

IV. PHYSIKALISCH-CHEMISCHE ANALYSENMETHODEN

1. Theorie

1.1 Einige Begriffe

Chemische Reaktionen sind immer mit Energieänderungen verbunden. Sie lassen sich in zwei Gruppen einteilen:

- exotherme Reaktionen sind Reaktionen, bei denen Wärme freigesetzt wird. Das Reaktionsgemisch wird warm und gibt Wärme an die Umgebung ab.
- endotherme Reaktionen sind Reaktionen, bei denen Wärme aufgenommen wird. Das Reaktionsgemisch wird kalt und nimmt Wärme aus der Umgebung auf.

Bei thermodynamischen Betrachtungen teilt man die Welt in zwei Teile ein: in das System, das heißt denjenigen Teil, der untersucht werden soll, und in die Umgebung.

Es gibt drei Arten von Systemen:

- Offene Systeme: sowohl Material als auch Energie kann mit der Umgebung ausgetauscht werden (z.B. offenes Becherglas mit Wasser)
- Geschlossene Systeme: es kann nur ein Energie- aber kein Materialaustausch mit der Umgebung stattfinden (z.B. Eisbeutel)
- Abgeschlossene (isolierte) Systeme: hier kann weder Materie noch Energie mit der Umgebung ausgetauscht werden (z.B. eine ideale Thermosflasche)

Ein System wird charakterisiert durch seinen Zustand. Dieser kann durch physikalische Größen wie Druck, Volumen, Temperatur, Molzahl, etc. beschrieben werden.

1.2 1. Hauptsatz der Thermodynamik: Energieerhaltung

Der erste Hauptsatz der Thermodynamik besagt, dass Energie zwar (innerhalb gewisser Grenzen) von einer Form in die andere überführt werden kann, dass sie aber erhalten bleibt. Verschiedene Formen von Energie sind: Wärme, potentielle Energie, kinetische Energie, und andere. Energie ist die Möglichkeit, Arbeit zu leisten. Daher haben auch beide, Arbeit und Energie, die gleiche Masseinheit: Joule.

Den Energieinhalt eines Systems nennt man innere Energie U . Wichtige Beiträge zur inneren Energie liefern etwa der Wärmehalt eines Systems und die Bindungsenergie von Molekülen. Die innere Energie eines Systems ist unabhängig davon, wie sein momentaner Zustand erreicht wurde. Man sagt daher, die innere Energie sei eine Zustandsfunktion. Es ist nicht möglich, die innere Energie U eines Systems zu messen oder zu berechnen. Die Thermodynamik befasst sich aber nur mit Änderungen der inneren Energie, wie sie etwa bei chemischen Reaktionen ablaufen.

Wird ein System aus dem Zustand I in den Zustand II überführt, so kann die Änderung der inneren Energie ΔU beschrieben werden als

$$\Delta U = U_{II} - U_I = Q + W$$

(ΔU : Änderung der inneren Energie; U_I : Innere Energie des Systems im Zustand I; U_{II} : Innere Energie des Systems im Zustand II; Q : vom System aufgenommene Wärme; W : vom System geleistete Arbeit)

Beispiel IV.1

In einem Kolben, der durch einen beweglichen Zylinder verschlossen ist, befindet sich ein ideales Gas (geschlossenes System). Man erwärmt nun das Gas, wobei sich dieses ausdehnt und das Volumen ΔV und also gegen den Aussendruck p_{ex} Arbeit (Volumenarbeit) leistet.

$$\Delta U = Q_p + W = Q_p - p_{\text{ex}} \cdot V$$

Q_p steht hier für die Wärme, die bei konstantem Druck p vom System aufgenommen wird. ΔU kann direkt gemessen werden, indem man eine Reaktion in einem geschlossenen System durchführt, bei dem das Volumen konstant bleibt (Bombenkalorimeter) und man dann die Reaktionswärme Q_v bestimmt. Da keine (Volumen-)Arbeit geleistet wird, gilt:

$$\Delta U = Q_v$$

Q_v steht für die Wärme, die bei konstantem Volumen vom System aufgenommen wird. Auf diese Weise ist es also möglich, ΔU direkt zu messen: Man führt die Reaktion bei konstantem Volumen durch und bestimmt die Wärmetönung, die dann gleich ΔU ist.

1.3 Die Enthalpie

In der Chemie ist es ziemlich ungebräuchlich, Reaktionen bei konstantem Volumen durch zu führen. Meist arbeitet man in offenen Systemen bei konstantem Druck (Atmosphärendruck). Unter diesen Bedingungen ist es vorteilhaft, die Enthalpie H zu definieren:

$$H = U + p \cdot V$$

Bei konstanter Temperatur und konstantem Druck ist dann

$$\Delta H = \Delta U + p \cdot dV + dp \cdot V = \Delta U + p \cdot dV = \Delta U + p \cdot \Delta V \text{ (da } dp = \Delta p = 0)$$

In Abschnitt 2.2 haben wir gesehen, dass bei konstantem Druck gilt

$$\Delta U = Q_p - p_{\text{ex}} \cdot \Delta V$$

Wenn man dies in die Gleichung für ΔH einsetzt, erhält man

$$\Delta H = Q_p - p_{\text{ex}} \cdot \Delta V + p_{\text{ex}} \cdot \Delta V = Q_p$$

Die Änderung der Enthalpie (ΔH) ist also gleich der Wärme, die vom System bei konstantem Druck aufgenommen wird. Das heisst, wenn eine Reaktion in einem offenen System (z.B. Reagenzglas, Becherglas; konstanter Druck = Luftdruck im Labor) durchgeführt wird, so ist die Wärme, die vom System aufgenommen oder abgegeben wird, gleich ΔH . Damit ist ΔH experimentell sehr leicht zugänglich.

Beim Erwärmen einer Substanz von der Temperatur T_1 auf die Temperatur T_2 nehmen die innere Energie und die Enthalpie zu. Diese Zunahme der inneren Energie und der Enthalpie kann mit Hilfe der Wärmekapazität berechnet werden. Die Wärmekapazität entspricht der Wärmemenge, welche nötig ist, um 1 mol einer Substanz um 1 K zu erwärmen.

Der Wert der Wärmekapazität ist jedoch abhängig von der Art der Reaktionsführung, d.h. davon unter welchen Bedingungen die Temperaturänderung erreicht wurde. Es werden zwei Fälle unterschieden:

- 1) Bei konstantem Druck gilt: $Q_p = c_p \Delta T = \Delta H$
- 2) Bei konstantem Volumen gilt: $Q_v = c_v \Delta T = \Delta H$

Das Vorzeichen von ΔH wird verwendet für die Einteilung chemischer Reaktionen:

- **Endotherme Reaktionen: $\Delta H > 0$:** Reaktionsgefäss wird kalt, Wärme wird von der Umgebung auf das System übertragen.
- **Exotherme Reaktionen: $\Delta H < 0$:** Reaktionsgefäss wird warm, Wärme wird vom System auf die Umgebung übertragen.

1.4 Die Entropie und der 2. Hauptsatz der Thermodynamik

Die Entropie ist ein Mass für die „molekulare Unordnung“ in einem System. So ist es offensichtlich, dass beim Schmelzen eines Festkörpers die molekulare Unordnung (und damit auch die Entropie) zunimmt, da im Festkörper alle Teilchen (Atome, Ionen, Moleküle) ihren festen Platz in einem Kristallgitter haben, während sie in der Flüssigkeit mehr oder weniger frei beweglich sind. Analog gilt dies auch für das Verdampfen einer Flüssigkeit. Allgemein gilt auch, dass die Entropie bei Wärmezufuhr zunimmt.

Es ist bekannt, dass sowohl exotherme als auch endotherme Reaktionen freiwillig ablaufen können. Die Änderung der Enthalpie allein erlaubt es daher nicht, eine Aussage darüber zu machen, ob eine Reaktion freiwillig abläuft oder nicht.

Beispiel IV.2

Zwei gleich grosse Kolben seien miteinander durch einen Hahn verbunden. Der eine der beiden Kolben enthalte ein Gas (1 atm Druck), während der andere Kolben evakuiert ist. Wenn man jetzt den Hahn zwischen den beiden Kolben öffnet, strömt das Gas aus dem gefüllten Kolben in den leeren. Natürlich bleibt dabei die innere Energie konstant, und auch die Enthalpie des Systems ändert sich nicht. Hingegen ist es offensichtlich, dass die molekulare Unordnung zugenommen hat, das ja jetzt das Gas anstatt sich in einem Kolben zu befinden auf beide Kolben verteilt ist.

Ein ähnliches Experiment könnte man mit der gleichen Apparatur durchführen, wenn man in die beiden Kolben zwei verschiedene Gase einfüllen würde. Beim Öffnen des Hahns würden sich dann die beiden Gase vermischen, bis man am Schluss nicht mehr sagen könnte, welches Gas in welchem Kolben war. Entropiezunahme hat somit auch etwas zu tun mit Verlust an Information über das System.

Der 2. Hauptsatz der Thermodynamik besagt nun, dass eine Reaktion dann freiwillig ablaufen kann, wenn dabei die gesamte Entropie zunimmt: $\Delta S_{\text{gesamt}} = \text{Entropie des Systems} + \text{Entropie der Umgebung}$. Der zweite Hauptsatz liefert also die Entscheidungsgrundlage dafür, ob eine Reaktion freiwillig ablaufen kann oder nicht. Dies ist dann der Fall, wenn $\Delta S_{\text{gesamt}} > 0$.

1.5 Die freie Enthalpie

Für eine Reaktion, die bei konstantem Druck und konstanter Temperatur durchgeführt wird, kann $\Delta S_{\text{Umgebung}}$ berechnet werden:

$$\Delta S_{\text{Umgebung}} = -\frac{\Delta H_{\text{System}}}{T}$$

wobei ΔH_{System} die Reaktionsenthalpie und T die absolute Temperatur ist. Die Entropieänderung der Umgebung kommt dadurch zustande, dass der Umgebung die Reaktionswärme zugeführt wird. Damit ist also

$$\Delta S_{\text{Gesamt}} = \Delta S_{\text{System}} - \frac{\Delta H_{\text{System}}}{T}$$

oder

$$T \cdot \Delta S_{\text{Gesamt}} = T \cdot \Delta S_{\text{System}} - \Delta H_{\text{System}}$$

Man definiert nun die freie Enthalpie G (Gibbs-Funktion) als

$$G = H - T \cdot S$$

Für eine Reaktion, die bei konstantem Druck und konstanter Temperatur durchgeführt wird, gilt dann

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad \text{oder} \quad \Delta G = -T \cdot \Delta S_{\text{Gesamt}}$$

Für einen freiwillig ablaufenden Prozess muss $\Delta S_{\text{Gesamt}} > 0$ sein, d.h., dass ΔG negativ sein muss. Umgekehrt kann eine Reaktion mit positivem ΔG nicht ablaufen, die Rückreaktion läuft spontan ab. Wenn $\Delta G = 0$ ist, befindet sich das System im Gleichgewicht.

Es gibt drei Möglichkeiten, wie ein negativer Wert von ΔG erreicht werden kann:

- **$\Delta H < 0$ und $\Delta S > 0$** : Reaktion exotherm, Entropie nimmt zu. Unabhängig von der Temperatur läuft die Reaktion immer freiwillig ab.
- **$\Delta H < 0$ und $\Delta S < 0$** : Reaktion exotherm, Entropie nimmt ab. Je nach Temperatur läuft die Reaktion freiwillig ab oder auch nicht. Je tiefer die Temperatur, umso eher läuft sie ab.
- **$\Delta H > 0$ und $\Delta S > 0$** : Reaktion endotherm, grosse Entropiezunahme vermag aber das zu kompensieren. Je höher die Temperatur, umso eher läuft die Reaktion freiwillig ab.

Beachte: Sowohl ΔH als auch ΔS sind temperatur- und konzentrationsabhängig!

So wie man Prozesse nach ihrer Wärmetönung (Enthalpie) in exotherme und endotherme Reaktionen einteilen kann, kann man sie auch nach der freien Enthalpie der Reaktion klassifizieren:

- $\Delta G < 0$: Exergonische Reaktion; Reaktion läuft freiwillig (spontan) ab.
- $\Delta G > 0$: Endergonische Reaktion; Reaktion läuft nicht freiwillig ab.
- $\Delta G = 0$: Gleichgewicht.

Die freie Enthalpie ist auch ein Mass für den Maximalbetrag an Arbeit (ohne Volumenarbeit), der aus einem Prozess gewonnen werden kann, zum Beispiel in Form von chemischer oder elektrischer Arbeit.

1.6 Gefrierpunktserniedrigung und Siedepunktserhöhung

Lösungen zeigen im Vergleich zum reinen Lösungsmittel stets einen osmotischen Druck, eine Gefrierpunktserniedrigung und eine Siedepunktserhöhung. Nach dem Raoult'schen Gesetz sind die Grössen dieser Effekte proportional zur Konzentration des gelösten Stoffes, für die als Mass die Molalität m gewählt wird [**Merke:** Eigenschaften von verdünnten Lösungen, die nur von der Anzahl der gelösten Teilchen (Atome, Moleküle, Ionen) und nicht von deren chemischer Natur abhängen, bezeichnet man als kolligative Eigenschaften].

Die Gefrierpunktserniedrigung ΔT_G ist der Molalität b des gelösten Stoffes proportional:

$$\Delta T_G = E_G \cdot b \quad \text{mit} \quad \Delta T_G = T_1 - T_{1,2}$$

(E_G = Kryoskopische Konstante in $K \text{ kg mol}^{-1}$, Molalität $b = n_2 / m_1$ in mol kg^{-1} mit n_2 Stoffmenge gelöster Stoff und m_1 Masse Lösungsmittel, T_1 = Gefrierpunkt Lösungsmittel in K, $T_{1,2}$ = Gefrierpunkt Lösung in K, Index 1 = Lösungsmittel und Index 2 = gelöster Stoff)

Diese Beziehung für ideale Lösungen ist über das Raoult'sche Gesetz und die Clausius-Clapeyron-Gleichung ableitbar.

$$\Delta T_G = \frac{E_G \cdot m_2}{M_2 \cdot m_1} \quad \text{mit} \quad E_G = \frac{-R \cdot T_1^2 \cdot M_1}{\Delta_s H_1^0}$$

Die Gleichung kann nach der molaren Masse M_2 des gelösten Stoffes umgestellt werden:

$$M_2 = \frac{E_G \cdot m_2}{\Delta T_G \cdot m_1}$$

(M_1 = molare Masse Lösungsmittel, M_2 = molare Masse gelöster Stoff, m_2 = Masse gelöster Stoff, m_1 = Masse Lösungsmittel, $\Delta_s H_1^\circ$ = molare Standardschmelzenthalpie, T_1 = Gefrierpunkt Lösungsmittel)

Die Proportionalitätsfaktor E_G werden als molare Gefrierpunktserniedrigung (bzw. analog auch molare Siedepunktserhöhung) bezeichnet. Sie ist eine Lösungsmittelkonstante und **unabhängig** von der Art des gelösten Stoffes. Für Wasser beträgt die molare Gefrierpunktserniedrigung $1,860 \text{ K kg mol}^{-1}$ und die molare Siedepunktserhöhung $0,511 \text{ K kg mol}^{-1}$. Die Siedepunktserhöhung und vor allem die Gefrierpunktserniedrigung können dazu benutzt werden, um aus den Einwaagen m_1 (Lösungsmittel) und m_2 (gelöster Stoff) und dem gemessenen ΔT entweder (bei bekannter Molmasse des gelösten Stoffes) die kryoskopische Konstante des Lösungsmittels oder (bei bekannter kryoskopischer Konstante) die Molmasse des gelösten Stoffes zu berechnen. Man nennt diese Methoden der Molmassenbestimmung Ebulioskopie und Kryoskopie. Weiterhin ist es möglich, aus der Gefrierpunktserniedrigung die Molalität b des Gelösten zu bestimmen.

Elektrolytlösungen zeigen scheinbar anomale Effekte. Da ΔT von der Anzahl der gelösten Mole und damit von der Teilchenzahl abhängt, ergibt sich ein Unterschied, ob ein Stoff als Molekül in Lösung geht oder in Ionen dissoziiert. Ginge beispielsweise Essigsäure in Molekülform in Lösung, so lägen x Teilchen vor. Würde sie vollständig in H_3O^+ und CH_3COO^- -Ionen dissoziieren, so wären es $2 \cdot x$ Teilchen. Bei der tatsächlich erfolgenden nur teilweisen Dissoziation muss der Dissoziationsgrad α berücksichtigt werden. Ist die ursprüngliche molare Konzentration des undissoziierten Stoffes b_0 , so wird infolge der Dissoziation die tatsächliche, in der Elektrolytlösung vorhandene Konzentration

$$b = b_0 \cdot (1 + \alpha) \quad \text{und} \quad \Delta T_G = E_G \cdot b \cdot (1 + \alpha).$$

1.7 Spektrophotometrie: Lambert-Beer'sches Gesetz

Farbige Verbindungen absorbieren das sichtbare Licht. Farben kommen dadurch zustande, dass nur ein bestimmter Bereich von Frequenzen durch die Verbindung absorbiert wird. (**Beachte:** Das Auge sieht das Licht, welches nicht absorbiert wird! Eine Verbindung, die rotes Licht absorbiert, erscheint dem Auge grün etc., Komplementärfarben) Ein Spektrophotometer ist in der Lage zu bestimmen, welcher Anteil des Lichtes bei einer bestimmten Wellenlänge absorbiert wird. Die Spektrophotometrie ist auch ein geeignetes Hilfsmittel zur quantitativen Analyse.

Gewöhnliches Licht („weisses“ Licht, z. B. Sonnenlicht) setzt sich zusammen aus Licht verschiedener Wellenlängen. „Weisses“ Licht kann mit einem Prisma in seine Komponenten zerlegt werden (Regenbogenfarben). Die Farbempfindlichkeit des menschlichen Auges ist auf einen relativ engen Bereich des elektromagnetischen Spektrums beschränkt, nämlich auf den Wellenlängen-Bereich zwischen ca. 400 bis 800 nm ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$). Die Bezeichnungen der anschliessenden kurz- und langwelligen Bereiche orientieren sich an den Grenzbereichen des sichtbaren Lichts (violett, resp. rot). Licht mit einer Wellenlänge kürzer als 400 nm nennt man **ultraviolett**, solches mit einer Wellenlänge grösser als 800 nm **infrarot**.

Absorbiertes Licht		Beobachtete Farbe
Wellenlänge λ (nm)	entsprechende Farbe	
≤ 400	ultraviolett	farblos
400	violett	grünlich-gelb
425	indigoblau	gelb
450	blau	orange
490	blaugrün	rot
510	grün	purpur
530	gelb-grün	violett
550	gelb	indigoblau
590	orange	blau
640	rot	blaugrün
730	purpur	grün
≥ 800	infrarot	farblos

Lichtenergie wird in Quanten emittiert und absorbiert. Für die Energie dieser Lichtquanten (Photonen) gilt folgende Beziehung:

$$E = h \cdot \nu$$

(E: Photonenenergie; h: Planck'sches Wirkungsquantum; ν : Frequenz)

Die Kombination dieser Beziehung mit dem Ausdruck für die Lichtgeschwindigkeit

$$c = \lambda \cdot \nu$$

(c: Lichtgeschwindigkeit; λ : Wellenlänge; ν : Frequenz)

liefert folgende Beziehung für die Energie:

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

Wenn monochromatisches Licht (Licht, das nur aus einer Wellenlänge besteht) von einer Substanz absorbiert wird, so gilt das **Lambert-Beer'sche Gesetz**:

$$D = \log \frac{I_0}{I} = c \cdot l \cdot \varepsilon$$

D : Optische Dichte (Absorption oder Extinktion, dimensionslos)

I_0 : Intensität des einfallenden Lichtes

I : Intensität des austretenden Lichtes

l : Schichtdicke, die das Licht in der absorbierenden Substanz zurücklegt [cm]

ε : molarer Extinktionskoeffizient [$M^{-1}cm^{-1}$]

c : Konzentration (Molarität) des absorbierenden Teilchens [M]

Die Lichtabsorption ist eine für eine Substanz charakteristische Eigenschaft.

Speziell ist dabei aussagekräftig, welche Farben wie stark absorbiert werden. Aus diesen Absorptionen können Rückschlüsse auf die Elektronenstruktur einer Verbindung gezogen werden, da bei der Lichtabsorption die Valenzelektronen einer Verbindung „angeregt“ (d. h. in einen höheren, energetisch weniger günstigen

Zustand versetzt) werden. Die Absorption als Funktion der Wellenlänge nennt man das Spektrum einer Verbindung.

Das **Beer'sche Gesetz** ist eine quantitative Beziehung zwischen der Lichtabsorption und der Konzentration der absorbierenden Substanz:

$$D = c \cdot l \cdot \varepsilon$$

Lambert-Beer'sches Gesetz

Dabei ist D die Extinktion (Absorption), die vom Spektrophotometer gemessen wird, c die Konzentration in mol pro Liter, l die Länge des Strahlenweges (in cm) in der untersuchten Lösung und ε die molare Extinktion (eine Stoffkonstante, in $M^{-1}cm^{-1}$).

Hat man nun ein Gemisch von zwei Substanzen A und B, so ist die gesamte Absorption gleich der Summe der Absorptionen der beiden Substanzen:

$$D_{\text{gesamt}} = D_A + D_B = (c_A \cdot \varepsilon_A + c_B \cdot \varepsilon_B) \cdot l$$

Aus diesem Grunde ist die Spektrophotometrie ein vielseitiges analytisches Hilfsmittel.

2. Experimente

Versuch IV.1

Kryoskopie

In diesem Versuch soll mit Hilfe der Gefrierpunktserniedrigung des Lösungsmittels 1,4-Dioxan die Molmasse von Aceton bestimmt werden. Wenn der Gefrierpunkt (Schmelzpunkt) einer Lösung von Aceton in Dioxan bestimmt wird, so findet man, dass dieser tiefer liegt als derjenige von reinem Dioxan. Da die Gefrierpunktserniedrigung von der Molalität des gelösten Stoffes abhängig ist, lässt sich damit die Molmasse bestimmen (siehe theoretische Behandlung unter 2.6).

Vorgehen

Als erstes wird der Nullpunkt des Thermometers (Ablesegenauigkeit: $0,1^{\circ}\text{C}$) kontrolliert. Dieses wird in ein Pulverglas (10 cm lang, 2 cm Durchmesser) mit durchbohrtem Plastikdeckel eingesetzt. Nun gibt man deionisiertes Wasser zu (ca. 3 cm hoch) und taucht die Apparatur in ein Kühlbad (600 mL Becherglas, gefüllt mit Eis-Kochsalzmischung 3:1), wobei die Apparatur immer leicht geschüttelt werden muss, bis sich eine schwache Eisschicht bildet. Nun erwärmt man schwach, so dass sich die Eisschicht gerade von der Glaswand löst und liest die Temperatur ab. Die so gemessene Schmelztemperatur des Eises soll für den folgenden Versuch als Nullpunkt des Thermometers verwendet werden.

Nun fülle man anstelle von Wasser eine 1 M Lösung von Ethanol in die Apparatur und bestimme in analoger Weise den für diese Lösung geltenden Schmelzpunkt des Eises. Ebenso bestimme man für eine 1 M Lösung von NaOH die Schmelztemperatur (beobachtete Messwerte im Laborjournal notieren und kommentieren).

Die Apparatur wird nun gereinigt, getrocknet und gewogen (mit Thermometer). Nun füllt man ca. 3 cm hoch 1,4-Dioxan (Schmelzpunkt: $11,74^{\circ}\text{C}$, $E_G = 4,63 \text{ K kg mol}^{-1}$) ein und wäge erneut. Als erstes kontrolliere man den Schmelzpunkt von Dioxan nach der oben gegebenen Vorschrift (zur Kühlung genügt ein Eis/Wasser-Bad). Dann füge

man ca. 0,5 mL Aceton zu, wäge erneut ab und bestimme den Schmelzpunkt des Gemisches.

Auswertung

Berechne die relative Molmasse des Acetons nach den angegebenen Formeln.

Entsorgung der eingesetzten Chemikalien

1,4-Dioxan ist giftig. Der angenehme, scheinbar harmlose Geruch kann leicht zu übermässiger Aufnahme durch die Atmungsorgane führen. Schädigung der Atemwege und des ZNS können die Folge sein. Bei der Entsorgung ist daher Vorsicht geboten. Das Reaktionsgemisch darf auf keinen Fall der Kanalisation zugeführt werden, sondern ist in dem dafür bereit gestellten Kanister für organische Lösungsmittel zu entsorgen.

Versuch IV.2

Kalorimetrie

Mit Hilfe kalorimetrischer Messungen kann bestimmt werden, wieviel Wärme bei einer Reaktion freigesetzt, bzw. aufgenommen wird. Man geht dabei so vor, dass man die Reaktion in einem geschlossenem Gefäss, dem Kalorimeter, durchführt. Wenn man die Wärmekapazität des Kalorimeters kennt, kann man aus der Temperaturdifferenz berechnen, wieviel Wärme freigesetzt wurde.

Das Kalorimeter / prinzipielles Vorgehen

Für die einfachste Einführung in die Methode und die grundlegenden Versuche dient ein rudimentäres, selbstgebautes Kalorimeter aus einer abgeschnittenen 250 mL Polyethylen-Pulverflasche, die zur Wärmeisolation in eine Isolierschaum-Packung eingebettet ist, sowie einem digitalen oder 1/10° Thermometer. Pulverflasche inkl. Thermometer (bei der Verwendung von digitalen Thermometern ohne Messfühler tarieren) werden jeweils auf der Waage tariert und ca. 150 g destilliertes Wasser eingewogen. Unmittelbar vor der Eingabe der Reagenzien misst man die Anfangstemperatur t_a , lässt dann die zu untersuchende Reaktion ablaufen und bestimmt in der ausreagierten Reaktionslösung sofort die Endtemperatur t_e . Die eingegebene Menge an Substanz erhält man aus der Wägung am Ende des

Experimentes. Angesichts der überaus primitiven Einrichtung und der nicht bis ins feine Detail getriebenen Korrekturen ist die Genauigkeit der Resultate durchaus beachtlich.

1) Kalibration des Kalorimeters – Schmelzwärme von Eis

Zur Bestimmung der Korrektur, die sich aus der Wärmeaufnahme oder –abgabe des Kalorimeters selbst ergibt, führt man zunächst eine Kalibration durch. Dazu löst man in einer bekannten Menge Wasser der gegebenen Temperatur t_a ein Stück Eis von 0°C auf und bestimmt die Endtemperatur t_e der entstandenen Wassermenge. Aus der bekannten Schmelzwärme des Eises $\Delta_m H(\text{Eis})$, der Menge eingesetzten Wassers $m(\text{Wasser})$ und Eises $m(\text{Eis})$ und der spezifischen Wärmekapazität von Wasser $c_p(\text{Wasser})$ ist die Berechnung der theoretisch zu erwartenden Temperaturdifferenz ΔT_{theor} (resp. der theoretischen Endtemperatur t_e') möglich.

$$\Delta T_{\text{theor}} = t_e' - t_a$$

Nach dem 1. Hauptsatz der Thermodynamik muss gelten

$$m(\text{Eis}) \cdot \left[\frac{\Delta_m H(\text{Eis})}{18\text{g/mol}} + c_p(\text{Wasser}) \cdot (t_e' - 273.15\text{ K}) \right] = -m(\text{Wasser}) \cdot c_p(\text{Wasser}) \cdot (t_e' - t_a)$$

⏟

Schmelzen des
Eises

⏟

Erwärmen des aus Eis
entstandenen Wassers

⏟

Abkühlen des zu Beginn
schon flüssigen Wassers

Die gemessene Temperaturdifferenz $\Delta T_{\text{gem}} = |t_e - t_a|$ ist kleiner als die theoretische, weil nicht nur das vorgelegte Wasser, sondern auch das Kalorimeter und das Thermometer bei der Temperaturerniedrigung Wärme abgeben. Dieser Einfluss drückt sich in der Differenz $t_e - t_e'$ aus. Die Grösse f

$$f = \frac{\Delta T_{\text{theor}}}{\Delta T_{\text{gem}}} = \frac{|t_e' - t_a|}{|t_e - t_a|}$$

geht als Korrekturfaktor f in die weiteren Versuche ein. Es sind die jeweils gemessenen Temperaturdifferenzen mit f zu multiplizieren, um den Einfluss des Kalorimeters auf die Temperaturdifferenz zu kompensieren.

Vorgehen

Man tariere die Pulverflasche, wäge ca. 150 g Wasser zu, stecke die Pulverflasche in den Isoliermantel und messe die Anfangstemperatur t_a . Man nimmt etwa 10 bis 20 Eisstückchen, trocknet sie ab, gibt sie ins Kalorimeter und rührt mit dem Thermometer sofort durch, bis das Eis geschmolzen ist. Nun liest man die Endtemperatur t_e ab und wägt die ganze Apparatur, um die Menge des zugegebenen Eises $m(\text{Eis})$ zu bestimmen.

Wichtige Werte:

$$c_p(\text{H}_2\text{O}) = 4.183 \text{ JK}^{-1}\text{g}^{-1} \quad \Delta H_m(\text{Eis}) = 6010 \text{ Jmol}^{-1} \text{ (bei } 273,15 \text{ K)}$$

2) Lösungsenthalpie von Harnstoff NH_2CONH_2

Vorgehen

Man pulverisiert im Mörser 10 bis 12 g Harnstoff möglichst fein. Dann werden 150 g Wasser direkt auf der Waage in das Kalorimeter eingewogen. Man bestimmt die Anfangstemperatur t_a des Wassers und gibt sofort den gemörserten Harnstoff unter Rühren (man verwende hierzu das Thermometer) zu. Sobald das Thermometer einen stabilen Wert anzeigt, wird t_e abgelesen. Man wägt das Kalorimeter nochmals und bestimmt aus der Differenz die Masse des zugegebenen Harnstoffs. Die Reaktionsenthalpie berechnet sich zu:

$$\Delta H = (m(\text{H}_2\text{O}) + m(\text{Harnst})) \cdot c_p(L) \cdot (t_a - t_e) \cdot f \quad [\text{J}]$$

$c_p(L)$ ist dabei die Wärmekapazität der Harnstoff-Lösung. Diese Grösse ist abhängig von der Harnstoff-Konzentration und deshalb tabelliert:

Konzentration (Gewichts-% Harnstoff)	$c_p(L) : JK^{-1}g^{-1}$
5	4.05
7.5	3.98
10	3.90
12	3.85

Falls die Konzentration der gemessenen Lösung nicht zufällig mit einem tabellierten Wert übereinstimmt, so ermittelt man den Zwischenwert durch lineare Interpolation oder Extrapolation. Aus ΔH ist ΔH_r , die molare Reaktionsenthalpie, zu berechnen (Einheit [$Jmol^{-1}$]).

3) Neutralisationsenthalpie $H^+_{aq} + OH^-_{aq} \rightarrow H_2O$

Bei der Neutralisation von starken Säuren mit starken Basen in verdünnter wässriger Lösung muss sich, unabhängig von der Säure und der Base, stets die gleiche Neutralisationswärme ergeben.

Vorgehen

In diesem Versuch sollen vorgelegte 100 mL 1 M HCl mit 100 mL 1 M NaOH neutralisiert und die dabei auftretende Temperaturerhöhung gemessen werden. Dazu bestimmt man zunächst die Temperatur $t_a(\text{NaOH})$, die man in der Vorratsflasche misst. Nun pipettiert man 100 mL 1M HCl in das Kalorimeter und bestimmt die Temperatur $t_a(\text{HCl})$. Jetzt werden 100 mL 1 M NaOH zupipettiert. Nach der Neutralisation bestimmt man t_e der entstandenen 0.5 M NaCl-Lösung. t_a ist der ungefähr der Mittelwert aus $t_a(\text{NaOH})$ und $t_a(\text{HCl})$, weil gleiche Volumina gemischt werden und die Wärmekapazitäten nicht allzu unterschiedlich sind.

Konzentration NaCl (mol/L)	$c_p(\text{NaCl}) : JK^{-1}g^{-1}$
1.39	3.822
0.93	3.922
0.69	3.980
0.51	4.033

Man bestimme den Wert $c_p(\text{NaCl})$ für eine 0.5 M Lösung durch Extrapolation und die molare Reaktionsenthalpie ΔH_r . Eigentlich müsste die Reaktionsenthalpie noch um die Verdünnungsenthalpie für NaCl von 1 M \rightarrow 0.5 M korrigiert werden. Dieser Beitrag ist aber derart klein, dass er im Messfehler untergeht. Man vergleiche das Resultat mit den folgenden Daten:

$$\Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O}) = - 285.9 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^\circ (\text{HCl}) = - 167.1 \text{ kJmol}^{-1} \text{ für } c = 1\text{M}$$

$$\Delta H_f^\circ (\text{NaOH}) = - 470.0 \text{ kJmol}^{-1} \text{ für } c = 1\text{M}$$

$$\Delta H_f^\circ (\text{NaCl}) = - 407.0 \text{ kJmol}^{-1} \text{ für } c = 0.5\text{M}$$

Hinweis: Man formuliere einen thermodynamischen Kreisprozess (siehe Lehrbücher der physikalischen Chemie).

Versuch IV.3

Eisenbestimmung in Nutella

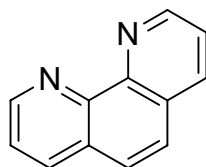
Der menschliche Körper enthält 4 bis 5 g Eisen. Der Hauptteil davon (73%) ist im Blutfarbstoff Hämoglobin gebunden und dient dort der Sauerstoffbindung. Wird unserem Körper nicht ausreichend Eisen zugeführt, so verringert sich die Menge des Hämoglobins im Blut. Die Zellen werden dadurch nur noch mangelhaft mit Sauerstoff versorgt. Als Folge davon müssen die Zellen ihren Energieumsatz herabsetzen. Deswegen sind die Symptome dieser Krankheit, die man als Anämie bezeichnet, Schwächegefühl und Müdigkeit. Aber auch Pflanzen benötigen Eisen, da dieses Element Bestandteil eines Enzyms ist, das bei der Synthese von Chlorophyll mitwirkt. Das Chlorophyll wiederum ist ein grünes Pigment, das zur Photosynthese der Pflanze unentbehrlich ist. Eisenmangel in der Ernährung einer Pflanze bemerkt man in der Regel zuerst daran, dass die jungen Blätter eine gelbe Farbe annehmen. Man bezeichnet diese Krankheit als Eisen-Chlorose. Sie tritt häufig auf, wenn bestimmte Bodenbedingungen die Verfügbarkeit des Eisens herabsetzen.

Nahrungsmittel	Eisengehalt [mg/100 g]
Rohes Obst	0,1 bis 1
Rohes Gemüse	0,5 bis 2
Spinat	3 bis 4
Weisse Bohnen	6
Schnittlauch	11
Pilze	1 bis 6
Bierhefe	17,3
Eier	2,5
Fisch	1 bis 3
Fleisch	2 bis 5
Rinderleber	6,5
Weizenkeime	9,4
Kakao	12,5

Alle lebenden Zellen benötigen Eisen, auch Bakterien. Dies macht sich der Abwehrmechanismus unseres Körpers zu nutze, indem er die Eisenversorgung der Bakterien behindert. Die Mikroorganismen versuchen, das von ihnen benötigte Eisen mit Hilfe hochwirksamer, chelatbildender Liganden unserem Körper zu entziehen. Auf der anderen Seite hält unser Körper das Eisen ebenfalls durch starke Komplexbindungen fest. Unterstützt werden kann er dabei durch Medikamente, die chelatbildende Liganden enthalten. Wissenschaftliche Untersuchungen haben ergeben, dass die Chelatbildung in den Bakterien bei erhöhten Temperaturen unterdrückt wird. Deswegen ist Fieber eine Abwehrmassnahme unseres Körpers gegen eingedrungene Bakterien. In der obigen Tabelle finden Sie aufgelistet, wie viel Eisen in verschiedenen Lebensmitteln enthalten ist:

Quantitative Eisenbestimmung

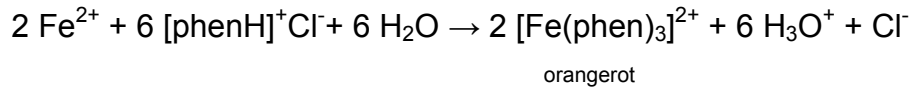
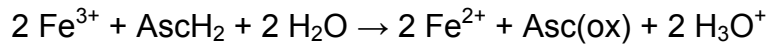
Die Bestimmung des Eisengehaltes des jeweiligen Probematerials erfolgt photometrisch.



1,10-Phenanthrolin

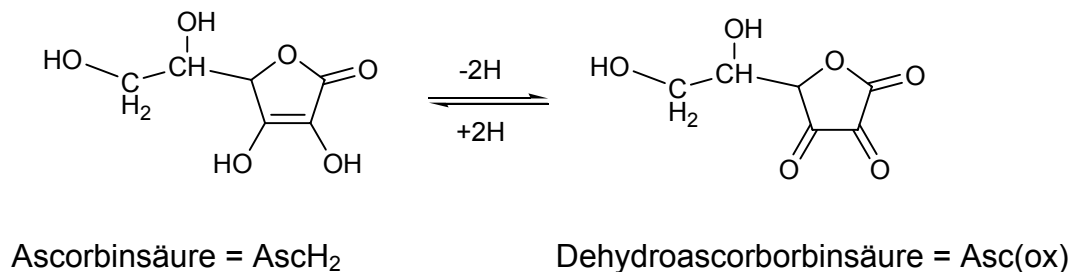
Eisen(II)-Ionen (Fe^{2+}) bilden mit 1,10-Phenanthrolin (phen) in wässriger Lösung einen orangeroten Komplex, der im pH-Bereich von 2,5 bis 9 beständig ist und Licht der Wellenlänge von 546 nm absorbiert. Das bei der Aufarbeitung des Probematerials

anfallende Eisen(III) (Fe^{3+}) muss daher vor der Komplexbildung zunächst durch ein geeignetes Reduktionsmittel, z.B. Ascorbinsäure, zu Eisen(II) reduziert werden. Mittels eines Acetat-Puffers stellt man in der Reaktionslösung den pH-Wert auf den optimalen Bereich ($\text{pH} = 4,5$) ein.



(Ascorbinsäure = AscH_2 , Dehydroascorbinsäure = Asc(ox) , 1,10-Phenanthrolinhydrochlorid = $[\text{phenH}]^+\text{Cl}^-$, 1,10-Phenanthrolin-Eisen(II)-Komplex-Ion = $[\text{Fe(phen)}_3]^{2+}$)

Die Oxidation der Ascorbinsäure wird durch die folgende Gleichung veranschaulicht:



Vor dem Versuch bereit zu stellen

Analysenwaage, Photometer, 2 Quarzküvetten ($d = 1 \text{ cm}$), Kunststoffspatel, Dreifuss, Tondreieck, Bunsenbrenner, Tontiegel (mittlere Grösse, glasiert), Trichter, Papierfilter, Messkolben (250 mL), 11 Messkolben (100 mL), Vollpipetten (1 x 50 mL, 2 x 10 mL, 1 x 5 mL), Eppendorfpipette (1 mL) oder Messpipette (2 mL)

Nussnugatcreme oder Kakaopulver, Eisenpulver, verd. Schwefelsäure ($c = 1 \text{ mol/L}$), konz. Salzsäure, Natronlauge ($c = 1 \text{ mol/L}$), Essigsäure (96%ig), Ascorbinsäure ($\text{C}_5\text{O}_6\text{H}_8$, $w = 10\%$), 1,10-Phenanthrolinhydrochlorid ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{HCl}$, $w = 0,5\%$), demin. Wasser

Vorgehen

1) *Herstellung der Eisen(II)-Stammlösung*

Zu 100 mg Fe-Pulver gibt man 3 mL verd. H_2SO_4 und füllt mit demin. Wasser auf 100 mL auf (1 mg Fe^{2+} pro 1 mL Lösung).

2) *Herstellung der Acetatpufferlösung (pH = 4,5)*

130 mL Natronlauge ($c = 1 \text{ mol/L}$) und 15 mL Essigsäure (96%ig) werden mit demin. Wasser auf 250 mL aufgefüllt.

3) *Aufarbeitung des Probematerials*

Etwa 8 g Probematerial (Einwaage notieren) werden in einem mittelgrossen glasierten Porzellantiegel eingewogen und auf einem Dreifuss mit Tondreieck mit dem Bunsenbrenner verascht. Die Veraschung beginnt man zunächst mit kleiner Brennerflamme, danach entzündet man den Rückstand und glüht anschliessend solange, bis die erhaltene Asche fast farblos und an der Tiegelinnenwand kein Russbelag mehr vorhanden ist. Nach Erkalten nimmt man die Asche in 20 mL konz. Salzsäure auf, engt mit dem Bunsenbrenner fast bis zur Trockne ein (1-2 mL) und filtriert die aufgearbeitete Probe in einen Messkolben (100 mL). Porzellantiegel und Filter werden sorgfältig mit demin. Wasser gewaschen. Das Gesamtvolumen an Waschflüssigkeit sollte etwa 70 mL betragen. Durch Zusatz von festem Natriumacetat (5 bis 6 g) wird die salzsaure Probelösung im Messkolben auf $\text{pH} = 5$ abgepuffert. Die Einstellung des pH-Wertes wird kontrolliert und der Messkolben abschliessend bis zur Marke mit demin. Wasser aufgefüllt.

4) *Erstellung des photometrischen Kalibrationsdiagramms*

Zunächst muss die Eisen(II)-Stammlösung verdünnt werden. Dazu pipettiert man 10 mL in einen Messkolben (100 mL) und füllt mit demin. Wasser auf. Von dieser Lösung pipettiert man nun 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5 mL in je einen Messkolben (100 mL) und gibt jeweils 5 mL der Ascorbinsäure-Lösung und 20 mL der Acetatpuffer-Lösung dazu. Nach 5 Minuten fügt man 10 mL Phenanthrolin-Lösung zu und füllt die Mischung nach einer Reaktionszeit von 20 Minuten mit demin. Wasser auf 100 mL auf. Gleichzeitig wird eine Vergleichslösung für den „Blindwert“ aus Ascorbinsäure, Pufferlösung und Phenanthrolin-Lösung hergestellt. Die farbigen Standardproben werden in 1-cm-Quarzküvetten bei 546 nm gegen den Reagenzienblindwert photometriert. Das Kalibrationsdiagramm erhält man, indem

man die im Einzelfall gemessene Extinktion gegen die Stoffmengenkonzentration an Eisen aufträgt. Es ergibt sich ein lineares Kalibrationsdiagramm.

5) *Gehaltsbestimmung des Eisens im Probematerial*

Man pipettiert 50 mL der eisenhaltigen Probelösung in einen Messkolben (100 mL) und verfährt im Folgenden wie bei der Herstellung der Standardproben. Anschliessend misst man die Extinktion bei 546 nm und bestimmt mit Hilfe des Kalibrationsdiagramms den Eisengehalt. Der Eisengehalt ist in mg pro 100 g Probematerial anzugeben.

Ergebnis eines repräsentativen Versuchs

Gemäss der Packungsangabe sollten in 100 g einer Nussnugatcreme 2,8 mg Eisen enthalten sein. Gefunden wurden 2,54 mg.