

Vergleich Gravimetrie - Titrimetrie

Gravimetrie	Titrimetrie
<ul style="list-style-type: none"> •Langwieriger und zeitraubender •Hoher Schwierigkeitsgrad •Hohe Genauigkeit •Nicht automatisierbar •Bessere Kontrollmöglichkeiten 	<ul style="list-style-type: none"> •Schnelle Analyse •Geringer Schwierigkeitsgrad •größere Fehlergrenze •Automatisierbar •unspezifisch

Rechenbeispiel:

Vorgelegte Fe-Lösung: $V = 20 \text{ ml}$, $c(\text{Fe}) = 0,1 \text{ mol/l}$

=> Stoffmenge (Fe): $n = c \cdot V = 0,1 \text{ mol/l} \cdot 2 \cdot 10^{-2} \text{ l} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 2 \text{ mmol}$

Masse $m(\text{Fe})$: $m = n \cdot M = 2 \text{ mmol} \cdot 55,847 \text{ g/mol} = 111,694 \text{ mg}$

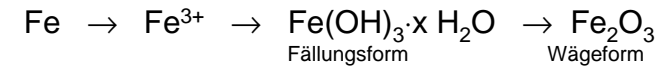
Wir führen mit dieser Lösung eine Gravimetrie und eine Titration durch.
Wie groß ist der jeweilige relative Fehler für die Analysen?

21

Vergleich Gravimetrie - Titrimetrie

1) Bestimmung mittels Gravimetrie

Normale Analysenwaage ablesbar auf 0,1 mg
=> der max. Fehler sein 0,05 mg.



Theoretische Auswaage: $1 \text{ mmol Fe}_2\text{O}_3 \Rightarrow 159,692 \text{ mg}$
($2 \text{ Fe} = 111,694 \text{ mg} + 3 \text{ O} = 47,997 \text{ mg}$)

Praktische Auswaage: 159,7 mg max. Fehler 0,05 mg

Rel. Fehler = $0,05 \text{ mg} / 159,7 \text{ mg} = 0,00031 = \underline{0,031 \%}$

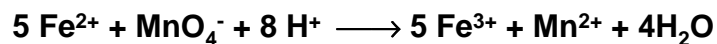
22

Vergleich Gravimetrie - Titrimetrie

2) Bestimmung durch Titration

Normale 50 ml-Bürette ablesbar auf 0,1 ml => max. Fehler sei 0,05 ml

$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ Titration mit KMnO_4 mit $c = 0,02 \text{ mol/l}$



$5 \text{ mol (Fe)} \cong 1 \text{ mol (KMnO}_4)$

$2 \text{ mmol (Fe)} \cong 2/5 \text{ mmol (KMnO}_4)$

$V = n/c = 0,4 \text{ mmol} / 0,02 \text{ mol/l} = 20 \text{ ml}$

Es würden also 20 ml Maßlösung gebraucht. Max. Fehler 0,05 ml

Rel. Fehler: $0,05 \text{ ml} / 20 \text{ ml} = 0,0025 = \underline{0,25 \%}$

Vergleich mit dem rel. Fehler der Gravimetrie: 0,03%

23

Einteilung Gravimetrie - Titrimetrie

Einteilung der Gravimetrie nach der Art der Abscheidung

1. Ausfällung einer schwerlöslichen stabilen Verbindung des betreffenden Elements auf chemischem Wege (Zugabe von Fällungsreagenz)
2. Abscheidung des gesuchten Elementes oder Verbindung mit Hilfe des elektrischen Stromes = **Elektrogravimetrie**.

Einteilung der Volumetrie

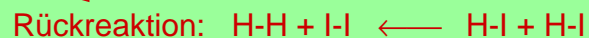
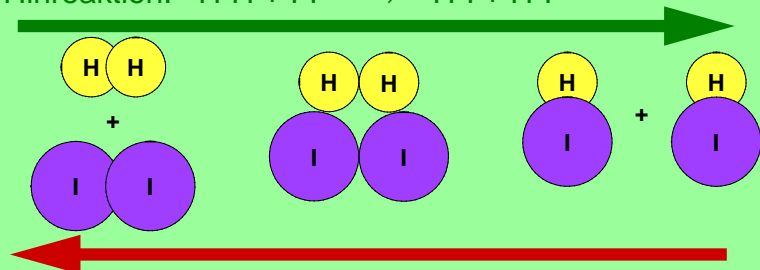
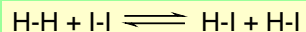
Es empfiehlt sich die Einteilung nach der Art der Endpunktsermittlung vorzunehmen:

1. Endpunktsanzeige durch einen **chem. Indikator**
2. Endpunktsanzeige durch **physik.-chem. Methoden**
(Konduktometrie, Potentiometrie, HF-Titration, Amperometrie, Voltametrie, photometr. Titration. Term. Titration u.s.w. Analytik II)

24

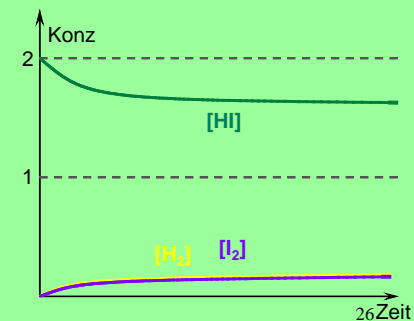
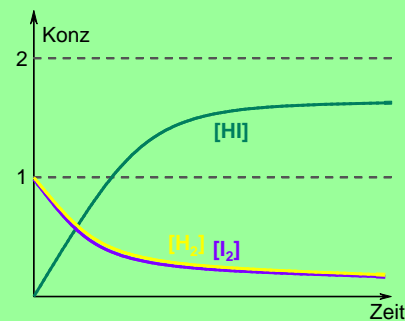
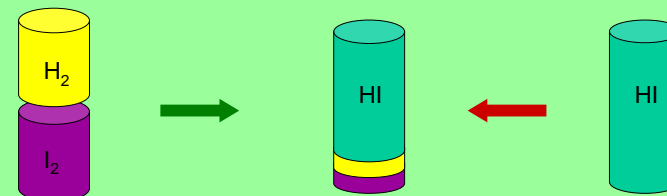
Exkurs: Chemisches Gleichgewicht

Beispiel Iodwasserstoff

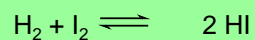
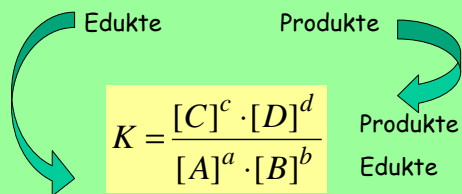
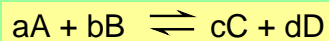


25

Exkurs: Chemisches Gleichgewicht



Exkurs: Chemisches Gleichgewicht Massenwirkungsgesetz



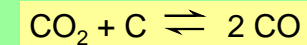
$$K = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]} = \frac{[\text{HI}] \cdot [\text{HI}]}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]}$$

27

Heterogenes Gleichgewicht

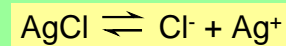
Im MWG erscheinen nur Konzentrationen von Stoffen, die in der **gleichen Phase** vorliegen, also

- Gase oder
- gelöste Stoffe in Flüssigkeiten



Gas Feststoff Gas

$$K = \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{CO}_2] \cdot 1}$$



Feststoff Gelöste Ionen

$$K = \frac{[\text{Cl}^-][\text{Ag}^+]}{1}$$

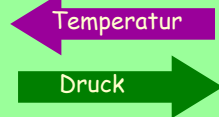
28

Prinzip des kleinsten Zwanges

Übt man auf ein System, das sich im GGW befindet, durch Konzentrations-, Temperatur- oder Druckänderung einen Zwang aus, so stellt sich ein neues GGW ein, in dem der Zwang vermindert ist. (Le Chatelier 1888)

- Eine Temperaturerhöhung begünstigt die endotherme Reaktion (Änderung der GGW-Konstanten)
- Eine Druckerhöhung begünstigt die Reaktion, bei der die Teilchenzahl vermindert wird.

Beispiel: $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3 \quad \Delta H = -92 \text{ kJ (exotherm)}$

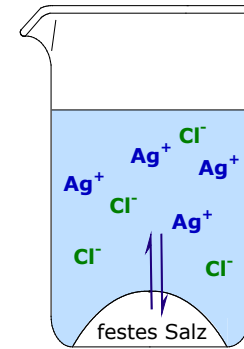


29

Theoretische Grundlagen der Fällung

Grundsatz: keine Fällung ist vollständig!

Niederschlagsbildung ist eine Gleichgewichtsreaktion: $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{AB} \downarrow$



Kinetische Deutung des thermodynamischen GGW: ständig gehen Ionen von der Oberfläche des Nd. aus in Lösung, ständig kristallisieren Ionen aus der Lsg. An die Nd.-Oberfläche an. Im GGW-Zustand lösen sich in der Zeiteinheit ebenso viele Teilchen wie auskristallisieren, so dass ein scheinbarer Stillstand nach außen hin herrscht.

30

Lösen eines Salzes - Löslichkeitsprodukt

	AgCl	$\xrightleftharpoons{\text{Dissoziation}}$	$\text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$
	Salz		Kation Anion
	Kristallgitter		hydratisierte Ionen
	Gitterenergie		Hydratationsenergie

$$K_L = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] \quad \text{Löslichkeitsprodukt}$$

31

Löslichkeitsprodukt - Löslichkeit

Wie viel BaSO_4 löst sich in einem Liter Wasser?

$$K_L = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{l}^2 \quad \text{Löslichkeitsprodukt}$$

$$\text{In Wasser } [\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] \quad \Rightarrow \quad K_L = [\text{Ba}^{2+}]^2 = [\text{SO}_4^{2-}]^2$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = \sqrt{K_L} = 10^{-5} = \text{L} \quad \text{Löslichkeit}$$

$$\text{mit } M(\text{BaSO}_4) = 233,43 \text{ g/mol}$$

$$\beta = c(x) \cdot M(x) = 10^{-5} \cdot 233,43 \text{ g/l} = \underline{0,23 \text{ mg/l}}$$

Gilt nur bei 1:1-Elektrolyten!!!

32

Verschiedene Elektrolyte

Typ: AB	Beispiel: $BaSO_4$
A_2B	Ag_2CrO_4
A_2B_3	$Fe_2(SO_4)_3$
A_3B_2	$Zn_3(PO_4)_2$
AB_3	$CrCl_3$
AB_4	$ZrCl_4$
A_mB_n	

33

Löslichkeitsprodukt - Löslichkeit



$$[A_mB_n] = 1/m [A^{n+}] = 1/n [B^{m-}]$$

$$[A^{n+}] = m \cdot [A_mB_n]$$

$$[B^{m-}] = n \cdot [A_mB_n]$$

Löslichkeitsprodukt: $K_L = [A^{n+}]^m \cdot [B^{m-}]^n$ Einheit: $\text{mol}^{m+n} / \text{l}^{m+n}$

$$K_L = m^m \cdot [A_mB_n]^m \cdot n^n \cdot [A_mB_n]^n$$

$$\frac{K_L}{m^m \cdot n^n} = [A_mB_n]^{m+n}$$

Löslichkeit L (in mol/l): $[A_mB_n] = \sqrt[m+n]{\frac{K_L}{m^m \cdot n^n}}$

34

Beispiel: Vergleich Ag_2CO_3 und $CdCO_3$

$$K_L(CdCO_3) = 5,2 \cdot 10^{-12} \text{ mol}^2/\text{l}^2$$

$$K_L(Ag_2CO_3) = 8,2 \cdot 10^{-12} \text{ mol}^3/\text{l}^3$$

Die Zahlenwerte sind also annähernd gleich

$$L(CdCO_3) = \sqrt{K_L} = 2,3 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$$

$$L(Ag_2CO_3) = \sqrt[2+1]{\frac{K_L}{2^2 \cdot 1^1}} = \sqrt[3]{\frac{K_L}{4}} = \sqrt[3]{2,05 \cdot 10^{-12}} = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

Ag_2CO_3 ist also ca. 100 x besser löslich als $CdCO_3$!

Hausaufgabe: Wie viel mg $Ba(IO_3)_2$ sind in 150 ml Wasser bei 25°C löslich? $K_L = 1,57 \cdot 10^{-9} \text{ mol}^3/\text{l}^3$

35

quantitative Fällung

Wann ist eine Fällung quantitativ?

Quantitativ ist eine Fällung dann, wenn die in der Lösung verbliebene Restmenge auf der Waage nicht mehr erfasst werden kann, also unterhalb der Wägegenauigkeit liegt. Wie wir sahen liegt letzteres bei $0,1 \text{ mg} = 10^{-4} \text{ g}$.

Von einer quantitativen Fällung spricht man also dann, wenn sich im Liter weniger als 10^{-4} g des Niederschlages lösen.

36

Beeinflussung einer Fällung

Wie groß ist die Löslichkeit von AgCl $K_L = 1,1 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{l}^2$

- In reinem Wasser
- In einer KCl-Lösung ($c = 10^{-3} \text{ mol/l}$)?

Zu a) $L = \sqrt{K_L} = 10^{-5} \text{ mol/l}$

Mit $M(\text{AgCl}) = 143 \text{ g/mol} \Rightarrow 1,43 \text{ mg/l}$

Zu b) $[\text{Ag}^+] = \frac{K_L}{[\text{Cl}^-]} = \frac{10^{-10}}{10^{-3}} = 10^{-7} \text{ mol/l}$

Die Löslichkeit beträgt dann $14,3 \mu\text{g/l}$

37

Aktivitätskoeffizienten

Wechselwirkungen zwischen den Ionen führen zu Abweichungen vom MWG bzw. Löslichkeitsprodukt.

Korrektur durch Einführung eines **Aktivitätskoeffizienten f**:

$$a = f \cdot c \quad 0 \leq f \leq 1$$

Für $c \rightarrow 0$ geht $f \rightarrow 1$, d.h. $a \rightarrow c$

38

Ionenstärke I

In einer Lösung befinden sich die Ionen A, B, C,
mit den Ladungen z_A, z_B, z_C, \dots
in den Konzentrationen c_A, c_B, c_C, \dots

$$I = \frac{1}{2} (c_A z_A^2 + c_B z_B^2 + c_C z_C^2 + \dots) = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 \quad \text{mol/l}$$

Beispiele: Jeweils $c = 0,01 \text{ mol/l}$

KCl $z_K = z_{Cl} = 1 \quad I = \frac{1}{2} (0,01 \cdot 1^2 + 0,01 \cdot 1^2) = 0,01 \text{ mol/l}$

CaCl₂ $z_{Ca} = 2, z_{Cl} = 1 \quad I = \frac{1}{2} (0,01 \cdot 2^2 + 0,02 \cdot 1^2) = 0,03 \text{ mol/l}$

MgSO₄ $z_{Mg} = z_{SO4} = 2 \quad I = \frac{1}{2} (0,01 \cdot 2^2 + 0,01 \cdot 2^2) = 0,04 \text{ mol/l}$

CaCl₂ + KCl $I = \frac{1}{2} (0,01 \cdot 2^2 + 0,01 \cdot 1^2 + 0,03 \cdot 1^2) = 0,04 \text{ mol/l}$

39

Ionenstärke und Aktivitätskoeffizient

Für niedrige Ionenstärken (ca. 0,01) gilt: $-\lg f_i = 0,5 \cdot z_i^2 \cdot I^{0,5}$

Beispiel: KCl $c = 0,01 \text{ mol/l} \Rightarrow I = 0,01$

$$\lg f_K = \lg f_{Cl} = -0,5 \cdot 1^2 \cdot (10^{-2})^{1/2} = -0,05 \Rightarrow f_K = f_{Cl} = \underline{0,89}$$

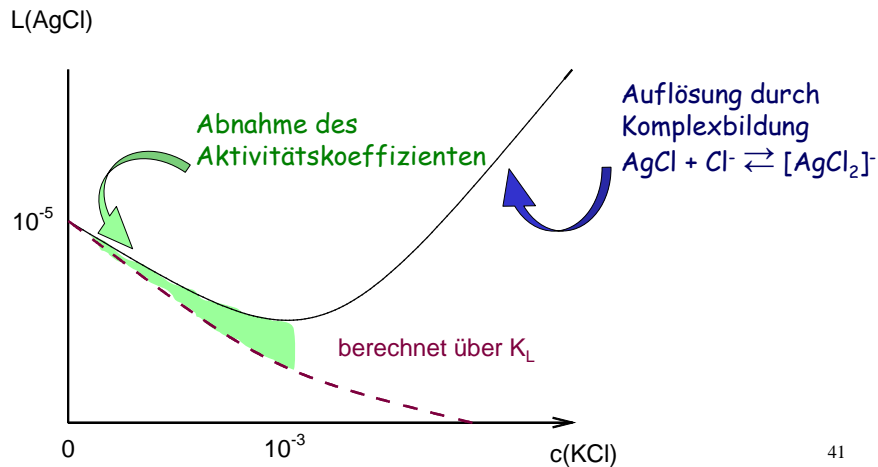
Für höhere Ionenstärken ($> 0,01 - 0,1$) gilt: $-\lg f_i = \frac{0,5 \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$

Beispiel: MgSO₄ $c = 0,01 \text{ mol/l} \Rightarrow I = 0,04$

$$\lg f_{Mg^{2+}} = \lg f_{SO_4^{2-}} = \frac{-0,5 \cdot 2^2 \cdot \sqrt{0,04}}{1 + \sqrt{0,04}} = \frac{-0,4}{1,2} = -0,33 \Rightarrow f_{Mg} = f_{SO_4} = 10^{-0,33} = \underline{0,46}$$

40

Verlauf der Löslichkeit von AgCl in KCl-Lösung



41

Fällungsgrad

Fällungsgrad = Verhältnis ausgefallter Stoffmenge zu ursprünglicher Stoffmenge

$$\varphi = \frac{n_A - n_E}{n_A}$$

Am Anfang: c_A = Anfangskonzentration
 V_A = Anfangsvolumen $n = c \cdot V$
 n_A = Anfangsstoffmenge

Am Ende: c_E = Endkonzentration
 V_E = Endvolumen
 n_E = Endstoffmenge (nicht ausgefallte Stoffmenge)

$$\varphi = \frac{n_A - n_E}{n_A} = 1 - \frac{n_E}{n_A} = \left(1 - \frac{c_E \cdot V_E}{c_A \cdot V_A}\right) \cdot 100\%$$

42

Beispiel: Bestimmung von Barium durch Fällung als BaSO₄

Annahme: $c_A(\text{Ba}^{2+}) = 0,01 \text{ mol/l} = 10^{-2} \text{ mol/l}$

$V_A = 100 \text{ ml}$

(Reagenz) $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,01 \text{ mol/l}$

- Wann beginnt die Fällung?
- Wie viel Reagenzlösung muss man bis zum Fällungsbeginn zugeben?
- Wie groß ist der Fällungsgrad φ , wenn wir zur Bariumlösung die stöchiometrisch äquivalente Sulfatmenge zufügen?
- Ist die Fällung damit quantitativ?
- Wie viel Sulfat muss noch zugegeben werden, damit die Fällung quantitativ ist?

Folgerung: Ein kleiner Überschuss an Fällungsmittel genügt bereits, um die Fällung quantitativ zu machen!

43

Gleichzeitige Fällung zweier Niederschläge

Fällung von Iodid und Chlorid mit Silbernitrat.

$[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{l}^2$

$[\text{Ag}^+] \cdot [\text{I}^-] = 10^{-16} \text{ mol}^2/\text{l}^2$

- In welchem Mengenverhältnis stehen Cl⁻ und I⁻ zueinander, wenn Gleichgewicht herrscht?
- Ist auf diesem Wege eine quantitative Trennung der beiden Ionen möglich?

Folgerung: Für eine quantitative Trennung zweier Ionensorten durch ein gemeinsames Fällungsreagenz ist Voraussetzung, dass sich die Löslichkeitsprodukte stark voneinander unterscheiden. (z.B. um 6 Zehnerpotenzen)

44

Gekoppelte Salzlösungen und Salzfällungen

AgCl und AgI nebeneinander in Wasser suspendiert:

$$[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{l}^2 \quad (1)$$

$$[\text{Ag}^+] \cdot [\text{I}^-] = 10^{-16} \text{ mol}^2/\text{l}^2 \quad (2)$$

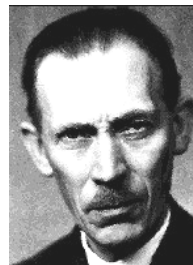
$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{I}^-] \quad (3)$$

- Wie groß ist die Konzentration der 3 Ionensorten im GGW in einer AgCl / AgI-Suspension?

Weitere Beispiele:

- Umwandlung von weißem AgCl ($K_L = 10^{-10}$) in schwarzes Ag_2S ($K_L = 10^{-48,8}$) in Sulfidlösungen
- Umwandlung von weißem PbSO_4 ($K_L = 10^{-8}$) in schwarzes PbS ($K_L = 10^{-29}$) in Sulfidlösungen
- Umwandlung von weißem CaSO_4 ($K_L = 10^{-4,3}$) in CaCO_3 ($K_L = 10^{-7,9}$) in Carbonatlösungen

45

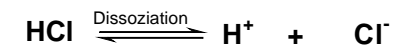


J.N. Brønsted
1879 - 1947

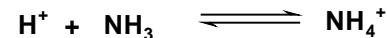
Säuren und Basen

Säure = Protonendonator

Base = Protonenakzeptor



konjugierte Säure = Proton + konjugierte Base



Proton + Base = konjugierte Säure

Es reagieren immer zwei Säure-Base-Paare miteinander.

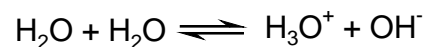


Im Allgemeinen dient Wasser als Bezugssystem.



46

Eigendissoziation des Wassers



$$K = \frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

$$\Rightarrow K [\text{H}_2\text{O}]^2 = K_W = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ mol}^2 / \text{l}^2$$

Ionenprodukt

Konst. = 55,5 mol/l

47

pH- und pOH-Wert

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-]$$

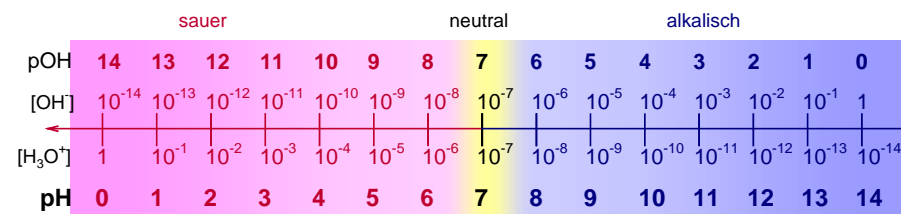
saure Lösung $\text{pH} < 7$,
oder $\text{pOH} > 7$

alkalische Lösung $\text{pOH} < 7$
oder $\text{pH} > 7$

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_W = 10^{-14} \quad | \lg \cdot (-1)$$

$$\text{p}K_W = -\lg(K_W) = +14$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 = \text{p}K_W$$



48

Fällung von Hydroxiden

Beispiel: $\text{Fe}(\text{OH})_3$ und $\text{Mn}(\text{OH})_2$

$$[\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-]^3 = 10^{-37,4} \text{ mol}^4 / \text{l}^4$$

$$[\text{Mn}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = 10^{-14,2} \text{ mol}^3 / \text{l}^3$$

$$[\text{Fe}^{3+}] \cdot \frac{10^{-42}}{[\text{H}^+]^3} = 10^{-37,4} \text{ mol}^4 / \text{l}^4$$

$$[\text{Mn}^{2+}] \cdot \frac{10^{-28}}{[\text{H}^+]^2} = 10^{-14,2} \text{ mol}^3 / \text{l}^3$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = [\text{H}^+]^3 \cdot 10^{4,6}$$

$$[\text{Mn}^{2+}] = [\text{H}^+]^2 \cdot 10^{13,8} \text{ mol}^3 / \text{l}^3$$

$$\lg [\text{Fe}^{3+}] = 3 \lg [\text{H}^+] + 4,6$$

$$\lg [\text{Mn}^{2+}] = 2 \lg [\text{H}^+] + 13,8 \quad | \lg$$

$$-\lg [\text{Fe}^{3+}] = -3 \lg [\text{H}^+] - 4,6$$

$$-\lg [\text{Mn}^{2+}] = -2 \lg [\text{H}^+] - 13,8 \quad \times (-1)$$

$$\mathbf{pFe^{3+} = -4,6 + 3 \text{ pH}}$$

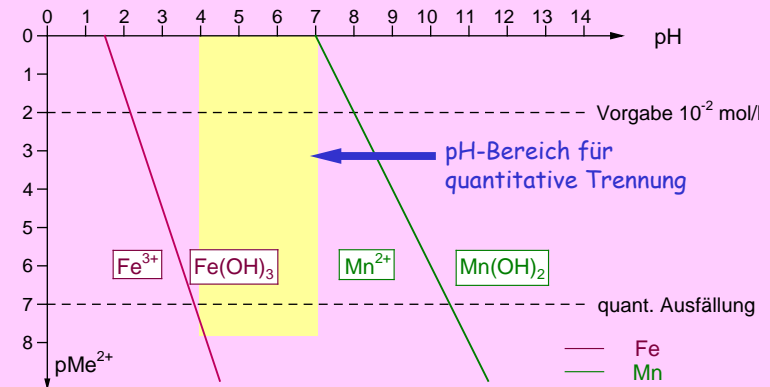
$$\mathbf{pMn^{2+} = -13,8 + 2 \text{ pH}}$$

49

Fällungsdiagramm

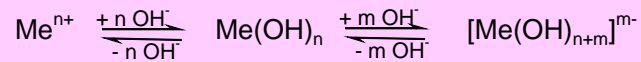
	pMe = 0	pMe = 5
Fe:	3 pH = 4,6 pH = 1,53	3 pH = 5 + 4,6 = 9,6 pH = 3,2

Mn:	2 pH = 13,8 pH = 6,9	2 pH = 5 + 13,8 = 18,8 pH = 9,4
-----	-------------------------	------------------------------------

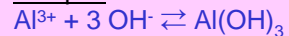


50

Amphotere Hydroxide



Beispiel:



$$K_L = [\text{Al}^{3+}] [\text{OH}^-]^3 = 10^{-34,3} \text{ mol}^4 / \text{l}^4$$

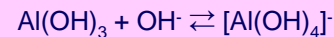
$$[\text{Al}^{3+}] \cdot \frac{10^{-42}}{[\text{H}^+]^3} = 10^{-34,3} \text{ mol}^4 / \text{l}^4$$

$$[\text{Al}^{3+}] = 10^{7,7} \cdot [\text{H}^+]^3$$

$$\mathbf{pAl = -7,7 + 3 \text{ pH}}$$

$$\text{pAl} = 2 \quad \text{pH} = 3,2$$

$$\text{pAl} = 7 \quad \text{pH} = 4,9$$



$$\text{MWG: } \frac{[\text{Al}(\text{OH})_4]^-}{[\text{OH}^-]} = K \approx 1$$

$$[\text{Al}(\text{OH})_4]^- \approx [\text{OH}^-] = 10^{-14} / [\text{H}^+]$$

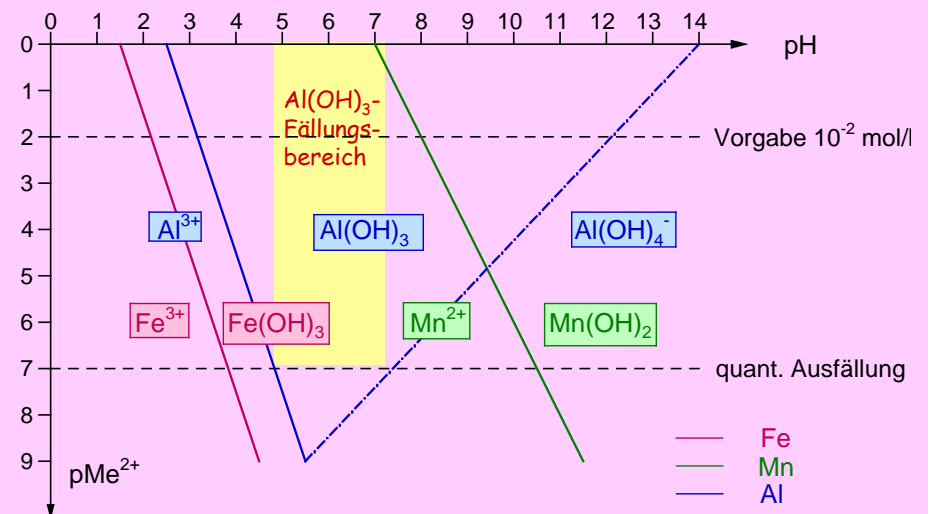
$$\mathbf{pAl^* \approx 14 - \text{pH}}$$

$$\text{pAl}^* = 2 \quad \text{pH} = 12$$

$$\text{pAl}^* = 7 \quad \text{pH} = 7$$

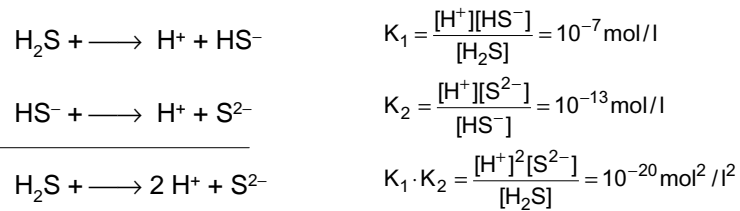
51

Fällungsdiagramm für Hydroxide



52

Fällung von Sulfiden



$$[\text{H}_2\text{S}] = 10^{-1} \text{ mol/l} \Rightarrow [\text{S}^{2-}] = \frac{10^{-21} \text{ mol}^3/\text{l}^3}{[\text{H}^+]^2}$$

Steuerung der Sulfid-Konzentration über den pH-Wert!

53

Eisen-Mangan-Trennung

$$[\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{S}^{2-}] = 10^{-18} \text{ mol}^2/\text{l}^2$$

$$[\text{Mn}^{2+}] \cdot [\text{S}^{2-}] = 10^{-15} \text{ mol}^2/\text{l}^2$$

$$[\text{Fe}^{2+}] \cdot \frac{10^{-21}}{[\text{H}^+]^2} = 10^{-18}$$

$$[\text{Mn}^{2+}] \cdot \frac{10^{-21}}{[\text{H}^+]^2} = 10^{-15}$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{10^{-18}}{10^{-21}} \cdot [\text{H}^+]^2 = 10^3 \cdot [\text{H}^+]^2$$

$$[\text{Mn}^{2+}] = \frac{10^{-15}}{10^{-21}} \cdot [\text{H}^+]^2 = 10^6 \cdot [\text{H}^+]^2$$

$$\lg [\text{Fe}^{2+}] = 3 + 2 \lg [\text{H}^+]$$

$$\lg [\text{Mn}^{2+}] = 6 + 2 \lg [\text{H}^+]$$

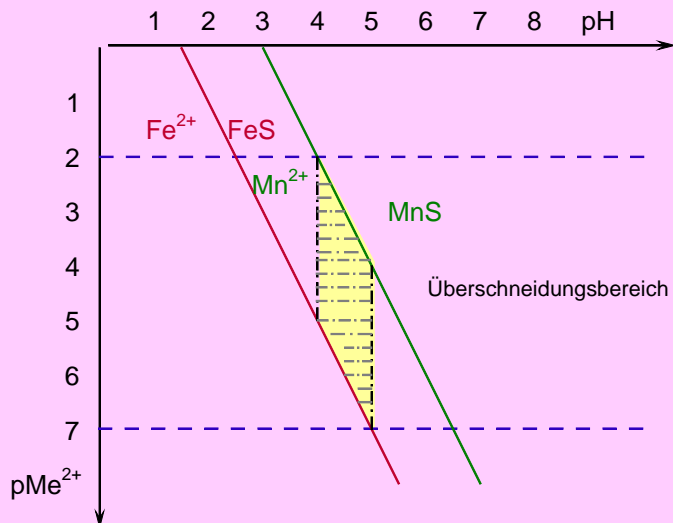
$$\text{pFe}^{2+} = -3 + 2 \text{pH}$$

$$\text{pMn}^{2+} = -6 + 2 \text{pH}$$

	pH (Fe)	pH (Mn)
pMe = 2	2,5	4
pMe = 7	5	6,5

54

Eisen-Mangan-Trennung



55

Die Bildung eines Niederschlages

Zustand: Der Nd. soll *gut filtrierbar* und *auswaschbar* sein, d.h. kristallin.

Reinheit: Ein großes Problem ist das *Mitfällen* von Verunreinigungen

- durch **Adsorption** an der Nd.-Oberfläche
- durch **Okklusion** (Einschluss) von Fremdstoffen/Mutterlauge.

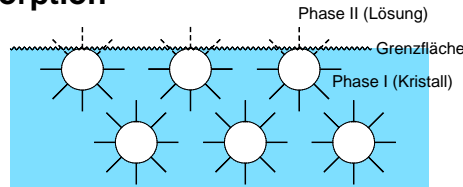
Übersättigung vermieden durch:

- Verwendung verdünnter Lösungen
- Langsames Zugeben und Umrühren (Vermeidung lokaler Übersättigung)
- Fällung in der Wärme (Erhöhung der Löslichkeit)

56

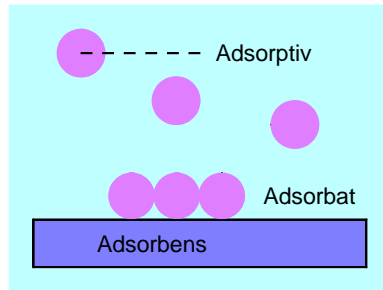
Adsorption

Adsorption tritt nur an Grenzflächen einer festen Phase auf.



Physikalische Adsorption
vorwiegend von der Van-der-Waals- oder Dipol-Kräfte

Chemische Adsorption
Ausbildung einer Bindung



57

Adsorptionsisotherme

nach Freundlich

für kleine Konzentrationen

$$x = \alpha \cdot c^\beta \quad \beta < 1$$

Linearisierung durch
Logarithmieren

$$\log x = \log \alpha + \beta \log c$$

nach Langmuir

für größeren Konzentrationsbereich

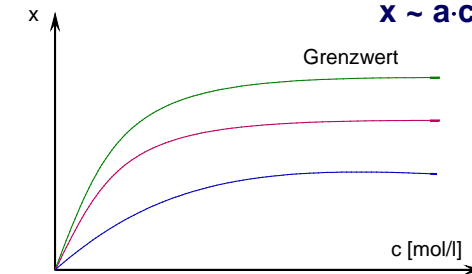
$$x = \frac{a \cdot c}{1 + b \cdot c}$$

c klein

$$x \sim a \cdot c$$

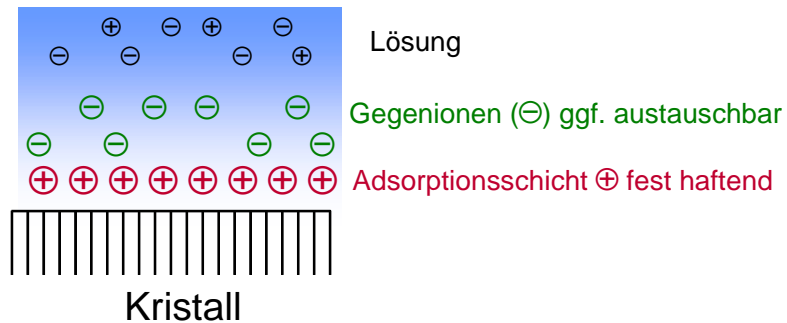
c groß

$$x \sim a/b$$



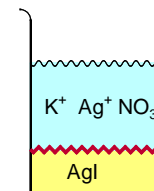
58

Adsorption von Ionen



59

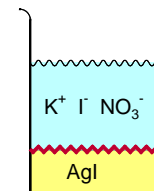
Adsorption von Ionen



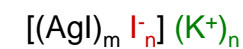
Bestimmung von I^- (Reagenz: $AgNO_3$):



Adsorptionsschicht Gegenion



Bestimmung von Ag^+ (Reagenz: KI):



Folgerung: Ein Salzkristall adsorbiert bevorzugt seine eigenen Ionen!

60

Adsorption führt zum Mitziehen von anderen Ionen => Folge:

- Okklusion
 - Mischkristallbildung
- } Keine stöchiometrisch definierte Zusammensetzung des Niederschlages!

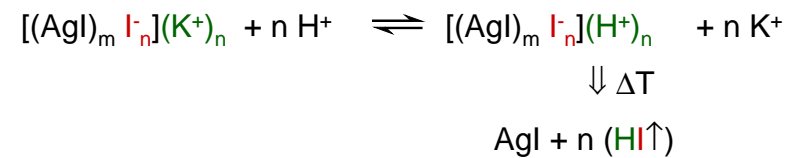
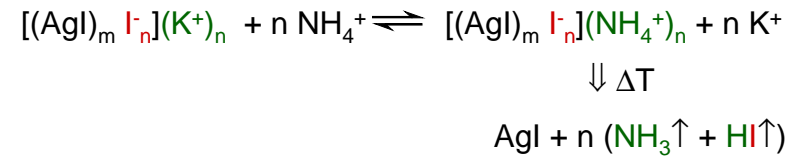
Vorbeugende Maßnahmen: (zur Vermeidung der durch Adsorption bedingten systematischen Analysenfehler).

- Erzeugung von grobkörnigen Niederschlägen mit kleiner Oberfläche durch Wahl geeigneter Fällungsbedingungen oder durch teilchenvergrößernde Sekundärprozesse (s.o.)
- Fällung mit einem Reagenz, das sich leicht entfernen lässt oder Umwandlung der Oberflächenverbindung in eine leicht entfernbare.

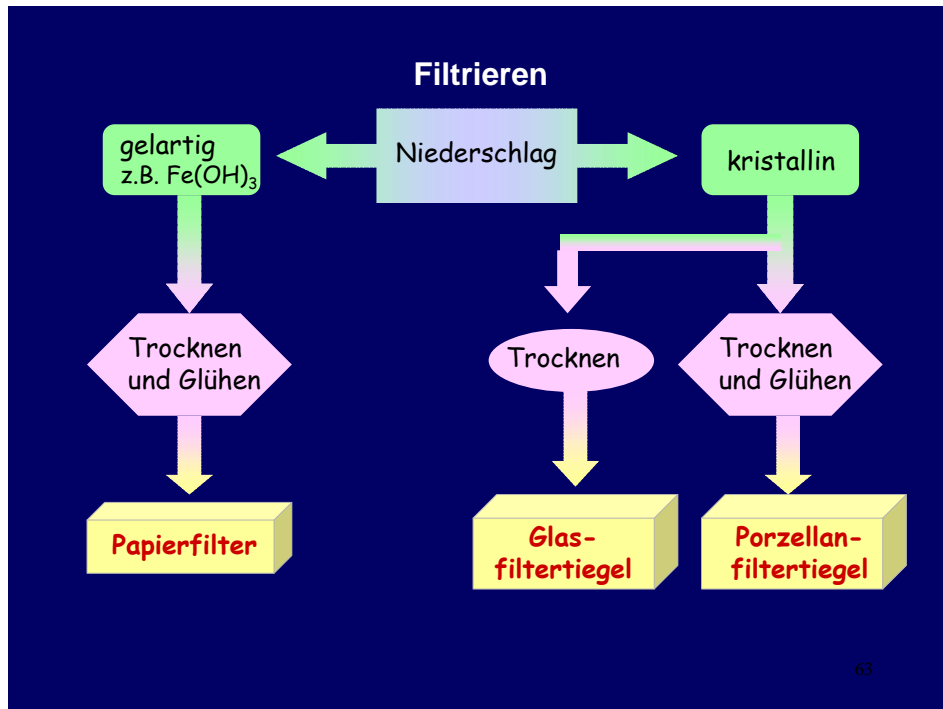
61

Umwandlung eines adsorbierten Stoffes

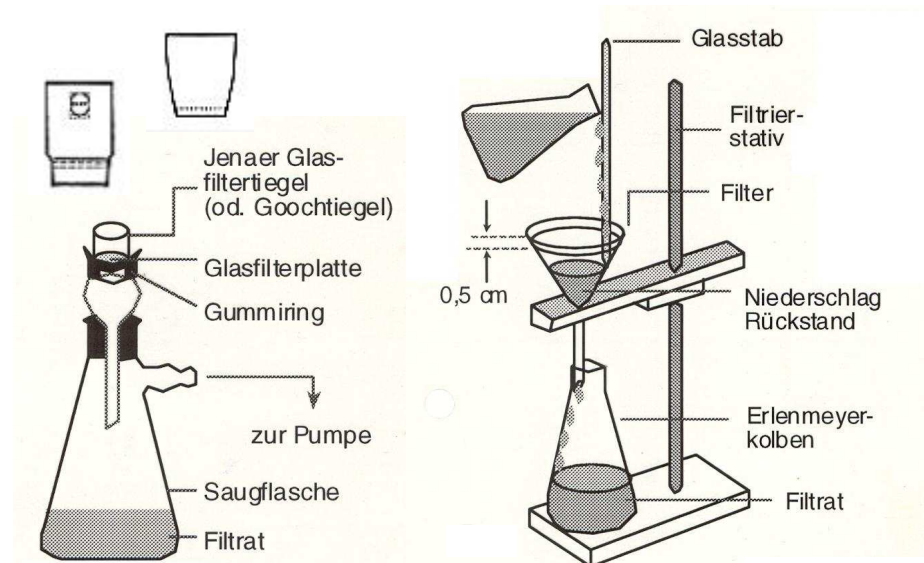
Waschen des AgI-Niederschlages mit NH_4NO_3 -Lösung oder HNO_3 :



62



63



Glasfiltertiegel

Erläuterungen zur Bezeichnung von Glasfiltertiegeln:

Zahl Buchstabe Zahl

1 **D** **5**

Größe Material Porendurchmesser

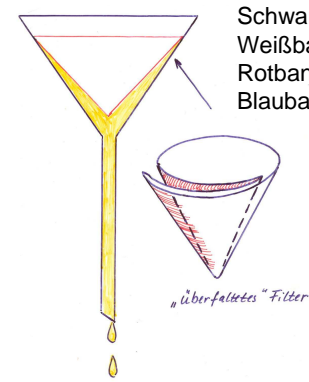
1	30 ml	G = Geräteglas 20	D00	200-500
2	50 ml	D = Duranglas 50	D0	150-200
10	15 ml	N = Normalglas 16 III	D1	90-150
		B = Quarzglas	D2	40-90
			D3	15-40
			D4	3-15
			D5	<1-3



AgCl

65

Papierfilter



Schwarzband
Weißband
Rotband
Blauband

mittlerer Porendurchmesser (µm)	Verwendungsbeispiel
7	Fe(OH) ₃ , Al(OH) ₃
5	Sulfide
3	
2	BaSO ₄

Filtertiegel

A3	≅8	
A2	≅7	
A1	≅6	BaSO ₄

66

Auswaschen

Komplikationen und Gegenmaßnahmen

☞ Löslichkeit des Nd. zu groß

☞ Verstopfung des Filters (Übergang in den kolloidalen Zustand)

☞ Schlechte Löslichkeit der Verunreinigung in der Waschflüssigkeit

☞ Bildung schwerlöslicher Niederschläge durch Reaktion mit der Waschflüssigkeit.

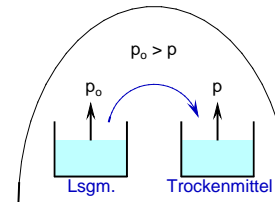
☞ Wechseln des Waschmittels

☞ Zusätze zum Waschmittel

Es ist wesentlich wirkungsvoller, öfter mit jeweils wenig Solvens auszuwaschen als einmal mit viel!

67

Trocknen – Der Exsikkator



p_0 = Dampfdruck des Lsgm.

p = Dampfdruck der Lösung bzw. Trockenmittels

$p_0 > p$, wenn Dampfdruck des gelösten Stoffes = 0

Raoult'sche Gesetz:

$$p = p_0 \cdot \frac{N}{N+n}$$

N = Stoffmenge des Lösungsmittels

n = Stoffmenge des gelösten Stoffes

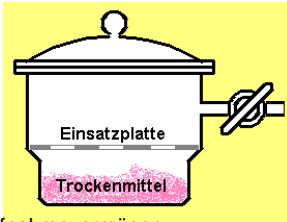
$p_0 - p = \Delta p$ = Dampfdruckerniedrigung, die das Lsgm. durch den gelösten Stoff erfährt.

$\Delta p / p_0$ = relative Dampfdruckerniedrigung

$$\frac{\Delta p}{p_0} = \frac{p_0 - p}{p_0} = 1 - \frac{p}{p_0} = 1 - \frac{N}{N+n} = \frac{N+n-N}{N+n} = \frac{n}{N+n}$$

68

Trockenmittel für den Exsikkator



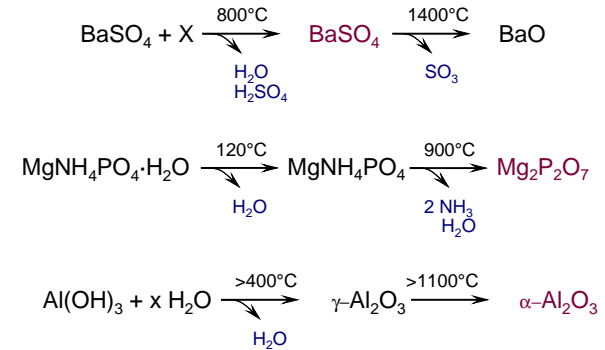
- H₂SO₄ (konz.)** Vorteil: Sehr **rasche Trocknung**, hohes H₂O-Aufnahmevermögen
Nachteil: Erschöpfung nicht äußerlich erkennbar
- Mg(ClO₄)₂** Sehr wirksam, bildet wie CaCl₂ Hydrate mit 2, 4, und 6 H₂O
- P₄O₁₀** **Wirksamstes Trockenmittel**, allgemein anwendbar. Verbrauch an glasigem Aussehen erkennbar, kommt auch auf mineralischem Träger im Handel
- CaCl₂** Wird am **häufigsten verwendet**. Je poröser, desto schneller wirksam; kann bis 97,5 % der Trockenmasse an Wasser aufnehmen, dann zerfließt es.
- Silicagel:** Zerfließt nicht (0,02 mg H₂O /l)
Aufnahmevermögen für Wasser viel geringer als bei H₂SO₄ oder CaCl₂.
Dafür durch längeres Erhitzen auf 150°C regenerierbar ohne Einbuße an Trocknungsvermögen.

69

Glühen

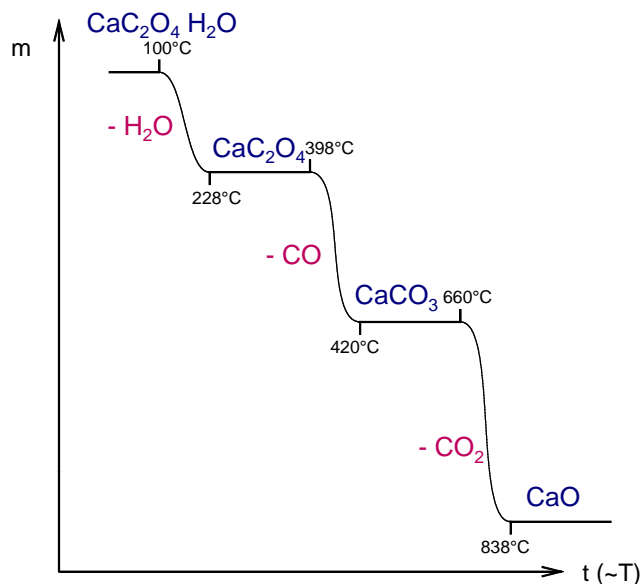
Das Glühen dient vor allem 2 Zwecken:

- 1) Entfernung von hinreichend flüchtigen Verunreinigungen, z.B. Reste von Wasser, adsorbierte Fremdstoffe.
- 2) Überführung der nicht stöchiometrischen Fällungsform eines Nd. in eine stabile, wohldefinierte Wägeform.



70

Thermogravimetrie



71

Indirekte Analyse

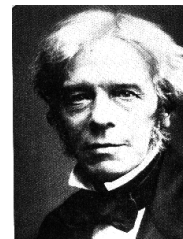
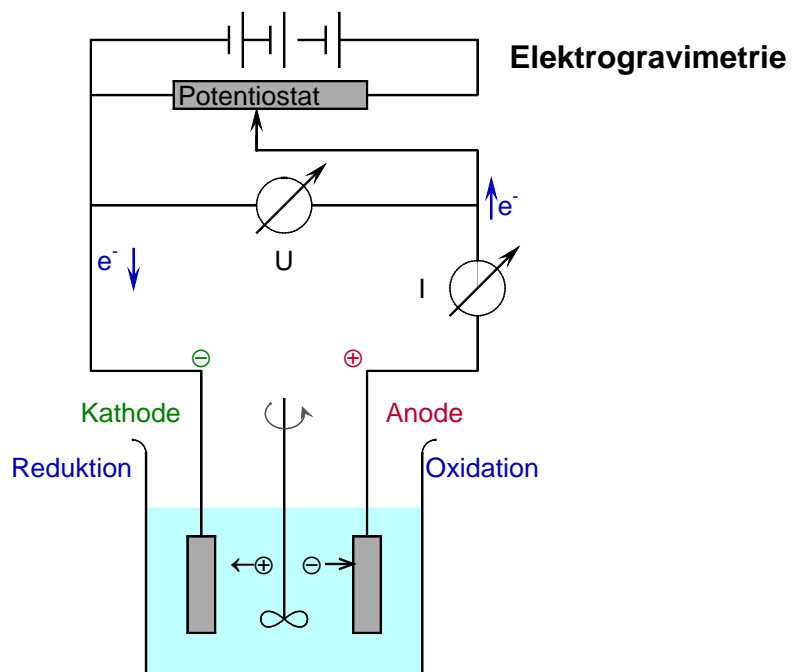
Das Verfahren der indirekten Analyse wendet man an, um mehrere Verbindungen nebeneinander nachzuweisen und zu bestimmen, die sich aufgrund ihrer chemischen Ähnlichkeit nur sehr schwer oder gar nicht voneinander trennen lassen.

Beispiele für derartige Gemische:

- | | |
|------------|--|
| KCl + KBr | K ₂ CO ₃ + Na ₂ CO ₃ |
| NaCl + KBr | MgCO ₃ + CaCO ₃ (Dolomit) |
| NaCl + KCl | NaOH + KOH |

Das Prinzip der indirekten Analyse besteht nun darin, dass man durch Anwendung geeigneter Operationen die in dem Gemisch vorhandenen Verbindungen in neue Verbindungen überführt, deren Gesamtmenge man gravimetrisch oder titrimetrisch bestimmt.

72



Michael Faraday
1834

1. Faradaysches Gesetz

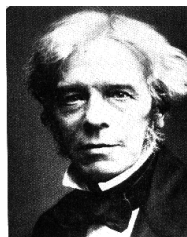
Die bei der Elektrolyse abgeschiedene Stoffmenge der Masse m ist der durchgeflossenen Ladung Q direkt proportional.

$$m \sim Q$$

$$N_A \cdot e = 9,6485 \cdot 10^4 \text{ As/mol} \approx \mathbf{96\,500 \text{ As/mol} = 1 \text{ F} = 1 \text{ Faraday}}$$

Mit $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ (Avogadro-Zahl)
 $e = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ As}$ (Elementarladung)

$$m = \frac{M \cdot Q}{z \cdot F}$$



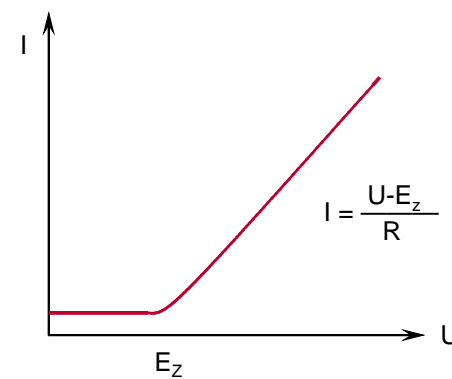
2. Faradaysches Gesetz

Die von gleicher Ladung Q abgeschiedenen Massen zweier Stoffe verhalten sich wie die molaren Massen ihrer Ionenäquivalente (M/z).

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{\left(\frac{M_1}{z_1}\right)}{\left(\frac{M_2}{z_2}\right)}$$

Ionenäquivalent $\frac{M}{z}$

Zersetzungsspannung



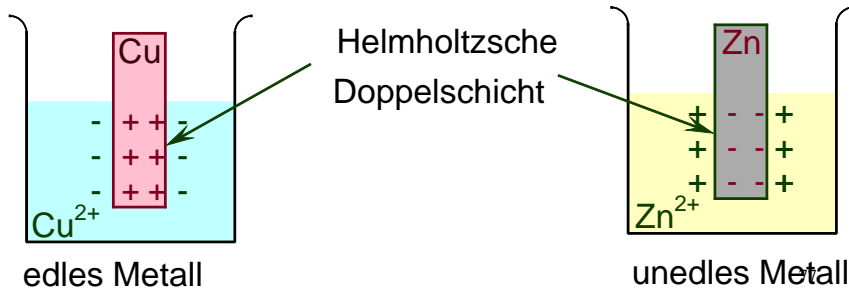
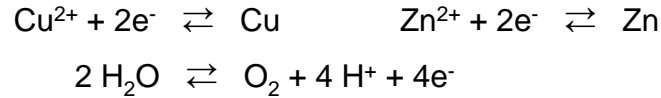
$$U = E_Z + I \cdot R$$

$$E_Z = E_{\text{Anode}} - E_{\text{Kathode}}$$

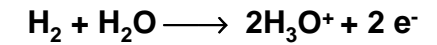


$$U = I \cdot R + E_A - E_K$$

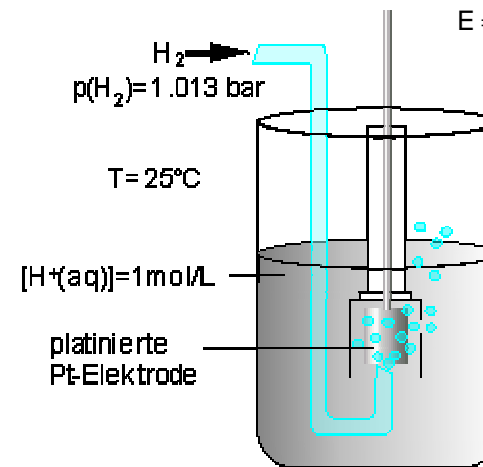
Elektrodenpotential



Normalwasserstoff-Elektrode



$$E = E^0 + \frac{0,059\text{ V}}{2} \lg \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{H}_2]} = 0\text{ V}$$



Unedle Metalle besitzen ein negatives Standardpotential E^0
Edle Metalle besitzen ein positives Standardpotential E^0

78

Standardpotentiale, E^0 [V]

$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}$	-3,05
$\text{K}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{K}$	-2,93
$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ca}$	-2,87
$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Na}$	-2,71
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2,36
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al}$	-1,66
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0,76
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}$	-0,74
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,44
$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Co}$	-0,28
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0,25
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0,14
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0,13
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$	0,000
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0,34
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$	+0,80
$\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Hg}$	+0,86
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	+1,36
$\text{F}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{HF}$	+3,06

79



Walter Herrmann Nernst

Nernst-Gleichung

$$E = E^0 + \frac{RT}{z \cdot F} \ln \frac{a(\text{Ox})}{a(\text{Red})}$$

E^0 = Standardpotential

R = Gaskonstante = 8,3144 J /K·mol

T = Temperatur (K) $25^\circ\text{C} = 298\text{ K}$

F = Faraday-Konst. = 96 485 C/mol

z = Zahl der umgesetzten Elektronen

Einsetzen der Konstanten und Umrechnung von $\ln x = 2,3026 \lg x$

$$E = E^0 + \frac{8,3144 \cdot 298 \cdot 2,3026}{z \cdot 96\,485} \lg \frac{a(\text{Ox})}{a(\text{Red})}$$

$$E = E^0 + \frac{0,059}{z} \lg \frac{a(\text{Ox})}{a(\text{Red})}$$

80

Anwendungsbeispiele der Nernst-Gleichung

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{z} \lg \frac{a(\text{Ox})}{a(\text{Red})}$$

a = Aktivität

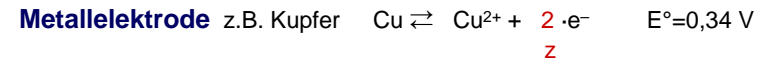
- Festkörper: $a = 1$
- Lösungsmittel z.B. Wasser: $a = 1$
- Gelöste Stoffe: $a \approx c$
- Gase: $a = \frac{p}{p^\circ} = \frac{\text{Partialdruck}}{\text{Standarddruck}}$ ($p^\circ = 1,013 \text{ bar}$)

Liegen die beteiligten Stoffe in den Standardzuständen vor, so gilt $E = E^\circ$

81

Anwendungsbeispiele der Nernst-Gleichung

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{z} \lg \frac{a(\text{Ox})}{a(\text{Red})}$$



$$E_{\text{Cu}} = E_{\text{Cu}}^\circ + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a(\text{Cu}^{2+})}{a(\text{Cu})} = 0,34 + 0,0295 \cdot \lg[\text{Cu}^{2+}]$$

$= 1$

Mit $[\text{Cu}^{2+}] = 0,1 \text{ mol/l} \Rightarrow E_{\text{Cu}} = 0,34 + 0,0295 \cdot (-1) = 0,31 \text{ V}$

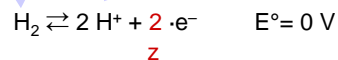
82

Anwendungsbeispiele der Nernst-Gleichung

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{z} \lg \frac{a(\text{Ox})}{a(\text{Red})}$$



Wasserstoffelektrode



$$E_{\text{H}_2} = E_{\text{H}_2}^\circ + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a(\text{H}^+)^2}{a(\text{H}_2)} \rightarrow \frac{p(\text{H}_2)}{p^\circ}$$

$$= 0 + 0,059 \cdot \lg [\text{H}^+] - \frac{0,059}{2} \lg \frac{p(\text{H}_2)}{p^\circ}$$

$$= 0 - 0,059 \cdot \text{pH} - 0$$

$$= -0,059 \cdot \text{pH}$$

mit $\frac{p(\text{H}_2)}{p^\circ} = 1$

Bei $\text{pH} = 7 \Rightarrow E_{\text{H}_2} = -0,413 \text{ V}$

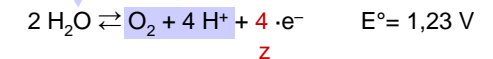
83

Anwendungsbeispiele der Nernst-Gleichung

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{z} \lg \frac{a(\text{Ox})}{a(\text{Red})}$$



Sauerstoffelektrode



$$E_{\text{O}_2} = E_{\text{O}_2}^\circ + \frac{0,059}{4} \lg \frac{a(\text{H}^+)^4 \cdot a(\text{O}_2)}{a(\text{H}_2\text{O})^2} \rightarrow \frac{p(\text{O}_2)}{p^\circ}$$

$= 1$

$$= 1,23 + 0,059 \cdot \lg [\text{H}^+] + \frac{0,059}{4} \lg \frac{p(\text{O}_2)}{p^\circ}$$

$$= 1,23 - 0,059 \cdot \text{pH} + 0,015 \cdot \lg 0,2$$

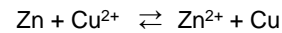
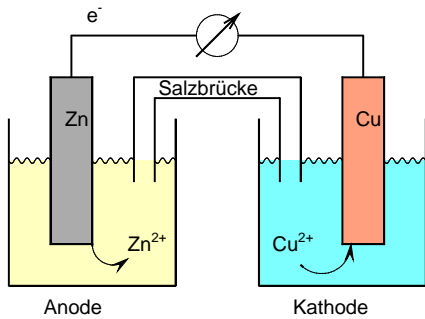
$$= 1,23 - 0,059 \cdot \text{pH} - 0,0103$$

mit $\frac{p(\text{O}_2)}{p^\circ} = 20 \%$

Bei $\text{pH} = 7 \Rightarrow E_{\text{O}_2} = 0,81 \text{ V}$

Einfluss des O_2 -Partialdruckes ist sehr klein! 84

Galvanische Zellen – Daniel-Element



Potentialdifferenz = EMK =
 $\Delta E = E_{\text{Kathode}} - E_{\text{Anode}} = E_{\text{Cu}} - E_{\text{Zn}}$

Kupfer: $E = E^0 + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}]} = 0,34 \text{ V} + 0,0295 \lg [\text{Cu}^{2+}]$

Zink: $E = E^0 + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \lg \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Zn}]} = -0,76 \text{ V} + 0,0295 \lg [\text{Zn}^{2+}]$

$$\text{EMK} = E_{\text{Cu}} - E_{\text{Zn}} = 0,34 - (-0,76) + 0,0295 \lg \left(\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]} \right) = 1,10 \text{ V} + 0,0295 \lg \left(\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]} \right)$$

85

Elektromotorische Kraft EMK

$$\text{EMK} = \Delta E = E_{\text{Kathode}} - E_{\text{Anode}}$$

Die EMK ist ein Maß für die Triebkraft einer Redoxreaktion.

EMK > 0 Reaktion läuft freiwillig ab.

EMK < 0 Reaktion läuft nicht freiwillig ab, sie kann durch Anlegen dieser Spannung erzwungen werden.

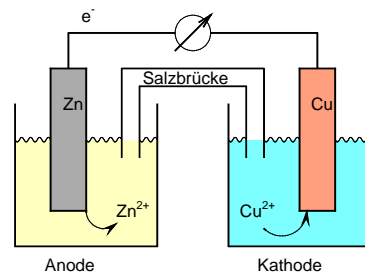
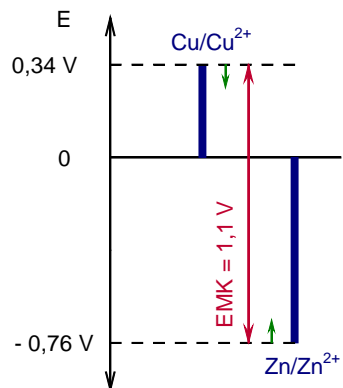
EMK = 0 System befindet sich im Gleichgewicht, es findet keine Reaktion statt.

Eine Reaktion läuft so lange freiwillig ab, bis die EMK auf Null abgesunken ist. D. h. die EMK sinkt während der Reaktion ab.

86

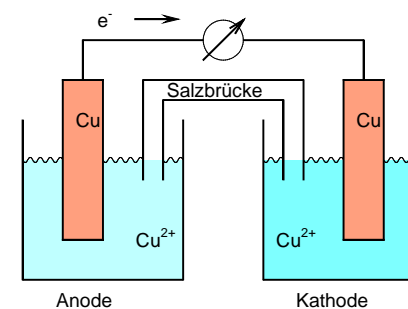
Im GGW gilt: $\text{EMK} = 0 = 1,10 \text{ V} + 0,0295 \lg \left(\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]} \right)$

$$1,10 = \frac{0,059 \text{ V}}{2} \lg \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} \Rightarrow \lg \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = 37,29 \Rightarrow \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = 10^{37,29}$$



87

Konzentrationskette



$$E = E^0 + \frac{1}{2} \cdot 0,059 \text{ V} \lg [\text{Cu}^{2+}]$$

$$\text{EMK} = E_{\text{Kat}} - E_{\text{An}} = E_2 - E_1 = \frac{1}{2} \cdot 0,059 \text{ V} \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}]_2}{[\text{Cu}^{2+}]_1}$$

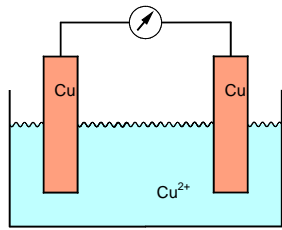
Für ein konkretes Beispiel sei:

$$[\text{Cu}^{2+}]_1 = 10^{-5} \text{ mol/l} \text{ und } [\text{Cu}^{2+}]_2 = 10^{-1} \text{ mol/l}$$

$$\text{EMK} = \frac{1}{2} \cdot 0,059 \text{ V} \lg 10^4 = 0,118 \text{ V}$$

88

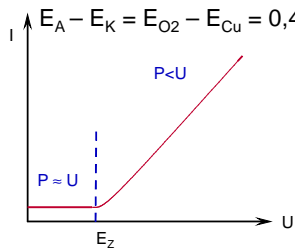
Polarisationsspannung



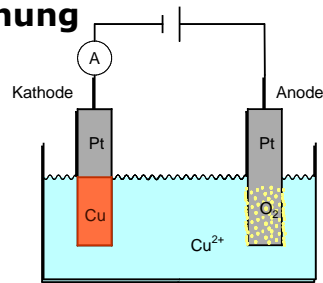
„maximale“ Polarisationsspannung für 1 mol/l neutrale Cu^{2+} -Lsg.

$$E_{\text{Cu}} = 0,34 \text{ V} \quad E_{\text{O}_2} = 0,82 \text{ V}$$

$$E_{\text{A}} - E_{\text{K}} = E_{\text{O}_2} - E_{\text{Cu}} = 0,48 \text{ V}$$



Bei angelegter Spannung fließt ein sehr geringer Strom (Polarisationsstrom). An der Kathode scheidet sich etwas Cu ab, an der Anode etwas O_2 . Dadurch werden die Elektroden ungleichartig, es baut sich eine Polarisationsspannung P auf, die der angelegten Spannung entgegengesetzt und annähernd gleich ist.



89

Überspannung η

Differenz zwischen berechneter und gemessener Zersetzungsspannung

Me^{2+}	E_z (Berechnet) [V]	E_z (gemessen) [V]	Differenz [V]
Zn^{2+}	1,70	2,35	0,65
Ni^{2+}	1,19	2,09	0,90
Co^{2+}	1,22	1,92	0,70
Cd^{2+}	1,34	2,03	0,69
Cu^{2+}	0,60	1,49	0,89

90

Abhängigkeit der Überspannung η

•Elektrodenmaterial

H_2 an Pt	0,00 V	(platinert)
Ag	0,15 V	
Ni	0,21 V	
Cu	0,23 V	
Pb	0,64 V	
Zn	0,70 V	
Hg	0,78 V	

Die hohe Überspannung von H_2 an Metallen ermöglicht die elektrogravimetrische Bestimmung unedler Metalle

O_2 an blankem Pt 0,4 V

•Oberflächenbeschaffenheit

•Stromdichte

•Temperatur

91

Klemmspannung

$$U = I \cdot R + E_z + \eta$$

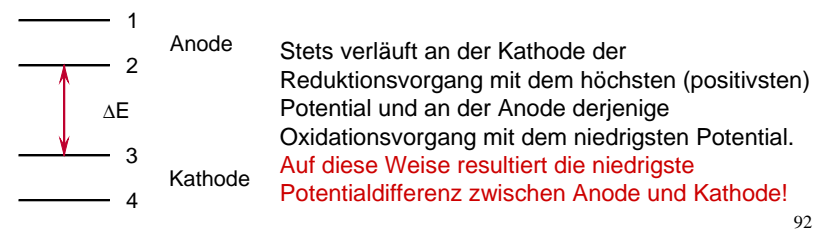
Nach Aufteilung der Terme ergibt sich:

$$U = I \cdot R + (E_{zA} - E_{zK}) + (\eta_A - \eta_K)$$

Beispiel: Elektrolyse einer CuSO_4 -Lösung an Pt-Elektroden im Sauren, $[\text{Cu}^{2+}] = 1$, $[\text{H}^+] = 1$ $I = 0,1 \text{ A}$, $R = 2 \Omega$

$$U = I \cdot R + (E_{z\text{O}_2} - E_{z\text{Cu}}) + (\eta_{\text{O}_2} - \eta_{\text{Cu}})$$

$$U = 0,1 \text{ A} \cdot 2 \Omega + 1,23 \text{ V} - 0,34 \text{ V} + 0,44 \text{ V} + 0,01 \text{ V} = 1,54 \text{ V}$$



92

Elektrogravimetrische Trennung Beispiel Cu - Ag

$$U = I \cdot R + (E_{Z_{O_2}} - E_{Z_{Me}}) + (\eta_{O_2} - \eta_{Me})$$

Unter den Bedingungen ($I = 0,1 \text{ A}$, $R = 2 \ \Omega$, $E_{Z_{O_2}} = 1,23 \text{ V}$, $\eta_{O_2} = 0,44 \text{ V}$) ergibt sich: $U = 0,2 + 1,23 + 0,44 - E_{Z_{Me}} - \eta_{Me} = 1,87 - E_{Z_{Me}} - \eta_{Me}$

Und da $\eta_{Me} \approx 0,01 \text{ V} \Rightarrow U = 1,88 \text{ V} - E_{Z_{Me}}$

Es seien die Ausgangskonzentrationen $[Cu^{2+}] = [Ag^+] = 0,1 \text{ mol/l}$

$$E_{Z_{Cu}} = E_{Cu}^0 + \frac{1}{2} 0,059 \text{ V} \lg [Cu^{2+}] = 0,34 - 0,03 = 0,31 \text{ V}$$

$$E_{Z_{Ag}} = E_{Ag}^0 + 1 \cdot 0,059 \text{ V} \lg [Ag^+] = 0,80 - 0,06 = 0,74 \text{ V}$$

Dann gilt für die erforderliche Klemmspannung U :

$$U_{Cu} = 1,88 - 0,31 = 1,57 \text{ V} \quad U_{Ag} = 1,88 - 0,74 = 1,14 \text{ V}$$

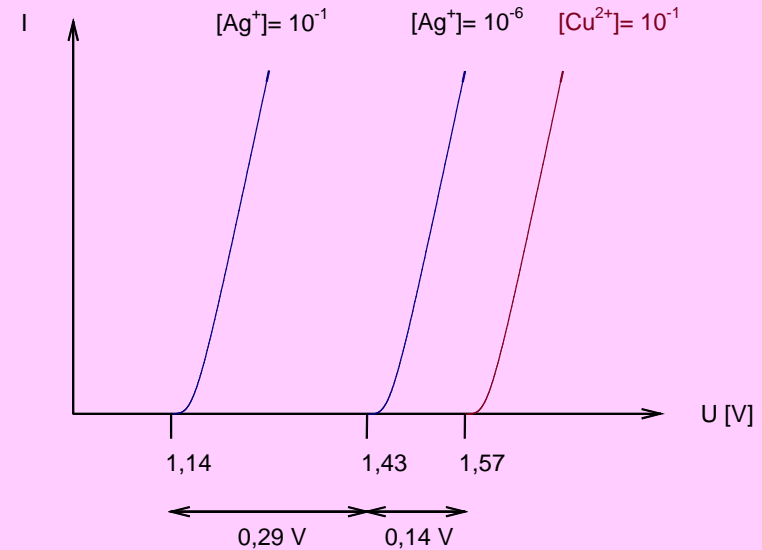
Die quantitative Abscheidung von Ag sei erreicht, wenn $[Ag^+] = 10^{-6} \text{ mol/l}$ ist, dann gilt für $E_{Z_{Ag}}$

$$E_{Z_{Ag}} = 0,80 + 0,059 \lg 10^{-6} = 0,80 - 0,35 = 0,45 \text{ V} \quad \text{und somit}$$

$$U_{Ag}(\text{Ende}) = 1,88 - 0,45 = 1,43 \text{ V}$$

93

Elektrogravimetrische Trennung Beispiel Cu - Ag



94

Abscheidung unedler Metalle

Aufgrund der Spannungsreihe sollte man schließen, dass sich aus wässriger Lösung nur Metalle abscheiden lassen, die edler sind als Wasserstoff. Bei unedlen Metallen sollte ausschließlich H_2 -Entwicklung stattfinden. Aber:

1) Das Potential der H_2/H^+ -Elektrode ist **pH-abhängig**.

$$E_H = -0,059 \cdot \text{pH} \quad \begin{array}{ll} \text{pH} = 0 & \Rightarrow E = 0 \text{ V (in HCl 1,18 mol/l)} \\ \text{pH} = 7 & \Rightarrow E = -0,41 \text{ V} \\ \text{pH} = 11 & \Rightarrow E = -0,65 \text{ V} \end{array}$$

Beispiel: Ni-Abscheidung $[Ni^{2+}]_{\text{Anfang}} = 0,1 \text{ mol/l}$ $E_{Ni}^0 = -0,25 \text{ V}$
 $[Ni^{2+}]_{\text{Ende}} = 10^{-6} \text{ mol/l}$

$$E(Ni)_{\text{Ende}} = -0,25 + \frac{1}{2} \cdot 0,059 \lg 10^{-6} = -0,25 - 0,18 = -0,43 \text{ V}$$

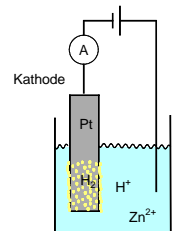
\Rightarrow *Nickel lässt sich bereits aus neutraler Lösung (sicherheitshalber aus NH_3 -Lösung) quantitativ abscheiden.*

95

Abscheidung unedler Metalle

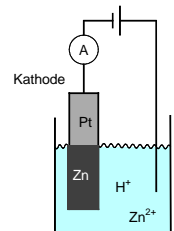
2) Einfluss der Überspannung

Wir nehmen an, das Potential der Metallelektrode sei tatsächlich negativer als das der H-Elektrode. Dann scheidet sich jedenfalls **zunächst Wasserstoff** ab.



Bei hinreichend hoher Stromdichte verarmt der Raum der Kathodennähe an Protonen, (Diffusion ist zu langsam). \Rightarrow H-Potential wird negativer \Rightarrow unedleres Metall wird nun abgeschieden. Aus der Pt-Elektrode ist eine Zn-Elektrode geworden.

An Zn besteht aber eine höhere Überspannung für die H_2 -Abscheidung. \Rightarrow Es kann keine H^+ -Entladung mehr erfolgen, nur noch Metallabscheidung.



Durch die Überspannungseffekte wird der Anwendungsbereich der Elektroanalyse ganz erheblich erweitert.

96

Abscheidung unedler Metalle

Beispiel: Zn-Abscheidung $[Zn^{2+}]_{\text{Anfang}} = 0,1 \text{ mol/l}$ $E^\circ_{Zn} = -0,76 \text{ V}$
 $[Zn^{2+}]_{\text{Ende}} = 10^{-6} \text{ mol/l}$

$$E(Zn)_{\text{Anfang}} = -0,76 + \frac{1}{2} \cdot 0,059 \lg 10^{-1} = -0,76 - 0,03 = -0,79 \text{ V}$$

$$E(Zn)_{\text{Ende}} = -0,76 + \frac{1}{2} \cdot 0,059 \lg 10^{-6} = -0,76 - 0,18 = -0,94 \text{ V}$$

$$E(H_2) = -0,059 \text{ V} \cdot \text{pH} < -0,79 \text{ V} \Rightarrow \text{pH} > 13,4$$

\Rightarrow Wenn die H^+ -Konzentration an der Elektrodenoberfläche auf über $10^{-13,4} \text{ mol/l}$ abgesunken ist, setzt die Zn-Abscheidung ein.

Dann ändert sich durch die Überspannung am Zn das H_2 -Potential:

$$E(H_2) = E_Z(H_2) - \eta(H_2) = E_Z(H_2) - 0,70 \text{ V}$$

$$E(H) = -0,059 \text{ V} \cdot \text{pH} - 0,70 \text{ V} < -0,94 \text{ V} \Rightarrow \text{pH} > 4,07$$

Wir können Zn bereits bei $\text{pH} = 4,1$ theoretisch quantitativ abscheiden.

97

Allgemeine Bedingung für die quantitative Abscheidung

$$E(\text{Metall}) > E(H_2)$$

$$E^\circ_{\text{Me}} + \frac{1}{z} \cdot 0,059 \lg 10^{-6} > \eta(H_2) - 0,059 \text{ pH}$$

$$\Rightarrow E^\circ_{\text{Me}} - \frac{0,35}{z} > \eta(H_2) - 0,059 \text{ pH}$$

\Rightarrow Günstig Abscheidung bei hohem pH-Wert

Aber:

\triangleright viele Metalle bilden schwerlösliche Hydroxide

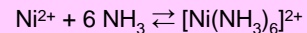
\triangleright Die abgeschiedenen Metalle bilden nur schwammartige Überzüge und keine glatten feinkristallinen an der Elektrode gut haftende Überzüge.

Abhilfe: Zusatz von Komplexbildnern

z.B. $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$, $[Zn(OH)_4]^{2-}$, $[Cd(CN)_4]^{2-}$

98

Beispiel: Ni aus NH_3 -Lösung



MWG (Komplekzerfallskonstante): $\frac{[Ni^{2+}] \cdot [NH_3]^6}{[Ni(NH_3)_6^{2+}]} = K = 10^{-8,7}$

$$[Ni^{2+}] = \frac{[Ni(NH_3)_6^{2+}] \cdot 10^{-8,7}}{[NH_3]^6}$$

$[Ni^{2+}]_{\text{Anfang}} = 0,1 \text{ mol/l}$,
 $[NH_3] = 1 \text{ mol/l}$ (großer Überschuss)
 $\Rightarrow [Ni(NH_3)_6^{2+}] = 0,1 \text{ mol/l}$

$$[Ni^{2+}] = \frac{0,1 \cdot 10^{-8,7}}{1^6} = 10^{-9,7} \text{ mol/l}$$

$$E(Ni)_{\text{Anfang}} = -0,25 + \frac{1}{2} \cdot 0,059 \lg 10^{-9,7} = -0,25 - 0,29 = -0,54 \text{ V}$$

$[Ni^{2+}]_{\text{Ende}} = 10^{-6} \text{ mol/l}$,
 $\Rightarrow [Ni(NH_3)_6^{2+}] = 10^{-6} \text{ mol/l}$

$$[Ni^{2+}] = \frac{10^{-6} \cdot 10^{-8,7}}{1^6} = 10^{-14,7} \text{ mol/l}$$

$$E(Ni)_{\text{Ende}} = -0,25 + \frac{1}{2} \cdot 0,059 \lg 10^{-15} = -0,25 - 0,44 = -0,69 \text{ V}$$

99

Einfluss der Anionen

Sulfat Verhält sich indifferent!

$SO_4^{2-} + 3H^+ + 2e^- \rightleftharpoons HSO_3^- + H_2O$ ($E^\circ = 0,20 \text{ V}$) stark gehemmt

$2 SO_4^{2-} \rightleftharpoons S_2O_8^{2-} + 2 e^-$ ($E^\circ = 2,0 \text{ V}$) nur bei hohen Stromdichten

Man beobachtet also nur O_2 -Entwicklung!

Nitrat

Elektrochemische Reduktion über HNO_2 und NO bis zu NH_3 ist möglich.

$NO_3^- + 3 H^+ + 2e^- \rightleftharpoons HNO_2 + H_2O$ $E^\circ = 0,94 \text{ V}$

$NO_3^- + 4 H^+ + 3e^- \rightleftharpoons NO + 2 H_2O$ $E^\circ = 0,96 \text{ V}$

$NO_3^- + 10 H^+ + 8e^- \rightleftharpoons NH_4^+ + 3 H_2O$ $E^\circ = 0,88 \text{ V}$

Harnstoffzusatz verhindert Bildung von oxidierend wirkender HNO_2

$2 HNO_2 + O=C(NH_2)_2 \rightleftharpoons 2 N_2 + CO_2 + 3 H_2O$

100

Einfluss der Anionen

Chlorid

Denkbare Anodenvorgänge: $2 \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + 2 \text{e}^-$ *Cl₂ reagiert mit Pt!!!*
 oder $2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^-$

$$E_{\text{Cl}_2} = 1,36 + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \lg \frac{[\text{Cl}_2]}{[\text{Cl}^-]^2} + \eta_{\text{Cl}_2} \approx 1,36 \text{ V}$$

$$E_{\text{O}_2} = 1,23 - 0,059 \text{ pH} + \eta_{\text{O}_2} \approx 1,23 + 0,44 = 1,67 \text{ V}$$

Trotz des höheren E°-Wertes wird Chlorid vor Wasser anodisch oxidiert, da $\eta_{\text{Cl}_2} \ll \eta_{\text{O}_2}$

Cl₂ ist relativ gut wasserlöslich => Cl₂ gelangt auch an die Kathode und wird dort wieder reduziert. Dadurch kann es sein, dass sich gar kein Metall mehr an der Kathode abscheidet: **Depolarisation**

101

Elektrolyse von CuCl₂

Mögliche Kathodenvorgänge:

[CuCl₂] = 0,1 mol/l

- a) $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$ $E^\circ = 0,34 \text{ V}$ [Cu²⁺] = 0,1 mol/l
 b) $\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+$ $E^\circ = 0,159 \text{ V}$ [Cl⁻] = 0,2 mol/l
 $\text{Cu}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{CuCl}$ $K_L = 10^{-6} \text{ mol}^2/\text{l}^2$

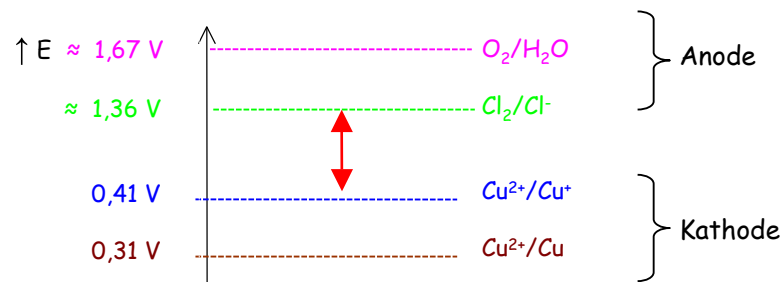
a) $E_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} = 0,34 + \frac{1}{2} \cdot 0,059 \lg 0,1 = 0,31 \text{ V}$

b) $E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}} = 0,159 + 0,059 \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]}$ mit [Cu⁺] = 10⁻⁶ / [Cl⁻],

$$E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}} = 0,159 + 0,059 \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{Cl}^-]}{10^{-6}}$$

$$E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}} = 0,159 + 0,059 \lg \frac{10^{-1} \cdot 2 \cdot 10^{-1}}{10^{-6}} = 0,159 + 0,059 \lg 2 \cdot 10^{-4} = 0,413 \text{ V}$$

102



Da $E_{\text{CuCl}} > E_{\text{Cu}}$ muss an der Kathode Vorgang b ablaufen, es scheidet sich CuCl anstelle von Cu ab.

103

Anodische Fällung - Elektrolyse einer Pb(NO₃)₂-Lösung

Es wird eine Lösung elektrolysiert mit c[Pb(NO₃)₂] = 0,1 mol/l in HNO₃ bei pH = 0

Mögliche Kathodenvorgänge:

1) $\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb} \downarrow$ $E_{\text{Pb}} = -0,13 + \frac{0,059}{2} \log [\text{Pb}^{2+}] = -0,13 + 0,03 \cdot (-1) = -0,16 \text{ V}$

2) $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{e}^- \rightarrow 1/2 \text{H}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ $E_{\text{H}_2} = -0,059 \cdot \text{pH} + \eta_{\text{H}_2} = \eta_{\text{H}_2}$ (da pH = 0)

3) $\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

$$E_{\text{HNO}_2} = 0,94 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{NO}_3^-] \cdot [\text{H}^+]^3}{[\text{HNO}_2]} + \eta(\text{HNO}_2) \geq 0,94 \text{ V}$$

da [NO₃⁻] und [H⁺] ≈ 1 und [HNO₂] klein, wenn O=C(NH₂)₂ vorhanden

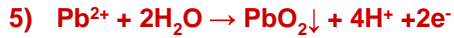
104

Anodische Fällung - Elektrolyse einer $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung

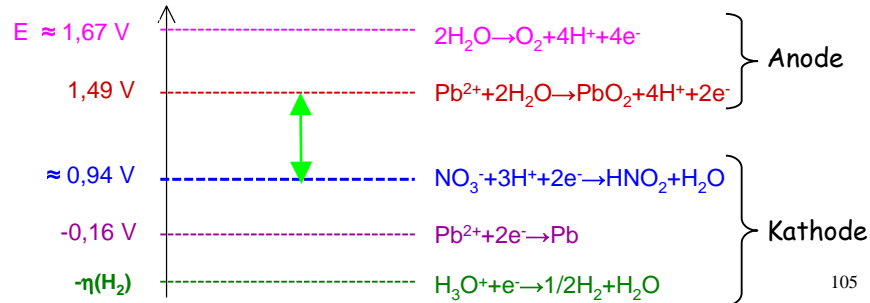
Mögliche Anodenvorgänge:



$$E_{\text{O}_2} = E^\circ + \frac{1}{4} \cdot 0,059 \lg p(\text{O}_2) \cdot [\text{H}^+]^4 + \eta(\text{O}_2) \approx 1,23 + 0,44 = 1,67 \text{ V}$$

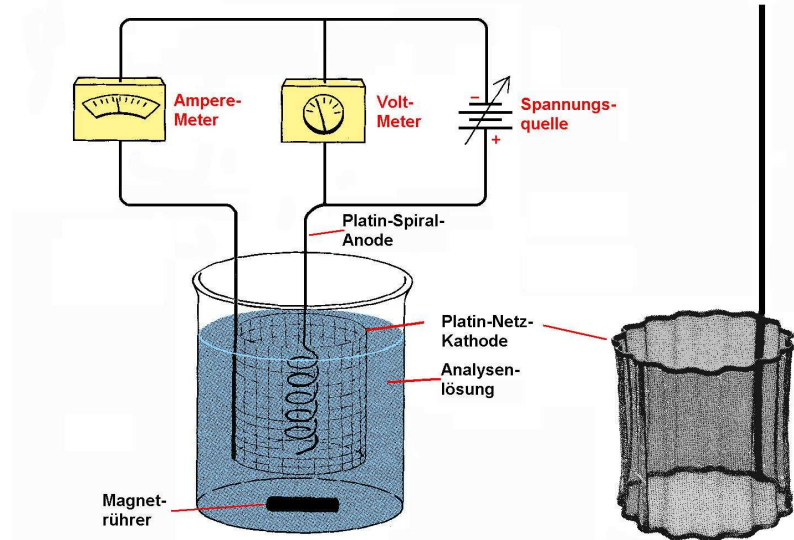


$$E_{\text{PbO}_2} = 1,46 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{H}^+]^4}{[\text{Pb}^{2+}]} = 1,46 + 0,03 = 1,49 \text{ V}$$



105

Durchführung von Elektrolysen



Das Herausziehen der Elektroden muss unter Spannung geschehen, damit das abgeschiedene Metall sich im sauren Medium nicht wieder auflöst.

106

Durchführung von Elektrolysen

1) Standardelektrolyse

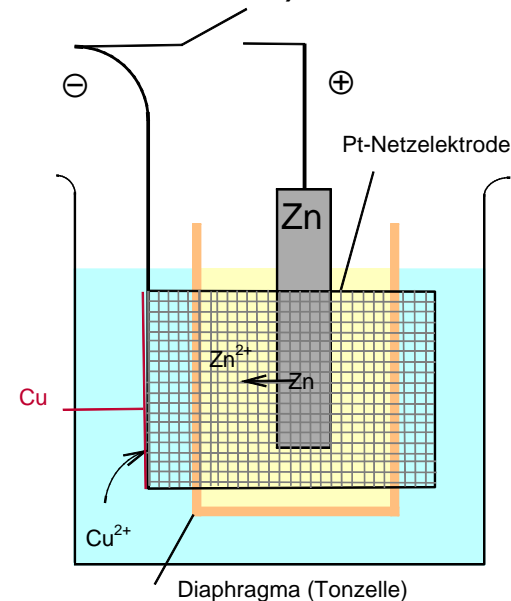
- Ohne Rühren, unter leichtem Erwärmen, kleine Stromdichten
- ⇒ Möglichst nur geringe Verarmung der Ionen in der Diffusionsschicht
- ⇒ Keine H_2 -Abscheidung
- ⇒ Keine schwammigen Metallniederschläge
- ⇒ Praktisch nur aus H_2SO_4 -haltiger Lösung
- ⇒ **Elektrolyse dauert sehr lange!!!**

2) Schnellelektrolyse

- Mit Rühren, unter Erwärmen ($\sim 70^\circ\text{C}$), höhere Stromdichten ($5\text{-}10 \text{ A/m}^2$)
- ⇒ Möglichkeit der Depolarisation ist größer
- ⇒ Überspannungen steigen an
- ⇒ evt. Nebenreaktionen möglich
- ⇒ **Elektrolyse dauert nur ca. $\frac{1}{2}$ Stunde!!!**

107

3) Innere Elektrolyse



Für diese Art der Elektrolyse benötigt man keine äußere Spannungsquelle.

Vorteile: keine Depolarisation durch Fe -Ionen und Cl^-

108