14 \text{ g mol}^{-1}} \cdot \sqrt{\left(\pm 0,1 \text{ mL} \cdot \frac{2,0106 \text{ g} \cdot 11,037 \text{ mL}}{(100 \text{ mL})^2}\right)^2 + \dots} \\
 &\quad \dots \left(0,013 \text{ mL} \cdot \frac{2,0106 \text{ g}}{100 \text{ mL}}\right)^2 + \left(0,1 \text{ mg} \cdot \frac{11,037 \text{ mL}}{100 \text{ mL}}\right)^2 \\
 &= \pm 0,09 \text{ mg}
 \end{aligned}$$

Die Ergebnisse mit Messungenauigkeit sind folglich:

$$m_{\text{VO}_3^-}, \text{Blanke} = (53,14 \pm 0,10) \text{ mg}$$

$$m_{\text{VO}_3^-}, \text{Ishii} = (55,99 \pm 0,09) \text{ mg}$$

Versuch C – Aufgabe 2: Cl^- -Bestimmung mittels Kalibrierkurve

C2 Aufgabenstellung

Die Cl^- -Konzentration einer Probe sollte anhand einer Kalibriergeraden aus dem Potential einer ionenselektiven Cl^- -Elektrode bestimmt werden.

C2 Geräte und Chemikalien

- Elektrodenstand, Anzeigegerät
- Ionenselektive Cl^- -Elektrode, $\text{Ag}|\text{AgCl}$ -Referenzelektrode, Stromschlüssel
- Bürette (25 mL), Klammer, Stativ, Trichter
- Magnetrührer, Fisch, Angel
- Stoppuhr
- 2 Maßkolben (100 mL) für Kalibriergerade und Trinkwasserprobe
- 2 Bechergläser (250 mL) für Kalibriergerade und Trinkwasserprobe
- 1 Becherglas (100 mL)
- 1 Messpipette (5 mL) mit Peleusball
- 1 Mikropipette (100 μL) und Spitzen
- 1 Uhrglas (4 cm)

- 1 Becherglas für Abfall
- Papierhandtücher
- Trinkwasserprobe (250 mL) mit PASTEUR-Pipette
- KNO_3 -Lösung ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$) mit Becherglas (50 mL)
- NaCl -Lösung ($1,00 \text{ mol L}^{-1}$) mit Becherglas (25 mL)
- NaCl -Lösung ($0,100 \text{ mol L}^{-1}$) mit Becherglas (25 mL)

C2 Durchführung und Beobachtungen

Erstellung der Kalibrierkurve

5 mL der $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ KNO_3 wurden mittels Vollpipette in einen 100 mL-Maßkolben überführt. Der Maßkolben wurde mit H_2O aufgefüllt und geschüttelt. Diese Grundlösung wurde in ein Becherglas (250 mL) überführt, ein Rührfisch hinzugefügt und das Becherglas auf den Magnetrührer gestellt. Die ionenselektive Cl^- -Elektrode wurde so am Elektrodenstand befestigt, dass sie in die Lösung eintauchte. Die $\text{Ag}|\text{AgCl}$ -Referenzelektrode wurde in einen mit 1 mol L^{-1} KNO_3 -Lösung gefüllten Stromschlüssel gestellt, der ebenfalls in die Lösung getaucht wurde. Die Kabel der beiden Elektroden wurden mit dem Messgerät verbunden, der Magnetrührer eingeschaltet und dann nacheinander mit einer Mikropipette folgende Volumina NaCl -Lösung in die Lösung pipettiert:

Gesamtkonzentration (NaCl)	zugegebene Lösung
$1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$	100 μL $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ NaCl
$2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$	100 μL $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ NaCl
$4,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$	200 μL $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ NaCl
$8,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$	400 μL $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ NaCl
$1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$	100 μL 1 mol L^{-1} NaCl
$2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$	100 μL 1 mol L^{-1} NaCl
$4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$	200 μL 1 mol L^{-1} NaCl
$8,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$	400 μL 1 mol L^{-1} NaCl

Für alle angegebenen Gesamtkonzentrationen wurde das Gleichgewichtspotential (nach etwa 60 s) gemessen.

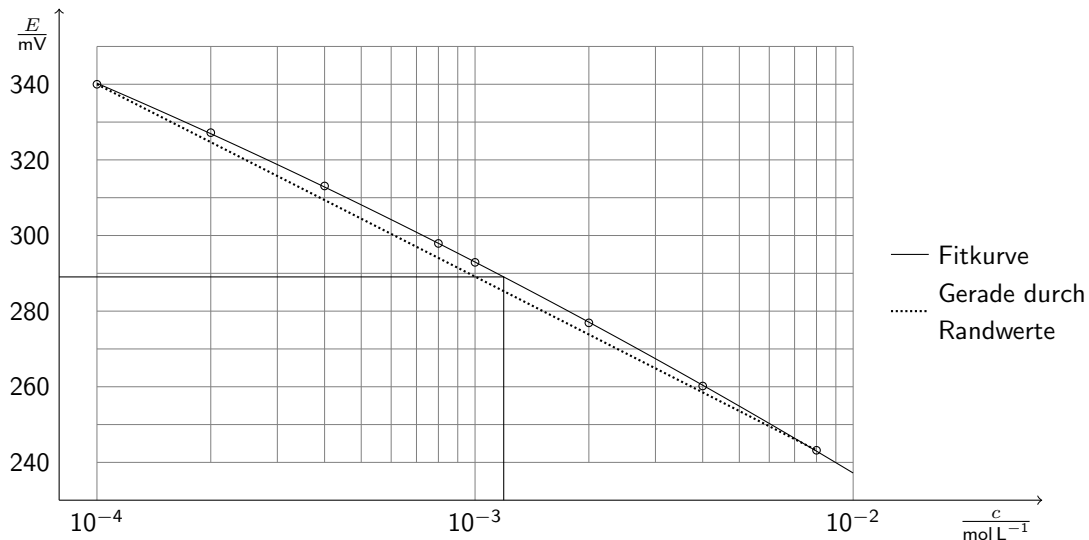
Messung der Probe

5 mL KNO_3 wurden mittels Vollpipette in einen 100 mL-Maßkolben überführt. Der Maßkolben wurde mit der Probe aufgefüllt und homogenisiert. Die Lösung wurde in ein Becherglas gegeben und mit dem oben beschriebenen Elektrodensystem gemessen. Das Gleichgewichtspotential wurde nach etwa 5 min notiert.

C2 Messwerte

$\frac{c}{\text{mol L}^{-1}}$	$\frac{E}{\text{mV}}$
0	386,1
$1,0 \cdot 10^{-4}$	340,0
$2,0 \cdot 10^{-4}$	327,2
$4,0 \cdot 10^{-4}$	313,1
$8,0 \cdot 10^{-4}$	297,9
$1,0 \cdot 10^{-3}$	292,9
$2,0 \cdot 10^{-3}$	276,9
$4,0 \cdot 10^{-3}$	260,2
$8,0 \cdot 10^{-3}$	243,2
Probe	289,0
Probe	289,1

C2 Auswertung



Wie die im Diagramm eingezeichnete Gerade durch die beiden Randwerte verdeutlicht, verläuft die Kurve nicht perfekt linear. Für die Auswertung wurde deshalb eine Gleichung der Form

$$E(\lg\{c_{\text{Cl}^-}\}) = a \cdot (\lg\{c_{\text{Cl}^-}\})^2 + b \cdot \lg\{c_{\text{Cl}^-}\} + c$$

gefittet. Umstellen dieser Gleichung nach der Cl^- -Konzentration und Einsetzen des für die Analysenlösung gemessenen Potentials liefert

$$c_{\text{Cl}^-, \text{Analyse}} = 1,19 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

Da von dem Volumen der Analysenlösung (100 mL) nur 95 mL aus der zu bestimmenden Probe stammten, berechnet sich die Massenkonzentration an Cl^- in der Probe nach:

$$\begin{aligned} \beta_{\text{Cl}^-, \text{Probe}} &= M_{\text{Cl}^-} \cdot c_{\text{Cl}^-, \text{Probe}} \\ &= M_{\text{Cl}^-} \cdot c_{\text{Cl}^-, \text{Analyse}} \cdot \frac{V_{\text{Analyse}}}{V_{\text{Probe}}} \\ &= 35,453 \text{ g mol}^{-1} \cdot 1,19 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \cdot \frac{100 \text{ mL}}{95 \text{ mL}} \\ &= 44,4 \text{ mg L}^{-1} \end{aligned}$$

C2 Diskussion

Die Potentiometrie misst die Änderung des elektrischen Potentials an einer Elektrode in Abhängigkeit von der Ionenaktivität der Lösung. Eine ionenselektive Elektrode besitzt dabei eine hohe Affinität für eine bestimmte Ionenspezies, ähnlich der Selektivität einer Glasmembran für H^+ -Ionen. Dabei gibt es jedoch keinen direkten Zusammenhang zwischen Aktivität und Konzentration eines Ions. Die Aktivität hängt nicht nur von der Konzentration, sondern auch von Wechselwirkungen mit anderen Ionen ab (Bildung von Ionen-Clustern, Anlagerungs- und Durchdringungskomplexen, Kolloiden...).

Für relativ kleine Konzentrationen lassen sich die Wechselwirkungen in guter Näherung mit der Ionenstärke der Lösung beschreiben. Im Experiment wurde deshalb allen zu messenden Lösungen $0,05 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$ als Ionenstärke-Puffer (*total ionic strength adjustment buffer*, TISAB) zugefügt. Die Idee dahinter ist, mit der relativ hohen konstanten KNO_3 -Konzentration eine nahezu konstante Ionenstärke vorzugeben, sodass sich die Wechselwirkungen zwischen den zu messenden Cl^- -Ionen und anderen Ionen in Lösung hauptsächlich durch die KNO_3 -Ionenstärke beschreiben lassen. Der Zusammenhang zwischen gemessenem Potential und dem Logarithmus der Cl^- -Konzentration folgt dann über einen großen Konzentrationsbereich einer linearen Funktion.

Die Referenzelektrode wurde für die Messungen nicht direkt in die Lösung gestellt, sondern über einen Stromschlüssel mit der Lösung verbunden. Dies verhinderte einerseits die Diffusion zwischen der Elektrolytlösung und der zu messenden Lösung, welche langfristig zu einer Veränderung des Referenzpotentials geführt hätte. Es verhinderte aber auch die Ausbildung von Diffusionspotentialen an der Oberfläche der Referenzelektrode, die entstehen wenn die Ionenbeweglichkeiten von Kat- und Anionen sich zu stark unterscheiden. Durch Verwendung des Bezugs elektrolyten KNO_3 in einem Stromschlüssel mit ähnlichen Ionenbeweglichkeiten (K^+ : $7,62 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, NO_3^- : $7,40 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) wurde dieses Diffusionspotential und damit der Messfehler erheblich verringert.

C2 Fehlerbetrachtung und Fehlerrechnung

Ein möglicher Fehler ist die Aufnahme falscher Werte in die Kalibrierkurve. Dieser Fehler erscheint in Anbetracht des eher quadratischen als linearen Verlaufs der Kurve auch sehr real. Der wahrscheinlichste Grund für diese Abweichung stellt der Strömschlüssel dar. Bereits bevor dieser in die zu messende Lösung gestellt wurde, wurde festgestellt, dass er alle 10 s... 15 s tropfte. Der Durchmesser der Tropfen betrug dabei etwa 3 mm... 4 mm, sodass pro Minute etwa 0,07 mL... 0,2 mL der $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$ in die zu messende Lösung gelangten. Die Kalibrierkurve wurde innerhalb von 10 min... 12 min aufgenommen, was einer Änderung der Ionenstärke von

$$\begin{aligned} \Delta I &= \frac{I}{I_0} - 1 \\ &= \frac{c_{\text{KNO}_3}(t)}{c_{\text{KNO}_3}} - 1 \\ &\approx \frac{n_{\text{KNO}_3}(t)}{n_{\text{KNO}_3}} - 1 \\ &\approx \frac{c_{\text{KNO}_3} \cdot \Delta V(t)}{n_{\text{KNO}_3}} \\ &\lesssim \frac{1 \text{ mol L}^{-1} \cdot 0,07 \text{ mL min}^{-1} \cdot 10 \text{ min}}{0,05 \text{ mol}} = 14 \% \\ &\lesssim \frac{1 \text{ mol L}^{-1} \cdot 0,07 \text{ mL min}^{-1} \cdot 10 \text{ min}}{0,05 \text{ mol}} = 48 \% \end{aligned}$$

und damit nach der DEBYE-HÜCKEL-Näherung einer Verringerung des Aktivitätskoeffizienten von 7 % ... 22 % entspricht.

Da die Abstände zwischen den einzelnen Messungen für die Aufnahme der Kalibrierkurve annähernd gleich waren und bei der Messung der Analysenlösung (vermeintlich zur Erhöhung der Genauigkeit) bis zum Ablesen des Potentials 4 min. ... 5 min gewartet wurde, war die Ionenstärke bei beiden Messungen annähernd gleich. Bei Annahme einer Unsicherheit von $\pm 6\%$ für die Ionenstärke ergibt sich eine Abweichung von $\pm 3\%$ für den Aktivitätskoeffizienten. Dieser Fehler hat linearen Einfluss auf das Endergebnis und ist viel größer als alle anderen Fehler (Fehler der molaren Masse von Cl^- ($\pm 0,02\%$); Toleranz des Maßkolben ($\pm 0,01\%$); Volumen der Vollpipette $\pm 0,3\%$; Unsicherheit des Potentials, die bei großzügiger Abschätzung von $\pm 0,3\text{ mV}$ zu einem Fehler von $\pm 1\%$ im Endergebnis führt). Die Cl-Konzentration kann folglich mit

$$\beta_{\text{Cl}^-} = (44,4 \pm 1,3) \text{ mg L}^{-1}$$

angegeben werden.

Versuch D: Leitfähigkeitsmessungen

24.04.2013

Versuch D – Aufgabe 1: Funktionskontrolle und Kalibrierung

D1 Aufgabenstellung

Die Funktion des Konduktometers war sicherzustellen. Hierzu sollte die angezeigte Leitfähigkeit von KCl-Lösungen verschiedener Konzentrationen mit Referenzwerten verglichen werden.

D1 Geräte und Chemikalien

- Konduktometer (LF 537), Tauchzelle, Stativklammer
- Stativ, Filterpapier
- 6 Maßkolben (50 mL) mit Beschriftung (0,06 0,04 0,02 0,01 0,005 0,0025 mol L⁻¹)
- 6 Stopfen für Maßkolben
- 3 Vollpipetten (20 mL, 10 mL, 5 mL)
- 4 Messpipetten (10 mL, 5 mL, 2 mL, 1 mL)
- 2 Peleusbälle
- 1 Becherglas (100 mL)
- Becherglas (400 mL) für Abfall
- Papierhandtücher
- H₂O (vollentsalzt) mit Becherglas (50 mL) und PASTEUR-Pipette
- KCl (0,100 mol L⁻¹) mit Becherglas (50 mL)

D1 Durchführung und Beobachtungen

Am Konduktometer wurde der Messbereich auf 0,01 $\mu\text{S cm}^{-1}$... 20,00 $\mu\text{S cm}^{-1}$ und die Temperaturkonstante auf 1,9 % K⁻¹ eingestellt. Die Messzelle wurde vor Beginn des Messbetriebs solange mit H₂O gespült, bis eine Leitfähigkeit von unter 3,50 $\mu\text{S cm}^{-1}$ angezeigt wurde. Durch Pipettieren entsprechender Volumina der 0,1 mol L⁻¹ KCl-Lösung in die beschrifteten Maßkolben und Auffüllen mit H₂O wurden KCl-Lösungen der Konzentrationen 0,06 mol L⁻¹, 0,04 mol L⁻¹, 0,02 mol L⁻¹, 0,01 mol L⁻¹, 0,005 mol L⁻¹, 0,0025 mol L⁻¹ hergestellt.

Beginnend mit der niedrigstkonzentrierten Kontrolllösung wurden die Lösungen in ein 100 mL-Becherglas überführt, die Leitfähigkeit gemessen und mit den Sollwerten verglichen.

D1 Messwerte

$\frac{c}{\text{mmol L}^{-1}}$	$\frac{\kappa}{\text{mS cm}^{-1}}$
100	12,69
60,0	7,80
40,0	5,32
20,0	2,71
10,0	1,397
5,00	0,707
2,50	0,362
0 (blind)	0,003 22

D1 Diskussion

Konduktometrische Verfahren untersuchen die Leitfähigkeit von Lösungen. Diese ist neben der Temperatur auch vom Lösungsmittel und den darin gelösten Stoffen abhängig. Verschiedene Ionen leiten den elektrischen Strom unterschiedlich gut, wobei sich die allgemeine Tendenz feststellen lässt, dass kleinere Ionen bei gleicher Stoffmenge und Ionenladung zu einer höheren Leitfähigkeit führen. Die Größe der Ionen bezieht dabei jedoch auch die Solvathülle mit ein, die in H_2O bei Li^+ -Ionen im zeitlichen Mittel wesentlich stärker gebunden ist als bei K^+ -Ionen, sodass K^+ -Ionen trotz des größeren Ionenradius eine höhere molare Leitfähigkeit aufweisen.

In diesem Schritt wurde untersucht, wie genau die gemessenen Werte mit den Referenzwerten (siehe Tabelle unten) übereinstimmen, um gegebenenfalls die Zellkonstante korrigieren zu können. Es wurde eine mittlere Abweichung von $-1,4\%$ gefunden. Eine Korrektur war nach Erfahrung der betreuenden Mitarbeiter nicht notwendig.

$\frac{c}{\text{mmol L}^{-1}}$	$\frac{\kappa}{\text{mS cm}^{-1}}$
100	12,88
60,0	7,95
40,0	5,40
20,0	2,76
10,0	1,413
5,00	0,718
2,50	0,363

Dieser Aufgabenteil hat gewisse Relevanz für die folgende Bestimmung der Dissoziationskonstante, da dort die Messwerte mit einem Tabellenwert in Beziehung gesetzt werden. Für die konduktometrisch indizierte Titration ist eine Kalibrierung dagegen nicht wichtig, da dort nicht die absoluten Leitwerte entscheidend sind, sondern deren zeitliche Änderung.

Versuch D – Aufgabe 2: Bestimmung einer Dissoziationskonstante

D2 Aufgabenstellung

Die Dissoziationskonstante einer schwachen Säure/Base war durch konduktometrische Messungen an einer Verdünnungsreihe zu bestimmen.

D2 Geräte und Chemikalien

(wie in Versuchsteil 1)

D2 Durchführung und Beobachtungen

Wir erhielten eine schwache Säure der Konzentration $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Durch Pipettieren entsprechender Volumina in 50 mL-Maßkolben und Auffüllen mit H_2O wurde eine Verdünnungsreihe mit fünf Konzentrationen im Bereich $0,001 \text{ mol L}^{-1} \dots 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ hergestellt.

Mit der niedrigstkonzentrierten Lösung beginnend wurden die Leitfähigkeiten der Lösungen gemessen.

D2 Messwerte

$\frac{c}{\text{mmol L}^{-1}}$	$\frac{\kappa}{\text{mS cm}^{-1}}$
1,00	0,346
4,00	1,075
10,0	2,17
40,0	5,46
100	10,25
0 (blind)	0,00275

D2 Auswertung

Der pK_a -Wert einer schwachen Säure ergibt sich nach

$$\begin{aligned} pK_a &= -\lg K_a \\ &= -\lg \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{X}^-}}{a_{\text{HX}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}} \end{aligned}$$

Für hinreichend kleine Konzentrationen ist dies annähernd

$$pK_a = -\lg \left\{ \frac{c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{X}^-}}{c_{\text{HX}}} \right\}$$

Der Protolysegrad α beträgt dabei

$$\alpha = \frac{c_{\text{X}^-}}{c_0} = \frac{c_{\text{X}^-}}{c_{\text{HX}} + c_{\text{X}^-}},$$

sodass sich

$$c_{\text{HX}} = \frac{1 - \alpha}{\alpha} \cdot c_{\text{X}^-}$$

ergibt. Einsetzen liefert

$$pK_a = -\lg \left\{ \frac{c_{\text{H}^+} \cdot \alpha}{1 - \alpha} \right\}$$

Für $c_{\text{H}^+} > 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ gilt in guter Näherung

$$c_{\text{H}^+} = c_{\text{X}^-} = \alpha \cdot c_0$$

Wird auch dieser Zusammenhang eingesetzt, so ergibt sich

$$pK_a = -\lg \left\{ c_0 \cdot \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \right\}$$

Analoge Zusammenhänge gelten für den pK_b -Wert einer schwachen Base, sodass allgemein

$$pK_{diss} = -\lg \left\{ c_0 \cdot \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \right\}$$

abgeleitet werden kann. Für ideale Lösungen mit einem Lösungsmittel vernachlässigbarer Eigendissoziation steht dabei der Protolysegrad in proportionaler Beziehung zur molaren Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung:

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$$

Λ_∞ ist ein stoffspezifischer Wert, Λ berechnet sich nach

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c_0},$$

sodass

$$\alpha = \frac{\kappa}{c_0 \cdot \Lambda_\infty}$$

Anhand dieser Zusammenhänge kann aus dem Wert $\Lambda_\infty = 385 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$ und den Messwerten die Dissoziationskonstante pK_{diss} berechnet werden:

$\frac{c_0}{\text{mol L}^{-1}}$	$\frac{\kappa}{\text{mS cm}^{-1}}$	α	K_{diss}
0,001	0,346	0,892	$7,33 \cdot 10^{-3}$
0,004	1,075	0,696	$6,38 \cdot 10^{-3}$
0,01	2,17	0,563	$7,25 \cdot 10^{-3}$
0,04	5,64	0,366	$8,45 \cdot 10^{-3}$
0,1	10,25	0,266	$9,65 \cdot 10^{-3}$
blind	$2,75 \cdot 10^{-3}$		

Für den Mittelwert von K_{diss} gilt

$$K_{diss} = 7,81 \cdot 10^{-3} = 10^{-2,11},$$

woraus sich

$$pK_{diss} = 2,11$$

ergibt.

D2 Fehlerbetrachtung und Fehlerrechnung

Grundsätzlich werden bei der Durchführung die üblichen Fehler (Toleranzen der Vollpipetten und Maßkolben) gemacht. Diese sind jedoch im Vergleich zu dem systematischen Fehler (siehe unten) vernachlässigbar.

Statistische Fehlerrechnung

Die Standardabweichung der K_{diss} -Werte beträgt

$$\sigma = 1,26 \cdot 10^{-3}$$

Daraus berechnet sich in einem Konfidenzintervall von 90 % eine Unsicherheit von

$$\begin{aligned} u(K_{diss}) &= \frac{2,132}{\sqrt{5}} \cdot 1,26 \cdot 10^{-3} \\ &= \pm 1,2 \cdot 10^{-3} \end{aligned}$$

Dies führt für den pK_{diss} -Wert zu einer Unsicherheit von

$$pK_{diss} = 2,11 \pm 0,07$$

Kritische Betrachtung

Für die obige Fehlerrechnung muss die Annahme gemacht werden, dass die Messungen nicht nur unabhängig, sondern auch gleichwertig sind. Aufgrund der Tatsache, dass Lösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen gemessen wurden, ist dies jedoch nicht der Fall. Mit steigender Ausgangskonzentration der Lösung steigt auch die Gleichgewichtskonzentration an Ionen in der Lösung und damit die Ionenstärke. Verbunden damit sinken die Aktivitätskoeffizienten für die geladenen Spezies ab, die der ungeladenen bleiben nahezu konstant. Dies führt zu einem Anstieg der stöchiometrischen Gleichgewichtskonstante. Grundsätzlich ist der Effekt umso geringer, je verdünnter die Lösung ist, sodass die Werte, die für die ersten drei Lösungen aufgenommen wurden, tendenziell realistischer sein müssten als die für die letzten beiden.

Versuch D – Aufgabe 3: CH_3CO_2^- -Titration

D3 Aufgabenstellung

Eine NaCH_3CO_2 -Lösung war gegen HCl zu titrieren. Der Endpunkt sollte konduktometrisch indiziert werden.

D3 Geräte und Chemikalien

- Konduktometer (LF 537) mit Tauchzelle und Stativklammer
- Bürette (25 mL), Klammer, Stativ, Trichter, Filterpapier
- 1 Becherglas (100 mL)
- Becherglas (400 mL) für Abfall
- Papierhandtücher
- H_2O (vollentsalzt) mit Becherglas (50 mL) und PASTEUR-Pipette
- HCl ($0,100 \text{ mol L}^{-1}$) im Becherglas (50 mL)
- NaCH_3CO_2 -Analyselösung im Becherglas (150 mL)

D3 Durchführung und Beobachtungen

Die Bürette wurde mit der Maßlösung gespült und aufgefüllt. Die Analyselösung im Becherglas wurde mit H_2O auf etwa 100 mL aufgefüllt, homogenisiert und in Schritten von 0,25 mL gegen HCl titriert.

Während der Titration wurde die Messzelle zum Umrühren genutzt. Wenn Tropfen an der Bürettenspitze hängengeblieben waren, wurden sie mit der Messzelle aufgenommen und durch Rühren mit der Analyselösung vereinigt.

Nach Überschreiten des Äquivalenzpunktes (Leitfähigkeitsanstieg $\geq 40 \mu\text{S cm}^{-1}$) wurde noch mehrmals die Leitfähigkeit bestimmt. Für die letzten Werte wurden die Volumenschritte vergrößert.

D3 Messwerte

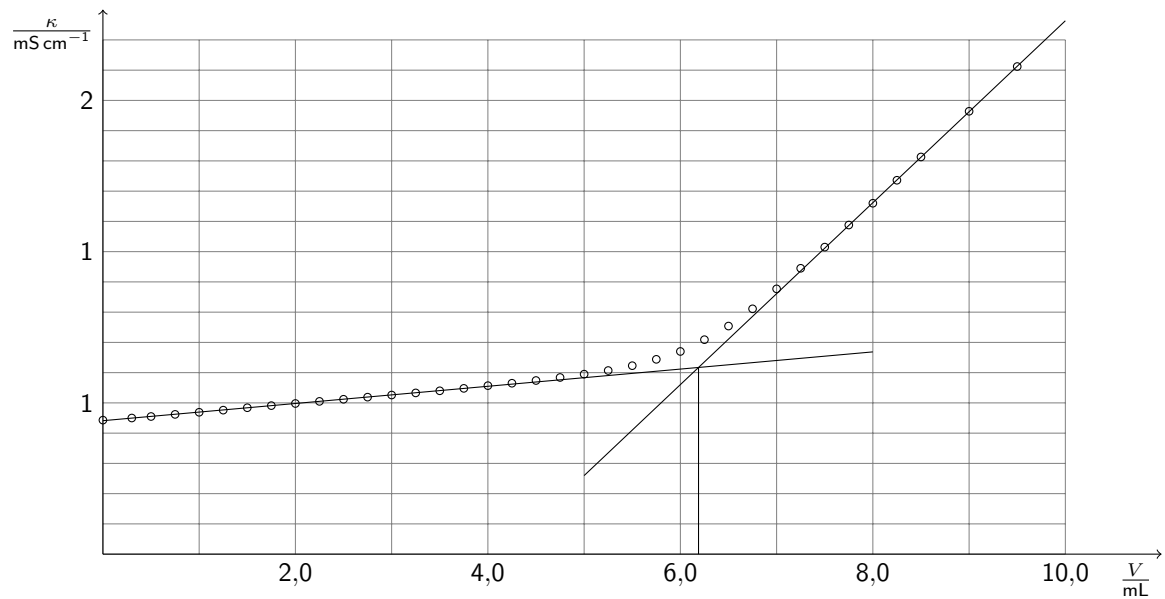
Blanke				Ishii			
$\frac{V}{\text{mL}}$	$\frac{\kappa}{\mu\text{S cm}^{-1}}$	$\frac{V}{\text{mL}}$	$\frac{\kappa}{\mu\text{S cm}^{-1}}$	$\frac{V}{\text{mL}}$	$\frac{\kappa}{\mu\text{S cm}^{-1}}$	$\frac{V}{\text{mL}}$	$\frac{\kappa}{\mu\text{S cm}^{-1}}$
0,00	443	4,75	584	0,00	337	5,75	490
0,30	450	5,00	595	0,25	342	6,00	509
0,50	455	5,25	607	0,50	346	6,25	532
0,75	462	5,50	623	0,75	352	6,50	562
1,00	469	5,75	644	1,00	356	6,75	598
1,25	476	6,00	670	1,25	362	7,00	641
1,50	484	6,25	709	1,50	368	7,25	690
1,75	491	6,50	754	1,75	374	7,50	737
2,00	498	6,75	811	2,00	378	7,75	795
2,25	505	7,00	877	2,25	384	8,00	847
2,50	512	7,25	945	2,50	390	8,25	901
2,75	519	7,50	1015	2,78	395	8,50	960
3,00	526	7,75	1088	3,00	401	8,75	1012
3,25	533	8,00	1160	3,25	406	9,00	1073
3,50	540	8,25	1236	3,50	413	9,25	1127
3,75	548	8,50	1313	3,75	419	9,50	1183
4,00	557	9,00	1464	4,00	425	9,75	1238
4,25	565	9,50	1612	4,25	432	10,00	1292
4,50	574			4,50	440	10,50	1411
				4,75	448	11,00	1521
				5,00	456	11,50	1629
				5,25	466	12,00	1739
				5,50	476	12,50	1848

D3 Auswertung

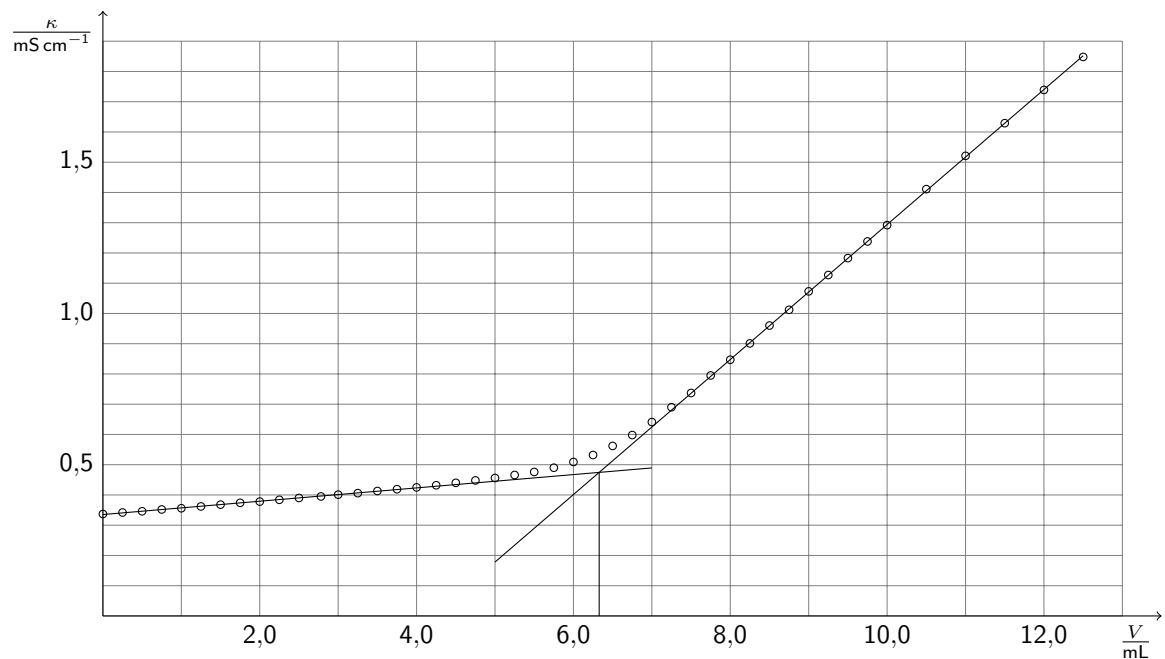
Die Masse an NaCH_3CO_2 berechnet sich nach

$$\begin{aligned}
 m_{\text{NaCH}_3\text{CO}_2} &= M_{\text{NaCH}_3\text{CO}_2} \cdot n_{\text{NaCH}_3\text{CO}_2} \\
 &= M_{\text{NaCH}_3\text{CO}_2} \cdot n_{\text{HCl}} \\
 &= M_{\text{NaCH}_3\text{CO}_2} \cdot c_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} \\
 m_{\text{NaCH}_3\text{CO}_2, \text{ Blanke}} &= 82,034 \text{ g mol}^{-1} \cdot 0,1 \text{ mol L}^{-1} \cdot 6,19 \text{ mL} = 50,8 \text{ mg} \\
 m_{\text{NaCH}_3\text{CO}_2, \text{ Ishii}} &= 82,034 \text{ g mol}^{-1} \cdot 0,1 \text{ mol L}^{-1} \cdot 6,33 \text{ mL} = 51,9 \text{ mg}
 \end{aligned}$$

Analyse von Sebastian Blanke



Analyse von Toshiki Ishii

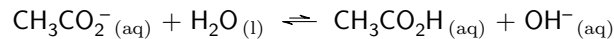


D3 Diskussion

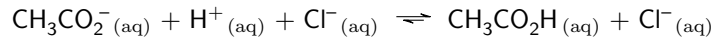
Während bei anderen Titrationen an der Bürette hängende Tropfen der Maßlösung mit H_2O abgespült werden dürfen, ist dies bei konduktometrisch indizierten Titrationen nicht möglich, da es in der Konduktometrie nicht nur auf die Stoffmenge in der Lösung, sondern auch auf die Konzentration ankommt. Eine nach der Titration nicht mehr nachvollziehbare Veränderung des Volumens während der Titration führt zu Fehlern, die im schlimmsten Fall die Messergebnisse gänzlich unbrauchbar machen.

Bei einer Titration von NaCH_3CO_2 gegen HCl steigt die Leitfähigkeit vor dem Äquivalenzpunkt langsam, nach

dem Äquivalenzpunkt schnell an. Dies hängt mit der Zusammensetzung der Lösung zusammen. Zu Beginn der Titration liegen hauptsächlich Na^+ - und CH_3CO_2^- -Ionen vor. Zu einem gewissen Teil entstehen nach

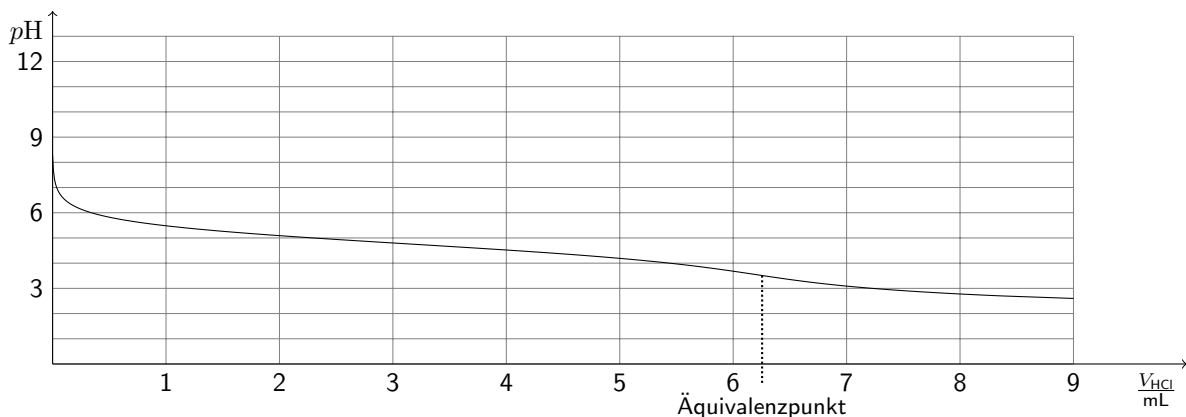


auch OH^- -Ionen, deren Konzentration jedoch aufgrund der geringen Basizität von CH_3CO_2^- gegenüber den anderen Konzentration vernachlässigbar klein ist. Die Leitfähigkeit der Lösung wird deshalb in der Hauptsache von Na^+ und CH_3CO_2^- bestimmt. Wird nun HCl zugegeben, so wird nach



formal CH_3CO_2^- ($\Lambda_\infty = 40,9 \text{ S cm}^{-2} \text{ mol}^{-1}$) durch Cl^- ($\Lambda_\infty = 76,8 \text{ S cm}^{-2} \text{ mol}^{-1}$) ersetzt. Da Cl^- eine höhere Leitfähigkeit besitzt, steigt die Leitfähigkeit der Löslichkeit langsam an. Bei Annäherung an den Äquivalenzpunkt verschiebt sich das Gleichgewicht der Protolyse, da die hinzukommende HCl nicht mehr nur das CH_3CO_2^- protoniert, sondern auch H_2O . Die dann vorliegenden H^+ -Ionen haben in wässriger Lösung eine sehr hohe Leitfähigkeit ($\Lambda_\infty = 349,8 \text{ S cm}^{-2} \text{ mol}^{-1}$), da sie sich zum Ladungstransport nicht physisch bewegen müssen, sondern durch „Umklappen“ von Wasserstoffbrücken Ladungen verschieben können (GROTTHUSS-Mechanismus). Dies führt zu einem steigenden Anstieg der Leitfähigkeit. Nach Verlassen des Puffer-Bereiches, der erst nach dem Äquivalenzpunkt endet, steigt dann die Leitfähigkeit wieder (nahezu) linear.

CH_3CO_2^- ist eine sehr schwache Base. Eine einfache Säure-Base-Titration würde an dieser Stelle versagen, da der Äquivalenzpunkt so weit im Säuern liegt, dass kaum noch ein $p\text{H}$ -Sprung zu erkennen ist:



Denkbar wäre jedoch eine Rücktitration gegen NaOH mit Phenolphthalein nach Zugabe eines Überschusses an HCl .

D3 Fehlerbetrachtung und Fehlerrechnung

Der Messfehler, der in Aufgabenteil 1 festgestellt wurde, hat keine Auswirkungen auf die Genauigkeit der Titration, da es bei einer Titration nicht auf die absolute Leitfähigkeit ankommt.

Durch die Zugabe von HCl -Lösung wurde das Volumen während der Titration verändert, sodass das Messergebnis trotz korrekter Durchführung leicht verfälscht wurde. Da jedoch die Analysenlösung vor der Titration auf ein großes Volumen verdünnt wurde und die Bereiche, in denen zwecks Anlegen einer Geraden von Volumenkonstanz ausgegangen wurde, im Bereich von 5 mL liegen, ist der dadurch entstandene Fehler gering.

Grundsätzlich wurden bei der Titration Ablesefehler sowohl für das Volumen als auch für die Leitfähigkeit der Lösung gemacht. Da viele Messwertpaare aufgenommen wurden, ist der Gesamtfehler jedoch kleiner und kann

aus der Unsicherheit der Fit-Parameter für die Geraden berechnet werden. Der Schnittpunkt zweier Geraden

$$y_1 = m_1 \cdot x + n_1$$

$$y_2 = m_2 \cdot x + n_2$$

berechnet sich nach

$$x = \frac{n_2 - n_1}{m_1 - m_2},$$

sodass sich bei bekannten Fehlern für m_1, m_2, n_1, n_2 folgender Gesamtfehler für $x = V$ ergibt:

$$u(V) = \sqrt{\left(u^2(m_1) + u^2(m_2)\right) \cdot \frac{(n_2 - n_1)^2}{(m_1 - m_2)^4} + \frac{u^2(n_1) + u^2(n_2)}{(m_1 - m_2)^2}}$$

$$\frac{u(V_{\text{Blanke}})}{\text{mL}} = \sqrt{\left((1,656 \cdot 10^{-4})^2 + (1,072 \cdot 10^{-3})^2\right) \cdot \frac{(-1,244 - 4,412 \cdot 10^{-1})^2}{(2,843 \cdot 10^{-2} - 3,001 \cdot 10^{-1})^4} + \dots}$$

$$\dots \frac{(3,885 \cdot 10^{-4})^2 + (9,137 \cdot 10^{-3})^2}{(2,843 \cdot 10^{-2} - 3,001 \cdot 10^{-1})^2}$$

$$u(V_{\text{Blanke}}) = \pm 0,042 \text{ mL}$$

$$\frac{u(V_{\text{Ishii}})}{\text{mL}} = \sqrt{\left((2,105 \cdot 10^{-4})^2 + (5,238 \cdot 10^{-4})^2\right) \cdot \frac{(-9,377 \cdot 10^{-1} - 3,352 \cdot 10^{-1})^2}{(2,202 \cdot 10^{-2} - 2,232 \cdot 10^{-1})^4} + \dots}$$

$$\dots \frac{(4,941 \cdot 10^{-4})^2 + (5,232 \cdot 10^{-3})^2}{(2,202 \cdot 10^{-2} - 2,232 \cdot 10^{-1})^2}$$

$$u(V_{\text{Ishii}}) = \pm 0,032 \text{ mL}$$

Umgerechnet auf die Masse an NaCH_3CO_2 ergibt dies folgende Werte:

$$u(m_{\text{NaCH}_3\text{CO}_2, \text{ Blanke}}) = (50,77 \pm 0,34) \text{ mg}$$

$$u(m_{\text{NaCH}_3\text{CO}_2, \text{ Ishii}}) = (51,91 \pm 0,26) \text{ mg}$$

Versuch E: Fotometrie

26.04.2013

Versuch E – Aufgabe 1: Bestimmung der Komplex-Zusammensetzung

E1 Aufgabenstellung

Die Zusammensetzung des (en)-Komplexes von Cu^{2+} und des (cit)³⁻-Komplexes von Fe^{3+} war nach der Methode von JOB und OSTROMISLENSKI fotometrisch zu bestimmen.

E1 Geräte und Chemikalien

- Fotometer (Spekol 11)
- 2 Glas-Küvetten ($d = 1,0 \text{ cm}$)
- 9 Messzylinder (10 mL) mit Beschriftungen 1:9, 2:8, ...
- 2 PASTEUR-Pipetten
- Papierhandtücher
- H_2O (vollentsalzt) mit Becherglas (50 mL) und PASTEUR-Pipette
- CuSO_4 -Lösung ($10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) mit Becherglas (50 mL) und PASTEUR-Pipette
- (en)-Lösung ($10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) mit Becherglas (50 mL) und PASTEUR-Pipette
- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung ($10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) in HNO_3 mit Becherglas (25 mL) und PASTEUR-Pipette
- $\text{H}_3(\text{cit})$ -Lösung ($10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) mit Becherglas (25 mL) und PASTEUR-Pipette

E1 Durchführung und Beobachtungen

Die Messzylinder mit der Beschriftung 1:9 (2:8 ... 9:1) wurden mit 1,0 mL (2,0 mL ... 9,0 mL) der gegebenen Cu^{2+} -Lösung und 9,0 mL (8,0 mL ... 1,0 mL) der gegebenen (en)-Lösung gefüllt. Die Messzylinder wurden mit Stopfen verschlossen und der Inhalt vermischt. Eine Referenzküvette wurde mit H_2O gefüllt.

Die Lösungen wurden nacheinander wie folgt gemessen: Eine Küvette wurde mit der zu messenden Lösung erst gespült und dann gefüllt. Anschließend wurde im Fotometer die Extinktion bei 550 nm gegen die Referenz gemessen.

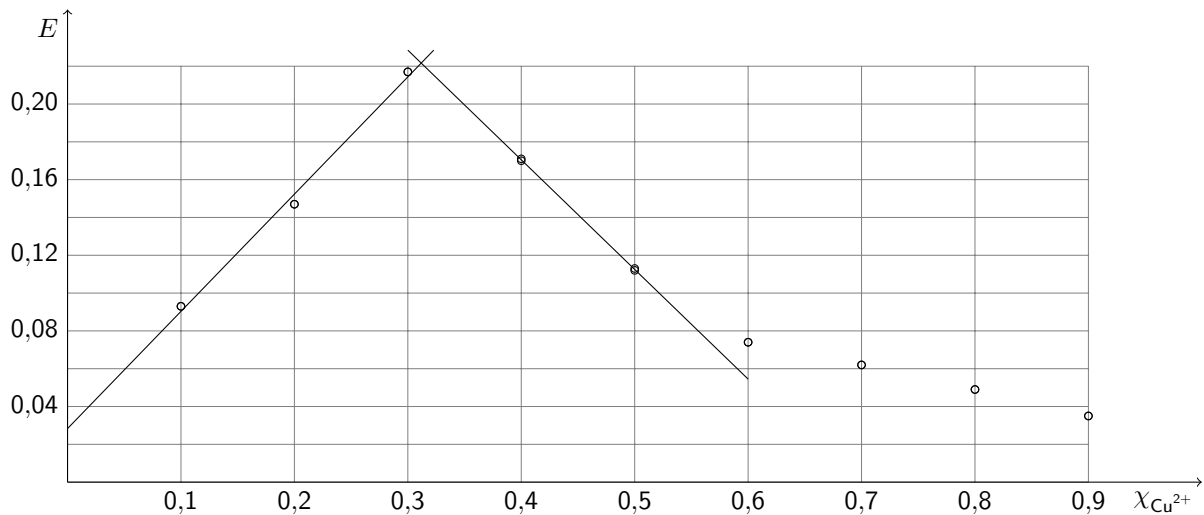
Nach Beendigung der Messungen wurden die Messzylinder gespült und analog Messungen am (cit)³⁻-Komplex des Fe^{3+} vorgenommen. Hier wurde die Extinktion bei 440 nm gemessen.

E1 Messwerte

Cu ²⁺ und (en) bei 550 nm				Fe ³⁺ und (cit) ³⁻ bei 440 nm			
$\frac{c_{\text{Cu}^{2+}}}{\text{mmol L}^{-1}}$	$\frac{c_{(\text{en})}}{\text{mmol L}^{-1}}$	E_1	E_2	$\frac{c_{\text{Fe}^{3+}}}{\text{mmol L}^{-1}}$	$\frac{c_{(\text{cit})^{3-}}}{\text{mmol L}^{-1}}$	E_1	E_2
1,0	9,0	0,093	0,093	1,0	9,0	0,294	0,296
2,0	8,0	0,147	0,147	2,0	8,0	0,506	0,506
3,0	7,0	0,217	0,217	3,0	7,0	0,700	0,701
4,0	6,0	0,170	0,171	4,0	6,0	0,891	0,891
5,0	5,0	0,112	0,113	5,0	5,0	0,913	0,913
6,0	4,0	0,074	0,074	6,0	4,0	0,820	0,822
7,0	3,0	0,062	0,062	7,0	3,0	0,689	0,686
8,0	2,0	0,049	0,049	8,0	2,0	0,480	0,481
9,0	1,0	0,035	0,035	9,0	1,0	0,266	0,266

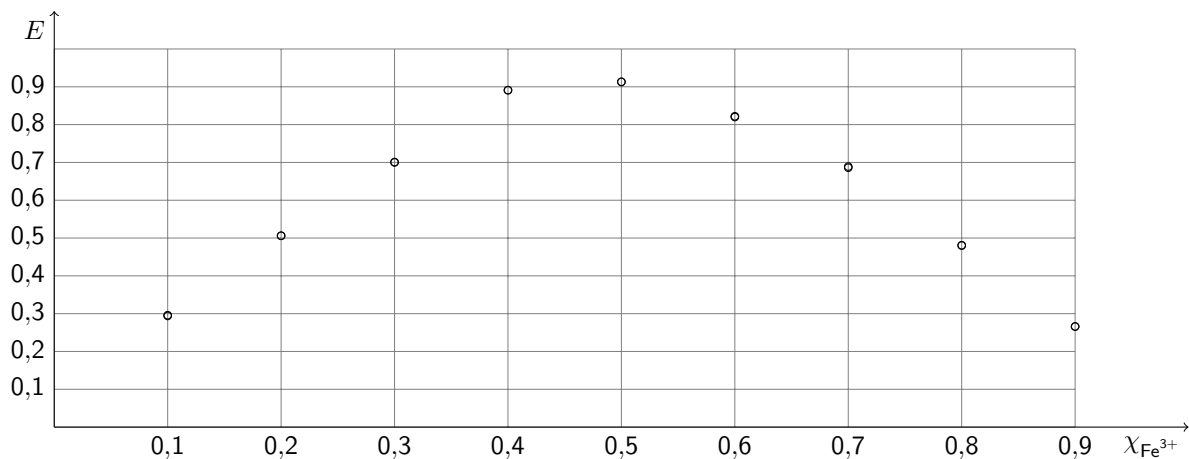
E1 Auswertung

Cu²⁺ und (en)



Aus der grafischen Auftragung ist zu erkennen, dass der Komplex die Zusammensetzung $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ hat.

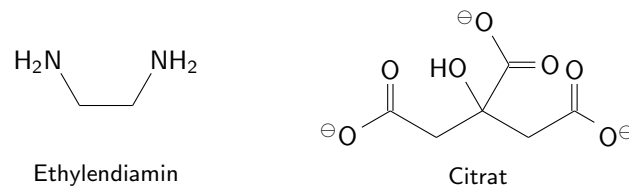
Fe³⁺ und (cit)³⁻



Aus der grafischen Auftragung ist zu erkennen, dass der Komplex die Zusammensetzung $[\text{Fe}(\text{cit})]$ hat.

E1 Diskussion

Sowohl Ethylendiamin (en) als auch Citronensäuren (cit^{3-}) sind Chelat-Liganden. Dabei ist (en) bidentat, (cit^{3-}) tridentat.



(en) komplexiert Cu^{2+} , wobei durch die Kombination von stabiler Bindung und Chelat-Effekt sehr stabile Komplexe entstehen. Die Komplexbildungskonstanten für den Komplex $[\text{Cu}(\text{en})]^{2+}$ liegt in der Größenordnung von 10^{10} , die für den Komplex $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ in der Größenordnung von 10^{20} . In der Literatur findet außerdem ein Komplex $[\text{Cu}(\text{en})_3]^{2+}$ Erwähnung.

Aus der Tatsache, dass bei geringen (en)-Konzentrationen der $[\text{Cu}(\text{en})]^{2+}$ -Komplex und erst bei höheren Konzentrationen der $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ -Komplex gebildet wird, folgt auch die interessante (aufgrund der geringen Anzahl an Messpunkten nur zu erahrende) Kurvenform. Sie entsteht durch Überlagerung der Extinktion von $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ und der von $[\text{Cu}(\text{en})]^{2+}$ ($\lambda_{\text{max}} = 625 \text{ nm}$).

cit^{3-} ist ein tridentater Ligand und bildet mit kleinen Kationen stabile Komplexe. Komplexe anderer Ionen haben dagegen häufig mit sterischen Effekten zu kämpfen. Da Fe^{3+} vorzugsweise oktaedrisch koordiniert wird, sind in wässriger Lösung $[\text{Fe}(\text{cit})(\text{H}_2\text{O})_3]^-$ und $[\text{Fe}(\text{cit})_2]^{3-}$ -Komplexe denkbar. Im durchgeführten Experiment wurde in HNO_3 -saurer Lösung gemessen, sodass die Konzentration an freiem cit^{3-} sehr klein war, was die Komplexbildung beeinträchtigte und so dazu führte, dass nur ein cit^{3-} -Ion an Fe^{3+} koordinierte.

E1 Fehlerbetrachtung

Da bei diesem Experiment nicht sehr genau gearbeitet werden muss, kommen grundsätzlich nur grobe oder methodische Fehler in Betracht. Es kann beispielsweise bei falscher Wellenlänge oder bei falschem pH -Wert (im Säuren unterbleibt Komplexbildung aufgrund von Protonierung der Liganden, im Basischen würde $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ausfallen) gemessen werden.

Versuch E – Aufgabe 2: Fe^{3+} -Bestimmung als Sulfosalicylsäure-Komplex

E2 Aufgabenstellung

Die Masse an Fe^{3+} in der Probe war nach Komplexbildung mit Sulfosalicylsäure fotometrisch zu bestimmen.

E2 Geräte und Chemikalien

- Fotometer (Spekol 11)
- 2 Glas-Küvetten ($d = 1,0 \text{ cm}$)
- 1 Vollpipette (5 mL)

- 5 Messpipetten (2 mL, 2 mL, 5 mL, 5 mL, 10 mL)
- 2 Peleusbälle
- 2 Bechergläser (50 mL) für FeCl_3 ($5,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$)
- 1 Maßkolben (100 mL) für $5,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ FeCl}_3$
- 1 Becherglas (100 mL) für NH_3
- 1 Becherglas (50 mL) für Sulfosalicylsäure
- 5 Maßkolben (25 mL) mit Beschriftung (1 mL, 2 mL, 4 mL, 6 mL, 8 mL)
- 2 Bechergläser (50 mL) für Fe^{3+} -Analyse
- Becherglas (600 mL) für Abfall
- Papierhandtücher
- Analysenlösung im Maßkolben (100 mL)
- H_2O (vollentsalzt) mit Becherglas (50 mL) und PASTEUR-Pipette
- NH_3 (2 mol L^{-1})
- FeCl_3 -Lösung ($1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$)
- Sulfosalicylsäure-Lösung ($1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$)

E2 Durchführung und Beobachtungen

Aufnahme der Kalibriergeraden

Es wurden mittels Vollpipette 5 mL der bereitgestellten $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ FeCl}_3$ -Lösung in den 100 mL-Maßkolben pipettiert, mit H_2O aufgefüllt und vermischt. Entsprechende Volumina dieser Maßlösung wurden in die mit 1 mL, 2 mL, 4 mL, 6 mL, 8 mL beschrifteten 25 mL-Maßkolben gefüllt.

Anschließend wurde mit den Maßkolben nacheinander (!) wie folgt verfahren: Es wurden in den Maßkolben 2 mL der Sulfosalicylsäure-Lösung gegeben, kurz geschwenkt, 5 mL der NH_3 -Lösung hinzugegeben und mit H_2O aufgefüllt. Der Maßkolben wurde mit Stopfen verschlossen, der Inhalt vermischt, zügig in eine Küvette gefüllt und die Extinktion bei 424 nm gegen H_2O gemessen. Vom Zeitpunkt der Sulfosalicylsäure-Zugabe bis zur Messung sollte dabei so wenig Zeit wie möglich vergehen.

Messung der Analysenlösung

Der Maßkolben mit dem Analyten wurde mit H_2O aufgefüllt. 1,5 mL der aufgefüllten Lösung wurden in einen sauberen 25 mL-Maßkolben gegeben, 2 mL Sulfosalicylsäure-Lösung hinzupipettiert und kurz geschwenkt. Dann wurden 5 mL NH_3 -Lösung hinzupipettiert, mit H_2O aufgefüllt, der Maßkolben mit einem Stopfen verschlossen und geschüttelt. Eine Küvette wurde mit dieser Lösung gespült, aufgefüllt und die Extinktion gegen H_2O gemessen.

E2 Messwerte

$\frac{c}{\text{mol L}^{-1}}$	E_1	E_2
$2,00 \cdot 10^{-5}$	0,192	÷
$4,00 \cdot 10^{-5}$	0,278	÷
$8,00 \cdot 10^{-5}$	0,470	÷
$1,20 \cdot 10^{-4}$	0,653	÷
$1,60 \cdot 10^{-4}$	0,840	÷
Blanke	0,571	0,573
Ishii	0,506	0,506

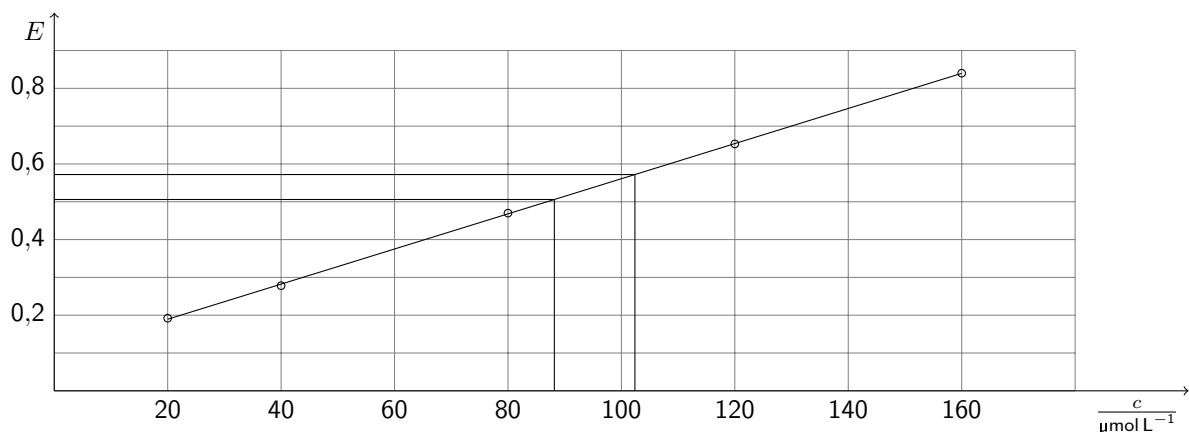
E2 Auswertung

Zur Auswertung wurde eine Funktion der Form

$$E = E_0 + \varepsilon \cdot c$$

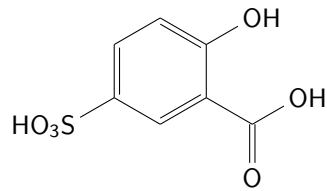
gefitet und $E_0 = 0,0964$ und $\varepsilon = 4645 \text{ L mol}^{-1}$ erhalten. Die Funktion wurde nach c umgestellt und jeweils aus dem Mittelwert der Extinktion die Konzentration in der analysierten Lösung bestimmt. Die Masse an Fe^{3+} errechnet sich nach

$$\begin{aligned} m_{\text{Fe}^{3+}} &= M_{\text{Fe}^{3+}} \cdot n_{\text{Fe}^{3+}} \\ &= M_{\text{Fe}^{3+}} \cdot c_{\text{Fe}^{3+}, \text{Probe}} \cdot V_{\text{Probe}} \\ &= M_{\text{Fe}^{3+}} \cdot c_{\text{Fe}^{3+}, \text{Analyse}} \cdot \frac{V_{\text{aufgefüllt}}}{V_{\text{entnommen}}} \cdot V_{\text{Probe}} \\ &= M_{\text{Fe}^{3+}} \cdot \frac{E - E_0}{\varepsilon} \cdot \frac{V_{\text{aufgefüllt}}}{V_{\text{entnommen}}} \cdot V_{\text{Probe}} \\ m_{\text{Fe}^{3+}, \text{Blanke}} &= 55,845 \text{ g mol}^{-1} \cdot \frac{0,572 - 0,0964}{4645 \text{ L mol}^{-1}} \cdot \frac{25 \text{ mL}}{1,5 \text{ mL}} \cdot 100 \text{ mL} = 9,53 \text{ mg} \\ m_{\text{Fe}^{3+}, \text{Ishii}} &= 55,845 \text{ g mol}^{-1} \cdot \frac{0,506 - 0,0964}{4645 \text{ L mol}^{-1}} \cdot \frac{25 \text{ mL}}{1,5 \text{ mL}} \cdot 100 \text{ mL} = 8,21 \text{ mg} \end{aligned}$$

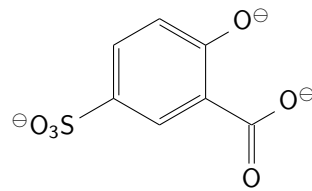


E2 Diskussion

Sulfosalicylsäure liegt in wässriger Lösung teilweise deprotoniert vor und kann in dieser Form über die O-Atome der Hydroxyl- und der Carboxylgruppe an Fe^{3+} koordinieren.



Sulfosalicylsäure



Sulfosalicylat
(vollständig deprotoniert)

Der dabei entstehende Komplex ist in saurer Lösung (Sulfonat-Gruppe protoniert) nicht besonders gut löslich und fällt zunächst als roter Niederschlag aus. Bei Zugabe von NH_3 löst er sich und färbt die Lösung gelborange. Der Komplex ist außerdem nicht beständig und zerfällt relativ schnell, sodass nach der Herstellung schnellstmöglich gemessen werden muss, um Messfehler zu minimieren.

Für die Tatsache, dass die Kalibriergerade nicht durch den Koordinatenursprung verläuft, sind zwei Gründe zu nennen: Die Messküvette war durch Messungen in vergangenen Jahren bereits etwas verfärbt, sodass sie selbst für H_2O eine Extinktion von 0,63 gegen H_2O in der Referenzküvette anzeigte. Außerdem absorbiert auch Sulfosalicylsäure selbst bei 424 nm, jedoch mit wesentlich geringerer Extinktion als der Fe^{3+} -Komplex.

E2 Fehlerbetrachtung und Fehlerrechnung

Luftblasen in der zu messenden Lösung und Verunreinigungen an der Küvette, wie Fingerabdrücke oder Tropfen an den Seiten, durch die der Lichtstrahl tritt, können zu Fehlern bei der Messung der Extinktion führen. Hinzu kommen die üblichen Fehler bei der Herstellung der Lösungen (Toleranzen von Maßkolben, Voll- und Messpipetten, Inhomogenitäten). Die Verfärbung der Messküvette spielte dagegen für die Genauigkeit der Messungen keine Rolle, da immer dieselbe Küvette als Referenz und die andere für die zu messende Lösung verwendet wurde.

Zunächst soll der Fehler der aus der Kalibriergeraden bestimmten Konzentration berechnet werden. Da sich die Konzentration nach

$$c = \frac{E - E_0}{\varepsilon}$$

berechnet, beträgt die Unsicherheit der Konzentration

$$u(c) = \sqrt{\frac{u^2(E) + u^2(E_0)}{\varepsilon^2} + \left(u(\varepsilon) \cdot \frac{E - E_0}{\varepsilon^2}\right)^2}$$

Da über die Unsicherheit von E nichts bekannt ist, wird hier von der Anzeigegenauigkeit von $\pm 1,0 \cdot 10^{-3}$ ausgegangen, sodass sich folgende Unsicherheiten ergeben

$$\frac{u(c_{\text{Blanke}})}{\text{mol L}^{-1}} = \sqrt{\frac{(1,0 \cdot 10^{-3})^2 + (2,7 \cdot 10^{-3})^2}{(4,65 \cdot 10^3)^2} + \left(2,75 \cdot 10^1 \cdot \frac{0,572 - 9,64 \cdot 10^{-2}}{(4,65 \cdot 10^3)^2}\right)^2}$$

$$u(c_{\text{Blanke}}) = 8,7 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\frac{u(c_{\text{Ishii}})}{\text{mol L}^{-1}} = \sqrt{\frac{(1,0 \cdot 10^{-3})^2 + (2,7 \cdot 10^{-3})^2}{(4,65 \cdot 10^3)^2} + \left(2,75 \cdot 10^1 \cdot \frac{0,506 - 9,64 \cdot 10^{-2}}{(4,65 \cdot 10^3)^2}\right)^2}$$

$$u(c_{\text{Ishii}}) = 8,1 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$$

Prinzipiell sind zwar alle Volumina sowie die aus der Kalibriergeraden bestimmte Konzentration an Fe^{3+} in der Lösung fehlerbehaftet, die relativen Fehler der Maßkolben sind jedoch mit $\pm 0,10\%$ und $\pm 0,16\%$

vernachlässigbar gegenüber dem Fehler der Messpipette (1,3%) und dem Fehler der Konzentration. Die Gesamtunsicherheit berechnet sich folglich nach:

$$u(m) = M \cdot V_{\text{Probe}} \cdot V_{\text{aufgefüllt}} \cdot \sqrt{\left(\frac{u(c)}{V_{\text{entnommen}}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{\text{entnommen}}) \cdot c}{V_{\text{entnommen}}^2}\right)^2}$$

$$u(m_{\text{Blanke}}) = 55,845 \text{ g mol}^{-1} \cdot 100 \text{ mL} \cdot 25 \text{ mL} \cdot \sqrt{\left(\frac{8,7 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}}{1,5 \text{ mL}}\right)^2 + \left(\frac{0,02 \text{ mL} \cdot 102,38 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}}{(1,5 \text{ mL})^2}\right)^2}$$

$$= \pm 0,15 \text{ mg}$$

$$u(m_{\text{Ishii}}) = 55,845 \text{ g mol}^{-1} \cdot 100 \text{ mL} \cdot 25 \text{ mL} \cdot \sqrt{\left(\frac{8,1 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}}{1,5 \text{ mL}}\right)^2 + \left(\frac{0,02 \text{ mL} \cdot 88,18 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}}{(1,5 \text{ mL})^2}\right)^2}$$

$$= \pm 0,13 \text{ mg}$$

Dies führt zu folgenden Gehalten:

$$m_{\text{Blanke}} = (9,53 \pm 0,15) \text{ mg}$$

$$m_{\text{Ishii}} = (8,21 \pm 0,13) \text{ mg}$$

Versuch F: Polarografie

30.04.2013

Versuch F – Aufgabe 1: Aufnahme von Polarogrammen

F1 Aufgabenstellung

Es sollten verschiedene Polarogramme aufgenommen werden.

F1 Geräte und Chemikalien

- Elektrodenstand (Metrohm: 663 VA Stand)
 - Rührer
 - Hg-Tropfelektrode (Arbeitselektrode)
 - Glaskohlenstoffstab (Gegenelektrode)
 - Ag|AgCl-Elektrode (Messelektrode)
- 1 Messzelle, 1 Standring
- Polarograf (Metrohm: 626 Polarecord)
- 2 Bechergläser für Analysenlösung (50 mL, 100 mL)
- 1 Vollpipette (20 mL), 1 Peleusball
- 3 Mikropipetten (200 μ L, 500 μ L, 1000 μ L)
- 1 Uhrglas (8 cm)
- Papierhandtücher
- H₂O (vollentsalzt) mit PASTEUR-Pipette
- Ar-Zufuhr
- KCl ($1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$)
- Gelatine über HgI₂
- ZnSO₄ ($1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) mit Becherglas (10 mL)
- CdSO₄ ($1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) mit Becherglas (10 mL)
- CuSO₄ ($1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) mit Becherglas (10 mL)
- NH₃/NH₄Cl-Pufferlösung ($pH = 10$)
- HNO₃ ($10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$)

F1 Durchführung und Beobachtungen

Reinigung der Messzelle

Der Elektrodenstand wurde geöffnet, die Elektroden abgespült und die Ar-Zufuhr kurz aufgedreht. Die Elektroden wurden abgetrocknet, der Inhalt der Messzelle in die Hg-Abfälle gespült, die Messzelle gereinigt und getrocknet.

Einstellungen

Am Elektrodenstand wurde die Tropfengröße auf Stufe 3 eingestellt. Am Polarografen wurde die Strommessung auf DC_T (Gleichstromtastpolarografie), die Vorschubgeschwindigkeit auf -5 mVs^{-1} , die Empfindlichkeit auf 20 nA mm^{-1} , die Tropfgeschwindigkeit auf 1 s^{-1} eingestellt. Die Skalierung der x -Achse betrug 100 mV cm^{-1} . Alle hier genannten Einstellungen wurden während des Versuches nicht mehr geändert.

Reduktion von O_2

Die Messzelle wurde mit 20 mL des Grundelektrolyten ($0,100 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$) befüllt und 500 μL Gelatine zugegeben. Die Messzelle wurde eingesetzt, der Elektrodenstand geschlossen und der Rührer auf Stufe 4 gestellt. Am Polarografen wurde die Startspannung auf 0,00 V und die Endspannung auf $-2,00 \text{ V}$ eingestellt. In die Aufzeichnungseinheit des Polarografen wurde ein schwarzer Stift eingesetzt. Nach einer Minute wurde der Rührer ausgestellt, die Hg-Elektrode auf DME-Betrieb (*dropping mercury electrode*) gestellt und mit Betätigung des Schalters *measure record* am Polarografen die Messung gestartet. Anschließend wurde die Messzelle wie oben beschrieben gereinigt.

Reduktion von Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+}

Die Messzelle wurde mit 20 mL des Grundelektrolyten befüllt und 500 μL Gelatine zugegeben. Die Messzelle wurde eingesetzt, der Elektrodenstand geschlossen, der Rührer auf Stufe 4 gestellt und die Ar-Zufuhr durch Umlegen des Kippschalters *dearation* (Entlüftung) am Elektrodenstand gestartet. Nach zehn Minuten wurden Rührer und Ar-Zufuhr ausgestellt. Die Hg-Elektrode wurde auf DME-Betrieb gestellt und am Polarografen die Messung (Startspannung: 0,00 V; Endspannung: $-2,00 \text{ V}$) gestartet.

Die nachfolgenden Schritte wurden der Reihe nach für die Zn^{2+} -, Cd^{2+} - und Cu^{2+} -Lösung durchgeführt: Zu der in der Messzelle befindlichen Lösung wurden 200 μL der $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ MSO}_4$ -Lösung hinzupipettiert, zwei Minuten lang gerührt und entlüftet. Der Stift des Polarografen wurde ausgetauscht und auf die Position der Startspannung aus der vorherigen Messung gesetzt. Die Hg-Elektrode wurde auf DME-Betrieb gestellt und am Polarografen die Messung (Startspannung: 0,00 V; Endspannung: $-1,50 \text{ V}$) gestartet. Der Offset für die Stromstärke (y -Achsenabschnitt) wurde für jede weitere Messung um 5 Skalenteile verschoben, um ein Überschneiden der verschiedenen Kurven zu vermeiden.

Nach Beendigung der drei Messungen wurden 1000 μL der $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ -Pufferlösung in die Messzelle hinzugegeben und ein weiteres Polarogramm (Startspannung: $-0,20 \text{ V}$; Endspannung: $-1,50 \text{ V}$) aufgezeichnet. Anschließend wurde die Messzelle gereinigt.

F1 Messwerte

(Polarogramme im Anhang der Originalversion)

F1 Auswertung

Mittels des Wendetangentenverfahrens ließen sich die Halbstufenpotentiale (Potential an einem Punkt mit lokalem Maximum für $\frac{dI}{dU}$) grafisch ermitteln. Folgende Werte wurden abgelesen:

Spezies	U_H
O ₂	-0,07 V
O ₂	-0,94 V
K ⁺	> -1,6 V
Cd ²⁺	-0,58 V
Zn ²⁺	-0,97 V
Cu ²⁺	< 0,0 V
Cd ²⁺ /NH ₃	-0,64 V
Zn ²⁺ /NH ₃	-1,15 V
Cu ²⁺ /NH ₃	-0,3 V

F1 Diskussion

Zum Verfahren

Die Polarografie ist eine Form der Voltammetrie und dient der qualitativen und quantitativen Analyse. Gemessen wird der durch eine Hg-Tropfelektrode durchtretende Strom in Abhängigkeit vom Potential der Elektrode. Aufgrund der hohen Überspannung von H₂ an Hg kann dabei über einen weiten Potentialbereich (vor allem bei stark negativen Potentialen) gemessen werden.

Die Hg-Tropfelektrode setzt sich aus einem Hg-Reservoir und einer Kapillare zusammen. Aus der Kapillare tropft Hg in die zu untersuchende Lösung. Bei der Hg-Tropfelektrode handelt es sich um eine ideal polarisierbare Elektrode, das bedeutet ihr kann grundsätzlich ein elektrisches Potential aufgeprägt werden, ohne dass es zu einem Ladungsdurchtritt kommt.

Enthält die Lösung reduzierbare Substanzen (Depolarisatoren), so können diese die negativ polarisierte Elektrode entladen – es kommt es zu einem Stromanstieg und in der Strom-Spannungskurve tritt eine Stufe auf.

Mit steigendem Potential werden dabei alle Potentiale eines Redoxsystems durchlaufen bis letztlich alle Depolarisatoren einer Spezies sofort bei Erreichen der Elektrode reduziert werden. Charakteristisch für eine Spezies ist die Lage des Potentials auf halber Höhe der Stufe (das Halbstufenpotential). Dort herrscht ein Gleichgewicht zwischen reduzierbarer Spezies und dem entsprechenden Redoxpartner, an dem entsprechend der NERNST-Gleichung das Potential gleich dem Standardreduktionspotential des entsprechenden Redoxsystem ist. Dies kann zur Identifikation eines Stoffes dienen (qualitative Analyse).

Die Höhe der Stufe ist unter bestimmten Umständen (siehe Transportmechanismen) proportional zur Konzentration und lässt sich anhand der Ilkovič-Gleichung berechnen (quantitative Analyse).

Während der Messung werden stetig neue Hg-Tropfen aus einem Reservoir durch eine Kapillare gedrückt, um eine Veränderung (Oberflächenphänomene oder Legierungsbildung) der Elektrode während der Messung zu vermeiden. Die Tropfen sind dabei sehr klein, sodass nur kleine Ströme fließen und kleine Stoffmengen

umgesetzt werden. Das Verfahren ist deshalb in der Lage, Spuren zu analysieren und kann aufgrund des vernachlässigbaren Stoffumsatzes mit derselben Lösung mehrmals hintereinander durchgeführt werden.

Transportmechanismen

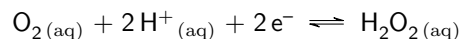
Ein Depolarisator kann grundsätzlich über drei verschiedene Mechanismen zur Elektrode gelangen:

- Diffusion: Stofftransport entlang eines Konzentrationsgradienten
- Migration: Wanderung geladener Teilchen im elektrischen Feld
- Konvektion: Stofftransport aufgrund von mechanischer Durchmischung

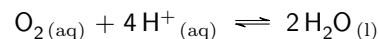
Von diesen drei Mechanismen liefert nur die Diffusion pro Zeit eine zur Konzentration der Lösung proportionale Stoffmenge des Analyten. Um ein konzentrationsproportionales Signal zu erhalten werden deshalb Konvektion und Migration unterdrückt. Migration ist von der Stärke des elektrischen Feldes abhängig und kann durch Zugabe eines starken Dielektrikums (Leitelektrolyten wie KNO_3 , KCl) minimiert werden. Konvektion lässt sich durch Zugabe einer oberflächenaktiven Substanz (etwa Gelatine) und Messung ohne Rührer unterdrücken.

Diskussion der Kurven

Das erste Polarogramm wurde ohne Entfernung des in der Lösung vorhandenen O_2 durchgeführt, welcher als Oxidationsmittel ab einer gewissen Spannung die Elektrode depolarisierte. In der ersten Stufe ($U_H = -0,07 \text{ V}$; $E^\ominus = +0,69 \text{ V}$) wurde er nach



zu H_2O_2 reduziert. In der zweiten ($U_H = -0,94 \text{ V}$; $E^\ominus = +1,23 \text{ V}$) wurde er vollständig zum H_2O reduziert:



Interessant ist dabei die Tatsache, dass sich die Reihenfolge der Standardreduktionspotentiale nicht in der Reihenfolge der Halbstufenpotentiale widerspiegelt. Diese gravierende Abweichung könnte damit zusammenhängen, dass für die vollständige Reduktion die O–O-Bindung ($E_A = 148 \text{ kJ mol}^{-1}$ entsprechend $U_+ = 1,53 \text{ V}$) gebrochen werden muss.

Um eine Störung durch O_2 zu vermeiden, wurde vor den nachfolgenden Messungen entlüftet.

Der Anstieg des Diffusionsgrenzstromes ab einer Spannung von etwa $1,6 \text{ V}$ findet sich sowohl in der Kurve für die Reduktion von O_2 als auch in der Grundkurve des zweiten Polarogramms. Die depolarisierende Spezies ist hier K^+ aus dem Leitelektrolyten, welches zu Kaliumamalgam reduziert wird.

Im zweiten Polarogramm wurden die Kurven von M^{2+} -Ionen mit den Standardreduktionspotentialen

$$E^\ominus_{\text{Cd}^{2+}|\text{Cd}} = -0,40 \text{ V}$$

$$E^\ominus_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}} = -0,76 \text{ V}$$

$$E^\ominus_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}} = +0,35 \text{ V}$$

aufgenommen. Abzüglich des Referenzpotentials lassen sich Halbstufenpotentiale von $-0,61 \text{ V}$ für Cd^{2+} , $-0,97 \text{ V}$ für Zn^{2+} und $+0,14 \text{ V}$ für Cu^{2+} erwarten. Für Cd^{2+} und Zn^{2+} treten die Halbstufenpotentiale tatsächlich an der erwarteten Stelle auf, für Cu^{2+} lässt sich lediglich ablesen, dass das Halbstufenpotential unter $0,0 \text{ V}$ liegt.

Im dritten Polarogramm wurde eine Kurve der Amminkomplexe derselben Schwermetallkationen aufgenommen. In allen Fällen ist das Halbstufenpotential des Amminkomplexes negativer als das des Aquakomplexes, was bedeutet, dass die Amminkomplexe stabiler und dadurch schwerer zu reduzieren sind. Aus der Verschiebung des Halbstufenpotentials lassen sich bei bekannter NH_3 -Konzentration quantitative Aussagen zur Komplexstabilität treffen. Entsprechend der Stabilitätskonstante zeigt sich bei Cu^{2+} ($pK_{\text{diss}} = 12,59$) mit $\Delta U_H \approx -0,3\text{V}$ die größte Verschiebung, bei Zn^{2+} ($pK_{\text{diss}} = 9,46$) eine kleinere Verschiebung von $-0,18\text{V}$ und bei Cd^{2+} ($pK_{\text{diss}} = 5,14$) mit $-0,06\text{V}$ die kleinste.

Versuch F – Aufgabe 2: Cd^{2+} -Bestimmung

F2 Aufgabenstellung

Die Masse an Cd^{2+} in der Analysenlösung war polarografisch zu bestimmen.

F2 Geräte und Chemikalien

(wie in Aufgabenteil 1, zusätzlich 100 mL-Maßkolben mit Analysenlösung)

F2 Durchführung und Beobachtungen

Einstellungen

Für die folgenden Aufzeichnungen wurden, bis auf die Empfindlichkeit, die auf 10 nA mm^{-1} eingestellt wurde, die gleichen Einstellungen wie im ersten Versuchsteil verwendet. Die Startspannung betrug $-0,30\text{V}$, die Endspannung $-1,00\text{V}$. Der Offset für die Stromstärke (y -Achsenabschnitt) wurde vor Beginn der ersten Messung auf 160 Skalenteile eingestellt und vor jeder weiteren Messung um 5 Teile erhöht.

Vorgehen

In die Messzelle wurden 20 mL der $0,100\text{ mol L}^{-1}$ KCl gegeben und $500\text{ }\mu\text{L}$ Gelatine zupipettiert. Nach zehnmütigem Rühren und Entlüften wurde ein Polarogramm aufgezeichnet (vergessen bei T. Ishii). Danach wurden $1000\text{ }\mu\text{L}$ der Analysenlösung zugegeben, zwei Minuten lang gerührt und entlüftet und vom selben Startpunkt aus eine Kurve aufgezeichnet.

Die folgenden Schritte wurden zweimal ausgeführt: Es wurden $200\text{ }\mu\text{L}$ der $1,00 \cdot 10^{-2}\text{ mol L}^{-1}$ CdSO_4 -Lösung in die Messzelle pipettiert, zwei Minuten lang entlüftet und gerührt. Anschließend wurde eine Kurve vom gleichen Startpunkt aus aufgezeichnet.

Nach Beendigung aller vier Aufzeichnungen wurde die Messzelle gereinigt.

Reinigung

Nach Abschluss des Experiments durch beide Studenten wurde die Messzelle gereinigt, mit etwa 20 mL der $10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$ HNO_3 befüllt und in den Elektrodenstand eingesetzt.

F2 Messwerte

(Polarogramme im Anhang der Originalversion)

F2 Auswertung

Eine Schar paralleler Geraden wurde an die Kurvenabschnitte jeweils vor und nach den Stufen im $I(U)$ -Diagramm gelegt und für jede Kurve der senkrechte Abstand zwischen den beiden Geraden bestimmt, was folgende Resultate lieferte:

$\frac{c_{\text{Cd}^{2+}}}{\mu\text{mol L}^{-1}}$	$\frac{d_{\text{Blanke}}}{\text{cm}}$	$\frac{d_{\text{Ishii}}}{\text{cm}}$
0,00	5,88	6,43
92,66	9,42	9,50
182,6	12,82	13,08

Durch die Punkte wurde eine Regressionsgerade gelegt und die Nullstelle bestimmt:

$$c_{\text{Blanke}} = -0,155 \text{ mmol L}^{-1}$$

$$c_{\text{Ishii}} = -0,174 \text{ mmol L}^{-1}$$

Die Berechnung der Masse erfolgte nach

$$m_{\text{Cd}^{2+}} = M_{\text{Cd}^{2+}} \cdot n_{\text{Cd}^{2+}}$$

$$m_{\text{Cd}^{2+}} = M_{\text{Cd}^{2+}} \cdot c_{\text{Cd}^{2+}, \text{ Probe}} \cdot V_{\text{Probe}}$$

$$m_{\text{Cd}^{2+}} = M_{\text{Cd}^{2+}} \cdot c_{\text{Cd}^{2+}, \text{ Analyse}} \cdot \frac{V_{\text{Probe analysiert}}}{V_{\text{Analyse}}} \cdot V_{\text{Probe}}$$

$$m_{\text{Cd}^{2+}, \text{ Blanke}} = 112,411 \text{ g mol}^{-1} \cdot 0,155 \text{ mmol L}^{-1} \cdot \frac{21,50 \text{ mL}}{1,00 \text{ mL}} \cdot 100,0 \text{ mL} = 37,5 \text{ mg}$$

$$m_{\text{Cd}^{2+}, \text{ Ishii}} = 112,411 \text{ g mol}^{-1} \cdot 0,174 \text{ mmol L}^{-1} \cdot \frac{21,50 \text{ mL}}{1,00 \text{ mL}} \cdot 100,0 \text{ mL} = 42,1 \text{ mg}$$

F2 Diskussion

Die Grundkurve ohne Probenzugabe zu Beginn der Bestimmung wurde durchgeführt, um das Vorhandensein von Depolarisatoren auszuschließen.

Die folgenden Kurven stellen die Messung des Analyten und der beiden Standardadditionen dar. Es lässt sich erkennen, dass die Halbstufenpotentiale aller Kurven identisch sind und somit Analyt und Standard beide Cd^{2+} enthielten.

F2 Fehlerbetrachtung

Die Polarografie selbst ist als spurenanalytisches Verfahren mit einer sehr geringen Unsicherheit behaftet. Durch die maschinelle Aufzeichnung der Graphen ist die Genauigkeit gegenüber einer manuellen Zeichnung zusätzlich erhöht. Fehler entstehen dabei hauptsächlich durch die Messintervalle (im Experiment 1 mV^{-1}).

Zu den der Methode inhärenten Fehlern kommen noch die Toleranzen des Maßkolbens ($\pm 0,1 \text{ mL}$) und der Mikropipette ($\pm 8 \mu\text{L}$) sowie der Fehler der grafischen Auswertung. Insgesamt liegt der relative Fehler bei schätzungsweise 2%.

Grobe Fehler bei der Durchführung wären eine zu kurze oder unterlassene Entlüftung oder die Verwendung einer unsauberen Messzelle. Durch Nichtbetätigen der Entlüftung beim Reinigen der Messzelle und des Elektrodenstandes können außerdem Reste einer vorhergehenden Probe in die Messzelle gelangen.