

Skript zum Praktikum Allgemeine Chemie

Labortechnik und physikalische Chemie

September 2019
Version 2.10a

Verantwortlich für den Inhalt:
Lars Birlenbach
Universität Siegen
Naturwissenschaftlich - Technische Fakultät
Department Chemie - Biologie
Physikalische Chemie

Inhaltsverzeichnis

I	Organisatorisches und Grundlagen	10
A	Informationen zu Organisation und Ablauf	11
A.1	Eingangsvoraussetzungen, Ziele und Dauer des Praktikums	11
A.1.1	Anmeldung	11
A.1.2	Eingangsvoraussetzungen	11
A.1.3	Ziele des Praktikums	11
A.1.4	Dauer des Praktikums	12
A.1.4.1	Öffnungszeiten und Anwesenheit	12
A.1.4.2	Umfang des Praktikums	12
A.1.4.3	Erlass des Praktikums	13
A.2	Durchführung der Versuche	13
A.2.1	Geräteschrank	13
A.2.1.1	Schrankübernahme	13
A.2.1.2	Schrankrückgabe	13
A.2.1.3	Ersatz von Glasbruch	14
A.2.2	Schutzausrüstung und -einrichtungen	14
A.2.2.1	Schutzbrille	14
A.2.2.2	Kittel	14
A.2.2.3	Handschuhe	14
A.2.2.4	Laborabzüge	15
A.2.2.5	Not- und Augenduschen	15
A.2.2.6	Feuerlöscher	16
A.2.3	Versuchsvorbereitung	16
A.2.4	Zu zweit arbeiten erlaubt	16
A.2.5	Protokollführung	17
A.2.6	Versuche mit unbekanntem Substanzen	17
A.2.6.1	Nachsubstanz	18
A.2.7	Reihenfolge der Durchführung	18
A.2.8	Nützliche Utensilien	18
A.2.9	Vorbereitung und Sorgfalt ersparen zusätzliche Arbeit	18
A.3	Gemeinnützige Pflichten	19
A.3.1	Saaldienst	19
A.3.2	Putztag	19

A.4	Bewertung des Praktikums	19
A.4.1	Protokollabgabe	19
A.4.2	Kolloquien	19
A.4.3	Noten	20
A.4.4	Punkte pro Kapitel und Analysen	20
A.4.5	Erfolgreicher Abschluss	20
A.5	Allgemeine Hinweise für das Arbeiten im chemischen Laboratorium	20
A.5.1	Sicherheitsdatenblätter	22
A.6	Abfallentsorgung	22
A.7	Empfohlene Literatur	23
B	Theoretische Grundlagen	25
B.1	Physikalische Größen	26
B.1.1	Allgemeines	26
B.1.2	Umrechnung von physikalischen Größen	26
B.1.3	Temperatur	27
B.1.4	Stoffmenge und verwandte Größen	27
B.1.5	Elektrische Größen	28
B.2	Messwerte und Messfehler	29
B.2.1	Fehlerarten	29
B.2.2	absolute und relative Fehler	30
B.2.3	Genauigkeit und Präzision	30
B.2.4	signifikante Stellen	30
B.3	Berechnung von Verdünnungen	30
B.4	Messgeräte	31
B.4.1	Messung der Masse	32
B.4.2	Messung des Volumens	33
B.4.3	Messung elektrischer Größen	34
B.5	Versuchsvorbereitung	34
B.6	Protokollführung	35
B.6.1	Aufbau eines Protokolls	36
B.6.2	Grafische Darstellungen	37
C	Herleitung einiger Gleichungen	38
C.1	Kalorimetergleichung	38
C.2	Lambert-Beersches Gesetz	39
C.3	pH-Wert aus Molenbruch	41
II	Experimenteller Teil	42

1	Einfache Laborarbeiten	43
1.0.1	Unterweisungsdokumentation einkleben	43
1.1	Aufbewahren und Umfüllen von Reagenzien	43
1.1.1	Material der Gefäße	43
1.1.2	Umfüllen von Flüssigkeiten	43
1.1.3	Tropfpipetten	45
1.1.4	Tropfflaschen	45
1.1.5	Umfüllen von Feststoffen	45
1.2	Handhabung des Gasbrenners	46
1.2.1	Leuchtende Flamme	46
1.2.2	Entleuchtete Flamme	46
1.3	Erhitzen von Flüssigkeiten im Reagenzglas	47
1.4	Herstellung von Tropfpipetten	48
1.5	Herstellung einseitig geschlossener Glasröhrchen	48
1.6	Herstellung eines Gaseinleitungsrohres	49
1.7	Bohren von Stopfen	49
2	Einstellen und Messen von Temperaturen	50
2.1	Kalibrierung eines Thermoelements	51
2.2	Vergleich verschiedener Temperaturbäder	51
2.3	Vergleich verschiedener Temperaturmessgeräte	52
2.4	Kältemischung (T)	53
3	Trenn- und Reinigungsmethoden	54
3.1	Herstellung einer gesättigten Natriumchloridlösung	57
3.2	Kristallisationsversuch	57
3.3	Trennung dreier Niederschläge von der Lösung	58
3.4	Destillation von zwei binären Mischungen (T)	61
3.5	Adsorption an Aktivkohle	62
3.6	Adsorptionschromatographie (Säulenchromatographie)	62
3.7	Ausschütteln von Iod mit einem organischen Lösungsmittel	63
3.8	Verteilungschromatographie (Papierchromatographie)	63
3.9	Abtrennung von Ionen mit Hilfe eines Ionenaustauschers	64
3.10	Sublimation	66
3.11	Reinigung einer unbekanntes Substanz durch Umkristallisieren (T)	66
4	Eigenschaften von Atomen und Molekülen	67
4.1	Größe von Stearinsäuremolekülen	69
4.2	Eine einfache Spektralanalyse (T)	71
4.3	Das Lambert-Beersche Gesetz (T)	72

5	Das chemische Gleichgewicht	74
5.1	Verhalten einer wässrigen Lösung von Antimontrichlorid	76
5.2	Dissoziationsgleichgewicht von Eisenthiocyanat	76
5.3	Herabsetzung der Löslichkeit durch Zusatz gleichioniger Stoffe	76
5.4	Kopplung von zwei Lösungsgleichgewichten	77
6	Säuren und Basen	78
6.1	Verhalten starker und schwacher Säuren und Basen	83
6.2	Eigenschaften von Puffergemischen	83
7	Flüssigkeiten und flüssige Mischungen	85
7.1	Mischbarkeit von Alkoholen mit Wasser und n-Hexan	88
7.2	Mischbarkeit von Carbonsäuren mit Wasser	88
7.3	Volumen- und Temperaturänderungen beim Mischen von Flüssigkeiten	88
7.4	Löslichkeitskurve einer Verbindung (T)	89
7.5	Lösungswärme von Calciumchlorid und Calciumchlorid-hexahydrat	90
7.6	Wärmekapazität eines einfachen Kalorimeters	90
7.7	Spezifische Lösungswärme eines unbekanntes Salzes (T)	91
7.8	Molalität von zwei Salzlösungen (T)	92
7.9	Verteilungskoeffizient von Iod in Chloroform und Wasser	93
8	Transportvorgänge	94
8.1	Diffusion von Ammoniak und Chlorwasserstoff in Luft	95
8.2	Leitfähigkeit von Elektrolyten (T)	95
8.3	Viskosität verschiedener Alkohole	97
9	Elektrochemie	99
9.1	Elektromotorische Kraft einer Konzentrationskette	104
9.2	Löslichkeitsprodukt von AgCl	104
10	Zwei einfache Analysen	105
10.1	Tipps zur Bearbeitung der Analysen	105
10.2	Zweistoffanalyse (T)	106
10.3	Dreistoffanalyse (T)	106
10.4	Ansagen, Benotung der Analysen	106
10.5	Erklärungen zur Tabelle auf den folgenden Seiten	106
10.6	Stoffeigenschaften von Substanzen	107

Abbildungsverzeichnis

B.1	Messkolben	33
B.2	Messzylinder	33
B.3	Schellbachstreifen	33
B.4	Pyknometer	34
B.5	Temperaturkurve	37
1.1	Ausgießen aus einer Vorratsflasche	44
1.2	Tropfpipette	45
1.3	Tropfflasche	45
1.4	Teclubrenner	46
1.5	Brechen von Glasrohren	48
1.6	Abschmelzen von Glasröhrchen	48
1.7	Apparatur mit Gaseinleitungsrohr	49
1.8	Bohren von Stopfen	49
2.1	Thermoelement	50
3.1	Thiele-Apparatur	55
3.2	Falten von Filterpapier	59
3.3	Abpipettieren	60
3.4	Nutsche	60
3.5	Destillationsapparatur	61
4.1	Energieniveauschema	67
4.2	Strahlengang im Spektroskop	68
4.3	Stearinsäuremoleküle auf Wasseroberfläche	69
4.4	Stearinsäuremolekül	69
6.1	pH-Wert von Puffergemischen	79
7.1	Bestimmung der Wärmekapazität	91
7.2	Bestimmung der Lösungswärme	91
8.1	Scherung zwischen zwei Platten	95
8.2	Messung der Leitfähigkeit	96
8.3	Kapillarviskosimeter	97
9.1	Schema einer elektrochemischen Zelle	99

Abbildungsverzeichnis

9.2 Elektrochemische Zelle mit Salzbrücke 102

Tabellenverzeichnis

A.1	erreichbare Punkte in den Kolloqs	20
B.1	SI-Vorsätze für Maßeinheiten	26
4.1	Konzentrationen von KMnO_4	72
6.1	Umschlagsbereiche und Farben einiger Indikatoren	81
8.1	Transportprozesse	94
8.2	Dichte einiger Alkohole und Wasser bei 20 °C	97
9.1	Elektrochemische Spannungsreihe	101
10.1	Legende zu Tabelle 10.2	107
10.2	Tabelle der Analysesubstanzen	108

Teil I

Organisatorisches und Grundlagen

A Informationen zu Organisation und Ablauf

A.1 Eingangsvoraussetzungen, Ziele und Dauer des Praktikums

A.1.1 Anmeldung

Zum Praktikum Allgemeine Chemie melden Sie sich bitte in unisono an. Als Studienanfänger BSc Chemie ist für Sie ein Platz reserviert, ebenso für Studierende LA BA Chemie im jeweilig dem Modulhandbuch entsprechenden Semester. Bitte tragen Sie sich selbst in unisono ein.

Das „Seminar zum Praktikum“ muss im selben Semester belegt werden. Im Seminar werden die kapitelbezogenen Sicherheitsunterweisungen abgehalten.

A.1.2 Eingangsvoraussetzungen

Für das Praktikum Allgemeine Chemie bestehen nur wenige Eingangsvoraussetzungen. **Zwingend notwendig** ist die dokumentierte Teilnahme an einer Sicherheitsunterweisung für Studierende der Chemie und Biologie. Das Departement Chemie - Biologie führt zu Beginn jedes Semesters eine Sicherheitsunterweisung durch, die Termine werden in den Einführungsveranstaltungen und in unisono bekannt gegeben.

Falls Sie nicht im ersten Semester BSc Chemie studieren, müssen Sie die Klausur zur Vorlesung Allgemeine Chemie bestanden haben. Melden sich mehr Studenten an, als Praktikumsplätze vorhanden sind, so werden diejenigen zurückgestellt, die schon einmal ohne Erfolg am Praktikum teilgenommen haben. Für diejenigen, die das Praktikum laut Studienplan in diesem Semester belegen sollen, wird ein Platz garantiert.

Umgangs- und Lehrsprache in Praktikum und Seminar ist Deutsch. Ihre Deutschkenntnisse müssen so gut sein, dass Sie die Sicherheitsunterweisung, die Sicherheitshinweise im Seminar und die Angaben im Skript verstehen können. Ohne ausreichende deutsche Sprachkenntnisse ist eine Teilnahme am Praktikum nicht möglich.

A.1.3 Ziele des Praktikums

Ziel des Praktikums ist es, Ihnen grundlegende Fähigkeiten der Arbeit und des Verhaltens im Labor zu vermitteln. Im Wesentlichen sind das:

- Benutzung der vorgeschriebenen Sicherheitsausrüstung
- Verhalten im Labor und Umgang mit Gefahrstoffen
- Durchführung von Handversuchen, Aufbau einfacher Apparaturen

- gute Protokollführung, Auswertung von Versuchen
- Umgang mit Messgeräten (Messung von Temperatur, Volumen, Masse, ...)

A.1.4 Dauer des Praktikums

Einige von Ihnen werden schon vor dem Studium in einer Ausbildung Laborpraxis gesammelt haben, weitere durch praxisbezogenen Schulunterricht. Andere haben vielleicht noch nie im Labor gearbeitet. Wie viel Zeit Sie benötigen, hängt stark von Ihren Vorkenntnissen und Ihrem „praktischen Talent“ ab. Daher kann niemand sagen, wie lange das Praktikum *für Sie* dauert. Es können nur Öffnungszeiten angegeben werden.

A.1.4.1 Öffnungszeiten und Anwesenheit

Das Praktikum ist während der Vorlesungszeit am Montag und Dienstag Nachmittag von 13-17 Uhr geöffnet. Die Öffnungszeiten des Praktikums sind so bemessen, dass Sie das Praktikum auch ohne vorherige Laborerfahrung erfolgreich absolvieren können, wenn Sie sich anstrengen. Mit etwas Praxiserfahrung und guter Vorbereitung¹ auf die Experimente ist das Praktikum in deutlich weniger als der zur Verfügung stehenden Zeit zu schaffen.

Es besteht keine Anwesenheitspflicht, ausgenommen die Zeit, für die Sie sich als Saaldienst² eingetragen haben. Es liegt in Ihrer Verantwortung, alle Versuche in der zur Verfügung stehenden Öffnungszeit durchzuführen. Bedenken Sie, dass die beiden Analysen (Kapitel 10) Einfluss auf die Note haben und Sie dafür Zeit einplanen sollten.

Falls Sie nur das Kurzpraktikum machen, schaffen Sie das notfalls auch an einem Nachmittag pro Woche. Diese Zeit muss dann aber sehr effektiv genutzt werden.

An einigen Dienstagen finden Vorträge im Rahmen des GDCh-Kolloquiums³ statt. Die Vorträge beginnen um 16:30 Uhr. An diesen Tagen schließt das Praktikum um 16:15. Sie sollten die Zeit nutzen, um sich die Vorträge anzuhören.

A.1.4.2 Umfang des Praktikums

Alle Bachelor-Studiengänge bearbeiten alle Kapitel.

Studierende der Studiengänge LA Gym Bio und des alten Studiengangs LA (G)HR⁴ Chemie (Staatsexamen) bearbeiten nur die Versuche der Kapitel 1-6 (**Kurzpraktikum**) und sollten sich daher bevorzugt mit Partnern aus dem gleichen Studiengang zusammenschließen.

Es zählt immer der größere Umfang: Falls Sie LA Gym Bio und Chemie studieren, müssen Sie alle Kapitel bearbeiten, auch wenn für LA Gym Bio nur Kap. 1-6 notwendig sind.

¹Heißt: Sie fangen schon *vor* der Praktikumszeit an, über das nachzudenken, was Sie im Praktikum tun wollen.

²Siehe Abschnitt A.3.1, S. 19

³GDCh: Gesellschaft Deutscher Chemiker. Die Vorträge werden von eingeladenen Wissenschaftlern anderer Forschungseinrichtungen gehalten, die über ihre Arbeit berichten.

⁴Lehramt (Grund-) Haupt-Realschule

A.1.4.3 Erlass des Praktikums

Sollten Sie eine Ausbildung in der chemischen Industrie oder schon ein vergleichbares Praktikum an einer anderen Hochschule absolviert haben, sprechen Sie den Praktikumsleiter darauf an, ob Ihnen dieses Praktikum erlassen werden kann.

A.2 Durchführung der Versuche

A.2.1 Geräteschrank

A.2.1.1 Schrankübernahme

Für die Dauer des Praktikums wird Ihnen ein Geräteschrank überlassen, der die meisten Geräte enthält, die zur Durchführung der Versuche benötigt werden. Je 2 Studierende übernehmen gemeinsam einen Schrank Sie sollten sich schon vor der Schrankübernahme jemand aussuchen, mit dem sie einen Schrank teilen wollen. Ein Schrankpartnerwechsel während des Praktikums ist nicht möglich. Wenn es für die Organisation notwendig ist, können Schrankpartner auch zugewiesen werden.

Wenn Sie den Schrank übernehmen, erhalten Sie zwei Listen, auf denen der Inhalt des Schanks aufgeführt ist. Auf einer dieser Listen haken Sie die einzelnen Teile ab und geben diese Liste unterschrieben zurück. Die zweite Liste dürfen Sie als Inventarliste behalten.

Sie erhalten bei der Schrankausgabe pro Gruppe ein Vorhängeschloss, das Sie am Ende des Praktikums wieder abgeben müssen. Nachdem Sie den Schrank übernommen haben, haben nur noch Sie und Ihr Partner einen Schlüssel dafür. Zusätzlich wird pro Schrank eine Grundausstattung Verbrauchsmaterial angeboten, die Sie bei der Schrankausgabe oder am ersten Praktikumstag abholen können. Die Kosten werden von der Fachschaft durch QVM-Gelder übernommen.

Bei einigen Versuchen müssen Sie noch zusätzliche Geräte oder Gefäße ausleihen. Dann steht bei den Versuchen, welche Geräte das sind.

A.2.1.2 Schrankrückgabe

Wenn Sie alle Versuche durchgeführt haben, müssen Sie Ihren Schrank samt gereinigtem Inhalt wieder abgeben. Falls Sie das nicht oder nicht rechtzeitig tun, wird Ihnen zusätzlich zu den Kosten für beschädigte Geräte ein Betrag von 50 € pro Person in Rechnung gestellt und das Praktikum wird als nicht bestanden gewertet! Sobald Sie alle Experimente und Analysen bearbeitet haben, sollten Sie den Inhalt des Schanks reinigen und einen Termin zur Abgabe vereinbaren.

Der Schrank muss vor dem Putztag zurückgegeben werden.

A.2.1.3 Ersatz von Glasbruch

Beschädigte und fehlende Geräte müssen Sie am Ende des Praktikums reparieren lassen oder bezahlen. In vielen Fällen ist es möglich, *saubere*(!) beschädigte Glasgeräte durch den an der Hochschule beschäftigten Glasbläser⁵ reparieren zu lassen. Reparierte Geräte können noch zwei Wochen nach Ende des Praktikums abgegeben werden. Auch wenn Sie alle anderen Leistungen während des Praktikums erbracht haben: Das Praktikum gilt erst dann als bestanden, wenn Sie die Rechnung bezahlt haben.

A.2.2 Schutzausrüstung und -einrichtungen

Allgemein sind geschlossene, trittsichere Schuhe und lange Beinkleidung vorgeschrieben. Im Zweifelsfall entscheidet der Praktikumsleiter, ob die getragene Kleidung ausreichende Schutzfunktion bietet oder nicht.

Mit giftigen oder ätzenden Chemikalien kontaminierte Kleidung muss sofort abgelegt werden. Sie sollten sich daher Ersatzkleidung in Ihren Spind (siehe Abschnitt A.2.8) legen.

A.2.2.1 Schutzbrille

Das Betreten der Labore ohne Schutzbrille ist verboten!

Einfache Korrekturbrillen gelten nicht als Schutzbrille, es sei denn, diese verfügen über ausreichend große Gläser und einen Seitenschutz.

A.2.2.2 Kittel

Laborschuttkittel aus 100 % Baumwolle oder anderen geeigneten Materialien sind Pflicht. Kittel mit hohem Kunstfaseranteil sind ungeeignet, weil diese leicht Feuer fangen und im Brandfall sogar schmelzen können. Gleiches gilt für andere Kleidungsstücke, die offen getragen werden (z. B. Kopftücher, Haarbänder): Diese dürfen nicht aus leicht entflammbarem Material sein.

Der Kittel sollte weiß sein, damit man eventuelle Verschmutzungen erkennen kann und den Kittel dann, je nach Verschmutzung, in den Sondermüll geben oder waschen kann. Der Kittel muss einfach ausziehbar sein, um ihn bei Verschmutzung mit größeren Mengen gefährlicher Substanz schnell ablegen zu können.

Auch bei scheinbar sauberen Kitteln muss damit gerechnet werden, dass sie unbemerkt mit Chemikalien verunreinigt wurden. Daher dürfen Kittel in „chemikalienfreien Zonen“, z. B. Hörsaal, Mensa, Seminarraum etc. nicht getragen werden.

A.2.2.3 Handschuhe

Chemikalien können teilweise sehr gut über die Haut aufgenommen werden. Deshalb gibt es so viele Cremes und Salben, die ja auch Chemikalien sind. Bei den im Praktikum benutz-

⁵Herr Kerzdörfer, Raum AR-G0117, Öffnungszeiten Montag bis Freitag 10-11 Uhr oder laut Aushang

ten Substanzen ist das aber absolut unerwünscht. Deshalb werden beim Umgang mit sehr gefährlichen Substanzen Handschuhe getragen.

Gewöhnen Sie sich daran, nichts mit Schutzhandschuhen anzufassen (auch wenn diese bisher unbenutzt sind!), was von anderen Studenten ohne Schutzhandschuhe angefasst wird, beispielsweise einen Wasserhahn oder eine Türklinke. Beachten Sie weiterhin, dass es verschiedene Sorten von Handschuhmaterialien gibt. Manche Lösungsmittel zerstören ungeeignete Handschuhe sehr schnell oder werden langsam an die Haut abgegeben, solange die Handschuhe getragen werden.

Wenn Sie Handschuhe lange tragen, quillt die Haut unter den abgedeckten Flächen auf, genauso wie bei langen Aufenthalten im Wasser. In diesem Zustand können Chemikalien die Haut noch besser durchdringen. Deswegen sollten Sie Handschuhe nicht länger als nötig und nur falls wirklich notwendig tragen. In diesem Praktikum sind nur bei wenigen Versuchen Handschuhe sinnvoll. Die Handschuhe erhalten Sie in der Geräteausgabe.

Informieren Sie sich gegebenenfalls in den Sicherheitsdatenblättern zu den Substanzen, ob und welche Art Handschuhe empfohlen werden. Über R- und S-Sätze wurden Sie in der Sicherheitsunterweisung belehrt. Was bedeutet R 24? Was fordert S 37?

A.2.2.4 Laborabzüge

Die Laborabzüge oder Digestorien (kurz: Abzüge) werden für alle Versuche benötigt, bei denen giftige oder anderweitig schädliche Gase entstehen können. Die Abzüge sind an die Abluftanlage angeschlossen: Es wird ständig Raumluft angesaugt, entstehende Gase werden abgeführt.

Das funktioniert nur, wenn die Abzüge richtig bedient werden. Die Scheiben sind immer geschlossen zu halten, nur wenn am Abzug gearbeitet wird, dürfen sie so weit wie nötig geöffnet werden.

Bevor die Scheiben geöffnet werden, muss durch Drücken der \oplus -Taste der Luftstrom erhöht werden (Taste leuchtet). Wenn die Scheiben wieder geschlossen sind, muss die \oplus -Taste wieder gedrückt werden (Leuchten verschwindet).

Fehlbedienung (zu weit geöffneter Frontschieber) quittieren die Abzüge durch lautes Pfeifen, sehr zur Freude ihrer Nachbarn und der Assistenten. Das Pfeifen kann kurzfristig durch Drücken der rot blinkenden Taste mit einem Hupensymbol deaktiviert werden.

A.2.2.5 Not- und Augenduschen

Vor den Eingangtüren sind Notduschen zum schnellen Abspülen von Säure o. ä. angebracht, falls man damit seine Kleidung getränkt hat, oder zum Löschen von Personenbränden.

Neben den Türen sind Augenduschen angebracht, die zum schnellen Ausspülen der Augen im Notfall dienen. Man kann damit auch z. B. schnell einen Arm abspülen, falls notwendig.

A.2.2.6 Feuerlöscher

Neben den Türen und auf den Fluren sind Feuerlöscher angebracht. Schauen Sie sich die aufgedruckte Bedienungsanweisung zu Anfang des Praktikums an, damit Sie im Brandfall wissen, wie diese bedient werden.

A.2.3 Versuchsvorbereitung

Bereiten Sie sich bitte in Ihrem eigenen Interesse nicht erst im Praktikumssaal, sondern rechtzeitig und gründlich auf jeden Praktikumstag vor.

Am Anfang jeden Kapitels sind theoretische Grundlagen und Erläuterungen zu den Versuchen des Kapitels angegeben. Sie sollten auch diese lesen, nicht nur die Anweisungen zur Durchführung der Versuche. Diese Grundlagen werden bei der Durchführung der Versuche als bekannt vorausgesetzt.

Wer ohne jegliche Kenntnisse beim Experimentieren angetroffen wird, verlässt das Praktikum, um die Vorbereitung nachzuholen.

Informieren Sie sich über die Abfallentsorgung, bevor Sie den Versuch durchführen!

Im Labor hängen Listen aus, welcher Stoff in welchen Abfallbehälter gegeben wird. Die Abfallbehälter werden auch in Abschnitt A.6 und im Seminar zum Praktikum besprochen.

Wenn Sie sich bei der Entsorgung von Chemikalien trotzdem noch unsicher sind, halten Sie unbedingt mit einem Assistenten Rücksprache. Umweltgefährdende Entsorgung von Substanzen führt zum Ausschluss vom Praktikum für den jeweiligen Tag.

Die einzelnen Versuche sind kapitelweise in der durch das Skript vorgegebenen Reihenfolge durchzuführen, es dürfen aber immer zwei oder drei Kapitel parallel bearbeitet werden. Die genauen Regeln werden in Abschnitt A.2.7 erläutert. Die Reihenfolge der Experimente innerhalb der freigegebenen Kapitel ist frei wählbar.

A.2.4 Zu zweit arbeiten erlaubt

Die Versuche können von je zwei Studierenden⁶ gemeinsam durchgeführt werden, wobei aber von beiden Beobachtungen notiert und Protokolle angefertigt werden müssen. *Beide* Studierende müssen Fragen zu dem Versuch beantworten können. Die Beobachtungen beider Studierenden sollen *gleichzeitig* zur Unterzeichnung beim Assistenten vorgelegt werden. Die Beobachtungen müssen nicht identisch formuliert sein, notierte Messwerte sollten aber übereinstimmen.

⁶von zwei Studierenden! Zwei sind immer weniger als drei und ganz sicher weniger als vier. Einzige Ausnahme: Aus Platzmangel werden Schränke an Dreiergruppen ausgegeben.

A.2.5 Protokollführung

Sämtliche Beobachtungen, Messwerte und sonstige Aufzeichnungen werden im Laborbuch notiert. Wenn Sie Ihr Laborbuch vergessen haben, können Sie im Prinzip nach Hause gehen. (oder vielleicht noch schmutzige Glasgeräte spülen . . .)

Wenn bei der Arbeitsvorschrift keine besonderen Angaben gemacht werden, sollen Sie Ihre Beobachtungen und gegebenenfalls Messwerte in schriftlicher Form festhalten⁷. Die Beobachtungen der Ergebnisse einzelner Versuche lassen Sie sich in Ihrem Laborbuch durch einen Assistenten abzeichnen; dabei führen Sie die Ergebnisse von Handversuchen vor. Die entsprechenden Proben oder Lösungen werden anschließend vernichtet. **Um die Ergebnisse eines Experiments bei Vorlage der Aufzeichnungen für das Testat diskutieren zu können, müssen sie noch vorhanden sein und vorgezeigt werden.** Ist das nicht möglich, kann der Assistent den Versuch als nicht durchgeführt werten: Der Versuch muss dann wiederholt werden. Diese Entscheidung liegt im Ermessen der Assistenten.

Auf die Innenseite des hinteren Umschlags kleben Sie bitte die Unterweisungsdokumentation, die Sie am ersten Praktikumstag erhalten. Dort werden die Sicherheitsunterweisungen und die Kolloquien, die sie bereits absolviert haben, eingetragen. So haben Sie diese immer im Praktikum dabei.

Zu Kapitel 1 werden keine Protokolle angefertigt.

A.2.6 Versuche mit unbekanntem Substanzen

Bei einem Teil der Versuche müssen stoffspezifische Werte oder ein unbekannter Stoff identifiziert werden. Diese Versuche sind im Skript mit einem **(T)** in der Überschrift gekennzeichnet. Die Ergebnisse dieser Versuche werden von den Assistenten anhand einer Liste überprüft und müssen bei einem falschen Ergebnis bzw. einer zu großen Abweichung vom richtigen Wert wiederholt werden.

Bei einigen Versuchen ist es notwendig, den erhaltenen Messwert in eine andere Größe umzurechnen. In diesem Fall steht in der Versuchsvorschrift, welcher Wert testiert wird.

Die Substanzen erhalten Sie, indem Sie ein mit Versuchsnummer, Namen und Platznummer beschriftetes, geeignetes und *sauberes* Gefäß in der Geräteausgabe abgeben. Schmutzige, falsch oder unvollständig beschriftete Gefäße werden nicht bearbeitet.

Zu Beginn eines Praktikumstags wollen üblicherweise viele Teilnehmer Geräte ausleihen und unbekannt Substanzen haben. Falls Sie am Anfang eines Praktikumstags einen Versuch mit einer unbekannt Substanz machen wollen, sollten Sie das Gefäß dafür schon am Ende des vorherigen Praktikumstags abgeben. Sie ersparen sich dann die Wartezeit am Anfang des Praktikumstags, in der die Substanz abgefüllt und in die Buchhaltung eingetragen wird.

⁷Siehe Abschnitt B.6, S. 35

A.2.6.1 Nachsubstanz

Falls Sie für einen Versuch Nachsubstanz benötigen, also die ausgegebene Menge unbekannter Substanz nicht ausreicht, zahlen Sie 20 Cent in die Saalkasse. Schreiben Sie in diesem Fall deutlich sichtbar „Nachsubstanz“ auf das Gefäß, sonst erhöht sich der Betrag auf 1 €.

Ausrüstungsgegenstände und Chemikalien werden Ihnen von der Hochschule zur Verfügung gestellt. Gehen Sie bitte sorgfältig und sparsam damit um.

A.2.7 Reihenfolge der Durchführung

Versuche aus höheren Kapiteln dürfen erst bearbeitet werden, wenn ein Kolloquium⁸ zum vorvorigen Kapitel abgelegt worden ist. Kapitel 5/6 und 8/9 werden hier als je ein Kapitel gewertet.

Beispiele: Mit den Versuchen zu Kapitel 4 darf erst begonnen werden, wenn das Kolloq zu Kapitel 2 bestanden wurde. Mit den Versuchen zu den Kapiteln 8/9 darf erst begonnen werden, wenn das Kolloq für Kapitel 5/6 bestanden wurde. Mit den Analysen darf nach bestandenem Kolloq für Kapitel 7 begonnen werden. Leicht erkennbar ist das in Tabelle A.1 auf S. 20: Sie dürfen immer 2 Zeilen weiter arbeiten als Sie Kolloqs abgelegt haben.

Sollten die Assistenten nicht genügend Termine für alle Kolloquiumswünsche haben, reicht schon die Terminvereinbarung und fertig geschriebene Protokolle für das entsprechende Kapitel, um weiterarbeiten zu dürfen. Dieser Fall sollte aber die Ausnahme bleiben.

A.2.8 Nützliche Utensilien

Einige weitere Hilfsmittel erleichtern Ihnen die Arbeit im Labor: ein Handtuch oder Geschirrtuch zum Abtrocknen von Händen und Glasgeräten, ein kleines Taschenmesser mit schneidfähiger Klinge, ein wasserfester Filzschreiber, der auf Glas schreibt.

Falls Sie nicht jeden Tag ihre private Ausrüstung mit nach Hause nehmen wollen, können Sie sich einen Spindschlüssel⁹ ausleihen.

A.2.9 Vorbereitung und Sorgfalt ersparen zusätzliche Arbeit

Die Erfahrung lehrt, dass Sie viel Zeit sparen können, wenn Sie die Arbeitsvorschriften und Aufgabenstellungen zu den einzelnen Versuchen *vor* und nicht erst während der Durchführung *sorgfältig* lesen. Sie ersparen sich damit, einen Versuch wiederholen zu müssen, weil Sie ihn falsch durchgeführt haben. Einige Wörter in den Arbeitsvorschriften sind *kursiv* gesetzt: An diesen Stellen haben Ihre Vorgänger besonders gerne ungenau gelesen.

Bei einigen Versuchen müssen Sie Geräte ausleihen, die nicht in beliebig hoher Stückzahl vorhanden sind. Bereiten Sie also ausreichend viele Versuche vor, falls Geräte, die Sie benötigen, schon alle ausgegeben sind.

⁸Prüfungsgespräch, meist Kollog genannt. S. Abschnitt A.4.2, S. 19

⁹Spinde sind diese schwarzen Schränke mit nummerierten Fächern, die im Flur bei den Aufzügen herumstehen.

A.3 Gemeinnützige Pflichten

A.3.1 Saaldienst

Am schwarzen Brett wird eine Liste mit den Praktikumsterminen ausgehängt. In diese müssen Sie sich für den Saaldienst eintragen. Sie dürfen nur dann im Labor arbeiten, wenn Sie sich in diese Liste eingetragen haben und den Termin auch wahrnehmen. Gibt es mehr Praktikumstermine als Studenten, können mehrere Termine im Semester notwendig sein.

Wenn alle einmal Saaldienst abgeleistet haben, geht es in die zweite Runde: Dann tragen sich *alle* ein zweites Mal ein. Sollten es dabei mehr Teilnehmer als Termine geben, werden diejenigen zurückgestellt, die nur das kurze Praktikum ableisten.

Abhängig von der Zahl der geöffneten Säle gibt es zwei oder vier „Saaldiener“ pro Termin. Während Sie Saaldienst haben, besteht Anwesenheitspflicht.

A.3.2 Putztag

Der letzte Praktikumstermin ist der Putztag. An diesem Tag werden keine Versuche mehr durchgeführt, sondern der Praktikumsaal gereinigt. Die Teilnahme daran ist Pflicht: Falls Sie hier unentschuldig fehlen, dürfen Sie im nächsten Semester wieder von vorne beginnen. Sollten wichtige Gründe Sie von der Teilnahme abhalten (z. B. eine Klausur), klären Sie das *rechtzeitig* mit dem Praktikumsleiter ab. Sie erhalten dann eine Ersatzaufgabe, die üblicherweise umfangreicher als die Aufgaben am Putztag ist. Ihren Geräteschrank müssen Sie vor dem Putztermin gereinigt wieder abgeben.

A.4 Bewertung des Praktikums

A.4.1 Protokollabgabe

Zu jedem durchgeführten Versuch wird ein Protokoll angefertigt. Gute Protokollführung ist ein Lernziel dieses Praktikums, daher werden die Protokolle vor dem Kolloquium korrekturengelesen. Wenn alle Versuche zu einem Kapitel durchgeführt und alle Protokolle geschrieben sind, vereinbaren Sie zu zweit einen Termin für ein Kolloquium mit einem Assistenten. Kurz vor dem Termin geben Sie bei diesem Ihr Laborbuch ab, normalerweise spätestens am Abend vor dem Kolloquiumstermin. Fehlt ein erheblicher Teil der Auswertung oder ist sie in hohem Maße fehlerhaft müssen die Protokolle nachgebessert werden.

A.4.2 Kolloquien

Nachdem die Protokolle durch einen Assistenten kontrolliert worden sind, wird das Kapitel mit einem so genannten Kolloquium bei einem Assistenten abgeschlossen. Diese finden nach Terminabsprache in Zweiergruppen statt und dienen dazu, noch offene Fragen zu beantworten und die Kenntnis der entsprechenden theoretischen Grundlagen zu überprüfen und zu vertiefen. Hierfür werden je nach Kapitel 5 – 15 Punkte vergeben. Dabei wird auch die Protokollführung berücksichtigt. Zeigt sich im Kolloquium, dass die theoretischen Grundlagen

zu großen Teilen oder vollständig unbekannt sind, so wird das entsprechende Kolloquium mit mangelhaft bewertet. Das Kolloquium kann bei mangelhaftem Erfolg einmal wiederholt werden. Die Kolloquien zu den Kapiteln 1/2, 5/6 sowie 8/9 werden zu je einem zusammengefasst. Der Stoff der schon abgelegten Kolloquien wird in den folgenden Kolloquien und im Praktikum als bekannt vorausgesetzt.

A.4.3 Noten

Die Bewertung Ihrer Leistungen im Praktikum setzt sich aus den jeweiligen Noten der Kolloquien und Analysen (gewichtet nach Schwierigkeitsgrad und Umfang) und einem allgemeinen Eindruck zusammen. Dieser beinhaltet Faktoren wie selbstständiges und sorgfältiges Arbeiten, Sauberkeit des Arbeitsplatzes, richtige Entsorgung von Abfällen, sorgfältiger Umgang mit Gefahrstoffen, Protokollführung etc.

A.4.4 Punkte pro Kapitel und Analysen

Die maximal erreichbaren Punktzahlen pro Kolloq und Analyse sind in Tabelle A.1 aufgeführt.

Kapitel	Punkte
1/2	5
3	15
4	10
5/6	15
7	15
8/9	15
Analyse 1	10
Analyse 2	15
gesamt	100

A.4.5 Erfolgreicher Abschluss

Voraussetzung zum Bestehen des Praktikums ist die Durchführung aller vorgesehenen Versuche in der zur Verfügung stehenden Zeit. Studenten, die dies nicht schaffen, müssen das Praktikum komplett wiederholen. Ausnahmen hiervon werden nur bei besonderen Umständen gemacht, z. B. längerer Krankheit. In diesem Fall muss eine entsprechende ärztliche Bescheinigung vorgelegt werden.

Weiterhin müssen alle Protokolle geschrieben und abgegeben, alle Kolloquien bis zum Stichtag¹⁰ abgelegt worden sein und die Glasbruchrechnung bezahlt werden. Auch die Teilnahme an Saaldienst und Putztag ist zum Bestehen des Praktikums notwendig.

Die Modulnote „Allgemeine Chemie“ setzt sich je zur Hälfte aus den Noten von Praktikum und Klausur zusammen.

Tab. A.1: max. Punkte pro Kolloq

A.5 Allgemeine Hinweise für das Arbeiten im chemischen Laboratorium

Die Gewährleistung der Sicherheit für alle am Praktikum beteiligten Personen ist oberster Grundsatz. Aus diesem Grund wird nachdrücklich auf folgende Gebote hingewiesen.

im Labor nicht essen oder trinken: Wenn Sie etwas essen oder trinken wollen, so dürfen Sie das an jedem beliebigen Ort tun, aber nicht in den Praktikumsräumen.

¹⁰wird gegen Ende der Vorlesungszeit bekannt gegeben, meist zwei Wochen nach Praktikumsende.

kein Alkohol: Der Konsum von alkoholischen Getränken unmittelbar vor oder während des Praktikums führt zum Ausschluss vom Praktikum für den jeweiligen Tag.

auf Sauberkeit achten: Achten Sie auf Sauberkeit an Ihrem Arbeitsplatz und den Gemeinschaftseinrichtungen (Abzüge, Ausgüsse, Trockenschränke, etc.). Von Ihnen verursachte Verunreinigungen etc. sind unverzüglich zu beseitigen. Weisen Sie den Saaldienst auf Verunreinigungen hin, wenn der Verursacher nicht mehr festzustellen ist.

keine Besucher im Labor: Mit Besuchern dürfen Sie sich nicht in den Praktikumsräumen treffen. Zutritt zu diesen haben nur die dort arbeitenden Studenten, Assistenten, Professoren des Departements Chemie und, falls notwendig, Haustechniker.

Schutzbrille tragen: Das Tragen einer Schutzbrille in den Praktikumsräumen ist Vorschrift. Ausgenommen davon sind Brillenträger, wenn die Brille mit einem Seitenschutz versehen ist und nicht zu kleine Gläser hat.

Umgang mit Giften: Sehr giftige Chemikalien sind durch einen Totenkopf gekennzeichnet. Bei Verwendung von solchen Substanzen ist in ganz besonderem Maß auf Sauberkeit zu achten. Interpretieren Sie das Fehlen eines Totenkopfs nicht so, dass diese Chemikalien völlig ungefährlich seien.

Hände waschen: Waschen Sie sich gelegentlich die Hände mit Seife. Verwenden Sie anschließend eine Fettcreme, insbesondere auf den Handrücken, um einem Austrocknen der Haut vorzubeugen, da viele Lösungsmittel entfettete Haut besser durchdringen können.

Abzüge benutzen: Versuche, bei denen übelriechende oder potenziell giftige Gase (z. B. bei Flammenfärbungen an unbekanntem Substanzen) entstehen können, müssen unter allen Umständen unter dem Abzug durchgeführt werden. Die installierten Feuermelder reagieren empfindlich auf Rauchentwicklung, daher muss auch dies am Platz vermieden werden. Die Scheiben unbenutzter Abzüge sind geschlossen zu halten, weil die Entlüftungswirkung in den anderen sonst verringert wird. Mit leichtentzündlichen Substanzen, z. B. Diethylether oder Hexan, sollten Sie nur arbeiten, wenn sichergestellt ist, dass keine in der Nähe befindliche Flamme zu einer Entzündung führen kann.

Schutzeinrichtungen kennenlernen: Informieren Sie sich nicht erst im Ernstfall, wo Feuerlöscher, Augenduschen, Erste-Hilfe-Schrank, Telefon, etc. zu finden sind und wie Sie Hilfe herbeirufen können.

Aushänge beachten: Beachten Sie die Anschläge am Schwarzen Brett, an den Türen der Praktikumsräume und bei den einzelnen Geräten.

Rücksichtnahme: Belästigen Sie niemanden mehr als nötig, auch wenn die Belästigung gesundheitlich unbedenklich erscheint. Beispiel: Geräuschentwicklung beim Trocknen von Glas mit Pressluft.

Ordnung: Die Vorratsgefäße aus den Chemikalienregalen werden nicht mit an den Platz genommen, sondern verbleiben beim Regal. Sie dürfen maximal bis an die Waagen, die neben den Regalen stehen, vom Regal entfernt werden.¹¹

selber denken: Nicht alles, was nicht auf dieser Liste steht, darf gemacht werden, falls es dem gesunden Menschenverstand widerspricht.

Verstöße gegen diese Punkte oder gegen die allgemeine Laborordnung können mit verschiedenen Sanktionen geahndet werden.

Grob fahrlässiges Verhalten führt zu zeitweiligem oder im Wiederholungsfall endgültigem Ausschluss vom Praktikum.

A.5.1 Sicherheitsdatenblätter

Im Praktikum stehen Ordner mit den Sicherheitsdatenblättern der verwendeten Chemikalien aus. Dort oder in den ebenfalls ausliegenden Chemikalienkatalogen können Sie sich über die Gefährlichkeit der in den Versuchen eingesetzten Chemikalien informieren, falls Sie sich unsicher sind.

A.6 Abfallentsorgung

Beim Arbeiten im chemischen Labor werden Abfälle erzeugt, die besonders sorgfältig gesammelt und dann unschädlich gemacht werden müssen. Dabei liegt es in der Verantwortung des „Erzeugers“, dafür zu sorgen, dass die Abfälle so gesammelt werden, dass dies möglichst einfach möglich ist. Für Sie bedeutet das: Sie müssen sich bei *jedem* Versuch darüber klar sein, wie Sie mit den dabei entstehenden Abfällen umgehen, *bevor* Sie den Versuch durchführen.

Informieren Sie sich über die Abfallentsorgung, bevor Sie den Versuch durchführen!

Schon während der Versuchsdurchführung müssen Sie Fragen zur Abfallentsorgung beantworten können. Die Methoden der Abfallbeseitigung werden im Seminar besprochen, außerdem hängt eine Liste mit häufig benutzten Substanzen aus, in der deren Entsorgung beschrieben wird.

Abfallbehälter

Listen der im Praktikum benutzten Substanzen hängen aus. Auf diesen ist die Entsorgungsmethode angegeben. Es gibt folgende Möglichkeiten der Abfallbeseitigung im Praktikum: Organische Flüssigkeiten umfasst die Gruppe aller nicht aus Wasser bestehenden Lösungen und Flüssigkeiten. Sie wird weiter unterteilt in halogenfreie und halogenhaltige organische Flüssigkeiten.

¹¹Wollen Sie den ganzen Saal durchsuchen, wenn Sie eine Substanz brauchen, weil ein Kommilitone das Vorratsgefäß an seinen Platz geholt hat und dann „vergaß“, es zurückzustellen?

organisch halogenhaltige Flüssigkeiten / Lösungsmittel Halogenhaltige Flüssigkeiten enthalten Elemente der 7. Hauptgruppe (der Halogene) im Molekül chemisch gebunden oder elementar gelöst. In diesem Praktikum sind das nur Chloroform und die Reinigungsflüssigkeit bei Versuch 3.10. Diese (und nur diese) Flüssigkeiten werden in den Behälter für halogenhaltige Lösungsmittel gegeben.

organisch halogenfreie Flüssigkeiten / Lösungsmittel Alle nichtwässrigen Lösungsmittel außer Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, die in diesem Praktikum benutzt werden und nicht im Ausguss weggespült dürfen

schwermetallsalzhaltige Waschwässer In den Abfallbehälter für schwermetallsalzhaltige Waschwässer werden alle wässrigen Rückstände gegeben, die gelöste Bestandteile enthalten, die nicht ins Abwasser gelangen dürfen. Für Einzelheiten schauen Sie auf den ausgehängten Listen nach.

Ausguss (Waschbecken) Weggespült werden können von den nichtwässrigen Lösungsmitteln Ethanol, kleine Mengen Aceton, 1-Propanol und 2-Propanol. Wässrige Abfälle, die keine giftigen Substanzen enthalten, können auch weggespült werden. Die im Praktikum benutzten Säuren und Basen an sich sind nicht wassergefährdend, Ausnahme: Ammoniakwasser

Glasabfälle Alle scharfkantigen und kontaminierten festen Abfälle

Filter und Aufsaugmassen Alle anderen festen Abfälle, die nicht in den Hausmüll gelangen dürfen

Hausmüll Feststoffabfälle, die keiner besonderen Entsorgung bedürfen

Die Behälter werden nicht fest zugeschraubt, so dass sich kein Überdruck darin aufbauen kann. Erst wenn die Behälter zur Sammelstelle gebracht werden, werden sie fest verschlossen.

A.7 Empfohlene Literatur

Die hier aufgeführten Bücher sind in verschiedenen Auflagen in der Lehrbuchsammlung Chemie der Bibliothek vorhanden. (Teilbibliothek Adolf-Reichwein-Str. (Bib AR), Ebene 2)

- G. Jander, E. Blasius, Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie, S. Hirzel Verlag, Stuttgart.
- C.E. Mortimer, Chemie - Das Basiswissen der Chemie; mit Übungsaufgaben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart.
- P.W. Atkins, Chemie, einfach alles, VCH, Weinheim.
- Autorenkollektiv, Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin.
- E. Riedel, Anorganische Chemie, de Gruyter, Berlin, New York.

A Informationen zu Organisation und Ablauf

- J. A. Campbell, Allgemeine Chemie, VCH, Weinheim.
- H. Biltz, W. Klemm, W. Fischer, Experimentelle Einführung in die Anorganische Chemie, de Gruyter, Berlin, New York.

Sie sollten sich möglichst bald darin üben, Bücher im Onlinekatalog¹² der Bibliothek und danach auch in der Bibliothek selbst zu finden.

Wenn Sie noch gar keine praktische Erfahrung im Labor haben, ist das Buch „Chemisches Grundpraktikum im Nebenfach“ von R. Göttlich, S. Schindler und P. Rooshenas, Verlag Pearson besonders empfehlenswert. Die in diesem Script nur angerissenen Grundlagen werden dort ausführlicher behandelt.

¹²<http://obelix.ub.uni-siegen.de/>

B Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden einige Themen behandelt, die in der naturwissenschaftlichen Praxis von Bedeutung sind. Obwohl versucht wird, möglichst allen Vorkenntnissen gerecht zu werden, kann nicht alles von Anfang an erklärt werden. An diesem Punkt ist es sinnvoll, darauf hinzuweisen, dass Sie ein Studium an einer Universität begonnen haben, also schon die „allgemeine Hochschulreife“ besitzen. (Sonst hätten Sie sich ja nicht einschreiben können.) Das bedeutet, dass viele Inhalte des Schulunterrichts, den Sie genossen (oder erduldet, je nachdem . . .) haben, hier als bekannt vorausgesetzt werden. Das gilt insbesondere für Kenntnisse, die nicht im Chemieunterricht, sondern in Mathematik und Physik behandelt wurden.

Einige dieser Fähigkeiten, die hier nicht wiederholt werden können, obwohl dabei regelmäßig Schwierigkeiten auftreten, betreffen das Hantieren mit Zahlen und Buchstaben. Aus diesem Grund werden von der Universität Brückenkurse in Mathematik und Physik angeboten, die in den Wochen vor Vorlesungsbeginn stattfinden. Wenn Sie dieses Skript in der Papierversion lesen, sind diese Kurse aber wahrscheinlich schon beendet. Sollten Sie gerade die Onlineversion lesen, weil Sie sich für ein Studium interessieren: Nutzen Sie die Gelegenheit und besuchen Sie so viele studienvorbereitende Brückenkurse wie möglich!

Falls Sie im Bereich Rechnen Schwierigkeiten haben, sollten Sie Ihre Defizite möglichst bald aufarbeiten. In der Bibliothek finden Sie zahlreiche Bücher, die Ihnen dabei helfen können. Beispiele:

- U. Hillebrand, Stöchiometrie, Springer Verlag.
- W. Kullbach, Mengenberechnungen in der Chemie, Verlag Chemie.
- W. Wittenberger, Rechnen in der Chemie, Springer Verlag.
- Autorenkollektiv: Lehr- und Übungsbuch Mathematik, Verlag Harry Deutsch

Auch im Netz finden Sie zahlreiche Seiten, die sich mit dem Thema auseinandersetzen oder Skripte dazu anbieten. Hier sei nur auf die Seite math1.de verwiesen, die die Schulmathematik der ersten 11 Jahre abdeckt.

Einige Konzepte werden im Verlauf des Praktikums schon früher benötigt, als sie in der Vorlesung behandelt werden. Diese Konzepte werden im Grundlagenteil kurz erläutert.

In der Online-Version dieses Skripts¹ sind einige Begriffe mit der deutschsprachigen Wikipedia verlinkt. In der gedruckten Version, die Sie in der Vorbesprechung erhalten haben, sind diese Links nicht markiert.

¹zu finden unter <http://www.chemie-biologie.uni-siegen.de/pc/lehre/allcp/>

B.1 Physikalische Größen

B.1.1 Allgemeines

Aus dem täglichen Leben kennen Sie sicher schon einige physikalische Größen: zum Beispiel die Länge mit der Einheit Meter (m) oder die Masse mit den Einheiten Gramm (g) oder Kilogramm (kg). Diese nennt man Basiseinheiten, weil sie sich nicht noch weiter in andere Einheiten zerlegen lassen. Einheiten können auch aus mehreren Basiseinheiten zusammengesetzt sein: Eine Geschwindigkeit wird oft in Kilometer pro Stunde (km/h, oft etwas ungenau als Stundenkilometer bezeichnet) oder in Meter pro Sekunde (m/s) gemessen. Physikalische Größen setzen sich aus einem Zahlenwert und der dazugehörigen Einheit zusammen. Die Einheiten können für ein und dieselbe Größe unterschiedlich sein: Eine Stunde (1 h), 60 Minuten (60 min) und 3600 Sekunden (3600 s) beschreiben dieselbe Zeitspanne.

Oft wird für eine physikalische Größe ein einheitliches Größensymbol benutzt. Für die Zeit wird t , für das Volumen V , für die Geschwindigkeit v benutzt usw. Größensymbole werden in gedruckten Dokumenten *kursiv* gesetzt, die Einheiten jedoch aufrecht: „Eine Masse von m g ...“. Für die Einheit Liter werden verschiedene Symbole eingesetzt: Man findet L, l, dm³ und manchmal auch ℓ . Weil l (kleines L) und 1 (eins) leicht zu verwechseln sind, wird heute die Schreibweise L bevorzugt und auch hier im Skript verwandt. Die Größensymbole für weniger bekannte Größen sind in verschiedenen Lehrbüchern oft unterschiedlich belegt.

Sollen sehr große oder sehr kleine Werte beschrieben werden, können sogenannte Vorsätze benutzt werden: Für eine Länge von 0,001 m kann man auch 1 mm (Millimeter) schreiben, für 1000 g auch 1 kg (Kilogramm). Die wichtigsten Vorsätze sind in Tabelle B.1 aufgeführt.

Veraltet, aber noch in vielen nicht mehr ganz neuen Büchern zu finden ist die Längeneinheit Ångström (Å). 1 Å entspricht einer Länge von 10^{-10} m oder 0,1 nm. Diese Länge entspricht typischen Atomradien oder Gitterabständen im Kristallgitter, daher findet man sie noch häufig in älteren Büchern. Da sie nicht zum SI-Einheitensystem gehört, taucht sie in neuerer Literatur nicht mehr auf.

Name	Abk.	Wirkung
Pico	p	$\cdot 10^{-12}$
Nano	n	$\cdot 10^{-9}$
Mikro	μ	$\cdot 10^{-6}$
Milli	m	$\cdot 10^{-3}$
Centi	c	$\cdot 10^{-2}$
Dezi	d	$\cdot 10^{-1}$
Deka	da	$\cdot 10^1$
Hekto	H	$\cdot 10^2$
Kilo	k	$\cdot 10^3$
Mega	M	$\cdot 10^6$
Giga	G	$\cdot 10^9$

Tab. B.1: SI-Vorsätze für Maßeinheiten

B.1.2 Umrechnung von physikalischen Größen

Physikalische Größen können durch Division oder Multiplikation miteinander verrechnet werden und ergeben dann eine neue physikalische Größe. Diese ist dann keine Basisgröße mehr, sondern eine zusammengesetzte Größe: Geschwindigkeit ist die zurückgelegte Strecke pro Zeit, eine mögliche, daraus resultierende Einheit ist Meter pro Sekunde (m/s). Auch hier können wieder verschiedene Einheiten für die gleiche physikalische Größe benutzt werden.

Aus dem Alltag kennen Sie vielleicht eher die Einheit Kilometer pro Stunde (km/h) für die Geschwindigkeit. Man kann verschiedene Einheiten ineinander umrechnen, wenn sie dieselbe physikalische Größe beschreiben.

$$1 \text{ km / h} = \frac{1 \text{ km}}{1 \text{ h}} \cdot \underbrace{\frac{1000 \text{ m}}{1 \text{ km}}}_{=1} \cdot \underbrace{\frac{1 \text{ h}}{3600 \text{ s}}}_{=1} = 0,278 \text{ m / s} \quad (\text{B.1})$$

Hier wurden die Größen in eine andere Einheit umgerechnet und der entstehende Bruch dann gekürzt. In die andere Richtung geht das natürlich genauso:

$$1 \text{ m / s} = \frac{1 \text{ m}}{1 \text{ s}} \cdot \underbrace{\frac{1 \text{ km}}{1000 \text{ m}}}_{=1} \cdot \underbrace{\frac{3600 \text{ s}}{1 \text{ h}}}_{=1} = 3,6 \text{ km / h} \quad (\text{B.2})$$

Bei Einheiten, die durch Division entstanden sind, wird entweder ein Bruchstrich hingeschrieben (m/s) oder an das im Nenner stehende Symbol der Exponent „⁻¹“ angehängt (m s⁻¹). Beide Schreibweisen sind richtig und üblich.

Eine wichtige Rechenregel: Sie dürfen verschiedene Größen multiplizieren und dividieren, aber *niemals* addieren oder subtrahieren! (Wie viel ist 1 kg - 25 °C?) Einzige Ausnahme: Temperaturdifferenzen in Kelvin (K) und Grad Celsius (°C) sind äquivalent (gleichwertig).

Die im Praktikum benötigten Größen, die Sie nicht aus dem täglichen Leben kennen können, werden kurz vorgestellt. Eine ausführlichere Einführung wird in den Vorlesungen erfolgen.

B.1.3 Temperatur

Die Temperatur kennen Sie wohl schon, z. B. aus dem Wetterbericht. In Mitteleuropa wird die Temperatur üblicherweise in Grad Celsius gemessen. Die Celsiusskala beruht auf Eigenschaften des Wassers: Bei 0 °C schmilzt Wasser, bei 100 °C siedet es². In den Naturwissenschaften ist eine weitere Temperaturskala wichtig: die Kelvinskala. Die Temperatur in Kelvin wird auch absolute Temperatur genannt, da sie als Nullpunkt die tiefste Temperatur hat, die theoretisch möglich ist. Die Skalenteilung ist identisch mit der Celsiusskala: Angaben zu Temperaturdifferenzen sind also gleich. Temperaturangaben in Kelvin (T) und Grad Celsius (θ)³ lassen sich ineinander umrechnen: $\theta \text{ °C} + 273,15 = T \text{ K}$

B.1.4 Stoffmenge und verwandte Größen

Die **Stoffmenge** mit dem Größensymbol n hat die Einheit Mol und beschreibt die Teilchenzahl. Da die Teilchen, mit denen in der Chemie hantiert wird⁴, sehr klein sind, wurde die Anzahl Teilchen in einem Mol so gewählt, dass sie einer Menge entspricht, mit der im Labor bequem gearbeitet werden kann. Aus historischen Gründen ist das leider eine sehr „krumme“ Zahl: Ein Mol enthält $6,022 \cdot 10^{23}$ Teilchen. Dieser Proportionalitätsfaktor wird als Avogadro-Konstante bezeichnet und durch das Symbol N_A abgekürzt: $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ (Teilchen pro Mol).

²unter Normaldruck

³ θ (sprich: theta): griech. Buchstabe, wird als Symbol für die Temperatur in Grad Celsius verwandt.

⁴Atome und Moleküle

So ergeben sich gut handhabbare Mengen: ein Mol Kohlenstoff wiegt 12 g, ein Mol Natrium 23 g⁵.

Damit sind wir schon bei der nächsten Größe: Die **molare Masse** mit dem Größensymbol M und der Einheit g/mol gibt an, wie groß die Masse eines Mols einer bestimmten Teilchenart ist. Bei Molekülen werden die molaren Massen der Atome addiert. Die molare Masse von Wasser (H₂O) berechnet sich damit nach $2 \cdot 1 \text{ g/mol} + 16 \text{ g/mol}$ zu 18 g/mol.

Genauso gibt es das **molare Volumen**, früher auch Molvolumen genannt. Es gibt an, welches Volumen ein Mol eines Stoffes einnimmt. Hier muss aber noch angegeben werden, bei welchen Bedingungen das gilt, da sich das Volumen, besonders bei Gasen, mit Druck und Temperatur ändert. Daher bezieht sich das molare Volumen auf Normalbedingungen ($p_n = 1,01325 \text{ bar}$, $T_n = 273,15 \text{ K} = 0^\circ\text{C}$).

Die Stoffmenge tritt in vielen zusammengesetzten Größen auf. Die Stoffmengenkonzentration oder **Molarität** c (meist nur **Konzentration** genannt) hat die Einheit mol/L und gibt die Anzahl einer bestimmten Teilchensorte in einem Volumen an. In einer Lösung von Zucker in Wasser mit der Konzentration 1 mol/L sind also $6,022 \cdot 10^{23}$ Zuckermoleküle in einem Liter Zuckerlösung⁶. Man sagt dazu auch: Das ist eine „ein molare Zuckerlösung“, oder: Die Lösung ist „ein molar“ an Zucker. Als Abkürzung für mol/L wird M benutzt.

Gelegentlich ist es sinnvoll, die Konzentration nicht auf das Volumen, sondern auf die Masse des Lösungsmittels zu beziehen. (Das Volumen einer Flüssigkeit ändert sich mit der Temperatur, die Masse nicht!) Die auf die Masse bezogene Konzentrationsangabe wird als **Molalität** bezeichnet und in diesem Skript durch das Symbol \bar{m} dargestellt⁷. Sie ist der Quotient aus der Stoffmenge n des gelösten Stoffes durch die Masse m des Lösungsmittels:

$$\bar{m} = \frac{n}{m} \quad (\text{B.3})$$

Eine weitere Konzentrationsangabe ist der **Stoffmengenanteil**, früher auch Molenbruch genannt. Dieser ist der Quotient aus der interessierenden Stoffmenge n_i , geteilt durch die Summe aller Stoffmengen der Mischung

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_j} \quad , \quad (\text{B.4})$$

wobei der Zähler j über alle Komponenten der Mischung läuft. Das Zeichen Σ symbolisiert in der Mathematik das Aufsummieren.

B.1.5 Elektrische Größen

Nicht direkt chemiespezifisch sind einige Größen aus der Elektrizitätslehre, trotzdem werden sie benötigt: Die **elektrische Spannung** U wird in der Einheit Volt (V) gemessen. Sie beschreibt, wie groß die Potentialdifferenz zwischen zwei verschiedenen elektrischen Potentialen ist. Die **Stromstärke** I hat die Einheit Ampere (A). Damit wird angegeben, wie viele Träger einer Elementarladung (Elektronen oder Ionen) pro Zeit fließen.

⁵Die hier angegebenen Werte stimmen nicht exakt, sondern sind auf volle Gramm gerundet.

⁶und *nicht* in einem Liter Wasser!

⁷ \bar{m} spricht man: m quer

Multipliziert man die Stromstärke mit der Zeit, die der Strom fließt, erhält man die Menge der Ladungsträger, die geflossen sind. Das Ergebnis wird Ladung genannt. Die Einheit für die Ladung ist die Amperesekunde (As). Eine Amperesekunde wird auch als ein Coulomb bezeichnet ($1 \text{ A s} = 1 \text{ C}$).

Der **elektrische Widerstand** R mit der Einheit Ohm (Ω) beschreibt den Zusammenhang zwischen Spannung U und Stromstärke I in einem Stromkreis: $U = R \cdot I$.

B.2 Messwerte und Messfehler

Ein Messwert ist eine physikalische Größe und besteht aus einem Zahlenwert und der dazugehörigen Einheit, z.B. 1 m für eine Länge oder 2,5 kg für eine Masse. Die Einheit ist fest mit der Zahl verbunden. Gewöhnen Sie sich an, die Einheit immer mit aufzuschreiben, damit Sie bei der Auswertung des Versuchs nicht raten müssen, welche Einheit der Messwert hatte, den Sie notiert haben. Notierte Messwerte, bei denen die Einheit fehlt, werden bei der Durchsicht der Protokolle durch die Betreuer als falsch gewertet.

Jede Messung ist fehlerbehaftet. Die Gründe dafür sind vielfältig. Ein möglicher Grund ist die falsche Handhabung von Messgeräten. Wir wollen hier aber nicht die Fehlervermeidung diskutieren (das geschieht bei der Erklärung der Geräte) sondern den Umgang mit und das Erkennen von Messfehlern.

Es sollte immer abgeschätzt werden, wie groß der Fehler bei einem Experiment ist, da er bei der Angabe des Ergebnisses berücksichtigt werden muss. Je kleiner der Messfehler, desto genauer kann das Ergebnis eines Experiments angegeben werden.

B.2.1 Fehlerarten

Fehler werden nach ihrer Entstehung und ihrer Art in drei Gruppen unterteilt:

grobe Fehler entstehen durch mangelnde Sorgfalt bei der Arbeit oder durch Rechenfehler bei der Durchführung. Sie machen sich als Ausreißer in einer Messreihe bemerkbar. Deutliche Ausreißer können bei der Auswertung weggelassen werden. Auf einen oder mehrere weggelassene Ausreißer bei der Auswertung muss aber hingewiesen werden!

systematische Fehler sind solche, die auf schlechte Konstruktion des Messgerätes beruhen (z.B. fehlerhafte Graduierung oder schief stehende Waagen) oder konsequente Fehlbedienung (Tara an einer Waage stets falsch eingestellt oder auf **In** justierte Gefäße zum Abmessen einer auszugießenden Flüssigkeitsmenge benutzt). Systematische Fehler führen zu wiederholt ähnlichen Abweichungen.

zufällige Fehler schwanken regellos in Richtung und Betrag, der wahre Wert liegt innerhalb des Schwankungsbereichs. Zufällige Fehler werden oft durch Schwankungen der Messwerte oder Fehler beim Ablesen verursacht. Bei stark schwankenden Messwerten wird ein Mittelwert geschätzt und die Schwankung als \pm -Wert dahinter notiert. Zufällige Fehler können durch Mittelwertbildung verringert werden: Man führt mehrere Messungen durch, addiert die Werte und dividiert durch die Anzahl der Messungen.

B.2.2 absolute und relative Fehler

Der absolute Fehler gibt an, wie groß der Fehler in Einheiten der gemessenen Größe ist (z.B. bei der Volumenmessung ein Fehler von 0,3 mL). Den relativen Fehler erhält man, wenn der absolute Fehler durch den gemessenen Wert geteilt wird (z. B. 1 mL Messfehler beim Abmessen von 100 mL: relativer Fehler von 0,01 bzw. 1%.) Von größerer Bedeutung ist der relative Fehler: Ein Fehler von 1 mL beim Abmessen von 1 L ist recht klein, beim Abmessen von 5 mL aber katastrophal.

B.2.3 Genauigkeit und Präzision

Unter Präzision versteht man das Ausmaß der Abweichungen der Messwerte voneinander, unter Genauigkeit die Übereinstimmung der Messwerte mit dem tatsächlichen Wert. Wenn bei der wiederholten Bestimmung einer Masse von 16 g Werte von 14,6 g / 14,5 g / 14,7 g / 14,6 g gemessen werden, ist die Messung zwar präzise (alle Messwerte liegen innerhalb eines kleinen Bereichs) aber ungenau (der korrekte Wert liegt nicht innerhalb der Streuung der Messwerte).

B.2.4 signifikante Stellen

Signifikante Stellen wird die Anzahl Ziffern in einer Zahl genannt, die zum Zahlenwert der Größe einen Beitrag leisten. Das ist bei führenden Nullen nicht der Fall. Die Zahl 1,23 hat 3 signifikante Stellen, die Zahl 0,0123 ebenso. 0,0123 kann man auch als $1,23 \cdot 10^{-2}$ schreiben. Wenn Sie beispielsweise eine Masse von 0,65 kg gemessen haben (2 signifikante Stellen), dürfen Sie das Ergebnis nicht als 650 g hinschreiben, denn das würde bedeuten, dass Sie auch die dritte Stelle sicher bestimmt haben. Falls Sie das Ergebnis in Gramm angeben wollen, müssen Sie $6,5 \cdot 10^2$ g hinschreiben. Diese Schreibweise wird auch Exponentialdarstellung genannt. Sie gestattet sowohl das schnelle Vergleichen von Größenordnungen als auch die Anzahl der signifikanten Stellen verschiedener Werte.

Bei Messergebnissen dürfen nicht mehr signifikante Stellen angegeben werden als tatsächlich sicher bestimmt wurden. Für dieses Praktikum reicht es, die Anzeige der Messgeräte als genau anzusehen. Falls die Anzeige schwankt oder wandert, muss dies mit angegeben werden. Für „ernsthafte“ wissenschaftliche Arbeit müssten Sie sich zuerst gründlich mit den Messgeräten beschäftigen: In der Bedienungsanleitung nachlesen, welche absoluten und relativen Fehler der Hersteller angibt und dann nachprüfen, ob diese tatsächlich von dem Messgerät eingehalten werden.

B.3 Berechnung von Verdünnungen

Um aus einer Lösung mit gegebener Konzentration eine mit geringerer Konzentration herzustellen, muss eine definierte Menge reinen Lösungsmittels zugegeben werden. Eine von vielen Möglichkeiten, die zuzugebende Menge Lösungsmittel zu berechnen, ist die Folgende:

Die in einer Lösung mit bekannter Konzentration vorhandene Stoffmenge n der gelösten Substanz erhält man nach

$$n = c \cdot V \quad (\text{B.5})$$

Gibt man zu der Lösung eine beliebige Menge reines Lösungsmittel zu, ändert sich die Stoffmenge der gelösten Substanz nicht. Es gilt vor der Verdünnung

$$n = c_1 \cdot V_1 \quad (\text{B.6})$$

und nach der Verdünnung

$$n = c_2 \cdot V_2 \quad (\text{B.7})$$

Man kann (B.6) und (B.7) gleichsetzen

$$c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2 \quad (\text{B.8})$$

und nach V_1 umstellen

$$V_1 = \frac{c_2 \cdot V_2}{c_1} \quad (\text{B.9})$$

c_1 ist die Ausgangskonzentration, c_2 die einzustellende Konzentration. Als V_2 wählt man das Volumen des Messkolbens (s. Abb. B.1, S. 33), in dem verdünnt wird. Damit kann man V_1 ausrechnen: das vorzulegende Volumen der Lösung mit der Ausgangskonzentration c_1 . Zum Abmessen von V_1 nimmt man eine Mess- oder Vollpipette oder bei wiederholtem Abmessen derselben Lösung eine Bürette.

Das Volumen V_2 muss durch Auffüllen eines Gefäßes mit dem Volumen V_2 erreicht werden. Es reicht nicht, einfach die Differenz $V_2 - V_1$ zu V_1 zuzugeben. Die Begründung dafür erhalten Sie, wenn Sie Versuch 7.3 gemacht haben und darüber nachdenken. Das erklärt auch, warum das Mischungskreuz nur für Rechnungen mit der Masse der Lösungsmittel, aber nicht für die Volumina eingesetzt werden kann.

B.4 Messgeräte

In diesem Abschnitt wird der Umgang mit den diversen Messgeräten und Laborutensilien, mit denen Sie im Praktikum arbeiten werden, beschrieben. Lesen Sie diesen Abschnitt zu Beginn des Praktikums einmal durch und wiederholen Sie das Gelernte nochmals, bevor Sie das Gerät wirklich benutzen. Lesen Sie sorgfältig; sollten trotzdem noch Fragen offenbleiben, können Sie jederzeit einen Betreuer fragen.

Ablesen von Zeigerinstrumenten

Einige analoge Messgeräte (Zeigerinstrumente) sind mit einer Spiegelskala ausgerüstet. Dabei ist unterhalb des Bereichs, über den der Zeiger läuft, ein Spiegel angebracht. Beim Ablesen des Wertes muss man den Kopf so halten, dass das Spiegelbild des Zeigers genau unterhalb des Zeigers liegt. Nur dann schaut man genau senkrecht auf die Skala und vermeidet Parallaxefehler beim Ablesen. Bei anderen Geräten besteht der Zeiger aus einem dünnen Blechstreifen, der mit der dünnen Seite senkrecht auf der Skala steht. Hier muss man so auf den Zeiger schauen, dass der Zeiger möglichst dünn aussieht.

B.4.1 Messung der Masse

Im Praktikum stehen zwei oberhalbige Waagen und eine Analysenwaage zur Verfügung. Beim Wiegen wird die Masse des auf die Waage gestellten Objektes bestimmt. Meist ist das aber noch nicht die interessierende Größe: So wird beim Abwiegen von Chemikalien noch ein Gefäß für die Substanz benötigt. Dessen Masse muss von der erhaltenen Masse abgezogen werden. Prinzipiell gibt es dafür zwei Möglichkeiten: die Differenzwägung oder das Trieren der Waage.

Bei der Differenzwägung wird die Masse des leeren Gefäßes bestimmt und von der Masse des Gefüllten abgezogen. Man erhält die Masse des Inhalts.

Beim Trieren der Waage wird deren Nullpunkt auf die Masse des leeren Gefäßes eingestellt (Tara). Dann wird die gewünschte Menge der Substanz in das Gefäß eingefüllt. Die Waage zeigt die Masse des Inhalts an.

Sie werden bemerken, dass letztere Methode nur möglich ist, wenn man vor der Wägung das leere Gefäß zur Verfügung hat (was nicht immer der Fall ist) *und* niemand den auf das Gefäß eingestellten Nullpunkt der Waage verändert. Bei zwei Waagen im Praktikum, die teilweise von bis zu 40 Leuten benutzt werden, ist es recht unwahrscheinlich, dass der Nullpunkt unverändert bleibt, wenn Sie der Waage auch nur kurz den Rücken zudrehen.

Die zu bevorzugende Methode ist also die Differenzwägung. Wiegen Sie das Gefäß und schreiben Sie das Leergewicht (Tara) mit einem wasserfesten Stift auf das Glas oder mit Bleistift auf die weiße, auf das Glas aufgedruckte Feld bei der Skalierung. Notieren Sie das Leergewicht auch in Ihrer Kladde, falls der Wert auf dem Glas unleserlich wird. Mit dieser Methode können Sie auch genauer arbeiten: Falls Substanzen für ein Experiment sehr genau eingewogen werden sollen, geht man wie folgt vor: Gesamtgewicht aus Leergewicht des leeren Glases und Substanz berechnen, Substanz mit Gefäß einwiegen, Substanz zum Experiment zugeben, entleertes Gefäß zurückwiegen. Die Differenz zwischen der Masse des Gefüllten und der Masse des entleerten Gefäßes ist dann die exakte Menge Substanz, die dem Experiment zugegeben wurde, weil die evtl. noch an der Gefäßwand hängengebliebene Substanz berücksichtigt wird. Die Bedienung der verschiedenen Waagen ist bei den Waagen selbst ausgehängt.

Allgemein gilt: Waagen sind Präzisionsinstrumente und müssen sorgfältig behandelt werden, sonst ist es mit der Genauigkeit bald vorbei. Dazu gehört auch, Verunreinigungen sofort nach dem Wiegen wieder zu entfernen!

Die Waagen müssen nivelliert (genau horizontal aufgestellt) werden, wenn der Aufstellort verändert wurde. Das gilt schon dann, wenn die Waage nur etwas verschoben worden ist. Zum Nivellieren ist an der Waage ein konvexes⁸ Schauglas angebracht, in dem sich eine Blase in einer Flüssigkeit befindet. An den höhenverstellbaren Füßen der Waage wird diese so justiert, dass sich die Blase im auf dem Glas eingezeichneten Kreis befindet.

⁸konvex: nach außen gewölbt, hier: nach oben gewölbt.

B.4.2 Messung des Volumens



Abb. B.1: Messkolben

Im Unterschrank, den Sie übernommen haben, befinden sich diverse Geräte zur Messung von Volumina: Messzylinder, Messkolben, Messpipette, Vollpipetten und eine Bürette. Nicht geeignet für genaue Volumenmessungen sind Bechergläser und Erlenmeyerkolben, auch wenn diese mit einer Graduierung versehen sind. Gefäße zur Messung von Volumina werden nach festgelegten Normen kalibriert. Die Bedingungen sind auf dem Gefäß aufgedruckt, genaues Arbeiten ist nur möglich, wenn diese Bedingungen eingehalten werden.

Wichtigstes Merkmal ist die Justierung auf **In** oder **Ex**. **In** bedeutet: Die aufgedruckte Flüssigkeitsmenge befindet sich bei korrekter Füllung im Gefäß. Es ist nicht möglich, diese Menge vollständig zu entnehmen, da beim Ausgießen immer etwas an der Gefäßwand hängen bleibt. Auf **In** justierte Gefäße werden benutzt, um genau eingestellte Lösungen herzustellen oder Lösungen zu verdünnen. Die an der Gefäßwand zurückbleibende Flüssigkeit ist bei den auf **Ex** justierten Messgeräten berücksichtigt: Sie enthalten etwas mehr als den aufgedruckten Wert, geben aber, bei korrekter Handhabung, genau die angegebene Menge ab. Um eine Lösung auf ein Zehntel zu verdünnen, würde man also mit einer 10-mL-Vollpipette (auf **Ex** justiert) 10 mL Lösung in einen 100-mL-Messkolben (auf **In** justiert) geben und dann auf 100 mL auffüllen.

Die Justierung der auf **Ex** justierten Geräte stimmt für Wasser. Bei anderen Flüssigkeiten oder wässrigen Lösungen, die andere Benetzungseigenschaften haben, können deutliche Messfehler auftreten.

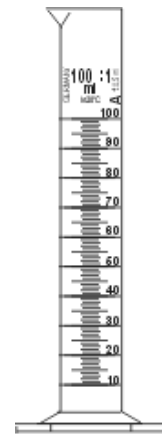


Abb. B.2: Messzylinder



Abb. B.3: Schellbachstreifen an einer Bürette

Büretten dienen der Zugabe vieler kleiner Volumina zu einem Experiment. Durch den Hahn lassen sich mit etwas Übung sehr kleine Flüssigkeitsmengen dosieren. Die Graduierung der Bürette, die Sie in Ihrem Unterschrank vorfinden, läuft von 0-50 mL. Das bedeutet aber nicht, dass Sie immer mit einer vollen Bürette bei 0 mL beginnen müssen. Falls Sie nur wenige Milliliter zugeben wollen: füllen Sie die Bürette nur bis zur Markierung 40 mL und starten Sie von dort. Beim Füllen der Bürette müssen Sie darauf achten, dass innerhalb der Flüssigkeit keine Gasblasen sind und die Flüssigkeit bis zum unteren Ende des Hahns geht. Am Besten füllen Sie etwas mehr Flüssigkeit ein als nötig und lassen diese dann ins Vorratsgefäß ab, bis der passende Füllstand erreicht ist.

Die Markierungen an zylindrischen Gefäßen sind oft ringförmig um das ganze Gefäß herumgeführt, um Ablesefehler durch schräges Draufschauen (Parallaxefehler) zu vermeiden. Bei korrektem Blickwinkel sieht der Ring wie eine Linie aus. Bei Abb. B.3 stimmt der Blickwinkel für den Wert 27. Büretten haben oft einen Schellbachstreifen. Das ist ein farbiger Streifen, der über die gesamte Länge der Graduierung auf der Rückseite der Bürette angebracht ist. Durch die Linsenwirkung des

Meniskus sieht man zwei unterschiedlich breite Dreiecke, deren Spitzen sich berühren. An diesem Berührungspunkt wird der Wert abgelesen.

In Abb. B.3 treffen sich die Spitzen bei etwa 27,5. Die ablesende Person müsste also ihren Kopf noch etwas tiefer halten, um den Parallaxefehler zu reduzieren.

Bei der Dichtebestimmung mit einem Pyknometer (Abb. B.4) werden sowohl das Volumen als auch die Masse bestimmt. Das Füllvolumen ist genau bekannt und auf dem Pyknometer angegeben. Um es möglichst genau einfüllen zu können, ist im eingeschliffenen Stopfen eine Kapillare angebracht. Das aufgedruckte Volumen befindet sich genau dann im Pyknometer, wenn die Kapillare exakt bis zur Oberkante gefüllt ist. Die Differenz aus der Masse des gefüllten und des leeren Pyknometers entspricht der Masse der Füllung. Der Schliff zwischen Stopfen und Gefäß darf nicht gefettet werden.

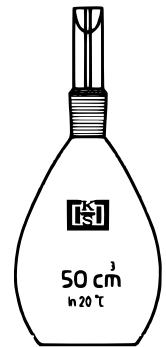


Abb. B.4:
Pyknometer

B.4.3 Messung elektrischer Größen

Bei der Spannungsmessung wird die Differenz zwischen zwei elektrischen Potentialen bestimmt. Sie benutzen dazu ein einfaches Digitalmultimeter. Der Name Multimeter lässt es schon vermuten: Man kann damit eine Vielzahl elektrischer Größen bestimmen, daher müssen Sie sowohl die Messkabel richtig anschließen als auch die korrekte Messmethode am Schalter einstellen.

Das Multimeter hat insgesamt vier Eingänge. Ein Anschluss für die Kabel bei der Spannungsmessung ist mit COM (für COMMON, also gemeinsamer Anschluss für alle Messarten), der andere mit dem Symbol „V“ bezeichnet. Diese Anschlüsse benutzen Sie für die Messungen im Versuch 2.1 und die Versuche in Kapitel 9. Der Messbereich sollte am Drehknopf immer auf \bar{V} für Gleichspannung eingestellt werden, \tilde{V} dient der Messung einer Wechselspannung.

In Versuch 8.2 vergleichen Sie über die Messung der Stromstärke die Leitfähigkeit verschiedener Elektrolyte. Das dabei eingesetzte Messgerät ist eine Spannungsquelle, die auf 6 V Gleichspannung eingestellt ist und eine Anzeige für die Stromstärke besitzt. Bei diesem Aufbau darf die Stromstärke als Maß für die Leitfähigkeit genommen werden, wenn alle anderen Versuchsparameter, wie Elektrodenabstand, Eintauchtiefe, Temperatur, Konzentration usw., nicht verändert werden.

B.5 Versuchsvorbereitung

Die Versuche, die Sie in diesem Praktikum durchführen, sind von sehr unterschiedlichem Umfang und Schwierigkeitsgrad. Besonders bei den aufwändigeren Versuchen sollten Sie sich *vorher* klarmachen

- welche Geräte Sie eventuell ausleihen müssen und welche Chemikalien sie benötigen. Muss für den Versuch eine unbekannte Substanz bestellt werden? In welchem Gefäß

wollen Sie die Substanz(en) transportieren, wenn Sie diese aus der Geräteausgabe abholen?

- ob Sie während des Versuchs etwas berechnen müssen (und dies eventuell schon vor dem Praktikum erledigen können)
- wie die genaue Durchführung abläuft (was müssen Sie, in welcher Reihenfolge, tun?)
- was das Ziel des Versuchs ist (was sollen Sie bestimmen? Welche Messwerte müssen Sie notieren?)

Bei einigen Versuchen müssen Sie ausrechnen, welche Einwaage einer Substanz für eine herzustellende Lösung Sie benötigen oder welche Volumina Sie benötigen, um eine Lösung wie gefordert zu verdünnen. Sie dürfen das schon vor der eigentlichen Praktikumszeit ausrechnen! Eine Freistunde ist mit Praktikumsvorbereitung sinnvoller verbracht als mit Kartenspielen.

Wenn für ein Experiment eine unbekannte Substanz ausgegeben wird und Sie dieses Experiment zu Beginn des Praktikumsstages durchführen wollen, ist es sinnvoll, das mit Namen, Platznummer und Versuchsnummer beschriftete Gefäß schon am Ende des vorherigen Praktikumsstages abzugeben. Sie können dann sicher sein, dass die Substanz zu Beginn des nächsten Praktikumsstages bereitsteht und Sie ohne Wartezeit mit dem Experiment beginnen können.

B.6 Protokollführung

Die Naturwissenschaft lebt von Experimenten, und bei diesen gibt es einen zentralen Punkt: die Reproduzierbarkeit (Wiederholbarkeit). Experimente müssen von anderen Menschen wiederholbar sein, und die Resultate der Experimente müssen im Rahmen der Messgenauigkeit übereinstimmen. Dies ist nur möglich, wenn die Rahmenbedingungen, unter denen die Versuche durchgeführt werden, bekannt sind. Ein Beispiel: Wahrscheinlich wissen Sie, dass Wasser bei 100 °C siedet. Das ist aber nur bei dem so genannten Normaldruck von $p_n = 1013$ mbar richtig. In den Hochlagen des Himalaja siedet Wasser bei etwa 80 °C, weil dort der Luftdruck deutlich geringer ist als der Normaldruck. Für das Experiment „Bei welcher Temperatur kocht Wasser?“ ist also die Rahmenbedingung „Umgebungsdruck“ wichtig. Nur wenn diese Rahmenbedingung bekannt ist, ist die Angabe eines Siedepunkts sinnvoll. Das macht sich auch schon in unseren Höhenlagen bemerkbar: Je nach Wetterlage siedet das Wasser in unserem Labor (etwa 340 m über NN) zwischen 96 °C und 100 °C, denn auch das Wetter mit seinen Hoch- und Tiefdruckgebieten beeinflusst den Siedepunkt.

Um die Wiederholbarkeit zu gewährleisten, werden die Bedingungen, unter denen ein Experiment durchgeführt wird, im Versuchsprotokoll dokumentiert. Hier gilt: so viel wie nötig, so kurz wie möglich. Diesen Spagat zu bewältigen ist nicht ganz einfach. Deshalb sollen Sie hier üben, gute Protokolle zu schreiben. Der Umfang eines Protokolls hängt vom Experiment ab: Je komplexer das Experiment, desto länger das Protokoll. Die Versuche im Praktikum gehören zur einfacheren Sorte, sie können also recht kurze Protokolle schreiben. Gehen Sie der Einfachheit halber davon aus, dass Umgebungsbedingungen nur bei der Bestimmung der Siedepunkte von Flüssigkeiten die Versuchsergebnisse beeinflussen.

B.6.1 Aufbau eines Protokolls

In der Vorbesprechung zum Praktikum haben Sie mit diesem Skript ein Laborbuch (Kladde) erhalten. Im Laborbuch werden Beobachtung, Messwerte und/oder Nebenrechnungen notiert und testiert. Ins Laborbuch schreiben Sie auch Ihre Protokolle inklusive aller Auswertungen. Lassen Sie für jedes Experiment ausreichend Platz, damit Sie die Auswertung eintragen können.

Die Blätter (nicht die Seiten!) der Kladde werden *oben rechts* nummeriert. Das müssen Sie selbst erledigen. Sie sollen keine Seiten herausreißen oder einen „Tintenkiller“ verwenden: Falls Sie etwas falsch aufgeschrieben haben, streichen Sie es durch und schreiben es neu. Der Hintergrund ist, dass die Bedingungen der Versuchsdurchführung möglichst genau dokumentiert werden sollen. Deswegen sollen Sie Nebenrechnungen auch im Laborbuch durchführen, um bei „seltsamen“ Ergebnissen nachprüfen zu können, wo der Fehler liegen könnte.

Wenn die Messwerte nochmals „ins Reine“ geschrieben werden, gehen evtl. wichtige Randnotizen und Kleinigkeiten schnell verloren.

Das Protokoll soll Folgendes enthalten:

Überschrift: Titel (Problemstellung oder Bezeichnung des Versuchs) und Datum

Durchführung und Beobachtungen: Was wurde gemacht? Welche Geräte bzw. Apparaturen wurden benutzt? Bei komplizierteren Apparaturen ist eine einfache Skizze hilfreich. In die Durchführung gehören auch Nebenrechnungen, die nötig waren, z. B. Berechnung einer einzusetzenden Masse. Hier soll *nicht* eine Abschrift der Arbeitsvorschrift aus dem Skript stehen, Abweichungen von der im Skript vorgegebenen Arbeitsweise aber sehr wohl! Nehmen Sie sich die Zeit, aufzuschreiben, was Sie gemacht haben, kurz, nachdem Sie es gemacht haben. Weiterhin Beobachtungen und Messwerte, die während des Versuchs aufgenommen wurden. (Originalmessprotokoll mit Testat)

Auswertung: Ergebnisse und Diskussion der Ergebnisse. In der Auswertung sollen alle Aufgaben und Fragen bearbeitet werden, die bei den jeweiligen Versuchen aufgeführt sind, sowie (falls Messwerte vorhanden sind) die grafische Auswertung von Messwerten und eine *kurze* Diskussion möglicher Fehlerquellen: Wie genau sind die erhaltenen Werte?

Durchführung und Beobachtungen können oft gut in einem Text geschrieben werden, sie müssen nicht unbedingt als zwei einzelne Punkte aufgeführt werden.

B.6.2 Grafische Darstellungen

Diagramme von Messwerten, also die grafische Darstellung von Messergebnissen, werden heute üblicherweise mit Hilfe von Computern erstellt. Ob Sie das tun wollen und den Ausdruck dann in das Laborbuch einkleben, ist Ihnen freigestellt. Lehrreicher ist es, wenn Sie die Diagramme von Hand auf kariertem Papier oder Millimeterpapier erstellen. Es sind jedoch einige Regeln zu beachten. Bevor ein Diagramm gezeichnet wird, muss eine sinnvolle Wahl der Skalierung (Skalenanfang und -ende, Skalenteilung) der Achsen getroffen werden. Sollen z. B. Temperaturen im Bereich von 40-50 °C auf eine der Achsen aufgetragen werden, so ist es nicht sinnvoll, die Skalierung von 0-60 °C laufen zu lassen. Die Skalierung für diese Achse sollte auch nur von 40-50 °C gewählt werden, oder von 35-55 °C, wenn noch Platz für Anmerkungen oder Ausreißer⁹ sein soll.

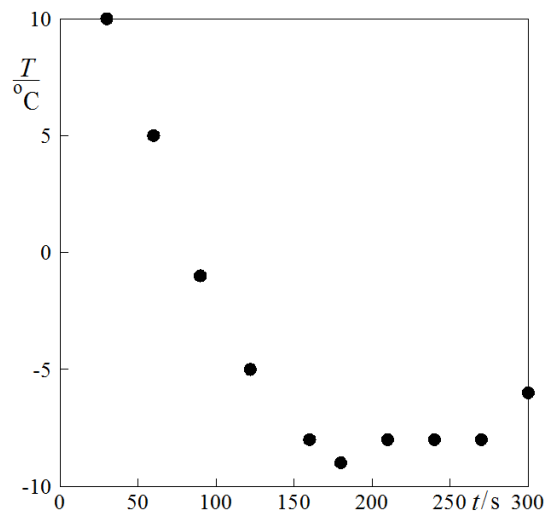


Abb. B.5: Grafische Darstellung von Messwerten: Temperaturkurve (T gegen t)

- Die unabhängige Variable¹⁰ wird auf der x-Achse aufgetragen, die Abhängige¹¹ auf der y-Achse.
- Die Achsen müssen beschriftet werden, d. h. sowohl Zahlenwerte als auch Einheiten werden an die jeweilige Achse geschrieben.
- Zur Unterscheidung verschiedener Kurven innerhalb eines Diagramms können verschiedene Farben oder verschiedene Stricharten eingesetzt werden.
- Die Messwerte müssen klar als Punkte erkennbar sein, auch wenn Sie durch eine Linie verbunden wurden. Man kann sie als Kreuze, Kreise oder Dreiecke eintragen, um verschiedene Messreihen zu unterscheiden. Eine Verbindungslinie soll aus dem theoretischen Hintergrund des Experiments hervorgehen. Bei einem linearen Zusammenhang zwischen den Werten muss die Verbindungslinie eine Gerade sein (z. B. in Versuch 4.3). Bei Temperaturkurven dürfen die Punkte mit einer frei Hand gezeichneten Linie verbunden werden, aber *nicht* durch viele einzelne Geraden (z. B. in Versuch 3.4).

⁹Ein Ausreißer ist ein Messwert, der deutlich von allen anderen abweicht und sehr wahrscheinlich ein grober Messfehler ist. S. Abschnitt B.2.1

¹⁰Der vorgegebene Wert, z. B. die Konzentration bei Versuch 4.3

¹¹Der gemessene Wert, z. B. die Extinktion bei Versuch 4.3

C Herleitung einiger Gleichungen

C.1 Kalorimetergleichung

Bei der Bestimmung der Lösungswärme eines unbekanntes Salzes (Versuch 7.7) berechnen Sie die Wärmekapazität des benutzten Kalorimeters mit Gleichung (7.4). Die Herleitung dieser Gleichung soll hier erläutert werden.

Ein Kalorimeter ist ein Gerät, mit dem Wärmemengen (Energieumsätze) bei Prozessen gemessen werden. Das hier im Praktikum eingesetzte Kalorimeter ist sehr einfach aufgebaut: zwei ineinander gestellte Bechergläser mit einem dünnen Luftspalt zwischen den Glaswänden. In das Innere werden noch eine genau definierte Menge Wasser, ein Rührfisch und ein Thermometer gegeben.

Die Wärmekapazität C eines Kalorimeters ist eine Gerätekonstante und entspricht der Energiemenge, die dem Kalorimeter zugeführt werden muss, um es um 1 K zu erwärmen

$$C = \frac{Q}{\Delta T} \quad . \quad (C.1)$$

Dabei ist Q die in einem Prozess umgesetzte Wärmemenge und ΔT die Temperaturänderung, die das Kalorimeter dabei erfährt. Ist C bekannt, kann durch einfaches Umstellen von Gl. (C.1) die Wärmemenge Q bestimmt werden.

$$Q = C \cdot \Delta T \quad (C.2)$$

Wie können wir C bestimmen? Eigentlich recht einfach: Wir haben eine Gleichung mit drei Unbekannten. Wenn wir zwei davon messen können, lässt sich die Dritte berechnen. ΔT ist die Temperaturänderung im Kalorimeter und damit messbar. Schwieriger ist die Bestimmung von Q , denn dazu brauchen wir einen Prozess, der eine genau bekannte Wärmemenge liefert.

Eine Möglichkeit wäre die Erzeugung einer genau bekannten Wärmemenge Q , z. B. durch elektrische Heizung des Kalorimeters. Dann ließe sich die Wärmemenge nach

$$Q = U \cdot I \cdot t \quad (C.3)$$

berechnen, mit der elektrischen Spannung U , dem elektrischen Strom I und der Dauer der Heizung t . Das ist zwar möglich, aber etwas zu aufwendig für dieses Praktikum. Wir benutzen daher eine etwas ungenauere, aber deutlich einfacher anzuwendende Methode. Dabei wird die spezifische Wärmekapazität des Wassers, die sehr genau bekannt und in Tabellenwerken verzeichnet ist, benutzt.

In das Kalorimeter mit der Umgebungstemperatur T_0 wird die auch später verwandte Wassermenge $m_{\text{H}_2\text{O}}$ mit der Temperatur T_2 gefüllt. Durch Ausgleich der Temperaturen von

Wasser und Kalorimeter stellt sich die Temperatur T_1 ein. Beim Temperatúrausgleich ist die aus dem Wasser entnommene Wärmemenge $Q_{\text{H}_2\text{O}}$ gleich der den Bechergläsern zugeführten Wärmemenge $Q_{\text{Gefäß}}$. Diese Wärmemengen können wir gleichsetzen

$$Q_{\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{H}_2\text{O}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} \cdot (T_2 - T_1) = Q_{\text{Gefäß}} = C_{\text{Gefäß}} \cdot (T_1 - T_0) \quad . \quad (\text{C.4})$$

Dabei ist $m_{\text{H}_2\text{O}}$ die Masse des eingefüllten Wassers, $c_{\text{H}_2\text{O}}$ die spezifische Wärmekapazität des Wassers und $(T_2 - T_1)$ die Temperaturänderung, die es dabei erfährt.

Diese Gleichung kann man nach $C_{\text{Gefäß}}$ auflösen und kennt damit die Wärmekapazität des Glasgefäßes

$$C_{\text{Gefäß}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} \cdot (T_2 - T_1)}{(T_1 - T_0)} \quad . \quad (\text{C.5})$$

Das gesamte Kalorimeter besteht aus Glasgefäß und Wasser, also müssen die Wärmekapazitäten der einzelnen Komponenten addiert werden.

$$C = C_{\text{Gefäß}} + m_{\text{H}_2\text{O}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} \quad (\text{C.6})$$

Wir formen um, indem wir für $C_{\text{Gefäß}}$ den Ausdruck aus Gl. (C.5) einsetzen

$$C = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} \cdot (T_2 - T_1)}{(T_1 - T_0)} + m_{\text{H}_2\text{O}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} \quad (\text{C.7})$$

und den rechten Term mit $(T_1 - T_0)$ zu einem Bruch erweitern

$$C = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} \cdot (T_2 - T_1)}{(T_1 - T_0)} + \frac{m_{\text{H}_2\text{O}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} \cdot (T_1 - T_0)}{(T_1 - T_0)} \quad . \quad (\text{C.8})$$

Die beiden Brüche sind jetzt gleichnamig und können addiert werden, um den Ausdruck zu vereinfachen. Die Temperaturdifferenzen $(T_1 - T_0)$ und $(T_2 - T_1)$ addieren sich dabei zu $(T_2 - T_0)$. Das ist an der Temperaturachse in Abb. 7.1 schön zu erkennen. Man erhält

$$C = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} \cdot (T_2 - T_0)}{(T_1 - T_0)} \quad . \quad (\text{C.9})$$

Das ist die benötigte Kalorimetergleichung.

C.2 Lambert-Beersches Gesetz

Die jetzt folgende Herleitung ist für das erste Semester schon etwas härterer Tobak. Sie wird trotzdem angegeben, damit Sie wissen, dass Gleichungen nicht einfach vom Himmel fallen, sondern teilweise eben mit Methoden erarbeitet werden müssen, die Ihnen noch nicht geläufig sind. Ausführlichere Herleitungen der Lambert-Beerschen Gesetzes finden Sie in fast allen Lehrbüchern der physikalischen Chemie.

Das Lambert-Beersche Gesetz ist ein empirisches Gesetz, d. h. es entstand aus Beobachtungen der Natur und könnte jederzeit durch Messungen, die ihm widersprechen, widerlegt oder erweitert werden. Die Finder dieses Gesetzes haben es sozusagen erraten.

C Herleitung einiger Gleichungen

Es beschreibt den Zusammenhang zwischen den wichtigsten Größen, die bei spektroskopischen Experimenten von Bedeutung sind: Die Intensität des Lichts vor und nach dem Durchgang durch die Probe, die Konzentration der untersuchten Lösung und die Länge des Weges durch die Probe.

Dabei nahm man an, dass der Intensitätsverlust dI des Lichts linear von folgenden Größen abhängt:

- Anfangsintensität I_0 des Lichtstrahls
- Stoffmengenkonzentration c der Lösung
- Weglänge l des Lichts durch die Probe

Falls diese Annahme stimmt, kann man das wie in Gl. (C.10) hinschreiben, wobei die Änderung der Lichtintensität dI als Funktion der Änderung des Ortes dl beschrieben wird.

$$dI \propto -c \cdot I \cdot dl \quad (\text{C.10})$$

Um das Proportionalitätszeichen \propto loszuwerden, führen wir noch die Konstante k ein, einen Proportionalitätsfaktor, und erhalten

$$dI = -k \cdot c \cdot I \cdot dl \quad . \quad (\text{C.11})$$

Das gilt für jede unendlich dünne Schicht der Probe, die das Licht durchläuft. Will man die Änderung für eine bestimmte Schichtdicke der Probe berechnen, so muss über alle Schichten integriert werden.

Der jetzt folgende mathematische Formalismus ist vielleicht noch fremd für Sie, wird aber im Lauf der Mathematikvorlesung noch behandelt.

Gl. (C.11) ist eine Differentialgleichung, die sich durch Separation der Variablen lösen lässt. Dazu bringt man I auf die andere Seite

$$\frac{dI}{I} = -k \cdot c \cdot dl \quad . \quad (\text{C.12})$$

Dann wird auf beiden Seiten integriert, links über I und rechts über l

$$\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = \int_0^l -k \cdot c \cdot dl \quad . \quad (\text{C.13})$$

Wenn sich c und k im Lichtweg nicht ändern, kann man sie vor das Integral ziehen

$$\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = -k \cdot c \cdot \int_0^l dl \quad . \quad (\text{C.14})$$

Die Integration wird ausgeführt

$$\ln I - \ln I_0 = -k \cdot c \cdot (l - 0) \quad (\text{C.15})$$

und das Ergebnis noch etwas umgestellt und vereinfacht

$$\ln \frac{I_0}{I} = k \cdot c \cdot l \quad . \quad (\text{C.16})$$

Dabei wurden die Rechenregeln ($\ln \frac{a}{b} = -\ln \frac{b}{a}$) und ($\ln a - \ln b = \ln \frac{a}{b}$) eingesetzt.

Jetzt wollen wir noch den natürlichen Logarithmus loswerden und durch den Dekadischen ersetzen. Das gelingt mit dem Zusammenhang $\ln x = 2,303 \lg x$

$$\lg \frac{I_0}{I} = \frac{k}{2,303} \cdot c \cdot l \quad . \quad (\text{C.17})$$

Der Ausdruck $\frac{k}{2,303}$ wird durch die neue Konstante ϵ (den dekadischen Extinktionskoeffizienten¹) ersetzt, und den Term $\lg \frac{I_0}{I}$ nennen wir die Extinktion E .

Damit erhalten wir das Lambert-Beersche Gesetz in der üblichen Schreibweise

$$\lg \frac{I_0}{I} = E = \epsilon \cdot c \cdot l \quad . \quad (\text{C.18})$$

Ob die Herren Lambert und Beer damals im 18. und 19. Jahrhundert wirklich recht hatten, sollen Sie in Versuch 4.3 selbst überprüfen.

C.3 pH-Wert aus Molenbruch

Die zwischen Gl. (6.12) und Gl. (6.13) durchgeführten Umformungen sind für Ungeübte nicht ganz einfach zu finden, deswegen werden sie hier angegeben.

$$x_{A^-} = \frac{c_{A^-}}{c_{A^-} + c_{HA}} \quad (\text{C.19})$$

$$(x_{A^-})^{-1} = \frac{c_{A^-} + c_{HA}}{c_{A^-}} = \frac{c_{A^-}}{c_{A^-}} + \frac{c_{HA}}{c_{A^-}} = 1 + \frac{c_{HA}}{c_{A^-}} \quad (\text{C.20})$$

$$(x_{A^-})^{-1} - 1 = \frac{c_{HA}}{c_{A^-}} \quad (\text{C.21})$$

$$\frac{1}{(x_{A^-})^{-1} - 1} = \frac{c_{A^-}}{c_{HA}} = \frac{x_{A^-}}{1 - x_{A^-}} \quad (\text{C.22})$$

¹Dekadisch meint den Logarithmus zur Basis 10, den Logarithmus zur Basis e ($=2,718\dots$) nennt man den natürlichen Logarithmus.

Teil II

Experimenteller Teil

1 Einfache Laborarbeiten

Zu diesem Kapitel sind keine Protokolle und Auswertungen anzufertigen, es geht um grundlegende Handgriffe bei der täglichen Laborarbeit. Der Inhalt dieses Kapitels kann trotzdem im Kolloquium zu Kapitel 2 mit abgefragt werden. Die Glasgeräte, die Sie in den Versuchen 1.4, 1.5, 1.6 herstellen, werden Sie später für verschiedene Versuche benutzen können.

1.0.1 Unterweisungsdokumentation einkleben

Kleben Sie die Unterweisungsdokumentation in Ihr Laborbuch ein, und zwar auf die Innenseite des hinteren Umschlagsblattes. Das wird im ersten Kolloq kontrolliert.

1.1 Aufbewahren und Umfüllen von Reagenzien

1.1.1 Material der Gefäße

Zur Aufbewahrung von Reagenzien dienten früher fast ausschließlich Glasgefäße, für Flüssigkeiten solche mit engen, für feste Stoffe mit weitem Hals. Da Kork- und Gummistopfen den Flascheninhalt leicht verunreinigen können, sind eingeschliffene Glasstopfen unbedingt vorzuziehen. Glas wird von neutralen und sauren Flüssigkeiten kaum, merklich aber von alkalisch reagierenden angegriffen und verunreinigt diese; Glasgefäße aus Geräteglas sind widerstandsfähiger, aber nicht vollständig resistent. Zur Aufbewahrung alkalischer Stoffe, z. B. von Natronlauge, Soda- oder Ammoniaklösung, sind Flaschen aus Polyethylen besser geeignet; sie eignen sich wegen ihrer Unzerbrechlichkeit auch zum Transport größerer Mengen. Es ist aber zu beachten, dass Gase wie NH_3 , HCl und CO_2 langsam durch Polyethylen diffundieren können und dass die Flaschenwand unter Umständen geringe Mengen organischer Substanz an den Inhalt abgeben kann. Auf eine haltbare und leserliche Beschriftung der Polyethylenflaschen, z. B. unter Verwendung von Spezialetiketten oder einem Filzschreiber mit dauerhaftem Farbstoff, ist besonders zu achten, weil viele sonst übliche Kennzeichnungsverfahren hier versagen. Vor dem Bekleben oder Beschriften muss die betreffende Stelle der Flasche mit Ethanol gereinigt werden.

1.1.2 Umfüllen von Flüssigkeiten

Das Eingießen von flüssigen Reagenzien aus einer Flasche in ein Reagenzglas ist eine der kleinen Handhabungen, die der Chemiker besonders häufig auszuführen hat. Hier sollen zwei Vorgehensweisen vorgestellt werden, durch die ein Verschütten der Flüssigkeit sowie das Verschmutzen der Vorratsflasche und ihres Inhalts vermieden werden kann. Die einfachere

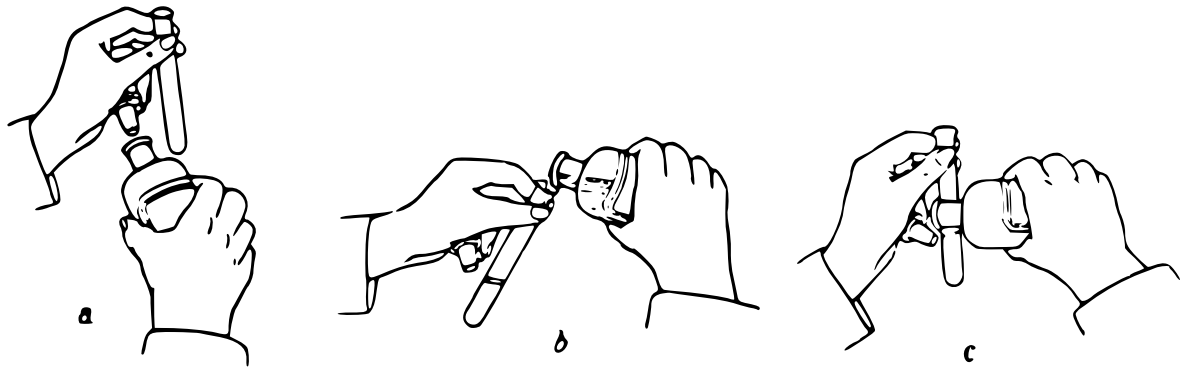


Abb. 1.1: Ausgießen aus einer Vorratsflasche

Methode erfordert etwas weniger Fingerfertigkeit. Dabei wird der Stopfen von der Flasche abgenommen und mit der Rückseite auf den Labortisch gestellt. Danach wird die Flüssigkeit in das Reagenzglas eingefüllt und das Reagenzglas in den vorbereiteten Ständer gestellt. Mit dem Stopfen der Flasche werden nun Flüssigkeitsreste vom Flaschenhals aufgenommen und der Stopfen wieder auf die Flasche gesteckt. Eleganter ist die in Abbildung 1.1.2 dargestellte Methode.

Dabei ist die Flasche in einer Hand mit vollem Griff so zu fassen, dass die Beschriftung beim Gießen nach oben zeigt. Andernfalls könnte ein herunterlaufender Tropfen die Beschriftung beschädigen. Das Reagenzglas wird mit dem Daumen, Zeige- und Mittelfinger der linken Hand gehalten. Mit den beiden noch freien Fingern und dem Handballen nimmt man den Stopfen von der Flasche und gießt die Flüssigkeit ein, ohne dabei den Rand der Flasche auf den des Reagenzglases aufzusetzen. Berührt man das Reagenzglas, so kann der Rand und damit der Inhalt der Flasche verunreinigt werden, besonders wenn man es gewohnheitsmäßig macht. Das kann bei späterem Gebrauch der Reagenzflüssigkeit zu Fehlern führen. Nach dem Ausgießen der Flüssigkeit hängt am Rand der Flasche oft ein dicker Tropfen. Diesen streicht man nicht am Reagenzglas ab und lässt ihn auch nicht außen an der Flasche herunterlaufen. Man führt den Flaschenrand, ohne dabei die Flasche aus ihrer schrägen Lage wesentlich aufzurichten, an den Hals des Stopfens, streicht hier den Tropfen ab, setzt den Stopfen auf die Flasche und stellt die Flasche zurück auf ihren Platz.

Gewöhnt man sich an diese Art der Ausführung, bleiben die Reagenzien stets sauber, die Flaschen und ihre Beschriftung sowie die Reagenzienregale werden nicht verschmutzt, und es kann niemals vorkommen, dass man einen Stopfen auf eine falsche Flasche setzt. Flaschen ohne aufgebördelten Rand, die heute in den Handel gebracht werden, sind zum Ausgießen kleiner Mengen schlecht brauchbar, weil das Herablaufen von Tropfen an der Außenseite und damit Verschmutzungen unvermeidbar sind.

Bei Versuchen im Reagenzglas ist es oft erforderlich, die Reagenzlösungen tropfenweise zuzusetzen. Mit einiger Übung gelingt dies leicht durch vorsichtiges Neigen der Flasche; zweckmäßig ist es, die verschlossene Flasche vorher einmal umzuschütteln und mit dem

dadurch befeuchteten Stopfen nach dem Öffnen die Stelle des Halses zu benetzen, an der der Tropfen ausfließen soll. In gewissen Fällen sind Tropfpipetten (auch Pasteurpipetten genannt) nützlich.

1.1.3 Tropfpipetten

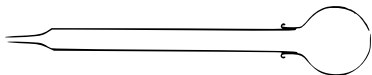


Abb. 1.2: Tropfpipette

Tropfpipetten bestehen aus einem Glasrohr von 4 bis 6 mm lichter Weite und etwa 6 bis 10 cm Länge, das an einem Ende zu einer Verjüngung ausgezogen, abgeschnitten und dann rundgeschmolzen wird, während über das andere Ende ein Pipettenhütchen gezogen wird. Sie

müssen nach Gebrauch stets sorgsam gesäubert werden, was etwas umständlich ist, da dies nur nach Abnahme des Pipettenhütchens durch Ausspülen beider Teile mit destilliertem Wasser sicher gelingt. Das erfordert sehr sauberes Arbeiten, weil jede Verunreinigung der Pipette den ganzen Flascheninhalt unbrauchbar macht.

1.1.4 Tropfflaschen

Besser sind Tropfflaschen aus Polyethylen, deren Schraubverschluss (a) eine Tropfkapillare (b) trägt. Bei diesen Flaschen ist die Gefahr einer Verunreinigung geringer. Eine Verwechslung der Verschlusskappen für die Kapillaren wird vermieden, wenn die Kappen (c) mit einem Kunststoffband (d) am Schraubverschluss befestigt sind.

Zur Bestimmung der ungefähren Tropfengröße lässt man je etwa einen Milliliter aus einer Flasche bzw. einer Tropfpipette in einen Messzylinder tropfen und zählt diese dabei.

Führt man Reaktionen durch, bei denen sich beim Zugeben einer Reagenzflüssigkeit Gase entwickeln, so gießt man die Lösung nicht aus der Reagenzienflasche zu, da in diesem Fall die sich entwickelnden Gase häufig den ganzen Inhalt der Flasche verunreinigen. Vielmehr füllt man erst die erforderliche Menge der Flüssigkeit in ein sauberes Reagenzglas und gießt sie von dort in das Reagenzglas mit der zu untersuchenden Substanz oder man verwendet eine Tropfpipette, die nach Gebrauch zu säubern ist.

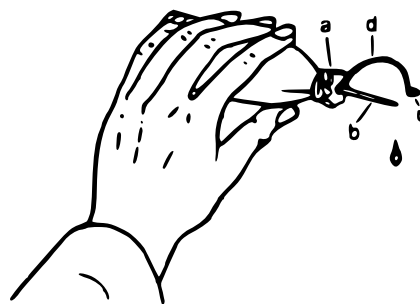


Abb. 1.3: Tropfflasche

1.1.5 Umfüllen von Feststoffen

Das Ausschütten von festen Reagenzien aus Flaschen ist nach Möglichkeit zu vermeiden, da man dabei schlecht dosieren kann. Man entnimmt die benötigte Menge vielmehr mit einem sauberen Spatel oder Löffel. Hat man dabei einmal etwas mehr genommen, als benötigt wird, so gibt man den Rest - wenn es sich nicht um besonders teure Substanzen handelt - nicht in die Flasche zurück, sondern in den Abfall. Dies gilt besonders für Substanzen, die auf den

Arbeitstisch gefallen sind. Reste von löslichen Giftstoffen, wie den Cyaniden, dürfen nicht in den Hausmüll gegeben werden, sondern müssen in speziell dafür vorgesehene Abfallflaschen gefüllt oder auf andere Art unschädlich gemacht werden (bitte beim Assistenten rückfragen). Zum Einfüllen pulverförmiger Substanzen in Gefäße mit kleiner Öffnung werden Pulvertrichter verwendet, die einen größeren Querschnitt des Halses aufweisen.

1.2 Handhabung des Gasbrenners

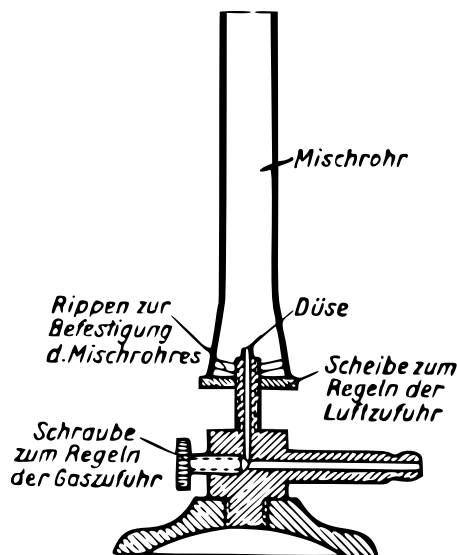


Abb. 1.4: Teclubrenner

Wenn nur kleine Proben z. B. im Reagenzglas erhitzt werden sollen, wie es bei den in diesem Skript beschriebenen einfachen Versuchen meist der Fall ist, benutzt man am besten einen Gasbrenner. Heute werden dazu meist Bunsen- oder Teclubrenner eingesetzt. Der Bunsenbrenner besitzt am unteren Teil des eigentlichen Mischrohrs ein mit Öffnungen versehenes Rohrstück, das so verstellt werden kann, dass der Gasstrom mehr oder weniger große Mengen Luft ansaugt. Das Mischrohr des Teclubrenners (Abb. 1.4) wird am unteren Ende konisch. Der Konus ist offen, die Luftzufuhr kann durch eine Scheibe geregelt werden. Die Scheibe sitzt auf einem Gewinde und kann nach oben und unten geschraubt werden, dadurch lässt sich die Luftmenge im Gemisch einstellen.

1.2.1 Leuchtende Flamme

Stellt man das Gemisch so ein, dass keine Luft eintritt, so erhält man eine gelbe, „leuchtende“ Flamme. Dieses Leuchten rührt daher, dass infolge der ungenügenden Luftzufuhr im Inneren der Flamme eine unvollständige Verbrennung stattfindet. Von den Verbindungen aus Kohlenstoff und Wasserstoff, aus denen das Leuchtgas besteht, vereinigt sich dabei der Wasserstoff leichter mit dem Luftsauerstoff, während der Kohlenstoff im wesentlichen nur am Flammenrand verbrennt. Bei der Flammentemperatur leuchten die vorübergehend gebildeten festen Kohlenstoff- (Ruß-) Teilchen. Infolge dieses Gehalts an unverbrannten, brennbaren Stoffen kann diese Flamme Stoffen, die leicht Sauerstoff abgeben, den Sauerstoff entziehen: sie wirkt schwach reduzierend.

1.2.2 Entleuchtete Flamme

Lässt man dagegen durch die Öffnung Luft zutreten, so verbrennt auch der Kohlenstoff im Flammeninneren. Da die Flamme jetzt keine glühenden festen Teilchen enthält, leuchtet sie nicht („entleuchtete“ Flamme). In diesem Fall unterscheidet man einen inneren, blauen Kegel und einen äußeren, bei reinem Brenner und staubfreier Luft nahezu farblosen Mantel.

Der innere Kegel ist verhältnismäßig kalt. Hält man ein Stückchen Holz (Streichholz ohne Kuppe) einen Augenblick quer in die Flamme, so verkohlt es nur an den Stellen, mit denen es sich im äußeren Mantel befindet. Da der innere Kegel unverbranntes Gas im Überschuss enthält, wirkt er reduzierend. Besonders geeignet für Reduktionswirkungen ist seine oberste Spitze, weil er an dieser am heißesten ist. Am äußeren Rand des äußeren Kegels ist ein geringer Sauerstoffüberschuss vorhanden; dieser Teil wirkt daher schwach oxidierend, er kann eingebrachten Substanzen Sauerstoff zuführen.

Ist die Luftzufuhr zu groß oder der Gasdruck zu klein, so „schlägt“ der Brenner „zurück“, d. h. die Verbrennung erfolgt im Inneren des Brennerrohrs an der Gaseintrittsdüse. In solchen Fällen muss die Gaszufuhr sofort abgestellt werden, da sonst der Brenner beschädigt wird¹. Nach dem Erkalten des Brenners stellt man die Luftzufuhr etwas kleiner oder die Gaszufuhr größer. Bei Nichtbenutzung des Brenners lässt man nur die Sparflamme brennen. Ist eine entsprechende Einrichtung am Brenner nicht vorhanden, so stellt man die Luftzufuhr ab und drosselt dann die Gaszufuhr so stark, dass nur noch eine kleine Flamme brennt.

Zum Erhitzen kleiner Reagenzgläser, die zur Vermeidung eines Siedeverzugs um so weniger hoch gefüllt sein dürfen, je enger sie sind, und zum Erwärmen von Objektträgern hält man diese über und nicht in die Sparflamme des Brenners.

Machen Sie sich mit dem Brenner in Ihrer Ausrüstung vertraut. Üben Sie dessen Bedienung und verstehen Sie, was die einzelnen Bedienelemente bewirken.

1.3 Erhitzen von Flüssigkeiten im Reagenzglas

Beim Erhitzen von Flüssigkeiten im Reagenzglas, besonders wenn ein Bodenkörper vorhanden ist, ist das Reagenzglas immer leicht zu bewegen. Durch diese leichte Schüttelbewegung wird ein Siedeverzug und das damit verbundene Herauskochen der Flüssigkeit aus dem Reagenzglas verhindert. Außerdem werden dadurch die Wände des Reagenzglases innen andauernd mit Flüssigkeit befeuchtet, wodurch eine Überhitzung der Glaswände vermieden wird. Wenn man den Inhalt zum Sieden erhitzen will, soll das Reagenzglas nicht mehr als zu einem Viertel mit Flüssigkeit gefüllt sein; nötigenfalls gießt man in ein größeres Glas um. Soll die Flüssigkeit längere Zeit sieden, z. B. beim Einengen, so sollte man Reagenzgläser von mindestens 16 mm Durchmesser verwenden. Aus Sicherheitsgründen ist darauf zu achten, dass man beim Erhitzen und bei Reaktionen im Reagenzglas die Mündung des Glases niemals auf sich oder andere Personen richtet. Die Holzklammer zum Halten des Reagenzglases ist beim Einengen wichtig, will man nur kurz erwärmen, kann man das Glas auch mit den Fingern fassen.

Im Folgenden wird die Herstellung einfacher Glasgeräte beschrieben, die im chemischen Labor gute Dienste leisten und bei Bedarf selbst angefertigt werden können.

¹Manchmal reicht es, auf den Gasschlauch zu schlagen.

1.4 Herstellung von Tropfpipetten

Ein Stück Glasrohr wird auf eine Länge von 25 bis 30 cm zurechtgeschnitten. Zum Abschneiden ritzt man mit einem Glasschneider zunächst an der gewünschten Stelle ein und bricht dann unter schwachem Ziehen auseinander. Zur Vermeidung von Schnittverletzungen sollte das Rohr mit einem Tuch oder Papier umwickelt werden. Bricht das Rohr nicht bei schwachem Ziehen, so muss man die Ritzstelle vertiefen.

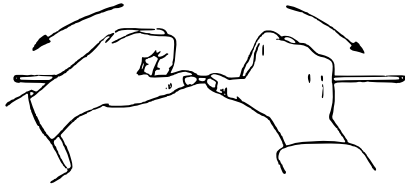


Abb. 1.5: Brechen von Glasrohren

Nach dem Erkalten durchtrennt man im ausgezogenen Teil des Glasrohres und schmilzt die Ränder rund. Über die weiteren Enden können dann Pipettenhütchen gezogen werden.

Die scharfkantigen Bruchstellen des Glases (Verletzungsgefahr) werden unter ständigem Drehen so lange in die Bunsenbrennerflamme gehalten, bis die Kanten rund geschmolzen sind. Dann wird das Glasrohr in der Mitte unter fortwährendem Drehen in der Flamme so lange erhitzt, bis es an der erhitzten Stelle weich geworden ist. Jetzt nimmt man das Glasrohr aus der Flamme und zieht es langsam aus, bis die gewünschte Verjüngung erreicht ist.

1.5 Herstellung einseitig geschlossener Glasröhrchen

Man schneidet einige 10 bis 12 cm lange Stücke Glasrohr ab. Ein solches Stück erwärmt man in der Mitte bis zum Erweichen und zieht es sofort auseinander, so dass ein dünnes Glasröhrchen die beiden Seiten verbindet.

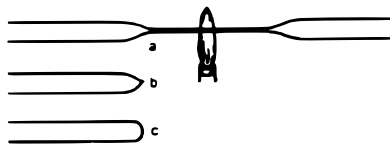


Abb. 1.6: Abschmelzen von Glasröhrchen
Glas mit einem zweiten Rohrstück entfernen.

Nachdem man die beiden Teile durch Abschmelzen getrennt hat, versucht man durch Drehen in der Flamme die spitzen Enden abzurunden. Wichtig ist, dass das Röhrchen durch eine Rundung von gleichmäßiger Wandstärke verschlossen wird. Gegebenenfalls kann man auch außerhalb der Flamme vorsichtig aufblasen (vorher Kanten rundschmelzen und abkühlen lassen!) oder überschüssiges

1.6 Herstellung eines Gaseinleitungsrohres

Ein Glasrohr von ungefähr 20 cm Länge soll in einem Winkel von 60° bis 70° so gebogen werden, dass der eine Schenkel ca. 6 cm und der andere ca. 14 cm lang wird. Ein richtig gebogenes Rohr soll überall gleiche Wandstärke besitzen. Dazu wird das Glasrohr an der Knickstelle zunächst dickwandig gemacht, indem das zur Rotglut erhitzte Rohr etwas gestaucht wird. Dann biegt man unter gleichzeitigem Ziehen. Dabei nimmt der Durchmesser an der Biegestelle ab. Durch vorsichtiges Aufblasen (vorher Kanten randschmelzen und abkühlen lassen!) wird dies ausgeglichen. Hierzu wird das Rohr an einer Seite vorher verschlossen. Abschließend werden die Schnittkanten abgerundet.

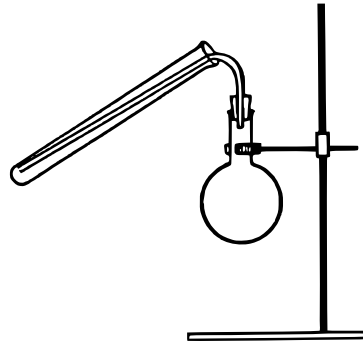


Abb. 1.7: Apparatur mit Gaseinleitungsrohr

1.7 Bohren von Stopfen



Zum Bohren von Stopfen benetzt man den Stopfenbohrer mit etwas Glyzerin oder Natronlauge. Beim Bohren wird der Stopfen auf eine weiche Unterlage (z. B. Holz oder Pappe) gestellt, um die Schneide des Stopfenbohrers nicht zu beschädigen. Eine andere Methode ist in Abb. 1.8 dargestellt: Sie umfassen den Stopfen mit Daumen und Zeigefinger und führen den Bohrer mit der anderen Hand.

Beim Bohren und beim späteren Einsetzen des Glasrohres sollten Arbeitshandschuhe getragen werden, um die Hände vor Verletzungen zu schützen.

Abb. 1.8: Bohren von Stopfen mit dem Stopfenbohrer

2 Einstellen und Messen von Temperaturen

Die Temperatur spielt in der Chemie eine sehr wichtige Rolle. Um einen Prozess (z. B. Reaktion, Verdampfen, Schmelzen etc.) unter definierten Bedingungen ablaufen zu lassen, muss die Temperatur kontrolliert werden. Dies bedeutet, dass man definierte Temperaturen messen und auch einstellen können muss. Zur Messung werden häufig Flüssigkeitsthermometer oder Thermoelemente eingesetzt.

Ein Thermoelement besteht aus drei Drähten zweier verschiedener Metalle, hier mit 1 und 2 bezeichnet, die an zwei Kontaktstellen zusammengelötet sind. An den Lötstellen treten elektrische Kontaktspannungen auf, die von der Temperatur abhängig sind. Aufgrund der Bauweise des Thermoelements heben sich die Thermospannungen genau dann gegenseitig auf, wenn beide Lötstellen die gleiche Temperatur haben. Haben die Kontaktstellen verschiedene Temperaturen, ist am Spannungsmessgerät eine von Null verschiedene Spannung U ablesbar.

Als Referenztemperatur benutzt man praktischerweise am besten ein Eis-Wasser-Bad, da dessen Temperatur von $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ die Differenzbildung besonders einfach macht.

Flüssigkeitsthermometer haben Sie wahrscheinlich schon gesehen und benutzt: Hier nutzt man die Volumenänderung einer Flüssigkeit bei Temperaturänderung zur Temperaturanzeige. Der größte Teil der Flüssigkeit befindet sich in einem Hohlraum am unteren Ende, ein kleiner Teil steigt in einer Kapillare nach oben. Die Kapillare ist durch ein Glasrohr größeren Durchmessers geschützt, an dem auch die Skala angebracht ist.

Die Skala an Thermometern in Deutschland ist üblicherweise eine Celsius-Skala. Mit ihren Fixpunkten von $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ für gefrierendes Wasser und $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ für siedendes Wasser¹ ist sie aus Alltagsbeobachtungen entstanden. In den Naturwissenschaften wird häufiger die Kelvin-Skala benötigt. Temperaturen in Grad Celsius können durch Addition der Zahl 273,15 in Kelvin umgerechnet werden: $20\text{ }^{\circ}\text{C} + 273,15 = 293,15\text{ K}$. Temperaturdifferenzen in Kelvin (K) und Grad Celsius ($^{\circ}\text{C}$) sind daher gleich.

Lesen Sie Abschnitt B.2 (S.29) über das Messen! Auch die Hinweise zu grafischen Darstellungen in Abschnitt B.6.2 (S. 37) sollten Sie lesen.

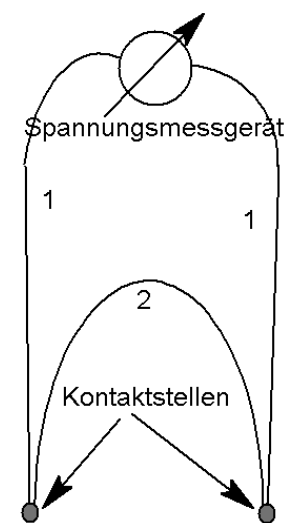


Abb. 2.1: Thermoelement

¹bei Normaldruck, siehe Abschnitt B.1

2.1 Kalibrierung eines Thermoelements

Auszuleihende Geräte: Thermoelement mit Spannungsmessgerät

Schließen Sie das Messgerät richtig an: Bei einem digitalen Messgerät („Multimeter“) müssen die Stecker der Kabel in die mit „COM“ und „V“ bezeichneten Eingänge gesteckt werden, um eine Spannung messen zu können. Stellen Sie den Messbereich auf „mV“.

Falls Sie ein analoges Messgerät erhalten haben: der mit Ω bezeichnete Drehknopf für den Widerstand muss auf 4Ω eingestellt sein. Die Spannung lesen sie auf der untersten Skala ab.

Tauchen Sie eine der Kontaktstellen des Thermoelements in siedendes Wasser², die andere in ein Eis-Wasser-Gemisch³. Notieren Sie die auf dem Messgerät angezeigte Spannung und die auf der Tabelle abgelesene Siedetemperatur des Wasserbads.

Wiederholen Sie die Messung mit beiden Kontaktstellen im Eis-Wasser-Bad, notieren Sie auch hier die abgelesene Spannung.

Messen Sie die Temperatur von Eisbad und siedendem Wasser auch mit den Flüssigkeitsthermometern, um deren Messgenauigkeit zu testen.

Testiert wird die ermittelte Steigung

$$m = \frac{\Delta U}{\Delta T} \quad \left(\text{in } \frac{\text{mV}}{^\circ\text{C}} \right) \quad (2.1)$$

Wählen Sie eine sinnvolle Anzahl signifikanter Stellen.

Erstellen Sie ein Diagramm (Spannung gegen Temperatur auftragen⁴, sinnvolle Achsenkalibrierung wählen!) und tragen Sie die beiden gemessenen Wertepaare ein. Bei einem Thermoelement besteht eine lineare Abhängigkeit zwischen der Thermospannung U und der Temperaturdifferenz⁵ ΔT , daher dürfen Sie die beiden Punkte mit einer Geraden verbinden.

2.2 Vergleich verschiedener Temperaturbäder

Auszuleihende Geräte: Becherglas mit Seesand, Becherglas mit Silikonöl

Sandbad:

Stellen Sie das Becherglas mit Seesand auf einen Dreifuß mit Keramiknetz. Bringen Sie zwei Thermometer im Sandbad an: Die Kugel des einen soll sich ca. 1 cm oberhalb des Gefäßbodens befinden, die des anderen ca. 1 bis 2 cm unterhalb der Sandoberfläche. Erhitzen Sie das Becherglas mit einem Bunsenbrenner unter dem Keramiknetz. Notieren Sie die Temperaturen beider Thermometer im Abstand von 2 Minuten.

Wenn das unten angebrachte Thermometer eine Temperatur von 200°C erreicht, wird der Brenner abgestellt. Markieren Sie diesen Zeitpunkt in der Temperaturmessreihe. Notieren

²Die Siedetemperatur des Wassers bei aktuellem Luftdruck (siehe Tafel im Flur) steht auf der im Flur aushängenden Tabelle.

³Die Temperatur des Eis-Wasser-bads kann als exakt 0°C angenommen werden.

⁴Bedeutet: Spannung auf y-Achse, Temperatur auf x-Achse.

⁵griechischer Buchstabe Δ , sprich Delta, häufig Symbol für eine Differenz

2 Einstellen und Messen von Temperaturen

Sie weiter den Temperaturverlauf, bis die Temperatur im oberen Thermometer wieder sinkt, danach noch 3 Wertepaare. Falls am *unteren* Thermometer die maximale *Skalentemperatur* erreicht wird, müssen Sie es herausziehen. In diesem Fall wird die Temperatur nur noch am oberen Thermometer verfolgt, bis eine Abkühlung erkennbar ist.

Ölbad:

Erhitzen Sie das ausgegebene 250-mL-Becherglas mit Silikonölfüllung genauso wie das Sandbad. Verfolgen Sie den Temperaturverlauf auf die gleiche Weise mit denselben Thermometern wie im Falle des Sandbads.

Dabei ist darauf zu achten, dass das Öl nicht wesentlich über 200 °C erhitzt wird: Bei Erreichen dieser Temperatur wird der Brenner abgestellt. Der Temperaturverlauf wird noch so lange weiter verfolgt, bis die Temperatur an *beiden* Thermometern sinkt, danach werden noch 5 Wertepaare notiert.

Für Sand- und Ölbad: Tragen Sie in der Auswertung die beiden gemessenen Temperaturen in *einem* Diagramm pro Bad gegen die Zeit auf.⁶ Warum unterscheiden sich die beiden Messreihen bei einem der Bäder so stark?

Testiert werden die Tabellen mit den Messwerten von Temperatur und Zeit.

2.3 Vergleich verschiedener Temperaturmessgeräte

Auszuleihende Geräte: Becherglas mit Silikonöl, Thermoelement mit Spannungsmessgerät

Stellen Sie das Becherglas mit Silikonöl auf den Dreifuß mit Keramiknetz. Verbinden Sie zwei Flüssigkeitsthermometer und das Thermoelement derart, dass sich die eine Kontaktstelle des Thermoelements und die Flüssigkeitskugeln der Thermometer möglichst nahe beieinander befinden. Als brauchbare Methode hat sich das Umwickeln mit versilbertem Kupferdraht (Geräteausgabe) erwiesen. Befestigen Sie diese Konstruktion dann so, dass sich die drei Messstellen etwa in der Mitte des Silikonölbads befinden. Die zweite Messstelle des Thermoelements wird wieder in ein Eis-Wasser-Bad getaucht.

Erhitzen Sie mit dem Bunsenbrenner das Ölbad unter vorsichtigem Rühren mit dem Glasstab.

Lesen Sie die von den Thermometern angezeigten Temperaturen immer dann ab und notieren Sie diese, wenn die am Thermoelement gemessene Spannung folgenden Temperaturen entspricht: 50 °C, 75 °C, 100 °C, 125 °C, 150 °C und 175 °C. Die Spannungen können Sie aus dem in Versuch 2.1 bestimmten Zusammenhang zwischen Temperatur und Spannung berechnen. Testiert wird die Tabelle mit den Messwerten.

Im Protokoll werten Sie die Messwerte grafisch aus. Tragen Sie die *Differenz* zwischen der Anzeige eines Thermometers T_T und der Temperatur des Thermoelements T_{TE} gegen die Temperatur des Thermoelements T_{TE} auf ($T_T - T_{TE}$ gegen T_{TE}). Tragen Sie die berechneten Differenzen für beide Thermometer in *einem* Diagramm auf. Kommentieren Sie die Abweichungen.

⁶Die Hinweise in Abschnitt B.6.2 haben Sie gelesen?

2.4 Kältemischung (T)

Auszuleihende Geräte: Kältethermometer

Für diesen Versuch benötigen Sie zum ersten Mal eine unbekannte Substanz. Sie erhalten diese, wenn Sie ein mit Namen, Platz- und Versuchsnummer beschriftetes 400-mL-Becherglas in der Geräteausgabe abgeben und dann die Geräteausgabe wieder verlassen. Wenn die Substanz ausgewählt und abgewogen worden ist, wird das Becherglas im Flur auf den Tisch gegenüber der Tür der Geräteausgabe gestellt.

Geben Sie nacheinander in getrennten Experimenten jeweils

a) 25 g, b) 50 g, c) 100 g

des ausgegebenen Salzes zu 100 g Eis. Vermischen Sie beides gründlich, geben Sie *danach* noch 50 g Wasser dazu. Die Mischung muss ständig gerührt werden (Glasstab). Verfolgen Sie den Temperaturverlauf mit einem Kältethermometer und notieren Sie im halbminütigen Abstand die gemessenen Temperaturen. Starten Sie die Zeitmessung, wenn Sie Eis und Salz zusammengeben. Die tiefste Temperatur muss nach wenigen Minuten erreicht sein⁷, sonst haben Sie nicht gut genug gemischt.

Testiert wird die erstellte Tabelle. Entscheidend dafür, ob das Experiment richtig durchgeführt wurde, ist die jeweils tiefste gemessene Temperatur einer Messreihe. Markieren Sie diese in der Tabelle.

Diskutieren Sie die Ergebnisse im Protokoll. Tragen Sie in einem Diagramm die drei Messreihen gegen die Zeit auf. Welcher Effekt führt zum Sinken der Temperatur?

⁷Spätestens wenn kein Eis mehr da ist, sollten Sie abbrechen . . .

3 Trenn- und Reinigungsmethoden

Ein Chemiker steht immer wieder vor dem Problem, Substanzen in möglichst reiner Form herzustellen. Dabei können die Fragestellungen sehr unterschiedlich sein:

- Trennung von Substanzen in unterschiedlichen Aggregatzuständen (z. B. fest oder gasförmig von flüssig)
- Trennung von Substanzen im gleichen Aggregatzustand (z. B. flüssig von flüssig)
- Abtrennung von Verunreinigungen niedriger Konzentration in einer im Überschuss vorhandenen Komponente
- Gewinnung sämtlicher Komponenten in reiner Form

Natürlich ist die Lösung der genannten Probleme umso leichter möglich, je genauer man die Eigenschaften der einzelnen, reinen Komponenten kennt. Wichtige Merkmale, über die man reine Substanzen charakterisieren kann, sind

- der Schmelzpunkt
- der Siedepunkt
- die Löslichkeit in bzw. die Mischbarkeit mit verschiedenen Lösungsmitteln.

Die Bestimmung der Löslichkeit bzw. der Mischbarkeit bleibt Ihrer experimentellen Phantasie und Ihrem Geschick überlassen. Eine einfache Möglichkeit, den Siedepunkt kleiner Flüssigkeitsmengen zu bestimmen: Die Flüssigkeit wird mit einem Thermometer und ein oder zwei Siedesteinen in ein Reagenzglas gegeben und dieses in einem Ölbad erhitzt. Der Thermometerkopf soll sich dabei *über* der Flüssigkeit befinden und nicht in sie eintauchen! Die Siedesteine geben während der ganzen Erwärmungsphase kleine Bläschen ab, der Siedebeginn zeigt sich durch starke Zunahme der Bläschenbildung. Beim Vergleich mit Literaturwerten muss der Umgebungsdruck berücksichtigt werden, die Literaturwerte sind für Normalbedingungen angegeben! Je nach Wetterlage werden Sie einen um 2-3 K zu tiefen Siedepunkt messen.

Bei der Bestimmung des Schmelzpunkts benutzen Sie einen mit Silikonöl gefüllten Schmelzpunktapparat nach Thiele (siehe Abb. 3.1), die Sie in der Geräteausgabe ausleihen können. Der Ausleger wird durch Fächeln mit der Bunsenbrennerflamme erhitzt. Dabei nimmt die Dichte des Öls im Ausleger ab und der gesamte Inhalt der Thiele-Apparatur wird durch Konvektion umgewälzt.

Mischschmelzpunkt

Lösliche Verunreinigungen (organische Verbindungen lösen sich praktisch immer ineinander, auch Lösungsmittelreste vom Umkristallisieren sind Verunreinigungen) führen immer zu einer Erniedrigung des Schmelzpunktes.

Das kann man benutzen, um eine Substanz zu identifizieren: Man vermischt eine unbekannte Substanz mit der, für die man sie hält, und bestimmt den Schmelzpunkt der Mischung. War die Vermutung richtig, wird sich der Schmelzpunkt nicht ändern; war sie falsch, wird der Schmelzpunkt deutlich sinken.

Es gilt: Zwei Substanzen sind dann und nur dann identisch, wenn beide Schmelzpunkte mit dem ihrer Mischung übereinstimmen.

Trennung von Gemischen fester und flüssiger Substanzen

Jeder feste Stoff löst sich mehr oder weniger stark in flüssigen Substanzen. Wenn die Konzentration des in Lösung gegangenen Stoffes so gering ist, dass man sie nicht mehr nachweisen kann, bezeichnet man den Stoff als unlöslich in dem betreffenden Lösungsmittel. Solange noch feste Substanz in der Lösung vorhanden ist, ist die bei gegebener Temperatur und bei gegebenem Lösungsmittel sich einstellende Gleichgewichtskonzentration eine für die Substanz charakteristische Größe. Man nennt sie die Konzentration der gesättigten Lösung oder Sättigungskonzentration. Sie nimmt in der Regel, jedoch nicht immer, bei Temperaturerhöhung zu, da meistens beim Lösevorgang Wärme verbraucht wird. Kühlt eine solche gesättigte Lösung ab, so fällt feste Substanz aus, um die Gleichgewichtskonzentration der Lösung wieder herzustellen. Dieses Ausfallen erfolgt umso schneller, je schneller die Lösung abgekühlt wird. Ist die Keimbildungsgeschwindigkeit der festen Substanz größer als die Geschwindigkeit, mit der die gelösten Moleküle oder Ionen ihren Platz im Kristallgitter finden (Wachstumsgeschwindigkeit), so bildet sich ein feinkristalliner Niederschlag, der beim Abtrennen von der Lösung viel mehr Mühe macht als ein grobkristalliner Niederschlag. Ist die Keimbildungsgeschwindigkeit deutlich kleiner als die Wachstumsgeschwindigkeit, so kann man das Wachsen von großen, charakteristischen Kristallen beobachten.

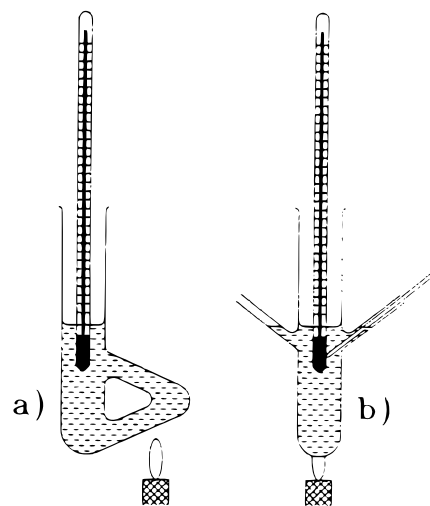


Abb. 3.1: Thiele-Apparatur a) Seitenansicht; b) Vorderansicht

Trennung von flüssigen Gemischen

Zwei flüssige Komponenten werden als nicht vollständig mischbar bezeichnet, wenn nach dem Zusammengießen Bereiche entstehen, die durch eine Grenzfläche getrennt sind. Manchmal dauert es einige Zeit, bis sich diese Grenze zwischen den unterschiedlichen flüssigen Phasen deutlich ausbildet. Die Trennung der beiden Phasen erreicht man mit Hilfe des Scheidetrichters (siehe „Nernstscher Verteilungssatz“ in Versuch 7.9). Die beiden im Gleichgewicht stehenden Phasen sind nicht rein, sondern es sind Mischungen, bei denen jeweils eine Komponente stark im Überschuss vorhanden ist, also Komponente 1 in Komponente 2 und Komponente 2 in Komponente 1.

Wir wollen uns in diesem Abschnitt hauptsächlich mit mischbaren Flüssigkeiten beschäftigen, also mit solchen, bei denen nach dem Zusammengießen unter den gegebenen Bedingungen eine einzige Phase entsteht. Daneben wird in diesem Abschnitt auch die Trennung unterschiedlicher geladener Teilchen, also von Ionen, in wässriger Lösung durchgeführt.

Bei der Trennung von flüssigen Gemischen nutzt man die folgenden Effekte aus:

1. Die leichter flüchtige Komponente reichert sich beim Verdampfen im Dampf an. Auf diesem Effekt basiert die Methode der Destillation. Sie versagt oder führt nur noch in eingeschränktem Maß zum Erfolg, wenn die Komponenten keine ideale, sondern eine nicht-ideale Mischung bilden. Eine ideale binäre Mischung liegt in der Regel vor, wenn die beiden Komponenten ähnlich sind. Die Mischung wird weder von einer nennenswerten Volumenänderung noch von einer der Mischungswärme entsprechenden Temperaturänderung begleitet (siehe „ideale und nicht ideale Mischung“ in Kap. 7). Liegt eine nicht ideale binäre Mischung vor, so werden beim Vermischen Volumen- und/oder Temperaturänderungen beobachtet. In diesem Fall führt die Destillation oft zu einer reinen Komponente und einem bei konstanter Temperatur siedenden, sog. azeotropen, Gemisch.
2. Eine oder mehrere Komponenten können sich an der Oberfläche einer in der Mischung befindlichen festen Substanz anreichern. Man nennt diesen Effekt Adsorption, auf der die Adsorptionschromatographie aufbaut.
3. Eine Substanz reichert sich in einer von zwei nicht miteinander mischbaren flüssigen Phasen an. Dieser Effekt wird durch den nernstschen Verteilungssatz beschrieben (siehe Kap. 7). Darauf bauen die Technik des Ausschüttelns und die Verteilungschromatographie auf.

Trennung von Festkörpergemischen

Im Prinzip können bei Gemischen von Festkörpern zur Trennung ähnliche Methoden eingesetzt werden wie bei flüssigen Mischungen. So tritt an die Stelle der Destillation die Sublimation. Dabei reichert sich die leichter flüchtige Komponente eines Gemisches aus festen Bestandteilen im Dampf an. In Frage kommen ferner die Ausnutzung unterschiedlicher Löslichkeiten und anderer Eigenschaften der Komponenten.

3.1 Herstellung einer gesättigten Natriumchloridlösung

Umkristallisieren ist eine Reinigungsmethode für Festkörper. Dabei wird die Probe in einem Lösungsmittel, in dem die Löslichkeit mit der Temperatur steigt, vollständig gelöst. Bei sinkender Temperatur fällt dann die Hauptkomponente im Gemisch wieder aus, während die in geringerer Konzentration vorhandenen Komponenten in Lösung bleiben. Es kommt also beim Umkristallisieren nicht auf die Löslichkeiten der verschiedenen Bestandteile an, sondern darauf, dass die in reiner Form gewünschte Substanz stark im Überschuss vorhanden ist.

3.1 Herstellung einer gesättigten Natriumchloridlösung

Zu 100 mL Wasser geben Sie von 50 g gemörsertem Natriumchlorid so lange zu, bis sich kein Salz mehr löst. Bestimmen Sie die zugegebene Masse durch Zurückwiegen des nicht zugegebenen Anteils.

Wie viel Salz enthält ein Liter¹ gesättigte Natriumchloridlösung? Folgender Zusammenhang hilft bei der Berechnung der in einem Liter gelösten Menge: Die Massenkonzentration c_M ist die gelöste Masse pro Volumen. Sie kennen die gelöste Masse, das neue Volumen messen Sie. Jetzt müssen Sie das noch auf einen Liter umrechnen.

Testiert wird die gelöste Masse an NaCl in 100 mL Wasser sowie die berechnete Massenkonzentration (in g/L) der erhaltenen Lösung.

3.2 Kristallisationsversuch

Zwei wichtige Größen bestimmen die Art der entstehenden Kristalle: Keimbildungsgeschwindigkeit und Keimwachstumsgeschwindigkeit. Die Keimbildungsgeschwindigkeit beschreibt, wie gut sich neue Kristalle „aus dem Nichts“ bilden können, die Wachstumsgeschwindigkeit gibt an, wie schnell schon gebildete Kristalle weiter wachsen.

In dem Versuch werden Bedingungen eingestellt, bei denen sich die Verhältnisse Bildungsgeschwindigkeit zu Wachstumsgeschwindigkeit deutlich unterscheiden. Die erhaltenen Kristalle sollen anhand dessen diskutiert werden.

a) Stellen Sie in einem Wasserbad als Heizbad etwa 100 mL bei 50 - 60°C fast gesättigte wässrige Lösung von Kaliumalaun ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) her. Diese wird zu gleichen Teilen so auf weitere zwei 100 mL Bechergläser aufgeteilt, dass alle drei² etwa die gleiche Menge enthalten.³

- Das erste Becherglas wird aus dem Wasserbad in eine vorbereitete Eis-Wasser-Mischung gestellt.
- Das Zweite wird auf den Labortisch gestellt.
- Das Dritte enthält noch das letzte Drittel der Lösung. Dieses gibt man wieder ins noch heiße Wasserbad, worin es erwärmt wurde, und lässt es schwimmend langsam abkühlen.

¹Denken Sie daran, dass aus dem Becherglas spritzende Lösung durch zu heftiges Rühren das Ergebnis verfälscht.

²Das letzte Drittel bleibt also im Glas.

³Dabei reicht Augenmaß, die Mengen müssen nicht exakt gleich sein.

3 Trenn- und Reinigungsmethoden

Wenn sich in dem Glas im Eiswasserbad nach 5 min noch keine Kristalle gebildet haben, reiben Sie mit einem Glasstab kräftig an der Innenseite des Glases mit der Lösung. Bilden sich dann immer noch keine Kristalle, können Sie den Versuch abbrechen und neu beginnen: Ihre Lösung war nicht ausreichend gesättigt.

Der Versuch ist dann beendet, wenn das im Wasserbad schwimmende Glas etwa Raumtemperatur erreicht hat.

Notieren Sie das Verhalten der drei Lösungen. Beschreiben und skizzieren Sie die erhaltenen Kristalle. Erklären Sie Ihre Beobachtungen.

b) Füllen Sie eine bei Raumtemperatur gesättigte Alaun-Lösung in eine Kristallisierschale, legen Sie einen Impfkristall auf den Boden und bedecken Sie die Schale mit einem Uhrglas. Beobachten Sie die Lösung über mehrere Tage und beschreiben Sie den erhaltenen Kristall. Es ist erlaubt und erwünscht, für diese Beschreibung mehr als zwei freistehende Adjektive zu verwenden.

Ein Hinweis zur Durchführung: $KAl(SO_4)_2$ löst sich sehr gut in Wasser. Man braucht insgesamt nicht mehr als etwa 100 mL gesättigte Lösung. Dafür müssen Sie nicht mehr als etwa 80 mL Wasser ansetzen.

3.3 Trennung dreier Niederschläge von der Lösung

Zuerst stellen Sie die Niederschläge her. Dazu füllen Sie 3 Bechergläser mit je 100 mL Wasser. Zu dem Wasser geben Sie jeweils 5 mL Lösung folgender Salze.

Becherglas 1: Calciumchlorid ($CaCl_2$) und Natriumcarbonat (Na_2CO_3)

Becherglas 2: Bariumchlorid ($BaCl_2$) und Kaliumchromat (K_2CrO_4)

Becherglas 3: Eisen(III)-chlorid ($FeCl_3$) und Natriumhydroxid ($NaOH$)

Die Lösungen können Sie durch Zugabe einer Spatelspitze⁴ des entsprechenden Salzes zu 5 mL Wasser in einem Reagenzglas herstellen.

Achten Sie bei der Durchführung dieses Versuches darauf, dass keine chromathaltigen Abfälle in den Ausguss gelangen! Diese müssen in den Behälter für schwermetallsalzhaltige Abfälle gegeben werden.

Charakterisieren⁵ Sie die entstehenden Niederschläge. Versuchen Sie, den jeweiligen Niederschlag durch Dekantieren, Filtrieren, Zentrifugieren und Abnutschen vom Lösungsmittel abzutrennen. Trennen Sie dazu die drei Lösungen jeweils in vier gleiche Teile auf. Vergleichen Sie die Trennverfahren in Bezug auf ihre Brauchbarkeit für die einzelnen Niederschläge. Stellen Sie Ihre Ergebnisse in Form einer Tabelle dar. Teilen Sie die Verfahren in geeignet (+), bedingt geeignet (O) und nicht geeignet (-) ein. Begründen Sie die Einordnung. Geben Sie die Reaktionsgleichungen für die Fällungsreaktionen an.

⁴Die „Spatelspitze“ ist eine in der Chemie gern genutzte Mengenangabe. Sie wird benutzt, wenn die tatsächlich eingesetzte Masse im Bereich einiger Zehntel Gramm liegen soll, es aber relativ egal ist, ob 0,2 oder 0,5 g benutzt werden.

⁵Charakterisieren bedeutet: Beschreiben Sie die Eigenschaften.

Dekantieren

Lassen Sie die Flüssigkeit mit dem Niederschlag einige Zeit an einem ruhigen Platz stehen. Durch Neigung des Gefäßes wird dann die über dem Bodensatz stehende Flüssigkeit abgegossen (dekantiert). Mit etwas Übung gelingt das bereits mit gewöhnlichen Bechergläsern oder zuvor schräg gestellten Erlenmeyerkolben. Ein einfacher Abgießer zum Dekantieren ohne Flüssigkeitsverlust, besonders für quantitative Zwecke, besteht aus einem an den Gefäßrand gehaltenen Glasstab, an dem die Flüssigkeit abfließen kann.

Filtrieren

Beim Filtrieren muss die Methode der Niederschlagsmenge, dem Flüssigkeitsvolumen und der Aufgabenstellung angepasst werden.

Wenn geringe Mengen fester Substanz aus einer großen Flüssigkeitsmenge isoliert oder quantitativ bestimmt werden sollen, wird man einen möglichst kleinen Filter wählen, um den geringen Niederschlag auf einem kleinen Raum zu konzentrieren.

Handelt es sich aber darum, geringe Mengen fester Stoffe aus einer Lösung zu entfernen, wobei nur die Flüssigkeit weiter verarbeitet werden soll, so wird man den Filter dem Flüssigkeitsvolumen anpassen, bei großem Flüssigkeitsvolumen also ein Filter mit großer Oberfläche, z. B. Faltenfilter, wählen, um möglichst schnell filtrieren zu können.

Im Labor wird meist ein Glastrichter mit eingelegtem Papierfilter benutzt. Die gewöhnlichen Filterpapiere werden rund in verschiedenen Größen und mit unterschiedlicher Porenweite (2 bis 6 μm) hergestellt. Diese Rundfilter werden gefaltet und in den Trichter eingesetzt, so dass der innere Rand des Trichters unbedeckt bleibt (s. Abb. 3.2). Vor dem Filtrieren wird das Papierfilter befeuchtet und an die Trichterwandung gedrückt.

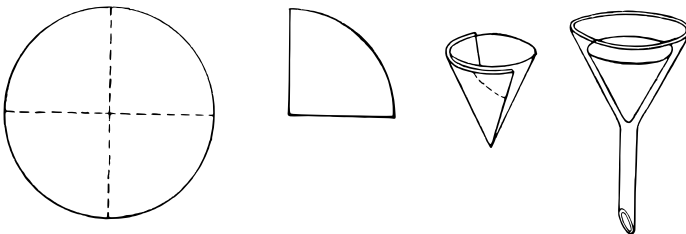


Abb. 3.2: Falten und Einlegen des Filterpapiers

Die Saugwirkung des abfließenden Filtrats kann durch die Verlängerung der Flüssigkeitssäule unter dem Filter erhöht werden. Dies ist bei den speziell für die Schnellfiltration konstruierten Jenaer Analysen-trichtern der Fall. Hier beträgt der Trichterwinkel außerdem genau 60° , so dass die aus dem

Rundfilter hergestellte Filtertüte oben genau anliegen kann. Ihr unterer Teil hängt größtenteils frei, weil am Glastrichter innen Aussparungen angebracht sind, durch die das Filtrat schnell abfließen kann.

Zentrifugieren

Für das Praktikum stehen elektrische Laborzentrifugen zur Verfügung. Die Zentrifugen stehen im Labor aus. Es handelt sich um Winkelzentrifugen. Dabei sind die Becher in einem festen

3 Trenn- und Reinigungsmethoden

Winkel starr zur Rotorachse angeordnet. Der Niederschlag sammelt sich nicht genau in der Spitze, was bei wenig Niederschlag nachteilig ist.

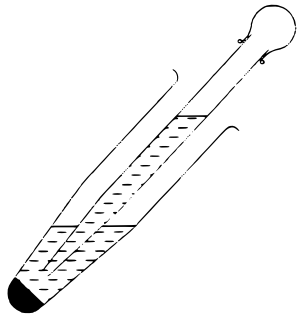


Abb. 3.3: Abpipettieren der überstehenden Flüssigkeit

Behandeln Sie die elektrischen Zentrifugen sorgfältig. Als Gegengewicht dient ein gleichschweres, mit Wasser gefülltes Zentrifugenglas. Die Gewichtsgleichheit muss durch Wiegen eingestellt werden, gleiche Füllhöhe reicht nicht aus, da der Inhalt verschiedene Dichten haben kann.

Lassen Sie die Zentrifuge auslaufen: Durch zu schnelles Abbremsen wird der Niederschlag wieder aufgewirbelt. Man zentrifugiert etwa ein bis zwei Minuten. Hat sich der Niederschlag gut abgesetzt, wird die Flüssigkeit vorsichtig mit einer langen Tropfpipette abgesaugt.

Abnutschen

Unter Abnutschen versteht man die Filtration mit einem Büchnertrichter. Diese Porzellannutsche wird mit einem Gummistopfen oder mit einem Filterkonus aus Gummi auf eine Saugflasche gesetzt, die durch eine Wasserstrahlpumpe evakuiert werden kann. Der durch das Absaugen der Luft unterhalb des Filters entstehende Unterdruck beschleunigt das Filtrieren. Zum Filtrieren legen Sie ein *passendes* Papierfilter (liegt im Chemikalienregal aus) flach auf die durchlöchernte Grundplatte des Büchnertrichters. Das Filter wird angefeuchtet und durch Einschalten der Wasserstrahlpumpe angesaugt, erst dann wird die zu filtrierende Flüssigkeit mit dem Niederschlag hineingeschüttet.

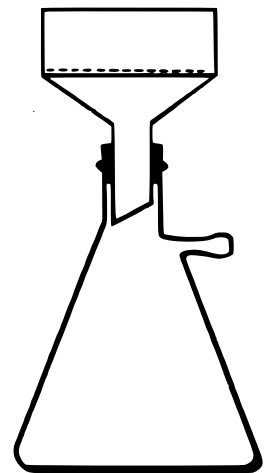


Abb. 3.4: Saugflasche mit Büchnertrichter (Nutsche)

3.4 Destillation von zwei binären Mischungen (T)

Auszuleihende Geräte: Destillationsapparatur, Ölbad und Heizplatte, Hebebühne

Sie sollen das Siedeverhalten zweier Mischungen untersuchen:

a) Unbekannte Mischung aus 2 Substanzen (bitte einen mit *Namen, Platz- und Versuchsnummer* beschrifteten 500 mL Rundkolben *mit Korkring* einen Tag vor der Destillation in der Geräteausgabe abgeben)

b) Eine Mischung aus 80 g Cyclohexan und 20 g 1-Propanol. Diese Mischung stellen Sie selbst her.

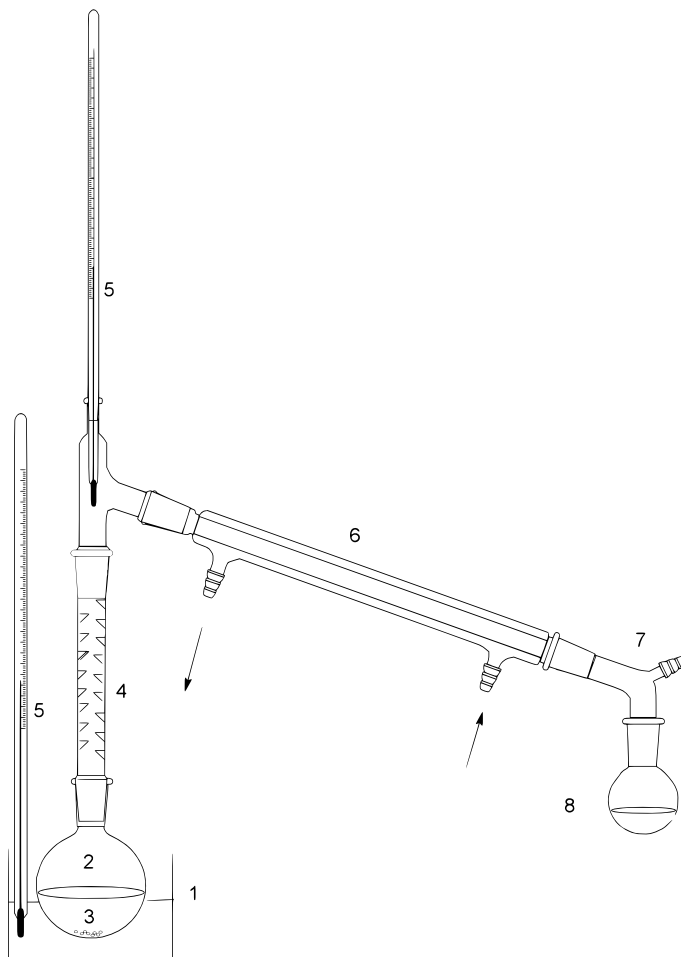


Abb. 3.5: Die aufzubauende Destillationsapparatur: 1: Heizbad, 2: Destillationskolben, 3: Siedesteine, 4: Vigreuxkolonne, 5: Thermometer, 6: Liebigkühler, 7: Vakuumvorstoß, 8: Vorlage

Bauen Sie zunächst die Destillationsapparatur auf. Fetten Sie die Schliffverbindungen *ein wenig*. Schliff fett löst sich in vielen organischen Lösungsmitteln und kann das Destillat verunreinigen. Die nicht in Ihrer Ausrüstung vorhandenen Teile erhalten Sie in der Geräteausgabe. Die Kühlwasserschläuche werden so an den Liebigkühler angeschlossen, dass das Wasser von unten nach oben fließt.

Zur Messung der Siedetemperatur wird in die Destillationsbrücke ein Thermometer eingebaut. Seine Quecksilberkugel soll vollständig von den Dämpfen der übergehenden Substanzen umspült werden. Um Siedeverzüge zu vermeiden, werden vor dem Erwärmen des Destillationsgutes einige Siedesteine in den Destillationskolben gegeben. Diese wirken nur einmal: Nach Abkühlung der Mischung unter den Siedepunkt müssen neue Steine hinzugegeben werden.

Vor Inbetriebnahme der Destillationsapparatur muss diese von einem Assistenten kontrolliert und die Inbetriebnahme genehmigt werden! Die Kontrolle wird auf der Abzugs-

scheibe mit Datum testiert.

Langsam destillieren, Temperaturen notieren

Füllen Sie die zu untersuchende Mischung in den Destillationskolben und erhitzen Sie sie mit einem Ölbad (Aluminiumtopf, Heizplatte) zum schwachen Sieden (2 bis 4 Tropfen Destillat pro Sekunde; Heizstufe vorsichtig regeln). Vom Beginn des Experiments an wird die Temperatur von Dampf *und* Ölbad in regelmäßigen Abständen abgelesen und notiert⁶. Die Destillation wird so lange durchgeführt, bis etwa drei Viertel der Flüssigkeit übergegangen ist.

Vorlage wechseln

Sie sollen die Substanzen getrennt auffangen: Wenn etwa ein Drittel der Flüssigkeit überdestilliert ist, nehmen Sie die Vorlage (Abb. 3.5, Teil 8) ab und füllen die aufgefangene Flüssigkeit in ein Becherglas um. Dann bringen Sie die Vorlage wieder an und destillieren weiter. Wenn die 2. Flüssigkeit ankommt, erkennbar an der geänderten Dampftemperatur, warten Sie noch einige Minuten und wechseln die Vorlage wieder, um dann die 2. Fraktion rein aufzufangen.

Welche Aussagen können Sie über das Siedeverhalten der Mischungen machen? Welche Siedepunkte beobachten Sie? Kann man die Substanzen durch Destillation trennen? Ermitteln Sie anhand der Siedepunkte die beiden Komponenten der unbekanntes Mischung (siehe aushängende Tabelle⁷, bedenken Sie die Druckabhängigkeit des Siedepunkts.) Dazu können Sie weitere charakteristische Eigenschaften der Komponenten benutzen, wie Mischbarkeit, Geruch, Dichte und Farbe. Vergleichen Sie mit den in Frage kommenden Reinsubstanzen.

Welche Beobachtung machen Sie bei b)? Tragen Sie im Protokoll die gemessenen Temperaturen von Dampf und Ölbad in einem Diagramm gegen die Zeit auf.

3.5 Adsorption an Aktivkohle

Geben Sie 3 bis 4 Tropfen einer Lösung von Metylenblau (steht im Lösungsregal aus) zu etwa 3 mL Wasser in einem Reagenzglas. Achten Sie auf die Färbung. Dann fügen Sie 2 Spatelspitzen Aktivkohle hinzu und schütteln. Nach etwa einer halben Minute wird mit einem Rundfilter im Glastrichter abfiltriert.

3.6 Adsorptionschromatographie (Säulenchromatographie)

Ein Chromatographierohr wird zunächst am unteren Ende mit etwas Glaswolle verstopft. Dabei soll die Glaswollschicht eine möglichst ebene Oberfläche haben, ohne nach oben ragende Fäden. Dann wird die Säule mit „Aluminiumoxid für die Chromatographie“ gefüllt⁸. Folgende Methode hat sich dafür bewährt:

1. Säule so weit mit Ethanol füllen, das die Flüssigkeit knapp unter dem Rohr des Trichters endet.

⁶Wählen Sie dabei große Intervalle, wenn die Temperaturen sich wenig ändern, kleine bei starken Veränderungen.

⁷solche Tabellen hängen entweder an den Türen oder am schwarzen Brett im Flur

⁸Praxistipp zum Entleeren der Säule: Aluminiumoxid und Glaswolle unten in der Säule lassen sich leicht entfernen, wenn man vorsichtig mit Pressluft von unten in die Säule pustet. Inhalt im Becherglas auffangen.

3.7 Ausschütteln von Iod mit einem organischen Lösungsmittel

2. Aluminiumoxid langsam durch einen (trockenen!) Trichter in das Ethanol rieseln lassen, bis eine etwa 2 - 3 cm hohe Säule entstanden ist. Dabei vorsichtig an das Rohr klopfen, um eine dichte Packung zu erreichen und Luftblasen zu vermeiden.
3. etwas Seesand in die Säule geben, bis eine wenige Millimeter hohe Sandschicht auf dem Aluminiumoxid liegt.
4. Ethanol ablaufen lassen, bis die Obergrenze der Flüssigkeit in den Sand abgesunken ist.

Geben Sie 10 Tropfen alkoholische Mischindikatorlösung (steht aus) auf den Seesand in der Säule. Geben Sie dann vorsichtig Ethanol zu und öffnen den Hahn unten an der Säule, so dass die unterschiedlich gefärbten Zonen durch die Aluminiumoxidsäule wandern und sich dabei immer weiter auftrennen. Wenn die ersten ca. 5 mL durchgelaufen sind, können Sie die Säule bis oben hin füllen, dann läuft das Ethanol durch den hydrostatischen Druck etwas schneller.

Nach dem Abtrennen und Auffangen der ersten Fraktion (blaue Zone) wird als Laufmittel mit 1 Vol.-% Essigsäure⁹ angesäuertes Ethanol verwendet. Auf diese Weise kann die gelbe Zone ebenfalls eluiert¹⁰ werden.

Prüfen Sie, ob sich die Farbe der getrennten Farbstoffe in wässriger Lösung mit dem pH-Wert ändert.

3.7 Ausschütteln von Iod mit einem organischen Lösungsmittel

Man gibt in einen kleinen Scheidetrichter 20 mL H₂O, etwa 20 Tropfen Iod-Kaliumiodid-Lösung und 5 mL Chloroform. Nach kurzem Schütteln (Stopfen festhalten) wird der Scheidetrichter mit dem Hahn nach oben gehalten und der beim Schütteln entstandene Überdruck durch vorsichtiges Öffnen des Hahns abgelassen. Dann hängt man den Scheidetrichter in einen Ring, der an einem Stativ befestigt ist, nimmt den Stopfen ab und lässt die Chloroformschicht (unten) durch den Hahn in ein Reagenzglas laufen. Das Ausschütteln wird mit frischem Chloroform (ca. 5 mL) mehrfach wiederholt. Zwischen den Ausschüttelungen entnimmt man einige Tropfen der wässrigen Schicht und prüft mit Stärkelösung auf Iod. Ändert sich die Farbe des aufgefangenen Chloroforms?

3.8 Verteilungschromatographie (Papierchromatographie)

Auszuleihende Geräte: Kapillarröhrchen (Verbrauchsmaterial)

Bei der Papierchromatographie wird die Verteilung der Komponenten einer Mischung zwischen einem Laufmittel (mobile Phase) und dem an den Zellulosefasern des Papiers adsorbierten Wasser (stationäre Phase) ausgenutzt.

Das Laufmittel stellen Sie selbst her. Dazu werden 5 Volumenanteile n-Butanol mit 1 Volumenanteil 12%iger Salzsäure ausgeschüttelt. Falls sich im Scheidetrichter 2 Phasen bilden, lassen Sie die Untere (Wässrige) ab und nutzen die obere Butanolphase. Die 12%ige Salzsäure

⁹Vol.-%: Volumenprozent. Also 1 Volumenanteil reine Essigsäure (Eisessig) auf 99 Teile Ethanol.

¹⁰herausgewaschen

3 Trenn- und Reinigungsmethoden

erhalten Sie, indem Sie ein wenig der ausstehenden konzentrierten Salzsäure (36%ig) mit der doppelten Menge Wasser verdünnen. (im Abzug!)

Zeichnen Sie um den Mittelpunkt eines Rundfilters einen Kreis von 1,5 cm Durchmesser. Mit einer Kapillare tragen Sie auf den Umfang dieses Kreises im Winkelabstand von 120° (also gleichmäßig verteilt) je 1 Tropfen von 3 Lösungen auf: einer 3%igen Quecksilber(II)-chlorid-Lösung, einer 6%igen Kupfer(II)-chlorid-Lösung (die Lösungen stehen auf dem kleinen Regal¹¹ bei den Fenstern aus) und einer Mischung (1:1) der beiden Lösungen. Markieren Sie die drei Auftragsstellen mit Bleistift¹² und trocknen Sie die Tropfstellen vorsichtig mit dem Föhn, ohne das Papier zu stark zu erhitzen.

Bohren Sie ein Loch in die Mitte des Filters und stecken Sie ein Filterpapierröllchen¹³ durch das Loch. Legen Sie das Ganze auf eine Porzellanschale mit dem Lösungsmittel, so dass der Docht ins Lösungsmittel eintaucht. Die obere Seite des Papiers decken Sie mit einem passenden Uhrglas ab. Kurz bevor die Lösungsmittelfront außen am Papierfilter angekommen¹⁴ ist, nehmen Sie es heraus und trocknen wieder mit dem Föhn. Danach besprühen Sie das Filterpapier mit ein wenig der ausstehenden Natriumsulfidlösung (auch im Abzug!).

Falls Sie alles richtig gemacht haben, sollten Sie sehen, dass aus dem Fleck der Mischung zwei Flecken entstanden sind. Die beiden anderen Flecken erlauben die Identifizierung¹⁵. Welche Verbindung wandert schneller? Skizzieren Sie, was Sie nach der Chromatografie auf dem Filter sehen.

3.9 Abtrennung von Ionen mit Hilfe eines Ionenaustauschers

Auszuleihende Geräte: Ionentauschergranulat

Eine Methode zur Abtrennung von Ionen aus wässriger Lösung ist die Fixierung von Ionen an Ionenaustauschern. Als solche verwendet man stark vernetzte, organische Kunstharze, die in ihrem Gerüst saure oder basische Gruppen enthalten. An den sauren Gruppen können Kationen fixiert werden, für die H^+ -Ionen in Lösung gehen. An den basischen Gruppen können Anionen gegen OH^- -Ionen ausgetauscht werden. Mit starken Säuren oder Basen können die Ionenaustauscher regeneriert werden, da der starke Überschuss an H^+ - bzw. OH^- -Ionen die Fremdionen wieder verdrängt.

Für diesen Versuch benötigt man eine Nachweismethode für Ca^{2+} -Ionen in wässriger Lösung. Dies gelingt mit Ammoniumoxalat ($(NH_4)_2C_2O_4$), das in alkalischer Umgebung mit Ca^{2+} -Ionen einen weißen Niederschlag bildet. Daher muss vor der Probe der pH-Wert der Lösung überprüft und gegebenenfalls Ammoniumhydroxidlösung (Ammoniakwasser) zugegeben werden, bis der pH-Wert > 7 ist.

¹¹Nur die Lösungen auf dem obersten Regalbrett gehören zu diesem Praktikum!

¹²Wenn Sie einen Kugelschreiber nehmen, haben Sie ein schönes, blaues Muster auf dem Papier und machen den Versuch nochmal...

¹³Das Röllchen sollte oben nicht zu lang sein, sonst wird das Filterpapier verbogen, wenn das Uhrglas aufgelegt wird.

¹⁴Oder am Rand der Schale oder des Uhrglases, je nachdem was den kleinsten Durchmesser hat.

¹⁵Sie haben ja gekennzeichnet, wo Sie welche Substanz aufgetragen haben, nicht wahr?

3.9 Abtrennung von Ionen mit Hilfe eines Ionenaustauschers

Füllen Sie in das Chromatographierohr zuerst ca. 1 cm Glaswolle¹⁶ und dann den Ionenaustauscher mit so viel destilliertem Wasser, so dass er komplett mit Wasser bedeckt ist. Der Ionenaustauscher wird unter Wasser gelagert und ausgegeben (Becherglas mit zur Geräteausgabe bringen!) und lässt sich in das Chromatographierohr gießen, wenn Sie ihn vorher aufrühren. Das überschüssige Wasser können Sie dann am Hahn ablassen.

Durchdenken Sie dieses Experiment vor der Durchführung besonders gründlich! Die einzelnen Schritte sind:

1. Ausprobieren der Nachweisreaktion (Blindprobe)
2. Prüfen des Ionenaustauschers auf Ca^{2+} -Ionen
3. Entfernen der Ca^{2+} -Ionen aus der Lösung mit Hilfe des Ionenaustauschers
4. Test, ob die Ionen aus der Lösung entfernt wurden
5. Regenerieren des Ionenaustauschers (Freisetzung der Ca^{2+} -Ionen)
6. Nachweis der Ionen in der Regenerationsflüssigkeit

Stellen Sie aus einer kleinen Spatelspitze CaCl_2 und Wasser etwa 20 mL CaCl_2 -Lösung her und weisen in einer kleinen Probe davon die Ca^{2+} -Ionen mit einer zuvor hergestellten $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ -Lösung nach. (Das nennt man Blindprobe.)

Geben Sie ca. 10 mL halbkonzentrierte Salzsäure (18%ig) auf den Ionenaustauscher und spülen Sie mit destilliertem Wasser nach. Sie müssen so lange spülen, bis der pH-Wert¹⁷ des Eluats größer 5 ist.

Fangen Sie das Eluat auf und machen Sie eine kleine Probe davon durch Zugabe von ausreichend Ammoniakwasser alkalisch (pH-Wert > 7). Testen Sie dann das Eluat¹⁸ auf Ca^{2+} -Ionen.

Geben Sie 10 mL der CaCl_2 -Lösung in das mit Ionenaustauscher gefüllte Rohr und spülen Sie mit etwa der doppelten Menge destillierten Wassers nach. Das Eluat wird wieder aufgefangen. Prüfen Sie eine kleine Probe des Eluats auf Ca^{2+} -Ionen.

Zum Schluss regenerieren Sie den Ionenaustauscher mit halbkonzentrierter Salzsäure, fangen das Eluat auf und testen es erneut auf Ca^{2+} -Ionen. Abschließend wird der Ionenaustauscher mit destilliertem Wasser bis zur neutralen Reaktion des Indikatorpapiers (pH ≥ 6 reicht) gespült.

Erklären Sie im Protokoll Ihre Beobachtungen.

¹⁶Die Glaswolle soll verhindern, dass der Ionenaustauscher die Bohrung im Küken verstopft. Die Flüssigkeit kann trotzdem noch durchlaufen. Sie können sie mit einem Glasstab bis zum unteren Ende des Chromatographierohrs stopfen.

¹⁷Der pH-Wert wird in Kapitel 6, Gl. (6.5) eingeführt. Falls Ihnen der Begriff noch nicht geläufig ist, lesen Sie bitte dort nach.

¹⁸Eluat: Das, was unten rausläuft.

3.10 Sublimation

Erhitzen Sie eine Spatelspitze NH_4Cl oder I_2 vorsichtig in einem Erlenmeyerkolben über Bunsenbrenner und Keramiknetz (im Abzug!)¹⁹. Befestigen Sie ein mit Eiswasser gefülltes Reagenzglas so im Erlenmeyerkolben, dass es sich kurz über der zu sublimierenden Substanz im Erlenmeyerkolben befindet.

Was passiert an der Außenseite des Reagenzglases?

3.11 Reinigung einer unbekanntes Substanz durch Umkristallisieren (T)

Auszuleihende Geräte: Thiele-Apparatur mit einigen Schmelzpunktbestimmungsröhrchen

Geben Sie ein kleines, mit Namen, Versuchsnummer und Platznummer beschriftetes Becherglas in der Geräteausgabe ab, um die unbekanntes Substanz zu erhalten.

Bestimmen Sie den Schmelzpunkt der vermutlich verunreinigten ausgegebenen Substanz mit der Thiele-Apparatur. Dazu füllen Sie etwas Substanz (ca. 1 cm) in ein Schmelzpunktbestimmungsröhrchen und stecken es in eins der seitlichen Öffnungen der Thiele-Apparatur, so dass das geschlossene Ende mit der Substanz in das Öl eintaucht.²⁰ Dann kristallisieren Sie die Substanz um.²¹ Dazu wird ein Teil der ausgegebenen Probe mit so viel Lösungsmittel im Becherglas zum Sieden erhitzt, dass die Substanz vollständig gelöst wird. Beginnen Sie mit wenig Lösungsmittel! Beim Abkühlen fällt die gelöste Substanz wieder aus, falls Sie nicht zu viel Lösungsmittel genommen haben. Danach wird der Feststoff durch Filtrieren oder Abnutschen vom Lösungsmittel getrennt. Dann wird die Substanz durch Trocknen²² im Trockenschrank vollständig getrocknet²³ und der Schmelzpunkt erneut bestimmt.

Identifizieren Sie die Substanz anhand des gefundenen Schmelzpunktes und der aushängenden Tabelle. Falls Sie unsicher sind, überprüfen Sie Ihre Vermutung durch einen Mischschmelzpunkt (s. Abschnitt Mischschmelzpunkt auf Seite 55).

Das Testat erhalten Sie für die identifizierte unbekanntes Substanz und die gemessenen Schmelzpunkte.

¹⁹Mit Iod sieht der Versuch schöner aus, macht aber mehr Arbeit beim Reinigen. Mit Iod verschmutzte Geräte spülen Sie mit etwas Aceton und geben die Lösung dann in den Behälter für halogenhaltige Lösungsmittel.

²⁰Falls Sie es nicht schaffen: Wie Sie die Substanz ans geschlossene Ende des Röhrchens befördern, zeigen Ihnen die Assistenten auf Nachfrage.

²¹falls kein anderes Lösungsmittel angegeben ist, in Wasser.

²²Besonders schnell geht das, wenn Sie die feuchte Substanz auf ein Filterpapier streichen und dieses in einer Kristallisierschale in den Trockenschrank geben.

²³Vollständig getrocknet bedeutet bis zur Gewichtskonstanz: Sie wiegen das Gefäß samt Inhalt, bevor Sie es in den Trockenschrank stellen. Dann überprüfen Sie in regelmäßigen Abständen, ob die Masse geringer geworden ist. Lassen Sie das Gefäß vor dem Wiegen etwas abkühlen!

4 Eigenschaften von Atomen und Molekülen

Den räumlichen Aufbau der Materie kann man mit komplizierten Apparaturen zur Messung der Streuung von Röntgenlicht, Neutronen oder Elektronen ermitteln. Durch solche aufwändigen Untersuchungen kennt man heute Größe und Form vieler Moleküle sehr genau. Man kann die Größe von Molekülen aber auch mit sehr einfachen Methoden, die sich im Rahmen eines Anfängerpraktikums durchführen lassen, gut bestimmen. (Versuch 4.1)

Der absolute Energieinhalt eines Atoms oder Moleküls ist für den Chemiker von eher geringem Interesse. Viel interessanter ist die Frage, welche Energiebeträge (Energiequanten) ein solches Teilchen aufnehmen oder abgeben kann. Atome und Moleküle können, abgesehen von der kinetischen Energie des Teilchens als Ganzem, nur in ganz bestimmten, erlaubten Energiezuständen auftreten, s. Abb. 4.1.

Den Zustand niedrigster Energie bezeichnet man als Grundzustand E_0 . Darüber liegen die Anregungszustände E_i mit $i = 1, 2, 3, \dots$. Das entsprechende Energieniveauschema ist charakteristisch für jede Atom- oder Molekülsorte und daher ein eindeutiges Erkennungsmerkmal. Man erhält die relative Lage der Energieniveaus eines Atoms oder Moleküls quantitativ, indem man die entsprechenden Energiedifferenzen¹ ΔE_{ij} zwischen den Energieniveaus i und j misst. Dies kann auf zwei Wegen geschehen:

(a) Man bringt die zu untersuchenden Teilchen z. B. durch Stöße bei höheren Temperaturen in angeregte Zustände. Die Rückkehr in niedrigere Zustände erfolgt dann unter Abgabe von Lichtquanten (Photonen), deren Energiegehalt E_{photon} gerade mit ΔE_{ij} übereinstimmt; diese Energiedifferenz wird als Licht emittiert (Emissionsspektroskopie). Die ausgesandten Lichtfarben bezeichnet man als Spektrallinien.

(b) Man verwendet Photonen bekannter Energie als Messsonde und bestrahlt mit diesen die zu untersuchenden Teilchen. Stimmt die Energie E_{photon} der Photonen gerade mit einer Differenz ΔE_{ij} überein, so werden sie mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit absorbiert, d.h. von den Atomen oder Molekülen aufgenommen. Die ursprünglich vorhandene Lichtintensität wird auf diese Weise bei bestimmten Wellenlängen abgeschwächt (Absorptionsspektroskopie).

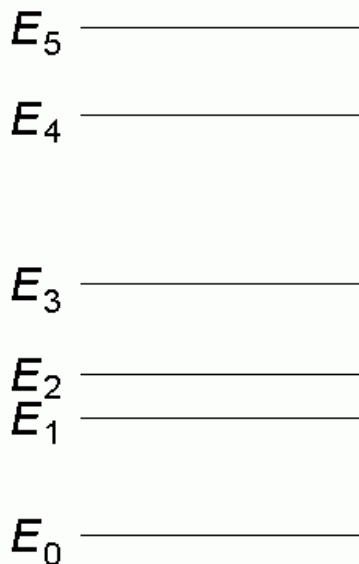


Abb. 4.1: Mögliche energetische Zustände eines Atoms oder Moleküls

¹griechischer Buchstabe Δ , sprich Delta, häufig Symbol für eine Differenz

4 Eigenschaften von Atomen und Molekülen

Die Energie der Photonen ist über die einsteinsche Beziehung mit der Frequenz² ν und der Wellenlänge³ λ des Lichtes verknüpft

$$E_{\text{Photon}} = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad , \quad (4.1)$$

wobei h das plancksche Wirkungsquantum und c die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum sind. Die Ermittlung des relativen Energieniveauschemas einer Atom- oder Molekülsorte wird dadurch auf die experimentelle Bestimmung der Wellenlänge von Licht zurückgeführt. Sie wird mit Spektroskopen oder Spektrofotometern durchgeführt, deren grundsätzlicher Aufbau in Abb. 4.2 schematisch dargestellt ist.

Das Licht einer Lichtquelle Q beleuchtet den Eintrittsspalt S , der in der Brennebene einer Linse L_1 liegt. Das durch diese Linse parallel gemachte Lichtbündel wird durch ein Prisma P umso stärker abgelenkt, je kürzer die Wellenlänge des Lichtes ist.

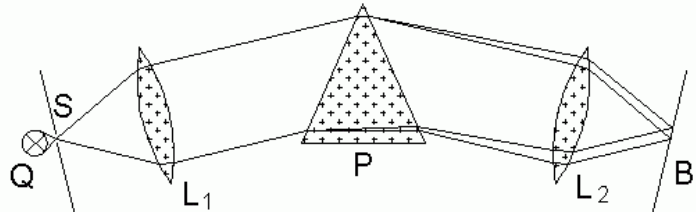


Abb. 4.2: Strahlengang im Spektroskop

Eine weitere Linse L_2 fokussiert schließlich die Lichtbündel unterschiedlicher Wellenlängen räumlich voneinander getrennt. Die in der Brennebene B der Linse L_2 entstehenden farbigen Bilder des Eintrittspalts lassen sich dann auf zwei Weisen beobachten:

Im Spektroskop sitzt in der Brennebene B der Linse L_2 eine Mattscheibe und dahinter eine Lupe (Okular), mit der die verschiedenen Spaltbilder auf der Mattscheibe als Linien beobachtet werden. Sie sind umso schärfer, je schmaler die Spaltbreite des Eintrittspalts gewählt wird; andererseits umso heller, je breiter der Spalt eingestellt worden ist. Die Spaltbreite soll so optimiert werden, dass eng benachbarte Linien noch unterschieden werden können und die lichtschwächsten Linien noch erkennbar sind. Die Wellenlänge des Lichts kann auf einer eingespiegelten Skala abgelesen werden. Die Skala, die über eine Justierschraube verschoben werden kann, wird mit Licht bekannter Wellenlänge kalibriert. Bei den hier eingesetzten Handspektroskopen ist die Natrium-D-Linie bei 589 nm markiert.

Beim Spektrofotometer sitzt in der Brennebene B der Linse L_2 ein Austrittsspalt von der Form des Spaltbilds. Das Prisma P wird um eine Achse senkrecht zur Zeichenebene drehbar angeordnet. Für jede Stellung liegt dann ein Spaltbild ganz bestimmter Wellenlänge auf dem Austrittsspalt. Mit einem geeigneten Detektor hinter dem Austrittsspalt kann somit die Intensität I_0 des eingestrahnten Lichts als Funktion der Wellenlänge λ ermittelt werden. Die Wellenlängenkalibrierung wird bereits vom Gerätehersteller durchgeführt.

Misst man neben der Intensität I_0 ohne Probe im Strahlengang auch noch die Intensität I , die sich einstellt, wenn die zu untersuchende Probe zwischen Lichtquelle und Eintrittsspalt oder zwischen Austrittsspalt und Detektor steht, so gilt folgender Zusammenhang, der als Lambert-Beersches Gesetz (Herleitung in Abschnitt C.2) bekannt ist:

²griechischer Buchstabe ν , sprich: nü

³griechischer Buchstabe λ , sprich: lambda

$$E = \lg \frac{I_0}{I} = \epsilon cl \quad (4.2)$$

Dabei sind E die Extinktion, c die Konzentration der Probe, l deren Schichtdicke und ϵ der dekadische Extinktionskoeffizient. Da E einheitenfrei ist, muss ϵ die Einheiten von $c^{-1} \cdot l^{-1}$ haben, bei uns also $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$. Die Größen E , I_0 , I und ϵ hängen von der Wellenlänge ab. ϵ steht für die Wahrscheinlichkeit, dass ein Atom oder Molekül bei Angebot eines „passenden“ Photons ($E_{\text{Photon}} = \Delta E_{ij}$) aus einem niedrigen Energiezustand in einen angeregten Zustand übergeht. Misst man E für eine Probe bekannter Konzentration, so kann man eine unbekannte Konzentration der gleichen Probe durch Messung des entsprechenden Extinktionswertes bestimmen, wenn man λ konstant hält.

4.1 Größe von Stearinsäuremolekülen

Auszuleihende Geräte: 10-mL-Bürette, Kunststoffwanne, Stearinsäurelösung

Aus der Fläche F_G und der Masse m eines monomolekularen Stearinsäurefilms sollen die Fläche F_S eines einzelnen Moleküls im Film sowie die Länge d (= Dicke des Stearinsäurefilms) ermittelt werden.

Ein monomolekularer Film entsteht, wenn ein geeignetes Volumen V einer Stearinsäurelösung mit genau bekannter Massenkonzentration c_m auf eine Wasseroberfläche getropft wird und das Lösungsmittel verdunstet. Die auf der Wasseroberfläche zurückbleibenden Stearinsäuremoleküle haben ein polares (hydrophil, wasserliebend) Ende an einer langen, unpolaren Kohlenwasserstoffkette (hydrophob, wasserabstoßend). Man sagt, sie sind amphiphil.⁴ Die Moleküle tauchen mit ihren polaren Carboxylgruppen in die Wasseroberfläche ein; die unpolaren Kohlenwasserstoffketten werden aus dem Wasser herausgedrängt.

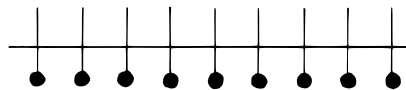


Abb. 4.3: Stearinsäuremoleküle auf Wasseroberfläche

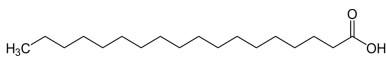


Abb. 4.4: Stearinsäuremolekül

Die Bürette wird mit einem Bürettenhalter so an einem Stativ befestigt, dass darunter genug Platz für die Kunststoffwanne ist. Die Stearinsäurelösung muss mit einer Spritzflasche in die Bürette gefüllt werden, damit die Konzentrationsänderung durch verdunstendes Heptan möglichst gering bleibt.

Das für die monomolekulare Bedeckung erforderliche Volumen Stearinsäurelösung wird über eine 10-mL-Bürette tropfenweise auf die Wasseroberfläche gegeben, wobei die Anzahl der Tropfen gezählt werden.⁵ Das Volumen eines einzelnen Tropfens kann ermittelt werden, indem man eine ausreichende Anzahl Tropfen (etwa 50 – 100) der Stearinsäurelösung in ein Gefäß laufen lässt und die entsprechende Volumenänderung an der Bürette abliest. Diese Messung sollte dreimal wiederholt werden; das Ergebnis wird arithmetisch gemittelt.

⁴amphiphil: griechisch für: beides liebend

⁵Das Volumen kann auf diese Weise deutlich genauer bestimmt werden als durch Ablesen an der Bürettenskala.

4 Eigenschaften von Atomen und Molekülen

Die gut gereinigte Wanne wird bis zur Markierung mit dest. Wasser gefüllt und so unter die Bürette gestellt, dass die Tropfen etwa auf die Mitte der Wasseroberfläche fallen.

Bei untergehaltenem Becherglas wird die Tropfgeschwindigkeit so eingestellt, dass etwa 10 Tropfen pro Minute austreten. Dann wird zwischen 2 Tropfen das Becherglas weggezogen. Nun werden die Tropfen gezählt. Wenn sich die Lösung nicht mehr gut auf der Wasseroberfläche ausbreitet, dürfen nur noch einzelne Tropfen zugegeben werden. Die Oberfläche ist vollständig bedeckt, wenn eine runde Tropfbinde mindestens eine Minute auf der Wasseroberfläche liegen bleibt.

Berechnet werden soll die „Fläche“ eines Stearinsäuremoleküls, also der Platz, den ein Molekül auf der Wasseroberfläche einnimmt, sowie die Dicke des Films, der nach Abb. 4.3 der Länge eines Stearinsäuremoleküls entspricht.

Bei der Berechnung der Fläche geht man davon aus, dass die Stearinsäuremoleküle dicht gepackt auf der Oberfläche liegen, also keine Lücken mehr zwischen den einzelnen Molekülen vorhanden sind. Die Moleküle auf der Oberfläche teilen sich die Gesamtfläche der Wanne. Die auf ein Molekül kommende Fläche F_S ist der Quotient aus Gesamtfläche F_G und Anzahl der Stearinsäuremoleküle N_S .

$$F_S = \frac{F_G}{N_S} \quad (4.3)$$

N_S erhält man aus der Stoffmenge n und der Avogadroschen Zahl N_A :

$$N_S = n \cdot N_A \quad (4.4)$$

Gl. 4.4 wird in Gl. 4.3 eingesetzt

$$F_S = \frac{F_G}{nN_A} \quad (4.5)$$

Es fehlt noch die aufgetropfte Stoffmenge n der Stearinsäure. Bekannt ist das Volumen V_L der aufgetropften Lösung. Zwischen der aufgetropften Masse der Stearinsäure m , der Massenkonzentration c_m der Lösung und dem aufgetropften Volumen V_L besteht der Zusammenhang $m = V_L \cdot c_m$, weiterhin hängen Masse m , Stoffmenge n und molare Masse M der Stearinsäure im Verhältnis $m = n \cdot M$ zusammen.

$$F_S = \frac{F_G}{n \cdot N_A} = \frac{MF_G}{mN_A} = \frac{MF_G}{V_L c_m N_A} \quad (4.6)$$

Die Dicke des Films erhält man aus seinem Volumen V_F nach Division durch die Fläche

$$d = \frac{V_F}{F_G} \quad (4.7)$$

V_F kann man aus der Masse und der Dichte des Films erhalten

$$V_F = \frac{m}{\rho} \quad (4.8)$$

Gl. 4.8 wird in Gl. 4.7 eingesetzt und man erhält für die Dicke des Films

$$d = \frac{V_F}{F_G} = \frac{m}{\rho F_G} \quad (4.9)$$

Benötigt werden noch Dichte⁶ $\rho = 0,838 \text{ g/mL}$ und die molare Masse $M = 284,5 \text{ g/mol}$ von Stearinsäure.

Berechnen Sie Länge und den „Flächenbedarf“ eines Stearinsäuremoleküls! Dafür erhalten Sie das Testat.

4.2 Eine einfache Spektralanalyse (T)

Auszuleihende Geräte: Handspektroskop, evtl. Jander-Blasius⁷

Stellen Sie mit Hilfe des Handspektroskops fest, welche der Elemente Li, Na, K, Ca, Sr und Ba in der ausgegebenen Probe vorhanden sind (maximal sind drei vorhanden). Dazu untersuchen Sie zunächst ausstehende Salze der reinen Alkali- und Erdalkalimetalle⁸, wobei Sie sich mit der Funktionsweise des Handspektroskops vertraut machen und Ihre Beobachtungen mit Literaturwerten aus Tabellen und Tafeln in Lehrbüchern (z. B. im Jander-Blasius, Anhang, erhältlich in der Geräteausgabe) vergleichen. Um wirklich reine Substanzen untersuchen zu können, bringen Sie die Probe in die Flamme des Bunsenbrenners, in der einzelne Atome oder auch Ionen durch Zufuhr thermischer Energie aus dem Kristallverband herausgelöst und angeregt werden. Natürlich sehen Sie im Spektroskop dann nicht nur die Emission der Probe, sondern auch die der Flamme selbst: ein kontinuierliches Spektrum, so wie Sie es auch im täglichen Leben beim Regenbogen beobachten können.

Im Einzelnen sollten Sie unter einem Abzug wie folgt vorgehen:

- Für die Durchführung des Experiments sollte man sich einen dunklen Abzug möglichst weit entfernt von den Fenstern aussuchen und die Beleuchtung des Abzuges ausschalten.
- Ein Magnesiastäbchen wird zunächst in der entleuchteten Flamme eines Bunsenbrenners sorgfältig ausgeglüht. Zu diesem Zweck taucht man das Magnesiastäbchen von Zeit zu Zeit in ein kleines Becherglas mit konzentrierter Salzsäure, bis das glühende Magnesiastäbchen die Flamme nicht mehr färbt.
- Man drückt das noch heiße, ausgeglühte Magnesiastäbchen in einen Teil der Probe, wobei einige Körnchen haften bleiben.
- Das so vorbereitete Stäbchen hält man in die heißeste Stelle der Brennerflamme, die man durch das Handspektroskop beobachtet.

Natrium ist als Verunreinigung in allen Proben, in der Salzsäurelösung und im Brenner vorhanden. Ein Natriumnachweis ist nur dann positiv, wenn die gelbe Färbung lange und sehr intensiv sichtbar bleibt. Natrium bringt durch seine sehr intensive Emission noch ein weiteres Problem mit sich: Es überstrahlt bisweilen auch im Handspektroskop die Emission anderer Elemente, insbesondere die sehr Schwache von Kalium. Hier schafft ein Kobaltglas als Filter

⁶von flüssiger Stearinsäure in der Nähe des Schmelzpunkts von 69°C

⁷Gerhart Jander, Ewald Blasius: „Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie.“

⁸Nehmen Sie Chloride oder Nitrate.

4 Eigenschaften von Atomen und Molekülen

Abhilfe; es absorbiert gelbes Licht und lässt Rotes durch. Im Allgemeinen empfiehlt es sich, das Spektroskop mit Stativmaterial auf die Flamme einzustellen, da manche Flammenfärbungen nur für eine Sekunde auftreten.

Die Ansage der Substanzen wird wie bei den Analysen (s. Abschnitt 10.4 auf Seite 106) gehandhabt: Sie schreiben Ihre Vermutung, welche Substanzen in der Probe enthalten sind, in Ihr Laborbuch und legen dies in der Geräteausgabe vor.

Testiert werden die gefundenen Substanzen.

4.3 Das Lambert-Beersche Gesetz (T)

Auszuleihende Geräte: Küvette

Das Spektralfotometer⁹ muss 30 Minuten vor der Verwendung eingeschaltet werden. Bei der Grundeinstellung gehen Sie wie folgt vor:

- Die Messwellenlänge wird mit den Pfeiltasten auf 525 nm (Absorptionsmaximum des Permanganat-Ions) eingestellt und bleibt während des ganzen Experiments unverändert.
- Eine sorgfältig gereinigte Küvette (mehrfach mit Wasser ausspülen) wird mit Wasser gefüllt und in den Küvettenraum eingeführt. Die Flüssigkeit muss blasenfrei sein.
- Die Anzeige wird mit dem ZERO-Knopf genullt.

Kaliumpermanganat

Zur Überprüfung des in Abschnitt C.2 hergeleiteten Lambert-Beerschen Gesetzes (Gl. 4.2) wird eine wässrige Kaliumpermanganatlösung frisch hergestellt. Dazu werden etwa 8 bis 10 mg KMnO_4 eingewogen¹⁰ (Analysenwaage¹¹) und in einem Erlenmeyerkolben in etwa 150 mL Wasser gelöst. Das ist die sogenannte Stammlösung mit der Konzentration c_0 .

Für die Messungen wird dieselbe Küvette verwandt, die bei der Kalibrierung benutzt wurde. Sie sollen Lösungen mit den in Tab. 4.1 angegebenen Konzentrationen vermessen.

Sie stellen diese selbst durch Verdünnung aus der Stammlösung mit der Konzentration c_0 her. Besonders genau können Sie die Verdünnungsreihe herstellen, wenn Sie mit der Bürette die berechnete Menge Stammlösung in einen Messkolben geben und dann bis zum Eichstrich auffüllen. Ein möglicher Rechenweg ist in Abschnitt B.3 auf Seite 30 erklärt.

c (als Bruch)	c (Dezimal)
c_0	$1.00 \cdot c_0$
$3c_0/4$	$0.750 \cdot c_0$
$2c_0/3$	$0.667 \cdot c_0$
$c_0/2$	$0.500 \cdot c_0$
$c_0/3$	$0.333 \cdot c_0$
$c_0/4$	$0.250 \cdot c_0$
$c_0/6$	$0.167 \cdot c_0$
$c_0/8$	$0.125 \cdot c_0$
$c_0/10$	$0.100 \cdot c_0$

Tab. 4.1: Konzentrationen von KMnO_4 , die vermessen werden sollen

⁹Geräteausgabe, wird auf Anforderung rausgestellt

¹⁰Trotzdem sollen Sie die eingewogene Menge *genau* aufschreiben!

¹¹Die Analysenwaage steht in der Geräteausgabe und wird dort benutzt.

Die neun Lösungen werden, beginnend mit der kleinsten Konzentration, nacheinander vermessen. Nach dem Einsetzen der Küvette (Markierung beachten) kann die Extinktion direkt am Gerät abgelesen werden. Nach jeder Messung die Küvette reinigen und trocknen. Die trockene Küvette zweimal mit der zu vermessenden Lösung spülen, bevor Sie messen.

Testiert werden die gemessenen Extinktionswerte. Tragen Sie diese im Protokoll in einem Diagramm gegen die Konzentration auf, siehe Abschnitt B.6.2.

Unbekannte Farbstofflösung

Ermitteln Sie die Konzentration der ausgegebenen Farbstofflösung. Die einzustellende Wellenlänge und der Extinktionskoeffizient werden bei der Lösung angegeben. (Methylenblau, $\epsilon_{665\text{nm}} = 7,15 \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Stellen Sie die angegebene Wellenlänge am Spektralfotometer ein. Weiterhin brauchen Sie die Schichtdicke l der Küvette: Diese beträgt 1 cm.

Stellen Sie durch Verdünnen der ausgegebenen Lösung mit dem angegebenen Lösungsmittel zwei Farbstofflösungen mit Konzentrationen von

- a) $3,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$
- b) $1,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$

her.

Überprüfen Sie die Konzentrationen jeweils mit dem Spektrometer. Dabei bestimmen Sie die Extinktion der verdünnten Lösungen und berechnen mit Hilfe des Lambert Beerschen Gesetzes die Konzentration. Falls Sie sorgfältig gearbeitet haben, stimmen die berechneten Konzentrationen mit denen in der Aufgabenstellung überein.

Testiert werden die berechnete Konzentration der unbekanntes Lösung sowie die gemessenen Extinktionen der verdünnten Lösungen.

5 Das chemische Gleichgewicht

Eine chemische Reaktion in der Gasphase oder in Lösung, etwa nach der allgemeinen Reaktionsgleichung



läuft niemals so weit in der einen oder der anderen Richtung ab, dass die Ausgangsstoffe vollständig verbraucht werden. Sie kommt zum Stillstand, sobald ein bestimmter Umsatz erreicht ist. Dieser Umsatz kann natürlich - was auch in vielen Fällen beobachtet wird - nahe beim vollständigen Umsatz liegen. Der gleiche Endzustand wird erreicht, wenn man die Reaktion in umgekehrter Richtung ablaufen lässt. Dieser Endzustand ist der stabile Zustand des Systems: das chemische Gleichgewicht. Pro Zeiteinheit reagieren genau so viele Moleküle A und B miteinander, wie durch die umgekehrte Reaktion aus C und D entstehen: ein dynamisches Gleichgewicht. In der Reaktionsgleichung wird das durch einen Doppelpfeil (\rightleftharpoons) symbolisiert.

Bei welchem Mengenverhältnis die Reaktionspartner im Gleichgewicht sind, wird durch das Massenwirkungsgesetz (MWG, Gl.(5.2)) beschrieben. Die Reaktion läuft so weit ab, bis für die Konzentrationen¹ $c(A)$, $c(B)$, $c(C)$ und $c(D)$ der beteiligten Stoffe die Gleichung

$$K_c = \frac{c^c(C) \cdot c^d(D)}{c^a(A) \cdot c^b(B)} \quad (5.2)$$

erfüllt ist.

Die Massenwirkungskonstante K_c ist ebenso wie die Geschwindigkeitskonstante k keine universelle Konstante, sondern eine Größe, die nur in Bezug auf die Variable „Konzentration“ konstant ist. Von allen anderen physikalischen Parametern, insbesondere der Temperatur, ist sie mehr oder weniger stark abhängig.

Anstelle der Konzentration bei Reaktionen in Lösung werden bei Reaktionen in der Gasphase häufig die Partialdrücke p_i oder die Stoffmengenanteile x_i verwandt. Die entsprechenden Massenwirkungskonstanten werden dann mit K_p bzw. K_x bezeichnet.

Neben chemischen Gleichgewichten in homogener Phase, z. B. in der Gasphase oder in Lösung, gibt es auch Gleichgewichte zwischen verschiedenen Phasen. So treten aus der Oberfläche eines festen Salzes AB , das mit einer gesättigten Lösung dieses Salzes in Berührung steht, einerseits ständig Ionen A und B in die Lösung über; andererseits werden ständig vom festen Salz Ionen aus der Lösung aufgenommen und in das Kristallgitter eingebaut, wofür man formal die folgende Gleichung schreiben kann:



¹Die Schreibweisen $c(A)$, c_A und $[A]$ sind äquivalent: Welche Sie verwenden ist Geschmackssache.

Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes (5.2) auf dieses Gleichgewicht liefert

$$K_c = \frac{c(A^+) \cdot c(B^-)}{c(AB)} \quad (5.4)$$

Solange festes Salz als Bodensatz vorhanden ist, kann man die Konzentration c_{AB} als konstant ansehen und Gl. (5.3) deshalb zu

$$L = c(A^+) \cdot c(B^-) \quad (= K_c \cdot c(AB)) \quad (5.5)$$

vereinfachen. Dabei tritt an die Stelle der Massenwirkungskonstante K_c jetzt das Löslichkeitsprodukt L . Es ist bei vorgegebener Temperatur eine für das betreffende Salz und das Lösungsmittel charakteristische Größe. Gl. (5.5) beschreibt nur das Lösungsgleichgewicht eines Salzes vom Typ AB . Die allgemein gültige Form des Löslichkeitsproduktes für ein Salz A_yB_x , das in y Anionen A^{x+} und in x Kationen B^{y-} zerfällt, lautet

$$L = c^y(A^{x+}) \cdot c^x(B^{y-}) \quad (5.6)$$

Besonders für technische Zwecke ist es wichtig zu wissen, wie sich ein chemisches Gleichgewicht durch äußere Faktoren beeinflussen lässt. Ganz allgemein wird das Verhalten einer Gleichgewichtsreaktion durch das Prinzip von Le Chatelier und Braun (Prinzip vom kleinsten Zwang) beschrieben. Dieses besagt: Übt man auf ein System im Gleichgewicht durch Änderung der äußeren Bedingungen einen Zwang aus, so verschiebt sich das Gleichgewicht derart, dass es dem äußeren Zwang auszuweichen versucht.

Bei Gleichgewichtsreaktionen in Lösung stehen z. B. die folgenden „Zwangmaßnahmen“ zur Verfügung:

- a) Temperaturänderungen
- b) Konzentrationsänderungen
- c) Änderung des Lösungsmittels

Ein chemisches Gleichgewicht wird bei einer Temperaturerhöhung so verschoben, dass die wärmeverbrauchende (endotherme) Reaktion abläuft. Die Verschiebung eines Gleichgewichts in Lösung durch Konzentrationsänderungen kann man z. B. über eine Verdünnung der Lösung in bestimmten Fällen erreichen. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Zugabe oder Wegnahme einer Komponente des Gleichgewichtssystems. Entfernt man z. B. bei der Reaktion



die Komponente AB aus dem Gleichgewicht (Abdestillation oder Ausfällung), stellen sich die Konzentrationen im MWG

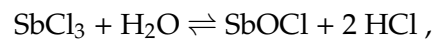
$$K_c = \frac{c_{AB}}{c_A \cdot c_B} \quad (5.8)$$

so ein, dass c_A und c_B kleiner werden, damit K_c konstant bleibt. Ist eines der Edukte, z. B. Komponente A in Gl. (5.7), polar, so werden die Moleküle A versuchen, sich umso mehr mit Lösungsmittelmolekülen zu umgeben, je polarer das Lösungsmittel selbst ist. Bei sonst gleichen Bedingungen wird somit die Gleichgewichtskonstante K_c umso kleiner sein, je polarer das Lösungsmittel ist (die Hinreaktion wird durch die Lösungsmittelhülle behindert).

5.1 Verhalten einer wässrigen Lösung von Antimontrichlorid

Geben Sie in einem Reagenzglas zu einer etwa erbsengroßen Menge SbCl_3 tropfenweise Wasser. Wenn sich ein weißer Niederschlag gebildet hat, geben Sie konzentrierte Salzsäure dazu, dann wieder mehr Wasser. Mischen Sie den Inhalt immer wieder durch Schütteln des Reagenzglases.

Diskutieren Sie Ihre Beobachtungen im Protokoll bezüglich des vorliegenden Gleichgewichts



bei dem aus Antimontrichlorid und Wasser Antimonoxichlorid und Salzsäure entstehen. Stellen Sie das MWG für die Reaktion auf.

SbCl_3 ist leicht löslich, SbOCl bildet einen schwer löslichen weißen Niederschlag.

5.2 Dissoziationsgleichgewicht von Eisenthiocyanat

Geben Sie 2 mL Eisen(III)chloridlösung (FeCl_3), 2 mL Ammoniumthiocyanatlösung² (NH_4SCN) und 5 mL verdünnte Salzsäure zu 100 mL Wasser in einem geeigneten Becherglas. Füllen Sie vier Reagenzgläser etwa 5 cm dieser hergestellten Lösung. In ein Reagenzglas geben Sie zusätzlich 1 mL der Ammoniumthiocyanat-Stammlösung, in ein weiteres zusätzlich 1 mL der Eisen(III)-chlorid-Stammlösung. Das Dritte bleibt ohne Zusatz. Wie ändert sich die Farbintensität der Lösungen?

Zuletzt geben Sie in das vierte Reagenzglas mit einer Spritzflasche langsam Wasser, während Sie von oben in das Reagenzglas schauen und den Inhalt durch Schütteln vermischen. Ändert sich die Farbintensität? Würden Sie dieses Ergebnis auch bei der Verdünnung einer Kaliumpermanganatlösung erwarten? (Siehe Lambert-Beersches Gesetz, Gl. 4.2 auf S. 69.)

In der Lösung bildet sich die Komplexverbindung Eisenthiocyanat nach der Reaktionsgleichung



Fe^{3+} -Ionen sind schwach gelb, Thiocyanationen sind farblos und Eisenthiocyanat ist tiefrot.

Diskutieren Sie im Protokoll die Beobachtungen anhand der Reaktionsgleichung und stellen Sie das MWG für die Reaktion auf.

5.3 Herabsetzung der Löslichkeit durch Zusatz gleichioniger Stoffe

Bereiten Sie eine bei Raumtemperatur gesättigte Kaliumperchlorat-Lösung (maximal 25 mL), indem Sie eine Probe Kaliumperchlorat in heißem Wasser lösen und die Lösung auf etwa Raumtemperatur abkühlen lassen.³ Hierbei soll ein Teil des gelösten Kaliumperchlorats auskristallisieren.

²Beide Stammlösungen stehen in der Geräteausgabe aus, füllen Sie sich dort etwas in zwei Reagenzgläser ab.

³Durch kaltes Wasser kann man das Abkühlen beschleunigen. Nicht dazugeben!

5.4 Kopplung von zwei Lösungsgleichgewichten

Dekantieren oder pipettieren⁴ Sie die gesättigte Kaliumperchloratlösung in vier Reagenzgläser ab. Versetzen Sie je eine Probe der Lösung mit einigen Tropfen konzentrierter Kaliumchlorid-, Kaliumnitrat-, Natriumperchlorat- und Natriumchlorid-Lösung.

Diese Lösungen stellen Sie her, indem Sie ein Reagenzglas etwa 1 cm hoch mit Wasser füllen und dann kleine Portionen des Salzes dazugeben, bis trotz kräftigen Schüttelns ein Bodensatz zurückbleibt. Nach kurzer Wartezeit kann dann die gesättigte Lösung abpipettiert werden.

5.4 Kopplung von zwei Lösungsgleichgewichten

Alle Lösungen für diesen Versuch stehen in der Geräteausgabe aus. Benutzen Sie *nicht* die in den Laborregalen ausstehenden Lösungen, deren Konzentrationen sind nicht ausreichend genau eingestellt.

Zu 25 mL einer 0,01 M NaCl-Lösung geben Sie 0,5 mL einer K₂CrO₄-Lösung, die 5 g K₂CrO₄ in 100 mL Wasser enthält. Anschließend lassen Sie aus einer Bürette von einer 0,1 M AgNO₃-Lösung unter Schütteln einige Milliliter zutropfen. Verschwenden Sie möglichst nichts von der AgNO₃-Lösung, diese ist teuer. Holen Sie etwa 10 mL AgNO₃-Lösung in einem geeigneten Becherglas und bringen Sie überschüssige, nicht verunreinigte Reste zurück in die Geräteausgabe.

Achten Sie auf Farbänderungen an der Eintropfstelle. Wie viel Silbernitratlösung ist zugegeben worden, wenn die Farbe an der Eintropfstelle nicht mehr verschwindet? Welches Salz fällt zuerst?

Berechnen Sie in der Auswertung des Versuchs die theoretische Reihenfolge der Fällungen mit Hilfe der Löslichkeitsprodukte und vergleichen Sie sie mit Ihren Beobachtungen. Die Löslichkeitsprodukte betragen ca. $10^{-10} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ für AgCl und ca. $10^{-12} \text{ mol}^3/\text{L}^3$ für Ag₂CrO₄.

⁴Mit einer Tropfpipette, siehe Abb. 1.2

6 Säuren und Basen

Dissoziiert eine Substanz in wässriger Lösung entsprechend



so bezeichnet man diese Substanz als Säure. Entsprechend gilt für eine Base



Sowohl das Wasserstoffion H^+ als auch das Hydroxidion OH^- treten in Wasser nicht frei, sondern nur hydratisiert (von Wasser eng umgeben) auf. Es bilden sich Komplexe aus, für die beim Wasserstoffion unter anderem die Komplexe H_3O^+ (Oxonium oder Oxoniumion) und $H_9O_4^+$ nachgewiesen worden sind. Für Berechnungen ist der Grad der Hydratisierung der Ionen unwichtig, daher wird oft die einfache Schreibweise H_3O^+ oder nur H^+ verwandt.

Viele Säuren (H_2SO_4 , H_3PO_4) und Basen ($Ca(OH)_2$) können mehrere Wasserstoff- bzw. Hydroxidionen abgeben. Die einzelnen Stufen der Dissoziation sind unabhängig voneinander, die Säure- bzw. Basenstärke nimmt mit zunehmendem Dissoziationsgrad stark ab.

Je nach Lage der Gleichgewichte (6.1) bzw. (6.2) unterscheidet man zwischen starken und schwachen Säuren bzw. Basen. Bei den starken Säuren (HCl , HNO_3) und starken Basen ($NaOH$) liegt das Gleichgewicht in wässrigen Lösungen vollständig auf der rechten Seite, und die undissoziierte Form kann in verdünnten Lösungen nicht nachgewiesen werden. Man spricht von vollständiger Dissoziation. Bei den schwachen Säuren (CH_3COOH , H_2CO_3) und Basen (NH_4OH) wird eine stärkere Dissoziation erst in sehr verdünnten Lösungen beobachtet. Im Fall der Kohlensäure (H_2CO_3) und des Ammoniumhydroxids (NH_4OH) besteht die undissoziierte Form aus einer Lösung von CO_2 bzw. NH_3 in Wasser.

Für die Gleichgewichte (6.1) und (6.2) gilt:

$$K_S = \frac{c_{H^+} \cdot c_{A^-}}{c_{HA}} \quad (6.3)$$

$$K_B = \frac{c_{B^+} \cdot c_{OH^-}}{c_{BOH}} \quad , \quad (6.4)$$

wobei unter c_{H^+} und c_{OH^-} die Gesamtkonzentration aller Spezies verstanden wird, die aus den H^+ bzw. OH^- -Ionen durch Solvatisierung entstanden sind. K_S und K_B werden als Säurekonstante oder Säure-Dissoziationskonstante bzw. Basekonstante bezeichnet.

Bei vielen Prozessen spielt die Konzentration der Oxoniumionen eine wichtige Rolle. Da sich diese Konzentration über viele Größenordnungen ändern kann, hat man eine logarithmische Größe eingeführt und definiert als pH-Wert den negativen dekadischen Logarithmus der Oxoniumionen-Konzentration

$$pH = -\lg \frac{c_{H^+}}{c^\ominus} \quad , \quad (6.5)$$

wobei die Standardkonzentration c^\ominus 1 mol/L beträgt.

Berechnung des pH-Werts einer Säure

Bei starken Säuren stimmt c_{H^+} mit der Säurekonzentration überein. Bei den starken Basen gelangt man so zur Konzentration der OH^- -Ionen. In wässrigen Lösungen sind nun die Konzentration der H^+ - und OH^- -Ionen nicht unabhängig voneinander. Es gilt



$$K = \frac{c_{H^+} \cdot c_{OH^-}}{c_{H_2O}} \quad (6.7)$$

Weitgehend unabhängig von der Konzentration der Säure oder Base beträgt die Konzentration des Wassers 55 mol/L. (Wie berechnet man diesen Wert?) Sie kann daher in die neue Konstante K_w mit einbezogen werden

$$K_w = c_{H^+} \cdot c_{OH^-} = 10^{-14} \text{ mol}^2 / \text{L}^2 \quad (6.8)$$

Das Produkt auf der rechten Seite wird als Ionenprodukt des Wassers bezeichnet. Der Wert von K_w beträgt bei Raumtemperatur etwa $10^{-14} \text{ mol}^2 / \text{L}^2$. Mit Hilfe von Gl. (6.8) lässt sich der pH-Wert der Lösung einer starken Base aus der Hydroxidionen-Konzentration berechnen.

Die schwache Dissoziation soll nur für den Fall der Säuren behandelt werden. Zu einer anschaulichen Gleichung und Darstellung kommt man auf folgendem Weg. Gl. (6.3) wird logarithmiert und umgeordnet

$$-pH = \lg K_S + \lg \frac{c_{HA}}{c_{A^-}} \quad (6.9)$$

Bezeichnet man den negativen dekadischen Logarithmus der Säuredissoziationskonstante K_S analog zu pH mit pK_S

$$pK_S = -\lg K_S \quad (6.10)$$

so erhält man

$$pH = pK_S + \lg \frac{c_{A^-}}{c_{HA}} \quad (6.11)$$

Bei 50%iger Dissoziation gilt daher $pH = pK_S$.

In Abb. 6.1 ist der pH-Wert verschiedener Lösungen als Funktion des Molenbruchs

$$x_{A^-} = \frac{c_{A^-}}{c_{A^-} + c_{HA}} \quad (6.12)$$

dargestellt. Dieser Molenbruch entspricht dem Dissoziationsgrad. Durch einige Umstellungen (siehe Abschnitt C.3) findet man folgenden Zusammenhang mit den Konzentrationen

$$\frac{c_{A^-}}{c_{HA}} = \frac{x_{A^-}}{1 - x_{A^-}} \quad (6.13)$$

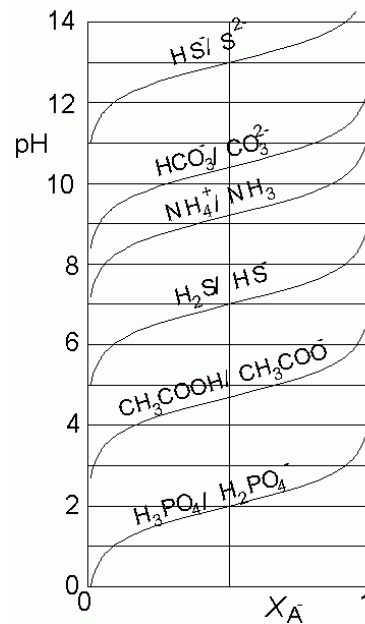


Abb. 6.1: pH-Wert verschiedener Puffergemische gemäß Gl.(6.11)

so dass mit Gl. (6.11) der pH-Wert aus dem Molenbruch x_{A^-} berechnet werden kann. Die Kurven weisen für alle Säuren die gleiche Form auf; sie sind nur in Ordinatenrichtung entsprechend dem Wert von pK_S verschoben. Dabei liegen im unteren Bereich die Mittelstarken, darüber die Schwachen und ganz oben schließlich die äußerst schwachen Säuren. Das Ammonium-Ion (NH_4^+) kann man nach einer erweiterten Säuredefinition von Brönstedt auch als Säure auffassen. Die Kurven für die starken Säuren, die in verdünnter wässriger Lösung vollständig dissoziiert sind (HCl , HNO_3 , H_2SO_4), fehlen in dieser Darstellung; sie liegen unterhalb der Abszisse im negativen pH-Bereich. Für Säuren, die mehr als ein Proton abgeben können, d. h. für die sog. 2-basischen (H_2SO_4 , H_2S u. a.) und 3-basischen Säuren (H_3PO_4 u. a.), existieren 2 bzw. 3 gegeneinander versetzte Kurven des in Abb. 6.1 dargestellten Typs. Für die 3-basischen Säuren sind dies die 3 Gleichgewichte



Die Säurestärke nimmt von AH_3 über AH_2^- bis AH^{2-} deutlich ab. Die Säurekonstanten sind so unterschiedlich, dass man die drei Gleichgewichte als voneinander unabhängig ansehen kann. Im flachen Bereich der Kurven ändert sich der pH-Wert nur verhältnismäßig geringfügig, wenn der Molenbruch von A^- geändert wird. In diesem Bereich ist der pH-Wert somit ziemlich stabil gegenüber dem Zusatz von Oxonium- bzw. Hydroxidionen, solange die zugesetzten Mengen nicht zu groß werden. Gemische von schwachen Säuren (schwachen Basen) mit ihren entsprechenden Salzen (z. B. $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$) im Verhältnis 1:1 nennt man Puffer, Puffergemische oder Pufferlösungen. Sie sind in der Lage, den pH-Wert einer Lösung bei Zusatz kleiner Mengen Säure oder Base fast konstant zu halten.

Wie schon in Gl. (6.6) und (6.7) zum Ausdruck kommt, gibt es keine wässrigen Lösungen, in denen nur Oxonium- oder Hydroxidionen vorkommen. Beide liegen immer gleichzeitig vor, wobei ihre Konzentrationen durch das schon genannte Ionenprodukt des Wassers verknüpft sind. Liegen gleiche Konzentrationen vor

$$c_{\text{H}^+} = c_{\text{OH}^-} = 10^{-7} \text{ mol / L} \quad , \quad (6.17)$$

nennt man die Lösung neutral. Ist die Oxoniumionenkonzentration größer als die Hydroxidionenkonzentration, ist die Lösung sauer, im umgekehrten Fall ist sie basisch oder alkalisch.

Wie stellt man fest, ob eine Lösung sauer, neutral oder basisch ist? Hierzu sind zwei Möglichkeiten von besonderer Bedeutung: Indikatoren und Glaselektrode.

Benutzung von Indikatoren

Indikatoren sind Säuren (oder Basen), bei denen die Säure AH eine andere Farbe aufweist als das zugehörige Säureanion A^- . Die wichtigsten Indikatoren sind in Tabelle 6.1 aufgeführt¹.

¹Nicht alle Indikatoren der Tabelle sind im Praktikum vorhanden.

Indikator	Farbe im Sauren	pH-Bereich des Umschlags	Farbe im Basischen
Thymolblau	rot	1,2 - 2,8	gelb
Methylorange	rot	3,1 - 4,5	gelb
Bromkresolgrün	gelb	3,8 - 5,5	blau
Methylrot	rot	4,2 - 6,3	gelb
Lackmus	rot	4,4 - 6,6	blau
Bromthymolblau	gelb	6,2 - 7,6	blau
Kresolrot	gelb	7,2 - 8,8	rot
Phenolphthalein	farblos	8,3 - 10,0	rot
Alizarinrot	gelb	10,0 - 12,1	lavendel

Tab. 6.1: Umschlagsbereiche und Farben einiger Indikatoren

Für die aus Säuren bestehenden Indikatoren gilt der in Abb. 6.1 gezeigte Zusammenhang zwischen pH-Wert und Molenbruch x_{A^-} . Der jeweilige pK_S -Wert liegt etwa in der Mitte des in obiger Tabelle angegebenen pH-Bereichs, in dem der Farbumschlag erfolgt. Bei pH-Werten, die unterhalb dieses Bereichs liegen, beobachtet man überwiegend die Farbe der Indikatorsäure, bei pH-Werten oberhalb dieses Bereichs überwiegend die Farbe des Anions. Die Überprüfung der zu untersuchenden Lösung mit verschiedenen Indikatoren gestattet somit, nicht nur die Unterscheidung zwischen zwei pH-Bereichen (z. B. sauer oder basisch), sondern die Bestimmung des pH-Werts im Umschlagsbereich auf 1 bis 2 pH-Einheiten genau. Üblicherweise wird heute Universalindikatorpapier verwendet, dessen Papier mit Indikatormischungen getränkt ist. Der Vergleich des damit in einer Lösung erhaltenen Farbtons mit einer Farbskala liefert den gesuchten pH-Wert. Bei konzentrierten Salzlösungen können durch nicht ideales Verhalten der Lösung Fehler von mehr als 1 pH-Einheit entstehen.

Benutzung der Glaselektrode

Dabei handelt es sich um eine elektrochemische Messmethode, bei der die durch die Nernst-Gleichung (Gl. 9.7) gegebene Abhängigkeit der Elektromotorischen Kraft (EMK) von der Konzentration entsprechender Ionenlösungen ausgenutzt wird (siehe Kapitel 9). Die Geräte zur Bestimmung der Oxoniumionenkonzentration nennt man pH-Meter. Sie bestehen im Prinzip aus einer Mess- und einer Vergleichselektrode sowie einem Spannungsmessgerät. Als Messelektrode wird heute i. A. eine Glaselektrode eingesetzt, deren Prinzip erst zu einem späteren Zeitpunkt behandelt werden kann. Mess- und Vergleichselektrode werden in einer Einstabmesskette zusammengefasst. Zum Justieren des pH-Meters werden zwei Pufferlösungen benutzt, deren pH-Werte den interessierenden Bereich möglichst gut einschließen.

Zwischen zwei Messungen muss die Glaselektrode gründlich gespült werden. Dazu wird sie über ein großes Becherglas gehalten und man lässt mit einer Spritzflasche demineralisiertes Wasser über den eintauchenden Bereich laufen.

Die pH-Meter sowie drei Pufferlösungen (pH 4, pH 7 und pH 10) werden in der Geräteausgabe ausgegeben. Die Geräte haben eine Funktion zur Überprüfung der eingebauten Batterie,

nutzen sie diese *kurz*, bevor Sie mit der Justierung beginnen. Lässt man die Testfunktion eingeschaltet, ist die Batterie innerhalb weniger Minuten leer.

Justierung

Nur die Zeigerinstrumente müssen justiert werden. Die pH-Meter mit Digitalanzeige werden am Anfang des Praktikums von einem Assistenten justiert und müssen während des Praktikums nicht mehr verstellt werden.

Beim Justieren der Zeigerinstrumente geht man wie folgt vor: Die Glaselektrode wird in die Pufferlösung mit pH 4 getaucht und die Anzeige des Gerätes kontrolliert, nachdem der Zeiger nicht mehr wandert (Wartezeit max. ca. 30 s). Gegebenenfalls wird der angezeigte Wert am Asymmetrieregler korrigiert. Danach wird die Glaselektrode in die Lösung mit pH 10 getaucht. Sollte der jetzt angezeigte Wert von 10 abweichen, wird er mit dem Regler für die Steilheit angepasst. Anschließend wird die Einstellung mit der Lösung mit pH 7 überprüft. Abweichungen größer als 0,2 pH sollten nicht auftreten, gegebenenfalls beginnt man wieder mit der Lösung für pH 4 und wiederholt die Justierung. Sollten Sie nach drei Durchgängen kein befriedigendes Ergebnis erreicht haben, rufen Sie einen Assistenten.

Neutralisation

Versetzt man eine bestimmte Stoffmenge Oxoniumionen in Form einer wässrigen Lösung einer starken Säure mit einer äquivalenten Menge Hydroxidionen in Form einer wässrigen Lösung einer starken Base, so beobachtet man Folgendes:

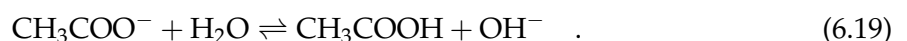
(a) Der pH-Wert beträgt nach dem Zusammengeben etwa 7. Die Konzentration von H^+ - und der OH^- -Ionen beträgt je 10^{-7} mol/L. Dies ist unabhängig davon, welche starke Säure bzw. starke Lauge verwendet wurde, und unabhängig davon, wie hoch die Konzentrationen der Ausgangslösungen waren. Die Oxonium- und Hydroxidionen haben sich miteinander zu Wasser umgesetzt



Diese Reaktion stellt die eigentliche Neutralisation dar. Sie ist beendet, wenn das chemische Gleichgewicht, das durch das Ionenprodukt des Wassers entsprechend Gl.(6.8) beschrieben wird, erreicht ist. Dies geschieht nach weniger als 10^{-10} s.

(b) Während der Reaktion erwärmt sich die Lösung. Bei der Neutralisation handelt es sich also um eine exotherme Reaktion. Die Reaktionswärme beträgt 55,8 kJ/mol.

Führt man dieses Experiment mit einer Schwachen anstelle der starken Säure durch, gibt man also äquivalente Mengen einer schwachen Säure und einer starken Base zusammen, so liegt der pH-Wert nach der Reaktion immer oberhalb 7 und zwar umso stärker, je schwächer die Säure ist, d. h. je kleiner die Säurekonstante K_S ist. Der Grund liegt darin, dass das formal entstandene und vollständig dissoziierte Salz, z. B. CH_3COONa , in wässriger Lösung mit Wasser entsprechend reagiert



Ähnliche Überlegungen kann man im Fall der Neutralisation einer starken Säure durch eine schwache Base anstellen, wobei sich ein pH-Wert < 7 einstellt. Bei der Auswahl des Indikators, der den Äquivalenzpunkt möglichst genau anzeigen soll, muss das beachtet werden. So ist Bromthymolblau, dessen Umschlagspunkt bei $\text{pH} = 7$ liegt und das für die Anzeige der Neutralisation einer starken Säure durch eine starke Base sehr gut geeignet ist, im Fall der Neutralisation von Essigsäure mit Natronlauge nicht brauchbar. Es würde vor Erreichen des Äquivalenzpunktes bereits einen schleppenden Umschlag aufweisen. Hier verwendet man besser Phenolphthalein mit einem Umschlagspunkt bei etwa $\text{pH} 9$.

Lesen Sie vor der Durchführung nochmals den Abschnitt über das Ablesen von Zeigerinstrumenten auf S. 31 und über die Benutzung der Bürette auf S. 33. Sie sollten Fragen der Assistenten beantworten können, wenn Sie mit den Geräten arbeiten.

6.1 Verhalten starker und schwacher Säuren und Basen

Auszuleihende Geräte: pH-Meter, Magnetrührer mit Fisch

Titrieren Sie nacheinander:

a) *genau* 25 mL 0,025 M HCl-Lösung mit 50 mL 0,025 M NaOH-Lösung (Indikator: Bromthymolblau)

b) *genau* 25 mL 0,025 M CH_3COOH -Lösung mit 50 mL 0,025 M NaOH-Lösung (Indikator: Phenolphthalein)

Die benötigten Lösungen der Säuren und Basen stehen in der Geräteausgabe aus, die Indikatorlösungen finden Sie auf einem Regal im Labor. Legen Sie die Säure in einem 100-mL-Becherglas vor. Während der ganzen Titration wird die Lösung mit einem Magnetrührer und Rührfisch gerührt. Lassen Sie dann aus einer Bürette langsam die Base zulaufen, wobei Sie den pH-Wert mit einem pH-Meter als Funktion der zugelaufenen Menge Base messen und in einer Tabelle protokollieren. Beobachten Sie genau, wann und wie der Umschlag erfolgt. Wenn Sie ein weißes Blatt Papier unter den Erlenmeyerkolben legen, können Sie Farbänderungen besser erkennen.

Testiert werden die Beobachtungen und die angefertigte Tabelle. Erstellen Sie ein Diagramm, in dem Sie alle gemessenen pH-Werte gegen die zugetropften Volumina auftragen.

6.2 Eigenschaften von Puffergemischen

Auszuleihende Geräte: pH-Meter, Magnetrührer mit Fisch

Stellen Sie die folgenden Lösungen her:

a) 50 mL Wasser

b) 50 mL Wasser mit einigen Spatelspitzen (ca. 1 - 2 g) NaCl

c) 50 mL 0,025 M CH_3COOH mit soviel festem CH_3COONa , dass die Lösung 0,025 M an CH_3COONa ist.

6 Säuren und Basen

Bedenken Sie bei der Berechnung der zuzugebenden Menge Natriumacetat, dass das austehende Salz evtl. Kristallwasser² enthalten kann! Beachten Sie das Etikett der Vorratsflasche.

Teilen Sie die hergestellten Lösungen in gleiche Mengen auf. Der eine Teil wird wie im Versuch 6.1 mit 0,025 M HCl-Lösung, der andere mit 0,025 M NaOH aus der Bürette versetzt. Ein Indikator wird nicht zugegeben, aber wieder mit Magnetprüher und Rührfisch gerührt. Notieren Sie während der Zugabe den pH-Wert und das Volumen der zugegebenen Säure oder Base in einer Tabelle. Testiert wird die angefertigte Tabelle.

Vergleichen Sie im Protokoll Ihre Beobachtungen und interpretieren Sie diese. Berechnen Sie mit Gl. (6.11) den zu erwartenden pH-Wert der Pufferlösung c). Der pK_S -Wert von Essigsäure beträgt 4,75.

Zeichnen Sie *ein* Diagramm, in dem Sie die gemessenen pH-Werte gegen die zugetropften Volumina auftragen.

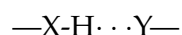
²Als Kristallwasser bezeichnet man in den Salzkristall eingebundene Wassermoleküle. Enthält ein Salz Kristallwasser, muss dies bei der Berechnung der Molaren Masse berücksichtigt werden. Die Mengenänderung des Wassers der Lösung kann in diesem Fall vernachlässigt werden.

7 Flüssigkeiten und flüssige Mischungen

Wechselwirkungen

Der Aufbau der Moleküle aus elektrisch geladenen Teilchen führt zu Wechselwirkungen zwischen den Molekülen, die den Zusammenhalt der festen wie der flüssigen Materie gewährleisten. Bei diesen Wechselwirkungen unterscheidet man im Fall elektrisch neutraler Teilchen hauptsächlich, geordnet nach steigender Stärke:

- Die Dispersionskräfte (van der Waals-Wechselwirkungen), die für die Stabilität des festen und flüssigen Zustandes von unpolaren Substanzen, insbesondere der Edelgase, verantwortlich sind.
- Die Dipol-Dipol-Wechselwirkung, die man zwischen polaren Teilchen beobachtet, d. h. zwischen Teilchen, bei denen der positive und der negative Ladungsschwerpunkt nicht zusammenfallen.
- Die Wasserstoff-Brücken oder H-Brücken, die eine Wechselwirkung über eine schwache Bindung darstellen und folgendermaßen dargestellt werden:



Dabei sind X und Y in der Regel O-, N- oder F-Atome der beiden Moleküle, die miteinander wechselwirken.

Mischungen von Flüssigkeiten

Flüssigkeiten unterscheiden sich von den völlig ungeordneten Gasen einerseits und den Kristallen mit ihrer regelmäßigen, räumlichen Anordnung der Bausteine andererseits durch eine Ordnung, die zwischen diesen beiden Extremen liegt. Der Aufbau einer Flüssigkeit aus unpolaren Molekülen wird durch die Konkurrenz der Dispersionskräfte, die zu einer möglichst dichten Packung führen würden, und der ungeordneten Bewegung aufgrund der thermischen Energie bewirkt. Eine bestimmte Struktur, wie sie bei Kristallen vorliegt, wird durch dieses Aufbauprinzip nicht bewirkt. Für polare Teilchen führen starke Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und Wasserstoff-Brücken in vielen Fällen zu einer Flüssigkeitsstruktur, die eine bestimmte Orientierung benachbarter Moleküle aufweist. Dies hat zur Folge, dass solche Flüssigkeiten oft Hohlräume enthalten, was in besonders ausgeprägtem Maß bei flüssigem Wasser der Fall ist. Eis und Wasser weisen eine Struktur auf, bei der jedes Sauerstoffatom von vier anderen Sauerstoffatomen tetraedrisch mit einem Wasserstoffatom dazwischen umgeben ist. Beim Wasser ist diese Struktur sehr stark gestört; beim Eis weniger.

7 Flüssigkeiten und flüssige Mischungen

Natürlich muss eine polare Gruppe überhaupt in der Lage sein, mit einem Partner in Wechselwirkung zu treten. Ist sie durch voluminöse unpolare Gruppen des Moleküls ganz oder teilweise nach außen abgeschirmt, so kommen die erwarteten Wechselwirkungen nicht oder nur teilweise zum Tragen.

Die Stärke der intermolekularen Wechselwirkungen bestimmt mehr oder weniger alle physikalischen Eigenschaften einer Flüssigkeit. Als Beispiele seien genannt:

- der Dampfdruck, der ein Maß dafür ist, wie viele Moleküle der Flüssigkeit bei gegebener Temperatur ausreichend kinetische Energie besitzen, um die Oberflächenkräfte zu überwinden.
- die Oberflächenspannung, die ein Maß für die Energie ist, die aufgewandt werden muss, um ein Molekül aus dem Inneren der Flüssigkeit an die Oberfläche zu befördern.
- die Viskosität oder Zähigkeit, die ein Maß dafür ist, wie viel Energie notwendig ist, um beim Fließvorgang eine Flüssigkeitsschicht relativ zu den Benachbarten zu verschieben (siehe auch Kapitel 8).

Ob zwei flüssige Stoffe A und B miteinander mischbar sind, wird durch die beiden folgenden Kriterien bestimmt:

- die Energie der Wechselwirkung zwischen den Teilchen A und B sollte im Vergleich mit den entsprechenden Energien für die Wechselwirkung zwischen den Teilchen A bzw. B in den reinen Komponenten möglichst groß sein.
- die Erhöhung der Unordnung durch den Mischvorgang sollte möglichst groß sein.

Die physikalischen Eigenschaften einer reinen Flüssigkeit werden, wie wir gesehen haben, durch die intermolekularen Wechselwirkungen geprägt. Dies gilt in gleicher Weise für binäre flüssige Mischungen aus den Komponenten A und B, wobei aber hier drei unterschiedliche Typen von Wechselwirkungen zu berücksichtigen sind, nämlich Wechselwirkungen von A mit A, von A mit B und von B mit B.

Temperaturänderungen, Volumenänderungen

Beim Mischen der Komponenten A und B muss einerseits Energie aufgewendet werden, um Moleküle aus dem Verband der reinen Komponenten herauszulösen, andererseits wird Energie entsprechend der Wechselwirkungsenergie zwischen nicht gleichartigen Teilchen gewonnen. Je nachdem, welche dieser Energien überwiegt, tritt beim Mischen Abkühlung oder Erwärmung auf. Volumenänderungen sind nicht so einfach zu erklären. Eine starke Volumenabnahme beim Mischen zweier flüssiger Komponenten hängt mit der Zerstörung einer ausgeprägten Struktur (Verringerung der Hohlräume) in einer oder beiden Komponenten zusammen; dies gilt vor allen Dingen für Mischungen von Wasser mit anderen Flüssigkeiten.

Ähnliche Überlegungen wie für Mischungen aus zwei flüssigen Substanzen lassen sich für die Mischungen einer festen Substanz mit einem Lösungsmittel anstellen. Man nennt

diese Mischungen i. A. Lösungen, wobei wir die bisherige Thematik insoweit erweitern, dass auch Lösungen von geladenen Teilchen, den Ionen, zugelassen sein sollen. Sie entstehen beim Auflösen von Ionenkristallen in einem polaren Lösungsmittel. Über gesättigte Lösungen wurde früher schon gesprochen, hier wollen wir uns hauptsächlich mit nicht gesättigten Lösungen beschäftigen.

Wir erwarten wie beim Mischen zweier Flüssigkeiten auch beim Lösen einer festen Substanz Temperatur- und Volumenänderungen. Die Temperatureffekte werden durch Angabe der spezifischen Lösungswärme beschrieben. Sie stellt die beim Lösevorgang aufgenommene oder abgegebene Wärme pro Mengeneinheit des gelösten Stoffes dar und kann in einem Kalorimeter experimentell bestimmt werden.

Wie nicht anders zu erwarten, ist in den meisten Fällen der Zusammenhang zwischen den physikalischen Eigenschaften der Mischung (z. B. Dampfdruck, Viskosität, Oberflächenspannung etc.) einerseits und den entsprechenden Größen der reinen Komponenten sowie ihrem Mischungsverhältnis andererseits sehr kompliziert. Einfacher ist die Situation in extrem verdünnten Lösungen. Dabei darf man auf Grund des großen mittleren Abstandes zwischen den gelösten Teilchen die Annahme machen, dass sie nicht mehr miteinander wechselwirken. Zu dieser Annahme ist man sogar in Ionenlösungen berechtigt, in denen die weitreichenden Coulombkräfte wirksam werden, wenn die Konzentration unter 10^{-3} mol/L liegt.

Besteht eine Mischung zweier Flüssigkeiten aus zwei ähnlichen oder unpolaren Komponenten, so kann man i. A. annehmen, dass die oben genannten Wechselwirkungen sehr ähnlich sind und daher einfache Gesetze für derartige Mischungen gelten.

Gefrierpunktserniedrigung

Der Gefrierpunkt einer Substanz erniedrigt sich beim Zusatz einer zweiten Komponente. Die Gefrierpunktserniedrigung ist proportional zum Molenbruch der gelösten Komponente. Die Proportionalität stimmt sogar noch besser, wenn anstelle des Molenbruchs die Molalität verwendet wird. Die Molalität gibt die Stoffmenge der gelösten Substanz 2 bezogen auf die Masse des Lösungsmittels 1 an und ist im Gegensatz zur Molarität nicht temperaturabhängig.

$$\bar{m} = \frac{n_2}{m_1} \quad (7.1)$$

Mit dieser Größe erhält man als Gefrierpunktserniedrigung

$$\Delta T = k_f \bar{m} \quad (7.2)$$

Die lösungsmittelspezifische Konstante k_f wird als molale Gefrierpunktserniedrigung oder kryoskopische Konstante bezeichnet.

Der Messeffekt - dies ist wichtig - ist in erster Näherung unabhängig von der Art des gelösten Stoffes und wird nur bestimmt durch die Anzahl der gelösten Teilchen. Man spricht hier von kolligativen Eigenschaften.

Aus Gl. (7.2) kann man mit einer bekannten molalen Gefrierpunktserniedrigung k_f die Molalität einer Lösung bestimmen. Bei Salzlösungen ist die Dissoziation zu beachten. So entstehen z. B. beim Auflösen von 1 mol Salz vom AB-Typ in der Lösung 2 mol Teilchen.

Nernstscher Verteilungssatz

Wegen der unterschiedlichen Wechselwirkungen einer gelösten Substanz mit verschiedenen Lösungsmitteln wird sich eine gelöste Substanz ungleich auf zwei nicht oder nur teilweise mischbare Lösungsmittel verteilen. Im Gleichgewicht gilt der nernstsche Verteilungssatz

$$\frac{c_1}{c_2} = k \quad , \quad (7.3)$$

wobei c_1 und c_2 die Konzentrationen des Gelösten im Lösungsmittel 1 bzw. 2 sind und k eine Konstante ist, die von der Temperatur abhängt. Voraussetzung für die Gültigkeit von Gl.(7.3) ist, dass der gelöste Stoff in beiden Lösungsmitteln weder assoziiert noch dissoziiert und dass die Konzentrationen c_1 und c_2 klein sind. Eine große praktische Bedeutung hat der nernstsche Verteilungssatz beim Ausschütteln (siehe Versuch 7.9 und auch 3.7).

7.1 Mischbarkeit von Alkoholen mit Wasser und n-Hexan

Versuchen Sie, je 1 mL Methanol, Ethanol, 1-Propanol, 1-Butanol und 1-Pentanol mit je 1 mL H₂O und 1 mL n-Hexan zu mischen. Benutzen Sie Reagenzgläser für die Versuche.

Notieren Sie Ihre Beobachtungen.

7.2 Mischbarkeit von Carbonsäuren mit Wasser

Versetzen Sie in drei Reagenzgläsern Eisessig (wasserfreie Essigsäure), Benzoësäure und Stearinsäure (1 mL bzw. eine Spatelspitze) allmählich mit Wasser (bis zu ca. 5 mL). Überprüfen Sie, ob Erwärmen den Lösevorgang fördert, und beobachten Sie die Lösung beim Abkühlen. Prüfen Sie den pH-Wert der Lösung mit Universalindikatorpapier und notieren Sie Ihre Beobachtungen.

7.3 Volumen- und Temperaturänderungen beim Mischen von Flüssigkeiten

Auszuleihende Geräte: Zehntelgradthermometer

Mischen Sie gleiche Mengen (je genau 50 mL) der nachfolgenden Substanzen, und ermitteln Sie die Temperaturänderung ΔT sowie die Volumenänderung ΔV nach Erreichen der ursprünglichen Temperatur:

- a) Aceton / Wasser
- b) Aceton / Cyclohexan
- c) Cyclohexan / Ethanol¹

¹Hier müssen Sie destilliertes Ethanol verwenden. Mit vergälltem Ethanol funktioniert der Versuch nicht. Das destillierte Ethanol steht in einer kleineren Flasche bei den Lösungsmitteln.

Durchführung:

- Überprüfen Sie zunächst die Kalibrierung der verwendeten 25-mL-Vollpipette und des 100-mL-Messkolbens mit Aceton². Füllen Sie dazu vier mal 25 mL Aceton mit der Vollpipette in den 100-mL-Messkolben (*nicht Messzylinder!*) und vergleichen das abgelesene Volumen mit dem erwarteten. Stimmen die Volumina überein?
- Ermittlung der Volumenänderung: Der Hals des Messkolbens wird mit einem Streifen Millimeterpapier versehen. Zum Umrechnen des beobachteten Höhenunterschiedes auf die Volumenänderung füllen Sie den wieder getrockneten Messkolben mit Wasser und entnehmen eine definierte Menge Wasser bzw. lassen Sie in den mit Wasser gefüllten Messkolben Wasser aus einer Messpipette zutropfen und messen die Höhenänderung der Flüssigkeitsoberfläche im Hals.
- Bestimmen Sie die Temperatur der beiden zu mischenden Komponenten (diese sollten Raumtemperatur haben), und pipettieren Sie je 50 mL in den Messkolben. Messen Sie sofort nach dem Mischen (kurzes Schütteln) die Temperatur.
- Lassen Sie die Mischung auf die Ausgangstemperatur zurückkehren. Ermitteln Sie dann die Volumenänderung.

Das zur Temperaturmessung erforderliche Thermometer mit 1/10 °C-Teilung ist in der Geräteausgabe ausleihbar.

Testiert werden die gemessenen Temperaturänderungen ΔT sowie die gemessenen Volumenänderungen ΔV .

7.4 Löslichkeitskurve einer Verbindung (T)

Stellen Sie 120 mL einer bei ca. 80 °C *gesättigte* Lösung des ausgegebenen Salzes her, und lassen Sie diese dann abkühlen. Bei 60 °C, 50 °C, 40 °C, 30 °C und 20 °C *dekantieren* Sie jeweils etwa 20 mL der Lösung in ein 400-mL-Becherglas ab. Bestimmen Sie die Masse der abdekantierten Lösung und engen Sie diese anschließend mit dem Bunsenbrenner auf dem Drahtnetz ein. Achten Sie darauf, dass nichts aus dem Becherglas spritzt! Die restliche Feuchtigkeit wird im Trockenschrank bei 100 °C bis 110 °C bis zur Gewichtskonstanz³ entfernt.

Bestimmen Sie die Masse der gelösten Substanz aus dem Gewicht des leeren Becherglases und dem Gewicht des Becherglases nach dem Abdampfen.

Testiert wird eine Tabelle der Löslichkeit der Substanz in Gramm pro 100 g Lösungsmittel bei den gemessenen Temperaturen. Tragen Sie im Protokoll den natürlichen Logarithmus

²Mit Aceton, weil die geringere Oberflächenspannung des Acetons dazu führt, dass etwas mehr Flüssigkeit aus der Pipette läuft als mit Wasser. Das hierzu benutzte Aceton können Sie für die weiteren Versuche wiederverwerten.

³Gewichtskonstanz bedeutet: Sie wiegen das Gefäß samt Inhalt, bevor Sie es in den Trockenschrank stellen. Dann überprüfen Sie in regelmäßigen Abständen, ob die Masse geringer geworden ist. Lassen Sie das Gefäß vor dem Wiegen etwas abkühlen!

der gelösten Masse der Substanz in Gramm pro 100 g Lösungsmittel als Funktion der reziproken absoluten⁴ Temperatur graphisch auf. Berechnen Sie die Lösungswärme ΔH_L durch Multiplikation der ermittelten Steigung mit der negativen allgemeinen Gaskonstante R .

7.5 Lösungswärme von Calciumchlorid und Calciumchlorid-hexahydrat

Füllen Sie zwei 25 mL Messzylinder mit je 10 mL Wasser und bestimmen Sie die Wassertemperatur. Lösen Sie in einem Messzylinder 5 g wasserfreies Calciumchlorid (CaCl_2), im anderen die gleiche Stoffmenge (*nicht Masse!*) Calciumchlorid-hexahydrat ($\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) Messen Sie die Temperaturänderung, und später, wenn die Lösungen wieder die Ausgangstemperatur haben, die Volumenänderung.

Testiert werden die beobachteten Temperatur- und Volumenänderungen sowie die Masse Calciumchlorid-hexahydrat, die berechnet wurde.

7.6 Wärmekapazität eines einfachen Kalorimeters

Auszuleihende Geräte: Kalorimeter, Magnetrührer mit Fisch, Zehntelgradthermometer

Unter der Wärmekapazität C eines Kalorimeters versteht man die Energiemenge, die einem Kalorimeter zugeführt werden muss, um den Kalorimeterinhalt um 1 K zu erwärmen. Sie wird daher in Joule pro Kelvin angegeben.

Leihen Sie ein Kalorimeter in der Geräteausgabe aus⁵. Die Durchmischung des Kalorimeterinhalts wird durch einen Magnetrührer gewährleistet. Den entsprechenden Rührfisch legt man in das Kalorimeter, das sauber und trocken ist und die Raumtemperatur T_0 angenommen hat. Erwärmen⁶ Sie etwa 0,3 kg Wasser⁷ auf ca. 50 °C; die genau gleiche Wassermenge muss bei Versuch 7.7 bei der Ermittlung einer unbekanntenen Lösungswärme eingesetzt werden, Sie müssen also den genauen Wert notieren. Dann bestimmt man die Temperatur T_2 dieses Wassers und gießt es unmittelbar danach (Zeitpunkt $t = 0$) in das Kalorimeter und startet die Stoppuhr. Während des Abkühlens wird die Temperatur in höchstens halbminütigem Abstand gemessen und in einer Tabelle protokolliert. Messen Sie die Temperatur für etwa 10 min. Zur Temperaturmessung wird ein Thermometer mit 1/10 °C-Teilung verwendet.

⁴Als absolute Temperatur bezeichnet man die Temperatur in Kelvin, reziprok bedeutet $1/T$.

⁵Die Kalorimeter sind nummeriert. Notieren Sie die Nummer, Sie brauchen dasselbe Gerät bei V 7.7

⁶Dazu *nicht* den Magnetrührer benutzen, der später unter dem Kalorimeter rührt!

⁷Wie viel Wasser Sie nehmen ist nicht wichtig, Sie müssen die Masse aber genau messen und notieren!

7.7 Spezifische Lösungswärme eines unbekanntes Salzes (T)

Tragen Sie entsprechend Abb. 7.1 die gemessene Temperatur gegen die Zeit auf und ermitteln Sie durch Extrapolation des langsam abfallenden Kurventeils auf $t = 0$ die Temperatur T_1 , die das gesamte Kalorimeter (Gefäß plus Wasser) bei unendlich schnellem Wärmeaustausch annehmen würden. Die Wärmekapazität C ergibt sich dann zu

$$C = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} \cdot (T_2 - T_0)}{(T_1 - T_0)} \quad , \quad (7.4)$$

wobei $c_{\text{H}_2\text{O}} = 4184 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ die spezifische Wärme des Wassers ist, d. h. die Energiemenge, die man einem Kilogramm Wasser zuführen muss, um seine Temperatur um 1 K zu erhöhen.

Testiert wird der erhaltene Wert C der Wärmekapazität des Kalorimeters. Geben Sie die Einheit für C an. Im Kolloquium sollten sie die Herleitung von Gl. (7.4) aus Abschnitt C.1 verstanden haben.

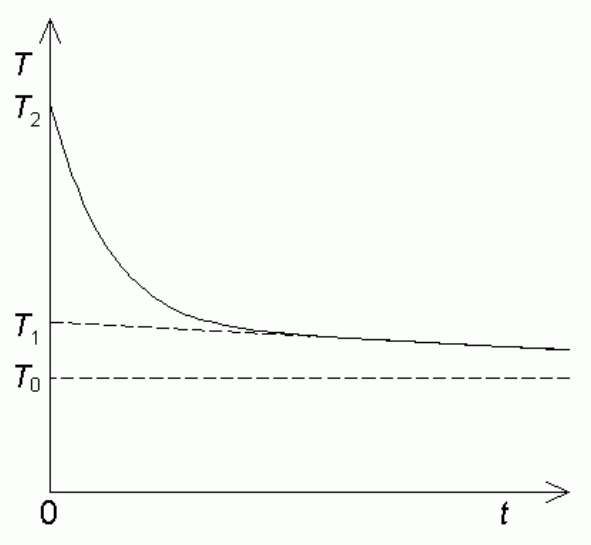


Abb. 7.1: Temperaturverlauf bei Bestimmung der Wärmekapazität

7.7 Spezifische Lösungswärme eines unbekanntes Salzes (T)

Auszuleihende Geräte: Kalorimeter, Magnetrührer mit Rührfisch, Zehntelgradthermometer

Exakt dieselbe Wassermenge wird in dasselbe Kalorimeter wie bei Versuch 7.6 eingewogen. Eine bekannte Menge m_s des zu untersuchenden Salzes (ca. 5 g) wird in einem verschlossenen Reagenzglas durch die entsprechende Öffnung des Deckels in das Kalorimeter gehängt.

Lesen Sie jetzt unter ständigem Rühren alle 30 s die Temperatur ab, bis Sie genügend Messpunkte für eine Extrapolation gewonnen haben. Dann wird die inzwischen temperierte Substanz aus dem Reagenzglas unter gleichmäßigem Rühren rasch in das Wasser im Kalorimeter eingeworfen. Anschließend lesen Sie wieder alle 30 s die Temperatur bis mindestens fünf Minuten nach der völligen Auflösung des Salzes ab.

Erstellen Sie aus Ihren Messdaten ein Temperatur-Zeit-Diagramm, und ermitteln Sie daraus die Temperaturdifferenz $T_1 - T_0 = \Delta T$,

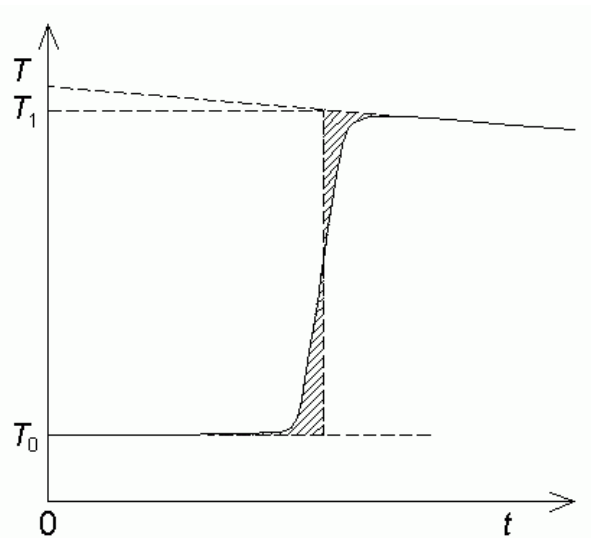


Abb. 7.2: Temperaturverlauf bei der Bestimmung der Lösungswärme

wie in Abb. 7.2 dargestellt. Dabei wird der idealisierte Kurvenverlauf ermittelt, der sich einstellen würde, wenn der Lösevorgang und der entsprechende Wärmeaustausch unendlich schnell ablaufen würden. Diesen Verlauf erhält man, indem man im Bereich der starken Temperaturänderung eine Parallele zur T -Achse derart zieht, dass die schraffierten Flächen gleich groß werden. Die spezifische Lösungswärme L ergibt sich dann aus

$$L = -\frac{C\Delta T}{m_s} \quad , \quad (7.5)$$

wobei C die in Versuch 7.6 gemessene Wärmekapazität des Kalorimeters ist. Alle Temperaturmessungen werden mit einem Thermometer mit $1/10$ °C-Teilung durchgeführt.

Berechnen Sie aus Ihren Messwerten die spezifische Lösungswärme in J/g. Dieser Wert wird testiert.

7.8 Molalität von zwei Salzlösungen (T)

Auszuleihende Geräte: Zehntelgradthermometer, Magnetrührer mit Rührfisch

Es soll die Molalität von zwei wässrigen Salzlösungen (Typ $AB \rightarrow A^+ + B^-$) bestimmt werden. Sie erhalten diese, wenn Sie zwei kleine Bechergläser in der Analysenausgabe abgeben. Erst wird Wasser und dann die ausgegebenen Lösungen in einem mit einem Rührer und einem Thermometer ($1/10$ °C-Teilung) versehenen Gefäß in eine Eis-Kochsalz-Mischung getaucht. Notieren Sie regelmäßig in Zeitabständen von 30 s die Temperatur der Lösung. Der Gefrierpunkt zeigt sich durch eine über einige Minuten nahezu konstant bleibende Temperatur und die Ausscheidung feiner Eiskristalle⁸ an. Vor der Ausbildung von Eiskristallen kann es zu einer Unterkühlung der Lösung kommen. In diesem Fall müssen Sie noch weiter abkühlen, oft hilft es auch, mit einem Glasstab an der Innenseite des Becherglases zu kratzen.

Bestimmen Sie in Ihrem Protokoll aus der Temperaturdifferenz ΔT zwischen dem Gefrierpunkt des reinen Wassers, der mit dem gleichen Verfahren zu bestimmen ist, und dem der Lösung dann nach Gl. (7.2) die Molalität der Lösung für nicht dissoziierende (!) gelöste Stoffe. Die molale Gefrierpunktserniedrigung von Wasser ist $k_f = 1,86 \text{ K kg mol}^{-1}$.

Führen Sie *jede* Messung dreimal durch, geben Sie den Mittelwert der Einzelmessungen an. Testiert werden die gemessenen Gefrierpunktserniedrigungen ΔT .

⁸Zu viel auskristallisiertes Eis in der Lösung führt zu falschen (zu tiefen) Messwerten, da bevorzugt reines Wasser auskristallisiert und die Konzentration des Salzes in der flüssigen Phase ansteigt.

7.9 Verteilungskoeffizient von Iod in Chloroform und Wasser

Auszuleihende Geräte: Scheidetrichter mit Ring, Magnetrührer mit Rührfisch

Bestimmen Sie die Verteilung von Iod auf die beiden Lösungsmittel H_2O und CHCl_3 bei Raumtemperatur für zwei unterschiedliche Iod-Einwaagen. Berechnen Sie die Konzentrationen in den beiden Phasen und den Verteilungskoeffizienten k aus Gl. (7.3).

Die Messung besteht bei diesem Experiment in der Ermittlung der Iodkonzentrationen in den beiden flüssigen Phasen. Sie wird nach der Trennung der Phasen im Scheidetrichter durch Titration mit einer Lösung von Natriumthiosulfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) bekannter Konzentration durchgeführt. Dazu wird die wässrige Phase mit etwas Stärkelösung versetzt, die die Iodlösung tiefdunkelblau färbt. Damit ist die Anwesenheit von Iod gut zu erkennen. Die Bindung zwischen Iodmolekül und Stärke stört die Reaktion des Iods mit den Thiosulfationen nicht.



Der Iod-Stärkekomplex ist blau, alle anderen Verbindungen sind farblos. Die Rückreaktion erfolgt praktisch nicht, da das Gleichgewicht nahezu vollständig auf der rechten Seite liegt. Entsprechend Gl. (7.6) ist bei der Titration zum Zeitpunkt der Entfärbung gerade die doppelte Stoffmenge an $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ aus der Bürette zugelaufen, wie Iod in der vorgelegten Lösung vorhanden war. Bezieht man die ermittelte Stoffmenge auf das Volumen der vorgelegten Lösung, erhält man die Konzentration. Bei der Bestimmung der I_2 -Konzentration in der Chloroformphase verfährt man ähnlich, wobei aber vor der Titration Wasser zugegeben wird. Dabei stellt sich wieder ein Verteilungsgleichgewicht zwischen Wasser- und Chloroformphase ein, das beim Titrieren ständig gestört wird. Das Iod in der wässrigen Phase wird durch Zugabe der Thiosulfat-Lösung verbraucht und aus der Chloroformphase nachgeliefert, solange der Vorrat reicht. Daher stellt sich der Umschlagspunkt zeitlich verzöger ein. Also langsam titrieren.

Im Einzelnen gehen Sie so vor:

1. In einen Scheidetrichter 250 mL demineralisiertes Wasser füllen.
2. Das Iod (0,1 g bzw. 0,25 g) wird zunächst in 50 mL Chloroform gelöst (evtl. erwärmen). Wenn sich das gesamte Iod gelöst hat, die Lösung ebenfalls in den Scheidetrichter geben.
3. Den Inhalt des Trichters kräftig schütteln. (Belüften nicht vergessen!). Anschließend warten, bis sich die beiden flüssigen Phasen Iod-Wasser-Lösung und Iod-Chloroform-Lösung vollständig getrennt haben.
4. Die CHCl_3 -Phase in einen großen Erlenmeyerkolben ablaufen lassen.
5. Von der wässrigen Phase 200 mL und von der Chloroformphase 5 mL in je einen großen Erlenmeyerkolben pipettieren. Zu der Chloroformlösung 100 mL demineralisiertes Wasser geben und schütteln. Wenige mL Stärkelösung zugeben.
6. Die so erhaltenen Lösungen werden am einfachsten auf dem Magnetrührer wie oben beschrieben mit 0,01 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung titriert. Farbveränderungen lassen sich leichter gegen einen weißen Hintergrund erkennen. (weißes Blatt Papier unterlegen)

Testiert werden die titrierten Volumina.

8 Transportvorgänge

Chemische Reaktionen laufen mit sehr unterschiedlichen Geschwindigkeiten ab. Dies liegt unter anderem daran, dass die Reaktionspartner erst zueinander gelangen müssen, um zu reagieren, und dass dieser Transport unter Umständen deutlich langsamer abläuft als die Reaktion selbst. Es ist somit für Chemiker von großem Interesse, Transportvorgänge von Atomen, Molekülen oder Ionen genauer zu studieren. Neben diesen Prozessen, bei denen Stoffmengen (geladene wie ungeladene Teilchen) transportiert werden, spielt der Transport von Wärme und Impuls in der Natur eine wichtige Rolle. Bei allen genannten Vorgängen beobachtet man den Fluss J einer bestimmten physikalischen Größe Q pro Zeit- und Flächeneinheit, der durch den Gradienten (treibende Kraft) einer anderen physikalischen Größe A hervorgerufen wird. Es zeigt sich, dass der Fluss J häufig proportional zum Gradienten der Größe A ist und versucht, diesen auszugleichen. Wenn wir den eindimensionalen Fall des Flusses in z -Richtung betrachten, gilt allgemein die Beziehung

$$J = \frac{1}{F} \frac{\partial Q}{\partial t} = -L \frac{\partial A}{\partial z} \quad , \quad (8.1)$$

wobei L eine für das betrachtete System und den Prozess spezifische Konstante ist und F die Fläche darstellt, durch die der Fluss vonstattengeht. Im Einzelnen bestehen folgende Zusammenhänge, die in Tab. 8.1 dargestellt sind.

Transportprozess	transportierte Größe	treibende Kraft
Diffusion	Stoffmenge (\dot{n})	Konzentrationsgradient
Elektrischer Strom	Elektrische Ladung (\dot{q})	Elektrisches Feld
Viskosität	Impuls ($m\dot{v}$)	Geschwindigkeitsgradient

Tab. 8.1: Transportprozesse

Aus Tabelle 8.1 und Gl.(8.1) ergeben sich mit der Abkürzung

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = \dot{Q}$$

das 1. Ficksche Gesetz für die Diffusion

$$\frac{\dot{n}}{F} = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad , \quad (8.2)$$

das Ohmsche Gesetz für den elektrischen Strom

$$\frac{\dot{q}}{F} = -\kappa \frac{\partial \Phi}{\partial x} \quad , \quad (8.3)$$

sowie die Definitionsgleichung für den Viskositätskoeffizienten η

$$\frac{K}{F} = -\eta \frac{\partial v}{\partial x} \quad (8.4)$$

Dass es sich bei der Viskosität um ein Transportphänomen im definierten Sinne handelt, ist wie folgt einzusehen: Ein Gas oder eine Flüssigkeit wird zwischen zwei Platten mit dem Abstand d geschert. Dabei tritt ein Geschwindigkeitsgradient $\text{grad } \vec{v}$ senkrecht zur Strömungsrichtung auf. Schneller fließende Schichten werden durch langsamere auf Grund der zwischen ihnen wirkenden Reibungskraft gebremst, umgekehrt werden langsamere Schichten durch Schnellere beschleunigt. Dies bedeutet, dass Impuls senkrecht zur Fließrichtung übertragen wird, wobei die treibende Kraft der Geschwindigkeitsgradient ist. Gl. (8.4) ergibt sich aus dieser Überlegung, wenn man beachtet, dass die Impulsänderung pro Zeit einer Kraft entspricht. Sie ist die Definitionsgleichung für die Viskosität und die Ausgangsgleichung für die Herleitung des Gesetzes von Hagen und Poiseuille.

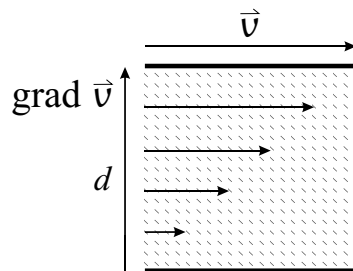


Abb. 8.1: Scherung zwischen zwei Platten

8.1 Diffusion von Ammoniak und Chlorwasserstoff in Luft

Sie sollen die Diffusion von NH_3 und HCl bei Raumtemperatur in Luft qualitativ untersuchen. Dazu bringen Sie einen Tropfen konzentrierte Salzsäure (ohne die Wandung des Reagenzglases damit zu verunreinigen) auf den Boden eines Reagenzglases; in einem zweiten Reagenzglas verfahren Sie genauso mit konzentrierter NH_3 -Lösung¹. Dann bringen Sie die Längsachsen der Reagenzgläser in die Horizontale und halten die Öffnungen der beiden Reagenzgläser genau aufeinander. Umwickeln Sie die Verbindungsstelle mit Tesafilm und legen die Reagenzgläser vorsichtig auf den Labortisch.

Interpretieren Sie Ihre Beobachtungen. Für die Konstante D der Gl. (8.2) gilt

$$D \propto \frac{1}{\sqrt{M}} \quad (8.5)$$

wobei M die molare Masse ist.

8.2 Leitfähigkeit von Elektrolyten (T)

Auszuleihende Geräte: Gleichspannungsquelle mit Anzeige für die Stromstärke, Kohleelektroden mit Zuleitungen, Hebebühne, 8 Bechergläser mit unbekanntem Lösungen².

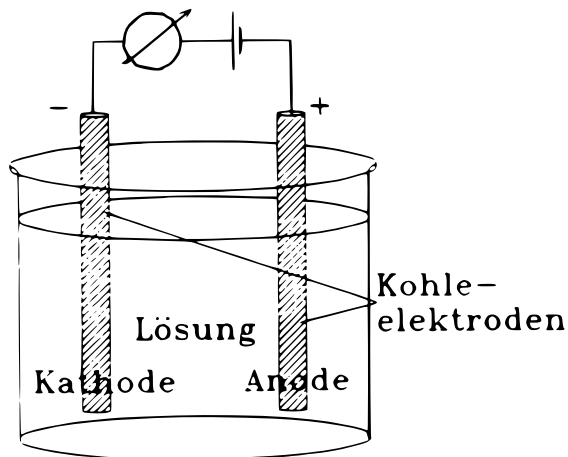
¹Am Besten verwenden Sie dazu eine Tropfpipette. (s. Abb. 1.2, S. 45)

²Da es einige Zeit dauert, bis die Gläser in der Geräteausgabe abgefüllt sind, sollten Sie diesen Versuch am Ende des vorherigen Praktikumstags anmelden, wenn Sie nicht eine halbe Stunde warten wollen, bis die Lösungen fertig sind.

8 Transportvorgänge

Für eine Reihe von Lösungen ist der elektrische Strom zu ermitteln, der sich unter der Einwirkung einer elektrischen Potentialdifferenz (Spannung) als treibende Kraft einstellt. Aus den Messwerten sollten Sie schließen, welche der Lösungen als Leiter und welche als Nichtleiter anzusehen sind, welche von ihnen also ausreichend viele Ladungsträger³ enthalten und welche nicht.

Befestigen Sie zwei Kohleelektroden in etwa 2 cm Abstand in solcher Höhe an einem Stativ, dass die Enden nach unten zeigen und etwa 15 - 20 cm vom Labortisch entfernt sind. Die beiden Kohlen verbinden Sie mittels isolierter Zuleitungen mit den Klemmen der auszuleihenden Gleichspannungsquelle. Der Aufbau ist in Abb. 8.2 schematisch dargestellt.



Stellen Sie das Becherglas mit der zu untersuchenden Lösung auf eine Hebebühne und schrauben Sie diese unter den Elektroden nach oben, bis die Elektroden einige Zentimeter in die Flüssigkeit eintauchen. Die absolute Eintauchtiefe selbst ist nicht wichtig, sie muss aber wie auch der Elektrodenabstand bei allen Messungen gleich sein.

Abb. 8.2: Anordnung zur Messung der Leitfähigkeit von Elektrolyten

Nach der Messung reinigen Sie die Elektroden und spülen diese mit destilliertem Wasser. Vermessen Sie alle Lösungen.

Zum Schluss wird noch eine Mischung aus gleichen Teilen der Lösungen (7) und (8) vermessen. Was beobachten Sie im Vergleich zu den einzelnen Lösungen (7) und (8)?

Identifizieren Sie unter Berücksichtigung weiterer Eigenschaften (Farbe, Geruch, Siedepunkt etc.) und der Beobachtungen an den Elektroden⁴ die acht Lösungen. Nutzen Sie die in Tab. 9.1 angegebenen Werte, um abzuschätzen, ob ein Stoff sich abscheidet oder nicht. Blei und Nickel haben zwar ein negatives Standardelektrodenpotential, aber durch die Überspannung des Wasserstoffs an der Graphitelektrode scheiden sie sich trotzdem elementar aus wässriger Lösung ab.

Folgende Substanzen werden als wässrige Lösung ausgegeben: destilliertes Wasser, Methanol, Stärke, Harnstoff, Glucose, KOH, H₂SO₄, HNO₃, HCl, NaOH, CaCl₂, BaCl₂, SrCl₂, LiCl, NaI, NiSO₄, Pb(NO₃)₂, Essigsäure, NH₄OH

Wieso darf man bei diesem Experiment den elektrischen Strom als Maß für die elektrische Leitfähigkeit verwenden? Testiert werden die identifizierten Lösungen und die gemessenen Stromstärken. Geben Sie im Protokoll für alle Lösungen die Reaktionen an, die an Anode und Kathode ablaufen.

³positive Teilchen = Kationen, negative Teilchen = Anionen

⁴negative Elektrode = Kathode, positive Elektrode = Anode

8.3 Viskosität verschiedener Alkohole

Auszuleihende Geräte: Viskosimeter, großes Becherglas, Stoppuhr

Ermitteln Sie die Viskosität von Methanol, Ethanol, 1-Propanol und 1-Butanol bei Raumtemperatur mit einem Kapillarviskosimeter.

Nach Hagen und Poiseuille beträgt das in der Zeit t unter dem Druck einer Flüssigkeitssäule mit der Dichte ρ (sprich: rho) und der Höhe h durch eine Kapillare mit dem Radius r und der Länge l strömende Volumen V

$$V = \frac{\pi r^4 \rho g h t}{8 \eta l} \quad (8.6)$$

Dabei ist g die Erdbeschleunigung und η (sprich: eta) eine substanzspezifische, stark temperaturabhängige Größe, die Viskosität oder Zähigkeit genannt wird. Ermittelt man die Durchflusszeiten t_1 und t_2 eines bestimmten Flüssigkeitsvolumens für zwei verschiedene Flüssigkeiten 1 und 2, wobei η_2 die Viskosität des Wassers ist ($\eta_2 = 1,0 \text{ mPa s}$) und V, r, l und h konstant gehalten werden, so folgt aus Gl. (8.6):

$$\eta_1 = \eta_2 \frac{\rho_1 t_1}{\rho_2 t_2} \quad (8.7)$$

Die unbekannte Viskosität η_1 kann bestimmt werden, wenn man die Dichten ρ_1 und ρ_2 bei der gewünschten Temperatur kennt.

Das Viskosimeter wird vorsichtig mit dem Schenkel, der die Kapillare enthält, an einem Stativ befestigt und vertikal ausgerichtet. Dabei wird es so tief wie möglich in ein großes Becherglas getaucht, das mit Wasser von Raumtemperatur gefüllt ist. Das Viskosimeter muss mindestens bis über die obere Messmarke ins Wasser tauchen. Genau 3 mL Messflüssigkeit werden mit einer Messpipette in das weitere Rohr des Viskosimeters eingefüllt. Abweichende Füllmengen verfälschen das Ergebnis.

Nach etwa 10 min Wartezeit für den Temperatureausgleich wird die Flüssigkeit mit einer Wasserstrahlpumpe oder einem Peleusball bis über die obere Messmarke hochgesaugt. Den Vakuumschlauch der Wasserstrahlpumpe vorsichtig auf die Öffnung des engeren Rohres halten⁵, da das Viskosimeter leicht zerbrechlich ist. Dann wird die Durchflusszeit zwischen den beiden Messmarken gemessen. Führen Sie jede Messung dreimal durch, aus den Messwerten wird der arithmetische Mittelwert gebildet.

Erstellen Sie eine Tabelle aus den vermessenen Flüssigkeiten, den Mittelwerten der Durchlaufzeiten in Sekunden und den relativen Durchlaufzeiten im Bezug auf Wasser. Testiert wird die vollständige Tabelle.

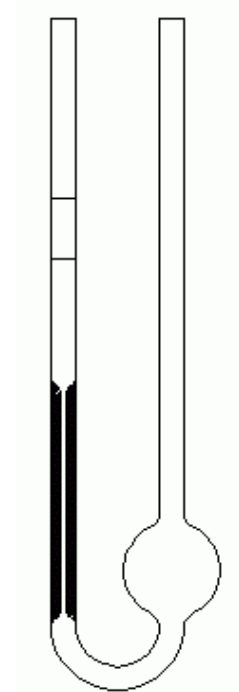


Abb. 8.3: Einfaches Kapillarviskosimeter

Verbindung	ρ (g/mL)
HOH	1,000
MeOH	0,7914
EtOH	0,7893
PropOH	0,8035
ButOH	0,8098

Tab. 8.2: Dichte von Wasser und einigen Alkoholen bei 20 °C

⁵Achten Sie darauf, dass keine Fremdkörper in das Rohr fallen, diese können die Kapillare verstopfen.

8 Transportvorgänge

Berechnen Sie im Protokoll die Viskositäten η_2 der vermessenen Alkohole, interpretieren Sie Ihre Ergebnisse, und vergleichen Sie diese mit Literaturwerten.

9 Elektrochemie

Taucht man ein Stück Metall in eine Lösung, die dieses Metall als Ionen enthält, so stellt sich ein Gleichgewicht ein, das durch zwei gegenläufige Prozesse bestimmt wird: Die Auflösungstendenz des Metalls, das positive Ionen (Kationen) in die Lösung entlässt (Gl. (9.1))



und die Abscheidungstendenz der Kationen der Lösung zum Metall (Gl. (9.2))



Dabei ist e^- das Symbol für ein Elektron und ν bezeichnet die Anzahl der abgegebenen bzw. aufgenommenen Elektronen. Die Auflösungstendenz hängt nicht von der Konzentration der Lösung, sondern nur von der Temperatur ab. Die Abscheidungstendenz dagegen steigt mit zunehmender Konzentration in der Lösung. Dies führt dazu, dass sich an der Elektrode solange Metall abscheidet oder in Lösung geht, bis eine Spannung zwischen der Lösung und dem Metall entsteht, die eine weitere Abscheidung oder Auflösung verhindert.

Da die in Gl. (9.1) und (9.2) angedeuteten Elektronen in Wirklichkeit nicht frei auftreten und auch die Spannung zwischen Lösung und Metall nicht messbar ist, ist eine Untersuchung der hier beschriebenen Vorgänge nur durch einen Vergleich unterschiedlicher Metalle möglich. Dazu wird der in Abb. 9.1 schematisch dargestellte Aufbau eingesetzt.

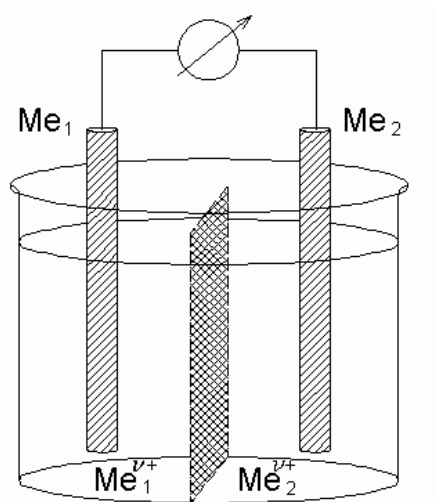


Abb. 9.1: Schematische Darstellung einer elektrochemischen Zelle

Zwei Stäbe aus den Metallen Me₁ und Me₂ (Elektroden) tauchen in die entsprechenden Ionenlösungen. Das zwischen den Elektrolytlösungen befindliche Diaphragma¹ verhindert eine mechanische Durchmischung der Elektrolyte, lässt aber eine Ionenwanderung und damit einen Ladungstransport zu. Die beiden Elektroden werden an ein Spannungsmessgerät angeschlossen. Sind die Metalle Me₁ und Me₂ sowie die Konzentrationen der entsprechenden Ionenlösungen gleich, so ist keine Spannung zu beobachten. Sobald unterschiedliche Metalle oder, bei Verwendung gleicher Metalle, unterschiedliche Konzentrationen vorliegen, lässt sich

¹halbdurchlässige Trennwand, die nur einige Ionensorten durchlässt. Im Praktikum werden Salzbrücken eingesetzt, die die gleiche Funktion haben, aber anders aufgebaut sind.

eine Spannung messen. Die Spannung hängt von der Art der Metalle, vom Konzentrationsverhältnis der Ionenlösungen und von der Temperatur, jedoch nicht von der Art der Gegenionen ab.

Die Erklärung für diese Beobachtungen: Zwischen jeder der Elektroden und der umgebenden Lösung bildet sich eine Spannung aus, die von der Auflösungs- und Abscheidungs-tendenz der jeweiligen Elektroden/Elektrolyt-Kombination abhängt. Die Elektrode mit der positiveren Spannung bezüglich des Elektrolyten ist gegenüber der anderen Elektrode positiv geladen. Im Falle gleicher Metalle in Lösungen unterschiedlicher Konzentration ist die Auflösungstendenz an beiden Elektroden gleich, die Abscheidungstendenz ist aber in der Lösung höherer Konzentration stärker ausgeprägt. Die entsprechende Elektrode wird somit wegen der erhöhten Zufuhr an positiver Ladung gegenüber der anderen Elektrode positiv geladen.

Sind die beiden Elektroden leitend miteinander verbunden, so werden die auf der einen Seite frei werdenden Elektronen



auf der anderen Seite wieder aufgenommen:

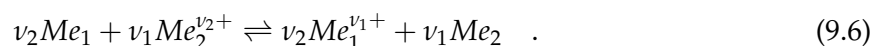


Die Vorgänge lassen sich dann durch die folgende Bruttoformel beschreiben:



Bei einem Formelumsatz fließen $z = v$ mol Elektronen von der einen Elektrode zur anderen. Natürlich muss - solange keine quantitativen Angaben über die Konzentrationen gemacht werden - auch die Möglichkeit der Reaktion in der entgegengesetzten Richtung und damit eines Elektronenstroms in umgekehrter Richtung offen gelassen werden. Dies kommt durch den Doppelpfeil in Gl. (9.5) zum Ausdruck. Bei geeignet gewählten Konzentrationen an Me_1^{v+} und Me_2^{v+} fließt kein Strom: Das untersuchte System befindet sich im chemischen Gleichgewicht.

Bis jetzt wurde stillschweigend angenommen, dass die Metalle Me_1 und Me_2 beim Übergang in den in wässrigen Lösungen vorliegenden ionischen Zustand die gleiche Anzahl v Elektronen pro Molekül abgeben. Wird z.B. in Abb. 9.1 für $\text{Me}_1 = \text{Ag}$ und für $\text{Me}_2 = \text{Cu}$ gesetzt, so entstehen einfach geladene Ag^+ -Ionen und zweifach geladene Cu^{2+} -Ionen. Dies muss in der Reaktionsgleichung durch entsprechende stöchiometrische Koeffizienten berücksichtigt werden. Aus Gründen der Elektroneutralität - die Elektronen, die an der einen Elektrode abgegeben werden, müssen an der anderen aufgenommen werden - hängen die stöchiometrischen Koeffizienten mit den Ladungen der Ionen wie folgt zusammen:



Bei einem Formelumsatz fließen somit $z = v_1 \cdot v_2$ mol Elektronen von einer Elektrode zur anderen.

Besteht kein leitender Kontakt zwischen den beiden Elektroden, so besteht keine Möglichkeit des Ladungsausgleichs, und wir können mit dem Messgerät die oben diskutierte Spannung, die man als elektromotorische Kraft - abgekürzt EMK - bezeichnet, messen. Das Vorzeichen der EMK gibt an, ob sich das System „links oder rechts vom Gleichgewichtszustand“ befindet (Gl. (9.5) oder (9.6)); ihr Zahlenwert ist ein Maß dafür, „wie weit das System vom Gleichgewichtszustand entfernt“ ist.

Den quantitativen Zusammenhang zwischen der elektromotorischen Kraft E , den Konzentrationen c_1 und c_2 der Elektrolytlösungen, der Temperatur T sowie einer noch zu erläuternden systemspezifischen Größe ΔE_0 liefert die nernstsche Gleichung

$$E = \Delta E_0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_1^{v_1}}{c_2^{v_2}} \quad (9.7)$$

Dabei ist R die allgemeine Gaskonstante², F die faradaysche Konstante³, z die pro Formelumsatz ausgetauschte Anzahl an Elektronen und c_1 sowie c_2 die Konzentrationen der Kationen $\text{Me}_1^{v_1^+}$ bzw. $\text{Me}_2^{v_2^+}$. ΔE_0 ist nach Gl. (9.7) diejenige Spannung, die man für den Fall $c_1 = c_2 = 1 \text{ mol L}^{-1}$ erhält. Wenn das Experiment bei diesen Konzentrationen durchgeführt wird, stimmt E mit der Differenz der sogenannten Normalpotentiale oder Standardpotentiale der betrachteten Metalle überein. Dabei handelt es sich um tabellierte, in der sogenannten Spannungsreihe zusammengefasste Spannungswerte, die unter den nachfolgend erläuterten Normalbedingungen gemessen wurden:

- Temperatur: 25°C
- Messelektrode: Die zu untersuchende Elektrode des Metalls Me taucht in eine Me^{v^+} -Lösung der Konzentration 1 M
- Bezugselektrode: Eine Platinelektrode taucht in eine 1 M H^+ -Ionenlösung, durch die bei Normaldruck⁴ Wasserstoffgas perlt. Man bezeichnet diese Elektrode als Normalwasserstoffelektrode. Da Wasserstoff gasförmig ist, muss er zur Gewährleistung der elektrischen Leitfähigkeit der Elektrode an einem Metall, z. B. Pt, adsorbiert werden.

Die Normalpotentiale einiger Elemente sind in Tabelle 9.1 aufgelistet. Die Tabelle kann erweitert werden durch Paare mit unterschiedlichen Oxidationsstufen ein und desselben Elementes, z. B. $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{6+}$. Neben den hier behandelten Metallen sind alle Elemente, für die eine geeignete Elektrode aufgebaut werden kann, z. B. Cl^-/Cl_2 , von Interesse.

Wenn die stöchiometrischen Koeffizienten in der nernstschen Gleichung nicht übereinstimmen, entsteht die Schwierigkeit, dass das Argument des Logarithmus mit einer Dimension

Element	E_0/V
Li/Li ⁺	-3,04
K/K ⁺	-2,92
Ba/Ba ²⁺	-2,90
Sr/Sr ²⁺	-2,89
Ca/Ca ²⁺	-2,87
Na/Na ⁺	-2,71
Zn/Zn ²⁺	-0,76
Fe/Fe ²⁺	-0,44
OH ⁻ /O ₂	-0,4
Ni/Ni ²⁺	-0,257
Sn/Sn ²⁺	-0,14
Pb/Pb ²⁺	-0,13
H ₂ /H ⁺	0,00
Cu/Cu ²⁺	+0,35
Ag/Ag ⁺	+0,80
Cl ⁻ /Cl ₂	+1,36
Au/Au ³⁺	+1,4

Tab. 9.1: Elektrochemische Spannungsreihe.

²allgemeine Gaskonstante $R = 8,3143 \text{ J}/(\text{mol K})$

³faradaysche Konstante $F = 96487 \text{ C}/\text{mol}$

⁴Normaldruck 1 atm = 101325 Pa

behaftet ist. Diese Schwierigkeit wird vermieden, indem in der nernstschen Gleichung jede Konzentration durch den Standardwert (1 mol/L) geteilt wird. Bei einer korrekten Herleitung entsteht die nernstsche Gleichung auch in dieser Form.

Zum Vorzeichen der EMK ist zu bemerken, dass es dem Vorzeichen der Spannung der rechten Elektrode (in Abb.9.1 mit „2“ bezeichnet) bezogen auf die Linke entspricht. In vielen Lehrbüchern steht in der nernstschen Gleichung anstelle des Minus- ein Plus-Zeichen. Die Gleichung ist dann trotzdem richtig, wenn zusätzlich der Zähler und der Nenner im Argument des Logarithmus vertauscht worden sind⁵.

Verwenden wir in der Zelle entsprechend Abb. 9.1 auf beiden Seiten das gleiche, einwertige Metall und lassen nur die Konzentrationen der entsprechenden Metallsalzlösungen unterschiedliche Werte c_1 und c_2 annehmen, so liegt eine sogenannte Konzentrationskette vor. Da für diesen Fall $\Delta E = 0$ und $\nu_1 = \nu_2 = 1$ gilt, erhalten wir Gl. (9.7) in einer vereinfachten Form

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{c_1}{c_2} \quad (9.8)$$

Die Gl. (9.7) und (9.8) gelten nur für Ionenkonzentrationen $< 10^{-3}$ mol/L. Bei höheren Konzentrationen gilt die nernstsche Gleichung wegen der interionischen Wechselwirkungen nur noch näherungsweise. Man müsste, um die Gültigkeit der genannten Beziehungen zu erhalten, anstelle der Konzentrationen c die Aktivitäten a einführen. So beträgt beispielsweise für eine 1 M HCl-Lösung die Aktivität nur noch 0,8 mol/L. Nur für hohe Verdünnung sind a und c praktisch identisch.

Bei der Bestimmung der EMK mit dem in Abb. 9.1 angegebenen Aufbau begeht man einen Fehler. Zwischen den Elektrolytlösungen, d. h., über das Diaphragma hinweg, tritt ein Spannungssprung auf, das Diffusionspotential. Die Entstehung dieses Diffusionspotentials soll am Beispiel einer elektrochemischen Zelle mit zwei verschiedenen konzentrierten Silbernitratlösungen erläutert werden. Durch das Diaphragma wird das Silbersalz bevorzugt von der konzentrierten Seite her hinüberdiffundieren. Da Anion und Kation nicht mit der gleichen Geschwindigkeit diffundieren - das Nitration ist schneller -, wird die verdünnte Silbernitratlösung durch die bevorzugt hineinwandernden Nitrationen negativ geladen: Es bildet sich ein Diffusionspotential aus. Diese Überlegung zeigt auch, wie dieses Diffusionspotential vermieden werden kann: Man muss zwischen die Elektrolytlösungen eine konzentrierte Lösung bringen, bei der Anion und Kation gleich schnell wandern. Dies ist beispielsweise für eine KNO_3 -Lösung näherungsweise erfüllt.

Eine Möglichkeit für den Aufbau einer Zelle ohne Diffusionspotential - so wird auch im Praktikum gemessen - ist in Abb. 9.2 dargestellt. Die Heber sind gebogene Glasrohre, die

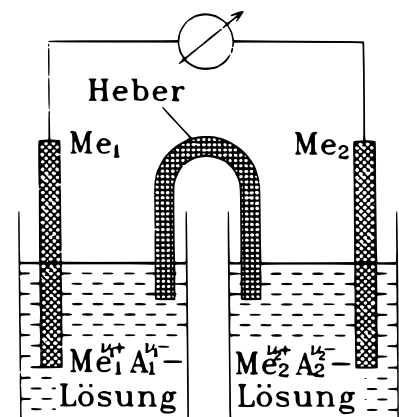


Abb. 9.2: Schematische Darstellung einer elektrochemischen Zelle mit Salzbrücke

⁵ $\ln a/b = -\ln b/a$

eine durch Agar-Agar-Zusatz gelatinisierte KNO_3 -Lösung enthalten. In Anlehnung an Abb. 9.2 verwenden wir folgende Kurzschreibweise zur Beschreibung einer elektrochemischen Zelle:



in der für jede Phasengrenze ein senkrechter Strich steht.

Eine wichtige praktische Anwendung der EMK-Bestimmung liegt im Bereich der quantitativen Analyse: Sowohl Gl. (9.7) als auch Gl. (9.8) gestatten, eine unbekannte Konzentration c_2 zu ermitteln, wenn für ein bestimmtes System c_1 vorgegeben und E gemessen worden ist. Man nennt diese Methode der Konzentrationsbestimmung Potentiometrie, eingesetzt wird sie in Versuch 9.2. Der Vorteil gegenüber anderen Methoden besteht darin, dass sie wegen der logarithmischen Abhängigkeit der gemessenen Spannung von der Konzentration besonders zur Bestimmung kleiner Konzentrationen geeignet ist.

Bei allen Versuchen wird der in Abb. 9.2 gezeigte Aufbau verwandt, anstatt einer Salzbrücke werden jedoch zwei und zwischen diesen ein weiteres Becherglas mit KNO_3 -Lösung eingesetzt. Die Salzbrücken sind dadurch länger verwendbar. Zuerst werden die Silbernitratlösungen unter Verwendung der ausgegebenen 0,1 M Lösung angesetzt⁶. Bei der Entnahme von Lösungen müssen trockene Pipetten verwendet werden! Die anderen Lösungen werden durch Verdünnung gewonnen. Sie verfahren dabei wie bei Versuch 4.3, nehmen aber statt der Bürette eine Vollpipette. Sie können sich auch weitere Vollpipetten in anderen Größen (hilfreich ist z. B. eine 1-mL-Vollpipette) ausleihen.

Wegen der geringen Konzentrationen müssen Sie dabei sehr sauber und genau arbeiten. Beginnen Sie die Messungen mit den niedrigsten Konzentrationen⁷. Bechergläser, Heber und Elektroden sind jeweils mit der Lösung vorzuspülen.

⁶Silbernitrat wirkt ätzend und hinterlässt schwarze Flecken auf der Haut!

⁷Eine Verunreinigung durch einen Tropfen zu hoch konzentrierte Lösung stört erheblich. Ein Tropfen mit zu geringer Konzentration stört fast nicht.

9.1 Elektromotorische Kraft einer Konzentrationskette

Auszuleihende Geräte: Digitalmultimeter mit zwei Silberelektroden, Salzbrücken, 3 kleine Bechergläser

Vermessen Sie das System



mit folgenden Konzentrationen:

$c_1(\text{mol L}^{-1})$	0,1	0,1	0,1	0,01	0,01	0,001
$c_2(\text{mol L}^{-1})$	0,01	0,001	0,0001	0,001	0,0001	0,0001

Vergleichen Sie die gemessenen Werte mit den aus der Theorie berechneten und diskutieren Sie im Protokoll eventuelle festgestellte Abweichungen.

9.2 Löslichkeitsprodukt von AgCl

Auszuleihende Geräte: Digitalmultimeter mit zwei Silberelektroden, Salzbrücken, 3 kleine Bechergläser

Das Löslichkeitsprodukt wird mit der Zellanordnung



gemessen. Sie füllen in das eine Becherglas die 0,01 M AgNO₃-Lösung und in das Andere die ausstehende 0,01 M KCl-Lösung. In diesem Zustand wird die Spannung gemessen, dann wird zur Erzeugung eines AgCl-Niederschlages ein Tropfen der 0,01 M AgNO₃-Lösung in das entsprechende Becherglas eingebracht und wieder gemessen. Sie kennen die Chloridionenkonzentration; die Silberionenkonzentration können Sie gemäß Gl. (9.8) aus der gemessenen Spannung berechnen. Dazu stellen Sie die Nernstsche Gleichung nach c_2 um. c_1 und die anderen Werte kennen Sie.

Führen Sie den Versuch zuerst durch, ohne einen AgCl-Niederschlag zu erzeugen; dabei vermessen Sie formal die 0,01 M AgNO₃-Lösung gegen die 0,01 M KCl-Lösung. Diskutieren Sie im Protokoll den Unterschied zwischen den beiden Spannungen und berechnen Sie das Löslichkeitsprodukt von Silberchlorid.

Testiert werden die beiden gemessenen Spannungen.

10 Zwei einfache Analysen

Als Abschluss des Praktikums bearbeiten Sie 2 Analysen. Dabei sollen Sie die Bestandteile zweier Mischungen herausfinden. Die Analysen werden ausgegeben, wenn Sie das Kolloq zu Kapitel 7 erfolgreich abgeschlossen haben.

Eine Analyse muss einen Praktikumstag vorher angefordert werden! Falls Sie an einem Montag mit einer Analyse beginnen wollen, müssen Sie in der Woche vorher das Gefäß abgeben, in das die Mischung gefüllt werden soll.

10.1 Tipps zur Bearbeitung der Analysen

Sie haben im Verlauf dieses Praktikums eine ganze Reihe von Methoden zur Reinigung und Identifizierung unbekannter Substanzen kennengelernt. Diese Erfahrungen sollen Sie jetzt nutzen, um die folgenden Analysen durchzuführen. Das Salz kann die Ionen Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Cl^- , Br^- , I^- enthalten. Dabei zählen Kation und Anion als einzelne Komponenten.

Beachten Sie auch diese Hinweise:

- Notieren Sie zumindest stichwortartig im Laborbuch alle Tests, die Sie durchgeführt haben (mit Ergebnis!).
- Kationen ergeben oft charakteristische Flammenfärbungen.
- Cl^- ergibt mit AgNO_3 -Lösung einen weißen Niederschlag von AgCl , der sich bei Zusatz von Ammoniaklösung wieder auflöst. Br^- ergibt mit AgNO_3 -Lösung einen hellgelben Niederschlag, der sich bei Zusatz von Ammoniaklösung nur geringfügig löst. I^- ergibt mit AgNO_3 -Lösung einen gelben Niederschlag, der sich bei Zusatz von Ammoniaklösung nicht auflöst.
- NH_4^+ lässt sich durch NaOH als NH_3 aus der Probe austreiben und am Geruch erkennen.
- Nutzen Sie die Tabelle auf den letzten Seiten dieses Skripts, um bestimmte Substanzen anhand ihres Schmelz- bzw. Siedepunkts, ihres Verhaltens an Luft und beim vorsichtigen Erhitzen, sowie ihrer Löslichkeit in Wasser, Ethanol, Toluol und Ether zu identifizieren.
- Wenn Sie zwei Feststoffe einer Analyse voneinander getrennt haben, sind diese noch verunreinigt. Wie Sie dieses Problem angehen können, haben Sie z. B. in den Versuchen 3.11 oder auch 3.10 gelernt.
- In Abschnitt 3 wurde beim Thema „Mischschmelzpunkt“ erklärt, wie Sie sicher stellen können, dass der vermutete Feststoff tatsächlich derjenige ist.

- Falls in der Tabelle bei Bemerkungen „Geruch“ steht, können Sie in der Geräteausgabe eine Riechprobe machen.

10.2 Zweistoffanalyse (T)

Geben Sie ein mit Ihren Namen, Platznummer und „Analyse 1“ beschriftetes Becherglas in der Geräteausgabe ab. Die Zweistoffanalyse enthält ein Salz sowie einen organischen Festkörper.

10.3 Dreistoffanalyse (T)

Geben Sie einen mit Ihren Namen, Platznummer und „Analyse 2“ beschrifteten Rundkolben mit Korkring in der Geräteausgabe ab. Die Dreistoffanalyse enthält eine organische Flüssigkeit, einen organischen Feststoff und ein Salz,

10.4 Ansagen, Benotung der Analysen

Als Ansage bezeichnet man die beim Assistenten abgegebene, vermutete Zusammensetzung der Analyse. Die Ansage muss schriftlich im Laborbuch erfolgen. Die Ansage wird in der Geräte- und Chemikalienausgabe kontrolliert, bewertet und zurückgegeben. Für einen falsch gefundenen Inhaltsstoff wird „-1“, für einen Fehlenden wird „+1“ hingeschrieben. „+1,-1“ heißt also: Eine Substanz ist falsch. Welche falsch und richtig sind, wird nicht verraten.

Sie können pro Analyse maximal drei Ansagen machen. Es können minimal 0 Punkte erreicht werden, negative Punkte sind nicht möglich.

Für jeden Fehler wird ein Punkt abgezogen. „+2,-2“ bedeutet also vier Punkte Abzug.

Die erfolgreiche Bearbeitung der Analysen ist kein zwingender Bestandteil des Praktikums: Falls Ihnen am Ende des Praktikums keine Zeit mehr bleibt, können Sie die Analysen nicht mehr bearbeiten. Das verschlechtert Ihre Note, führt aber nicht zum Nichtbestehen des Praktikums, falls Sie in den Kolloqs genügend viele Punkte gesammelt haben. Sie können maximal 10 Punkte für die Erste, maximal 15 für die zweite Analyse bekommen, wenn Sie bei der ersten Ansage alles richtig haben.

10.5 Erklärungen zur Tabelle auf den folgenden Seiten

Die Löslichkeit ist in g pro 100 mL Lösungsmittel angegeben.

Löslichkeitsangaben: 20/7,5 g heißt: bei 20°C lösen sich 7,5 g der betreffenden Substanz in 100ml des entsprechenden Lösungsmittels. >66/mi bedeutet: Bei Temperaturen oberhalb 66°C vollständig mischbar.

Die Tabelle ist notwendigerweise unvollständig, da nicht alle Daten vorliegen. Sie sind herzlich eingeladen, fehlende Daten zu ergänzen, zu präzisieren und gefundene Fehler zu melden.

S	Sublimationspunkt
Z	Zersetzungspunkt, Zersetzung
Kp	Siedepunkt (Kochpunkt)
Fp	Schmelzpunkt (Festpunkt)
subl.	sublimiert, sublimierbar
mi	in jedem Verhältnis mischbar
sll	sehr leicht löslich
ll	leicht löslich
l	löslich
wl	wenig löslich
swl	sehr wenig löslich
unl	(praktisch) unlöslich
h.	in heißem Lösungsmittel
k.	in kaltem Lösungsmittel
Chl.	Chloroform

Tab. 10.1: Legende zu Tabelle 10.2

10.6 Stoffeigenschaften von Substanzen

Tab. 10.2: Stoffdatensammlung

Substanz	Kp/°C	Fp/°C	Wasser	Ethanol	Ether	Toluol	Sonstige	Bemerkungen
Aceton	56,2	–	mi	mi	mi			Geruch
Diäthylamin	56,3	-48	mi	l				brennbar, NH ₃
Chloroform	61,2	–	wl	mi	mi			Geruch
Methanol	64,7	–	mi	mi	mi			brennbar
Tetrahydrofuran	65,5	–	mi	mi	mi			Geruch
n-Hexan	68,7	–		mi	mi	mi		brennbar
CCl ₄	76,7	–	25/0,1g	mi	mi			Geruch
Essigsäure-ethylester	77,1	-83	20/8,5g	mi	mi	mi	Chl. mi	Geruch
Ethanol	78,3	-114	mi	mi	mi	mi	Chl. mi	brennbar
Benzol	80,2	5,5	20/0,2g	mi	mi		Aceton mi	brennbar, Geruch
Cyclohexan	80,8	6,4	unl	mi	mi			brennbar
Isopropanol	82,4	–	mi	mi	mi			Geruch
Propanol-(1)	97,4	–	mi	mi	mi			Geruch
n-Heptan	98,4	-91	unl	mi	mi	mi		brennbar
Butanol-(2)	99,5	–	20/12g	mi	mi			Geruch
Isobutanol	107,7	–	18/10g	mi	mi		Glycerin mi	Geruch
Toluol	110,8	–	16/0,1g	mi	mi	mi		brennbar, Geruch
Butanol-(1)	117,5	–	18/6,8g	mi	mi			Geruch
Xylol	136-144	-47	swl	ll	ll	mi		brennbar, Geruch
Cyclohexanon	156	-32	10/150g	l	l			Geruch (Pfefferminz)
Phenol	182,2	40,8	20/8g, >66/mi	mi	mi			Geruch
Stearinsäure	359-383	71	25/0,03	25/7,2g	15/5,5g	ll		

Tab. 10.2: Stoffdatensammlung

Substanz	Kp/°C	Fp/°C	Wasser	Ethanol	Ether	Toluol	Sonstige	Bemerkungen
8-Hydroxy-chinolin	266,6	75,8	swl	ll	wl	h. ll	Chl. ll	
Naphthalin	218	80	15/0,02g	25/7,7g	ll	41/113g	Chl. l Me- thanol wl	Geruch (Motten- kugeln)
Acetamid	221,2	82,3	25/238g	19/50g 62/382g	swl		Glycerin ll	brennbar
Naphthol-(1)	–	95 S	swl in k , wl in h	ll	ll	ll	Chl. ll	subl.
Oxalsäure- dihydrat	–	99-101,5	20/10g	ll	wl			subl. ab 100°C
Brenzkatechin	245,9	103,8	ll			wl		Geruch
Resorcin	281,4	110	12/147g	20/186g	ll		Chl. l	Geruch
Iod	184,5	113,6	wl	ll (braun)	ll (braun)	ll (rot)	Chl.ll viol.	subl.
Schwefel	444,6	110,2	unl	swl	swl	wl	CS ₂ ll	>160°C, braun, zähfl., brennbar
Naphthol-(2)	295	122	25/0,057g	ll	ll	ll		sublimierbar
Benzoessäure	250	122,5	25/0,3g	15/32g				sublimierbar
Harnstoff	–	132,1	0/67g 70/314g 100 mi	20/4g	swl			Z. , NH ₃
2-Aminoben- zoesäure	–	146 Z	14/0,4g	10/11g	7/16g	12/0,2g		subl. unter Z.
Glucose	–	147 Z	ll	wl	wl		Aceton wl	
Adipinsäure	–	153	15/1,4g 100/160g	ll	15/0,4g	swl		

Tab. 10.2: Stoffdatensammlung

Substanz	Kp/°C	Fp/°C	Wasser	Ethanol	Ether	Toluol	Sonstige	Bemerkungen
NH ₄ NO ₃	–	169,5	0/118g 25/214g 100/871g					explosiv
D(-)-Weinsäure	–	170	ll	l	wl			Z.
Hydrochinon	–	170-2	15/5,7g, h. ll	ll	ll	25/0,02g		
d,l-Campher	209,1	176,3	20/0,1g	12/120g	ll	ll	Aceton ll	Geruch, subl.
Methylrot	–	183	swl	20/0,26g		h. ll	Chl. ll	Indikator
4-Aminoben- zoesäure	–	188	13/0,3g	10/11g	6/8,2g	11/0,1g		
Ascorbinsäure	–	190 Z	20/33g	ll	unl	unl	Chl. unl	
Phthalsäure	–	191 Z	20/0,6g, 85/7,7g	18/12g	swl		Chl. unl	subl.
2,4-Dinitro- phenylhydrazin	–	190-2 Z	unl	swl	unl	unl	Essigester h. ll	
Anthracen	342	218	unl	16/0,1g	16/0,5g	16/0,9g		
Phenolphthalein	–	262-3 S	wl	h. ll	l		in Alkali l	Indikator, rot im alkal.
Magnesium	–	649,5	unl	unl	unl	unl		brennbar
Methylorange	–	–	22/0,02g	unl				