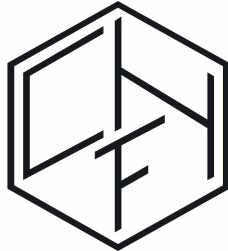


Institut Dr. Flad



Projektarbeit

Historische Chemie Versuche

Markus Wieprecht

und

Ilona Maier

- Lehrgang 56 -

Betreuung: Margrit Frey

Schuljahr 2006 / 07

Inhaltsverzeichnis:

	Seite
1. Einleitung	3
2. Konduktometrie	3
2.1 Einführung in die Konduktometrie	3-4
2.2 Aufbau der Wheatstone'schen Brückenschaltung	4-5
2.3 Einführung in die Wheatstone'sche Brückenschaltung	5
2.4 Neutralisationstiteration mit der Wheatstone'schen Brückenschaltung	5-8
2.4.1 Reaktionsgleichung	5
2.4.2 Durchführung	5-6
2.4.3 Messwerte	6-7
2.4.4 Titrationskurve	7
2.4.5 Auswertung	7
2.4.6 Ergebnis	7-8
3. Potentiometrie	8
3.1 Einführung in die Potentiometrie	8-9
3.2 Aufbau der Poggendorf'schen Kompensationsschaltung	9-10
3.3 Einführung in die Poggendorf'sche Kompensationsschaltung	10
3.4 Neutralisationstiteration mit der Poggendorf'schen Kompensationsschaltung	10-12
3.4.1 Reaktionsgleichungen	10
3.4.2 Durchführung	11
3.4.3 Messwerte	11
3.4.4 Titrationskurve	11
3.4.5 Auswertung	12
3.4.6 Ergebnis	12
3.5 Fällungstiteration mit der Poggendorf'sche Kompensationsschaltung (Versuch 1)	11-12
3.5.1 Reaktionsgleichungen	11
3.5.2 Durchführung	11
3.5.3 Messwerte	11-12
3.5.4 Titrationskurve	12
3.5.5 Auswertung	12
3.5.6 Ergebnis	12
3.6 Fällungstiteration mit der Poggendorf'sche Kompensationsschaltung (Versuch 2)	13-15
3.6.1 Reaktionsgleichungen	13
3.6.2 Durchführung	14
3.6.3 Messwerte	14
3.6.4 Titrationskurve	14
3.6.5 Auswertung	14-15
3.6.6 Ergebnis	15
4. Molmassenbestimmung mit Hilfe der Zustandsgleichung für ideale Gase	15
4.1 Beschreibung der Molmassenbestimmungen nach Dumas und Victor Meyer	15
4.2 Theoretische Grundlagen	15
4.3 Aufbau der Victor Meyer Apparatur	16
4.4 Molmassenbestimmung nach Victor Meyer	16-18
4.4.1 Durchführung	16-17
4.4.2 Messwerte	17
4.4.3 Auswertung und Fehlerabschätzung	17-18
4.4.4 Ergebnis	18
4.5 Molmassenbestimmung nach Dumas	18-20
4.5.1 Durchführung	18
4.5.2 Messwerte	19
4.5.3 Auswertung und Fehlerabschätzung	19
4.5.4 Ergebnis	20
4.6 Vergleich der Molmassenbestimmungen nach Dumas und Victor Meyer	20
5. Zusammenfassung/Summary	20
6. Quellenverzeichnis	21

1 Einleitung:

Heutzutage werden durch fortschreitende Technologien immer mehr neue Geräte auf den Markt gebracht, welche dem Menschen die Arbeit erleichtern sollen. Dies hat allerdings zur Folge, dass immer mehr Menschen bei der Arbeit „verdummen“, da das Geschick im Labor sowie auch das chemische Wissen immer mehr in den Hintergrund gedrängt werden. Deshalb wird heute auch von vielen Leuten vergessen, dass diese Geräte auf den Grundlagen der historischen Chemie basieren. So wurde früher die Leitfähigkeit von Elektrolyten mit Hilfe der Wheatstone'schen Brückenschaltung bestimmt. Diese benötigte zwar einen großen apparativen Aufwand, lieferte aber dennoch vergleichbar gute Ergebnisse, wie die heutigen Geräte, da die heutigen Konduktometer auch auf dem Prinzip der Wheatstone'schen Brückenschaltung basieren. In unserer Projektarbeit haben wir uns nicht nur mit der Elektrochemie auseinandergesetzt, sondern uns auch mit den Molmassenbestimmungen nach Dumas und Victor Meyer beschäftigt. So war zum Beispiel bei der Molmassenbestimmung nach Victor Meyer besonderes Geschick im Glasblasen erforderlich, das wir uns erst nach und nach aneignen mussten. Es ist uns auch während der Recherche aufgefallen, dass in vielen neuen Büchern der Physikalischen Chemie keine Rede mehr von Dumas oder Victor Meyer ist. Historische Versuche sind deshalb in Erinnerung zu halten, da dabei das gewisse Verständnis und Geschick vermittelt wird.

2. Konduktometrie

2.1 Einführung in die Konduktometrie

Die Konduktometrie gehört zur Elektrochemie, hierbei wird die Leitfähigkeit gemessen. Dazu benötigt man Leiter 1. Klasse oder Leiter 2. Klasse.

Leiter 1. Klasse sind Metalle, ihre Leitfähigkeit beruht auf den Valenzelektronen. Durch die Kristallgitterstruktur, die die Metalle bilden, sind die Valenzelektronen nur schwach gebunden und sind somit mehr oder weniger frei beweglich. Hierzu gehören auch Halbleiter, deren Leitfähigkeit stark temperaturabhängig ist. Nicht wie bei den Metallen, bei denen die Leitfähigkeit mit steigender Temperatur abnimmt, nimmt sie bei den Halbleitern mit Temperaturerhöhung zu.

Als Leiter 2. Klasse bezeichnet man Elektrolyte. Diese sind Lösungen, welche Ionen liefern, zum Beispiel Salze, Säuren oder Basen. Die Leitfähigkeit kommt hier über die Dissoziation zustande, dabei trennen sich die Ionen auf und sind in wässriger Lösung frei beweglich. Im elektrischen Feld wandern die Anionen zur Anode und die Kationen zur Kathode, wobei sie pro Mol Äquivalentteilchen immer die gleiche Elektrizitätsmenge, nämlich 96 494 Coulomb zu den Elektroden transportieren. Man spricht vom Faradayschen Gesetz.

Um die Leitfähigkeit ermitteln zu können, benötigt man den Leitwert L . Der Leitwert ist gleich dem Kehrwert des Ohmschen Widerstandes:

$$R = \frac{U}{I}$$

R = Ohmscher Widerstand in Ω

U = Spannung in V

I = Stromstärke in A

$$L = \frac{1}{R}$$

L = Leitwert Ω^{-1}

R = Ohmscher Widerstand in Ω

Je größer der Ohm'sche Widerstand, desto kleiner der Leitwert bzw. je kleiner der Ohm'sche Widerstand, desto größer der Leitwert.
Aus dem Kehrwert des spezifischen Widerstandes lässt sich die spezifische Leitfähigkeit errechnen:

$$\rho = R \cdot \frac{q}{l}$$

ρ = spezifischer Widerstand in $\Omega \cdot \text{cm}$
 R = Ohmscher Widerstand in Ω
 l = Abstand der Elektroden in cm
 q = Querschnitt der Elektroden in cm^2

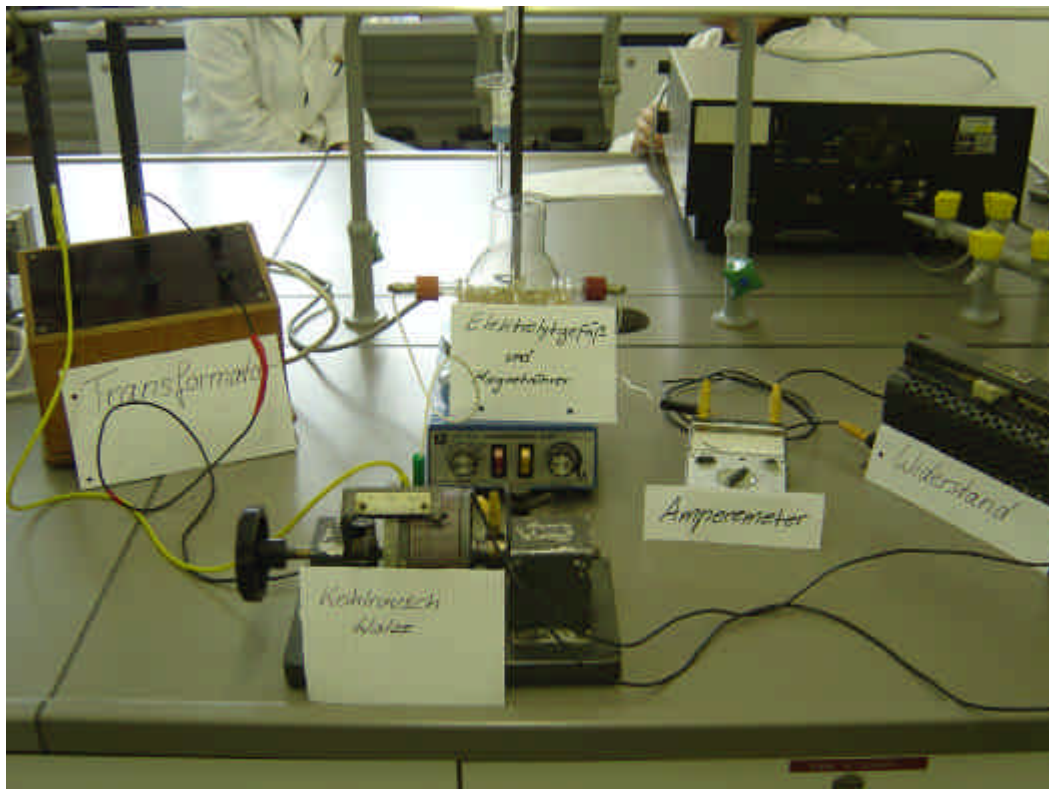
$$\kappa = \frac{1}{\rho}$$

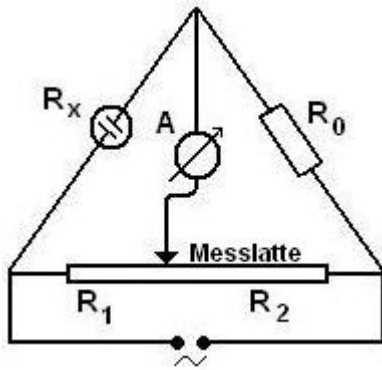
κ = spezifische Leitfähigkeit $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
 ρ = spezifischer Widerstand in $\Omega \cdot \text{cm}$

Je größer der spezifische Widerstand, desto kleiner die spezifische Leitfähigkeit bzw. je kleiner der spezifischer Widerstand, desto größer die spezifische Leitfähigkeit.
Die spezifische Leitfähigkeit wird im Labor häufig herangezogen, um die Leitfähigkeit von Elektrolyten zu messen.

2.2 Aufbau der Wheatstone'schen Brückenschaltung

Wheatstone'sche Brücke im Labor:





- R_x = Widerstand mit Elektrolytlösung
- R_0 = bekannter Widerstand
- R_1, R_2 = veränderbare Widerstände
- A = Amperemeter oder Galvanometer

Es muss Wechselspannung angelegt werden, da bei Gleichstrom eine Elektrolyse stattfindet.

2.3 Einführung in die Wheatstone'sche Brückenschaltung

Die Wheatstone'sche Brückenschaltung dient zur Messung unbekannter Widerstände mit denen sich anschließend die Leitfähigkeit berechnen lässt. Sie besteht aus Reihen- und Parallelschaltungen von Widerständen. Als regelbare Widerstände verwendet man eine Messlatte oder Kohlrusch Walze. Die Messlatte ist ein langer Draht, der meist aus 1000 Skalenteilen besteht. Die Kohlrusch Walze ist auch ein langer Draht, der auf einer Spule aufgewickelt und ebenfalls mit Skalenteilen versehen ist. An der Messlatte und an der Kohlrusch Walze befindet sich noch ein beweglicher Abgriff, der je nach Stellung die angelegte Spannung in zwei Teilspannungen zerlegt. Diese Teilspannungen verhalten sich zueinander wie die Teilwiderstände R_1 und R_2 bzw. SKT_1 und SKT_2 . Dieselbe Spannung wie am Schiebewiderstand liegt dann auch an den beiden in Reihe geschalteten Widerständen R_x und R_0 , somit verhalten sich die an den Widerständen abfallenden Teilspannungen zueinander wie die Widerstände. R_x ist der unbekannte Widerstand und R_0 ein bekannter Widerstand. Der bewegliche Abgriff wird solange bewegt bis das Amperemeter ein Stromminimum anzeigt. Dadurch wird die angelegte Gesamtspannung in den beiden Flügeln im gleichen Verhältnis geteilt. Unter diesen Bedingungen lässt sich der unbekannte Widerstand R_x durch die Kirchhoff'schen Gesetze ermitteln:

$$R_x = R_0 \frac{R_1}{R_2} = R_0 \frac{SKT_1}{SKT_2} = R_0 \frac{SKT}{1000 - SKT}$$

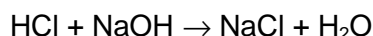
Je ähnlicher bekannter und unbekannter Widerstand sind, desto genauer ist das Ergebnis.

Bei konstanter Temperatur ist der Widerstand von der Länge und dem Querschnitt des Drahtes an der Messlatte abhängig. Je größer der Querschnitt desto kleiner der Widerstand und je länger desto größer ist der Widerstand.

Die Konduktometrie kann als Bestimmungs- oder Indikationsmethode herangezogen werden. Um die Bestimmungsmethode durchführen zu können, muss die Gerätekonstante l/q bekannt sein. Diese lässt sich durch Kalibrierung zum Beispiel mit einer Kaliumchlorid-Lösung mit bekannter Konzentration ermitteln. Für die Indikationsmethode ist die Gerätekonstante nicht erforderlich.

2.4 Neutralisationstiteration mit der Wheatstone'schen Brückenschaltung

2.4.1 Reaktionsgleichung:



2.4.2 Durchführung:

Mit Hilfe eines Transformators 2V Wechselstrom angelegt. Als Elektrolyt dient eine 0,1 M Salzsäure, die in die Messzelle kommt. Anschließend wird am Amperemeter Stromminimum eingestellt und mit einer 0,1 M Natronlauge milliliterweise titriert. Wobei nach jedem Milliliter durch verschieben des Abgriffes an der Messlatte bzw. Kohlrusch Walze wieder Stromminimum am Amperemeter angezeigt wird. Es wird ca. 5mL übertitriert und

anschließend der Äquivalenzpunkt ermittelt. Dabei handelt es sich um die Indikationsmethode.

2.4.3 Messwerte:

Titer NaOH: 0,9786

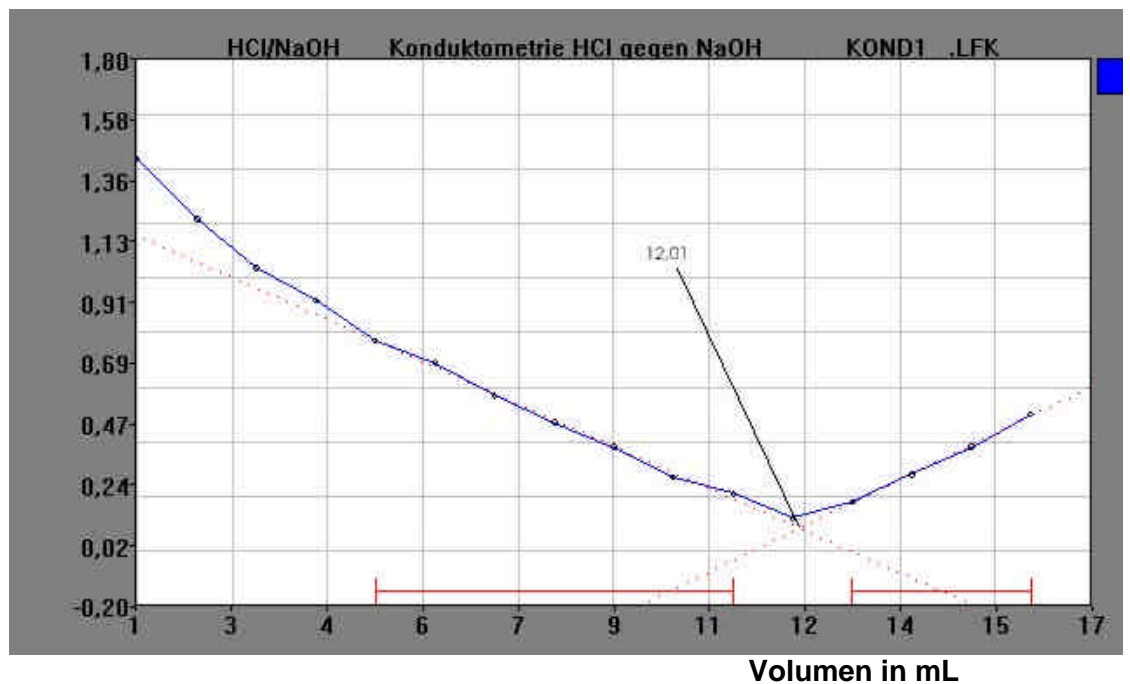
Vorlage HCl: jeweils 10 mL 0,1 M Salzsäure

1. Versuch

Volumen in mL	SKT	1000 – SKT	(1000 – SKT) / 1000
1	410	590	1,44
2	451	549	1,22
3	491	509	1,04
4	520	480	0,92
5	564	436	0,77
6	592	408	0,69
7	638	362	0,57
8	680	320	0,47
9	720	280	0,38
10	789	211	0,27
11	827	173	0,21
12	891	109	0,12
13	844	156	0,18
14	780	220	0,28
15	724	276	0,38
16	665	335	0,50

2.4.4 Titrationskurve:

$$\frac{1000 - SKT}{1000}$$



2.4.5 Auswertung:

	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3
mL NaOH	12,00	12,03	12,01
mg HCl	42,8	42,9	42,9

Mittelwert: 42,9 mg HCl

Rechenbeispiel:

$$m_{HCl} = mL_{NaOH} \cdot t \cdot f = 12,00 \text{ ml} \cdot 0,9786 \cdot 3,6461 \frac{\text{mg}}{\text{mL}} = 42,8 \text{ mg HCl}$$

2.4.6 Ergebnis:

Der Kurvenverlauf ist somit zu erklären, dass durch die Neutralisation der Protonen die Leitfähigkeit abnimmt. Am Äquivalenzpunkt liegen keine Protonen mehr vor. Aufgrund der weiteren Zugabe von Natronlauge befinden sich nun Hydroxidionen und Natriumionen in der Lösung und die Leitfähigkeit nimmt wieder zu. In den 10 ml Salzsäure, die vorgelegt wurden, befanden sich 42,9 mg HCl.

3. Potentiometrie

3.1 Einführung in die Potentiometrie

Wie die Konduktometrie, gehört auch die Potentiometrie zur Elektrochemie allerdings wird hier die elektromotorische Kraft (EMK) gemessen. Dazu werden 2 Elektroden benötigt, eine Bezugs- und eine Messelektrode. Als Bezugs- und Messelektrode wird meistens eine Kalomel (Hg / Hg₂Cl₂) Elektrode verwendet. Man unterscheidet in der Potentiometrie im Wesentlichen zwischen drei Arten von Messelektroden:

- Elektroden erster Art
- Elektroden zweiter Art
- Redox-Elektroden

Elektroden erster Art:

Die einfachste Form einer Elektrode erster Art ist ein Metall, das in die Lösung seiner Ionen eintaucht, wobei ein Gleichgewicht zwischen Metall und Metallionen besteht:



Dazu lautet die Nernst'sche Gleichung:

$$E = E_0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg c_{\text{Me}^{n+}}$$

Elektroden erster Art sind auch Gaselektroden wie zum Beispiel die Wasserstoffelektrode, die für die pH-Wert Bestimmung herangezogen wird.

Elektroden zweiter Art:

Mit Elektroden zweiter Art lassen sich Anionen messen. So wird zum Beispiel für Chlorid eine Silberelektrode eingesetzt. Die Nernst'sche Gleichung sieht dann für dieses Beispiel wie folgt aus:

$$E = E_0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg c_{(\text{Ag}^+)}$$

Redox-Elektroden:

Redox-Elektroden bestehen aus der wässrigen Lösung zweier miteinander im Gleichgewicht stehender unterschiedlicher Oxidationsstufen eines Stoffes und aus einem zur Potentialableitung eingetauchten Edelmetallblech. Für die Konzentration c_{ox} des Stoffes in oxidierte Form und c_{red} die des reduzierten Stoffanteils in der Lösung gilt die Nernst'sche Gleichung in der Form:

$$E = E_0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{c_{(\text{ox})}}{c_{(\text{red})}}$$

Das elektrochemische Potential ist eine stoffspezifische konstante Größe und es besagt, wie groß das Bestreben ist Elektronen abzugeben.

Es können keine einzelnen Potentiale gemessen werden, sondern nur Potentialdifferenzen. Dazu werden zwei Potentiale benötigt. Die Potentialdifferenz erhält man über Messung von Spannungsdifferenzen deshalb werden die Potentiale in Volt angegeben. Wenn beide Potentiale oder ein Potential und die Elektromotorische Kraft bekannt sind, lässt sich folgende Gleichung anwenden:

$$\text{EMK} = E_1 - E_2$$

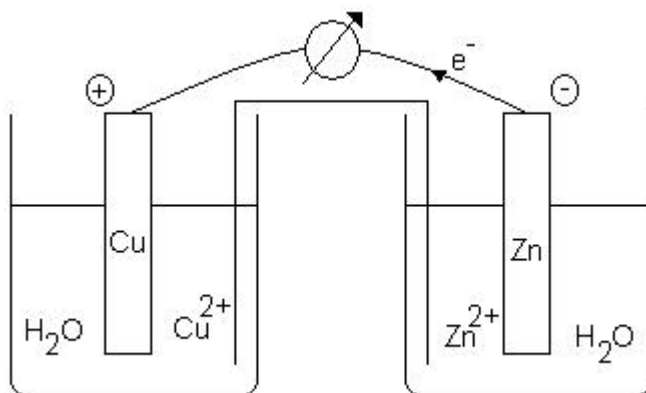
EMK = Elektromotorische Kraft

E_1 = Potential, welches reduziert wird

E_2 = Potential, welches oxidiert wird

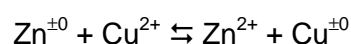
Um die Potentialdifferenz messen zu können, benötigt man ein Galvanisches Element.

Beispiel:



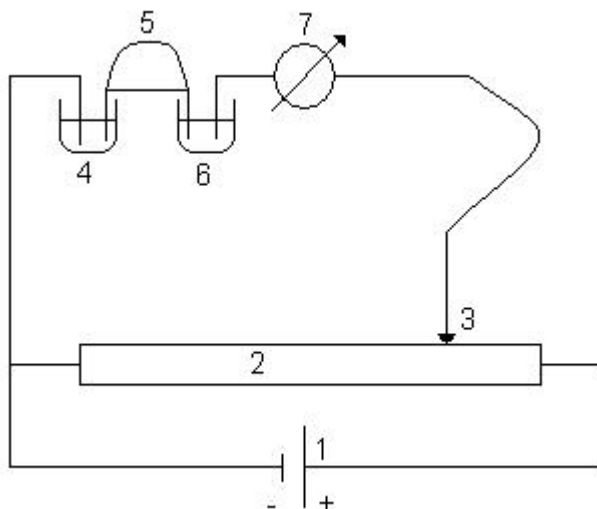
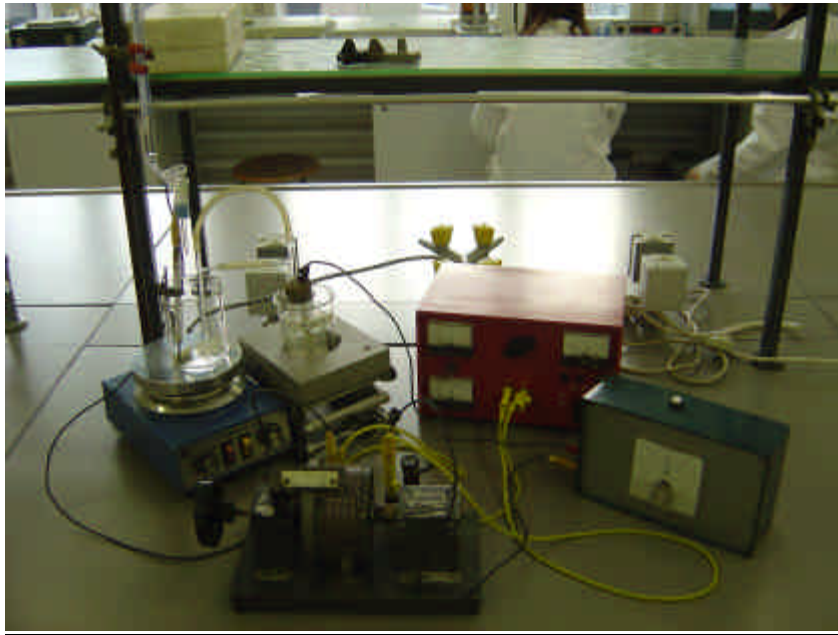
Galvanisches Element, gebildet aus 2 Halbzellen mit einem edlen und einem unedlen Metall

Die Elektronen fließen von Zink zum Kupfer. Nach einer gewissen Zeit stellt sich zwischen den beiden Halbelementen ein Gleichgewicht ein. Sobald dies der Fall ist kann man die Potentialdifferenz am Amperemeter bzw. Galvanometer ablesen.



3.2 Aufbau der Poggendorf'schen Kompensationsschaltung

Poggendorf'sche Kompensationsschaltung im Labor



- 1 = Akkumulator
- 2 = Messlatte bzw. Kohlrausch Walze
- 3 = Abgriff
- 4 = Messelektrode
- 5 = Stromschlüssel
- 6 = Bezugselektrode
- 7 = Nullinstrument

3.3 Einführung in die Poggendorf'sche Kompensationsschaltung

Die Poggendorf'sche Kompensationsschaltung ist eine historische Methode zur stromlosen Potentialmessung. Es ist wichtig, dass gleiche Pole gegeneinander geschaltet werden. Durch die Messlatte bzw. Kohlrausch Walze muss die Hilfsspannung so eingestellt werden, dass das Galvanometer Stromlosigkeit anzeigt. Wenn dies der Fall ist, so ist die Spannung an der Messlatte bzw. Kohlrausch Walze gleich der unbekannteren Spannung. Da nun Stromlosigkeit herrscht, kann die EMK ermittelt werden.

Im Normalfall sollte die bekannte Spannung größer sein als die zu messende Spannung allerdings kann es passieren, dass sich die Elemente aufgrund der Potentialänderung während der Titration umpolen. In so einem Fall muss dann am Akkumulator während der Titration umgepolt werden, damit gleiche Pole wieder gegeneinander geschaltet sind.

Früher wurde die Poggendorf'sche Kompensationsmethode dazu verwendet die elektrochemische Spannungsreihe bzw. das elektrochemische Potenzial unbekannter Metalle zu bestimmen. Dazu wurde als Vergleichselektrode eine Wasserstoffelektrode verwendet. Heute benutzt man meist einen Elektrometervverstärker, der mit Hilfe eines Instrumentverstärkers, der nahezu stromlos auch ohne Vergleichsquelle messen kann.

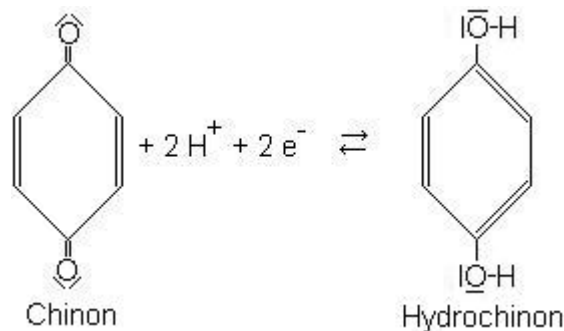
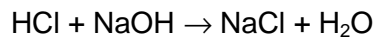
Es gibt hier ebenfalls die Bestimmungs- und Indikationsmethode. Die Indikationsmethode wird herangezogen, um den Äquivalenzpunkt bei einer Titration zu bestimmen. Dies wird

meist dann gemacht, wenn keine geeigneten Indikatoren vorliegen oder die Lösung so trübe ist, dass der Umschlagspunkt nicht sichtbar ist.

Bei der Bestimmungsmethode wird mit dem zugehörigen elektrochemischen Potential die Konzentration bestimmt, dazu ist aber eine Kalibrierung nötig.

3.4 Neutralisationstiterung mit der Poggendorf'schen Kompensationsschaltung

3.4.1 Reaktionsgleichungen:



Potentialbildender Vorgang zwischen Chinon und Hydrochinon, der von der Konzentration der Säure abhängt.

3.4.2 Durchführung:

Es werden 2V Gleichstrom angelegt. Als Messelektrode dient die Chinhydronelektrode mit einem Platindraht als Ableitelektrode und als Bezugslektrode wird die Kalomelektrode verwendet. In ein 250 mL Becherglas, das auf einem Magnetrührer steht, werden 10 mL 0,1 M Salzsäure hinein gegeben und mit demin. Wasser aufgefüllt bis die Messelektrode genügend weit eintaucht. Anschließend gibt man eine Spatelspitze Chinhydronelektrode hinzu, dadurch entsteht eine Halbzelle: Platin/ Chinon, Hydrochinon. Diese Halbzelle hat ein hohes Standardpotential, wodurch die Abscheidung von Ionen mit geringem Potential behindert wird.

Im Stromschlüssel hat man eine gesättigte Kaliumchlorid-Lösung. Der Stromschlüssel taucht in die Bezugslektrode wie auch in die zu messende Salzsäure ein.

Nun wird mit der Messlatte bzw. Kohlrausch Walze am Galvanometer Stromlosigkeit eingestellt. Anschließend wird milliliterweise mit einer 0,1 M Natronlauge ca. 5 mL übertitriert. Während der Titration wird immer wieder beim Ausschlagen des Galvanometers Stromlosigkeit über den Abgriff eingestellt. Zum Schluss wird mit Hilfe der erstellten Titrationskurve der Äquivalenzpunkt bestimmt.

3.4.3 Messwerte:

Titer Natronlauge: 0,9971

Vorlage Salzsäure: jeweils 10 ml 0,1 M HCl

1. Versuch

Volumen in mL	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Skalenteile	0	0	0	0	0	0	0	0	0	49	82	82	82

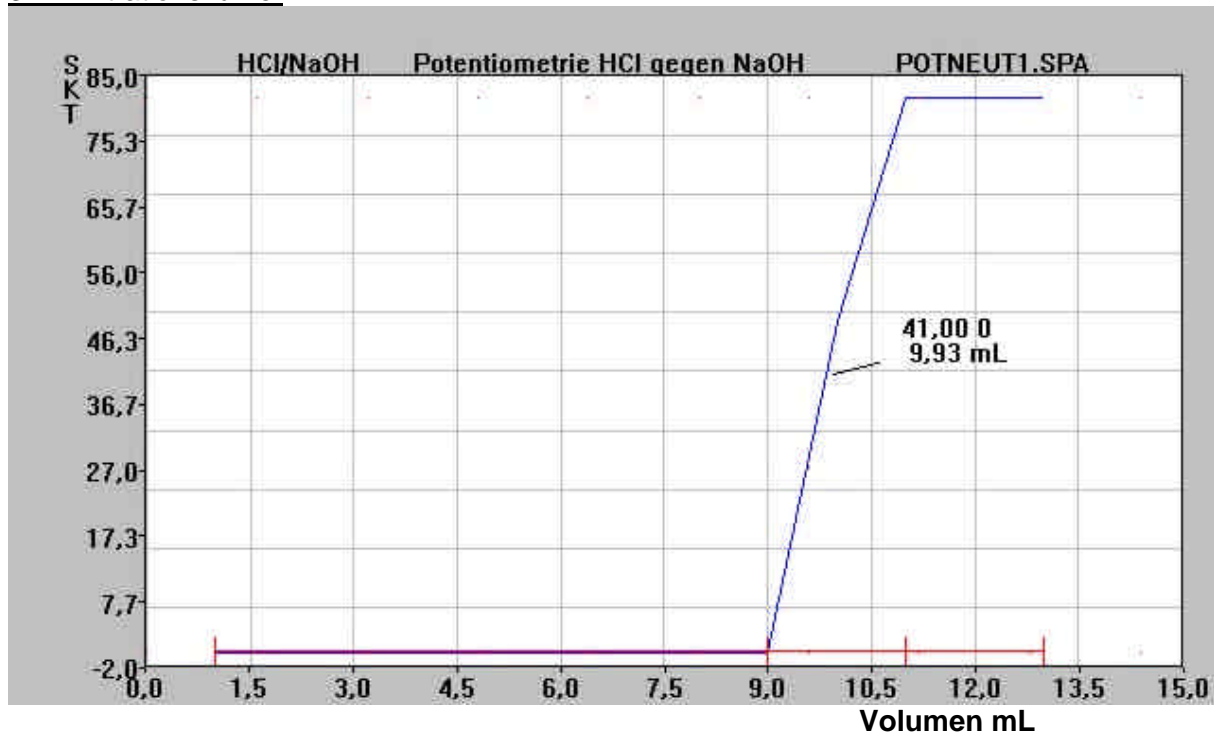
2. Versuch

Volumen in mL	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Skalenteile	0	0	0	0	0	0	0	0	0	81	105	105	105

3. Versuch

Volumen in mL	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Skalenteile	0	0	0	0	0	0	0	0	0	80	105	105	105

3.4.4 Titrationskurve:



3.4.5 Auswertung:

	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3
mL NaOH	9,93	10,00	10,00
mg HCl	36,1	36,4	36,4

Mittelwert: 36,3 mg HCl

Rechenbeispiel:

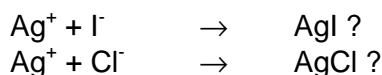
$$m_{\text{HCl}} = m_{\text{L NaOH}} \cdot t \cdot f \left[\frac{\text{mg}}{\text{mL}} \right] = 9,93 \text{ ml} \cdot 0,9971 \cdot 3,6461 \frac{\text{mg}}{\text{mL}} = 36,1 \text{ mg HCl}$$

3.4.6 Ergebnis:

Während der Titration verändert sich aufgrund der Neutralisation die EMK der Lösung. In den 10 mL Salzsäure, die vorgelegt wurden, befanden sich 36,3 mg HCl.

3.5 Fällungstiteration mit der Poggendorf'schen Kompensationsschaltung (Versuch 1)

3.5.1 Reaktionsgleichungen:



3.5.2 Durchführung:

Es werden 2V Gleichstrom angelegt. Als Messelektrode dient eine Silberelektrode und als Bezugselektrode wird die Kalomelektrode verwendet. In ein 250 mL Becherglas, das auf einem Magnetrührer steht, wird eine Viertelprobe einer Iodid/Chlorid Analyse gegeben und mit demin. Wasser aufgefüllt bis die Messelektrode genügend weit eintaucht.

Als Stromschlüssel dient eine gesättigte Kaliumnitrat-Lösung. Der Stromschlüssel taucht in die Bezugselektrode wie auch in die zu messende Viertelprobe ein.

Nun wird mit der Messlatte bzw. Kohlrausch Walze am Galvanometer Stromlosigkeit eingestellt. Anschließend wird milliliterweise mit einer 0,1 M Silbernitrat-Lösung ca. 5 mL übertitriert. Während der Titration wird immer wieder beim Ausschlagen des Galvanometers Stromlosigkeit über den Abgriff eingestellt. Zum Schluss werden mit Hilfe der erstellten Titrationskurve die Äquivalenzpunkte bestimmt.

3.5.3 Messwerte:

1. Versuch Chlorid/Iodid

1. Probe

Volumen in mL	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Skalenteile	104	104	104	104	104	104	104	104	67	67	67	5,5	5,5	5,5	5,5

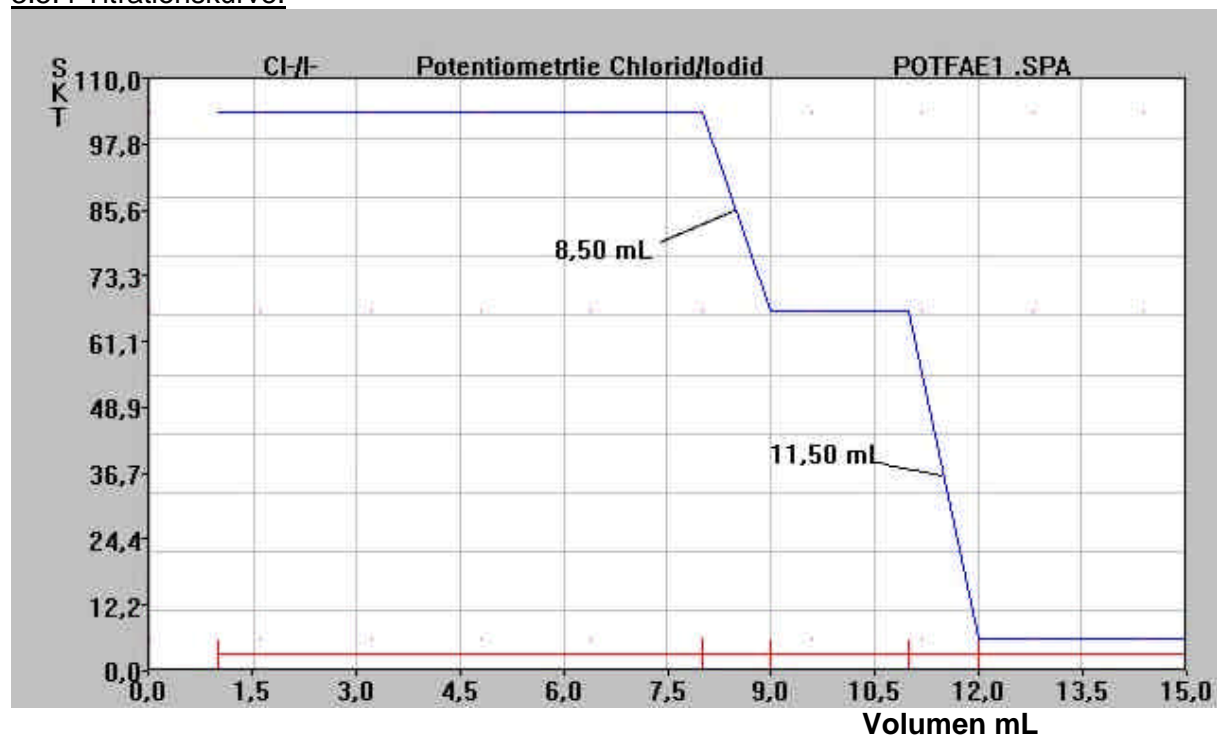
2. Probe

Volumen in mL	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Skalenteile	107	107	107	107	107	107	107	107	96	96	96	3	3	3	3

3. Probe

Volumen in mL	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Skalenteile	64	64	64	64	64	64	64	64	21	21	21	0	0	0	0

3.5.4 Titrationskurve:



3.5.5 Auswertung:

Probe 1	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3
---------	-----------	-----------	-----------

mL Silbernitrat c=0,1mol/L	8,50	8,50	8,50
mg Iodid	431,5	431,5	431,5
mL Silbernitrat c=0,1mol/L	3,00	3,00	3,00
mg Chlorid	42,5	42,5	42,5

Mittelwert Iodid: 431,5 mg I⁻

Mittelwert Chlorid: 42,5 mg Cl⁻

Rechenbeispiel:

$$m_{\text{Iodid}} = mL_{\text{Silbernitrat}} \cdot t \cdot f \left[\frac{\text{mg}}{\text{mL}} \right] \cdot f = 8,50 \text{ ml} \cdot 12,690 \frac{\text{mg}}{\text{mL}} \cdot 4 = 431,5 \text{ mg Iodid}$$

$$m_{\text{Chlorid}} = mL_{\text{Silbernitrat}} \cdot t \cdot f \left[\frac{\text{mg}}{\text{mL}} \right] \cdot f = 3,00 \text{ ml} \cdot 3,5453 \frac{\text{mg}}{\text{mL}} \cdot 4 = 42,5 \text{ mg Chlorid}$$

3.5.6 Ergebnis:

Durch Zugabe von Silbernitrat-Lösung zur Analysen-Lösung fällt zuerst das schwerer lösliche Silberiodid aus. Anschließend fällt das weniger schwerlösliche Silberchlorid aus. Dadurch ändert sich die EMK an der Silberelektrode während der Titration zweimal. In der Probe befanden sich 431,5 mg I⁻ und 42,5 mg Cl⁻.

3.6 Fällungstitration mit der Poggendorf'schen Kompensationsschaltung (Versuch 2)

2. Versuch Chlorid/Iodid:

3.6.1 Reaktionsgleichung:

siehe 3.5.1

3.6.2 Durchführung:

siehe 3.5.2

2.6.3 Messwerte:

1. Probe

Volumen in mL	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Skalenteile	136	136	136	136	136	136	155	155	155	155	178	178	178

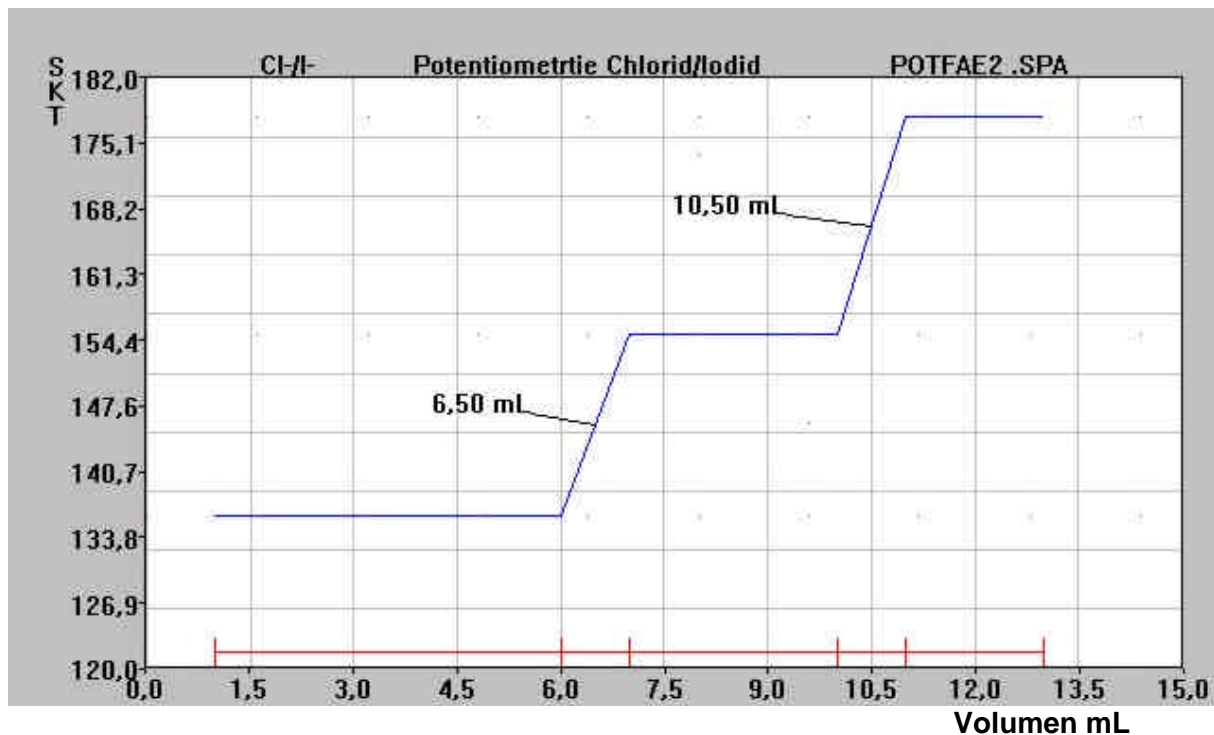
2. Probe

Volumen in mL	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Skalenteile	102	102	102	102	102	102	65	65	65	65	0	0	0

3. Probe

Volumen in mL	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Skalenteile	146	146	146	146	146	146	77	77	77	77	0	0	0

3.6.4 Titrationskurve:



3.6.5 Auswertung:

Probe 2	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3
mL Silbernitrat c=0,1mol/L	6,50	6,50	6,50
mg Iodid	329,9	329,9	329,9
mL Silbernitrat c=0,1mol/L	4,00	4,00	4,00
mg Chlorid	56,7	56,7	56,7

Mittelwert Iodid: 329,9 mg I⁻

Mittelwert Chlorid: 56,7 mg Cl⁻

Rechenbeispiel:

$$m_{\text{Iodid}} = mL_{\text{Silbernitrat}} \cdot t \cdot f \left[\frac{\text{mg}}{\text{mL}} \right] \cdot f = 6,50 \text{ ml} \cdot 12,690 \frac{\text{mg}}{\text{mL}} \cdot 4 = 329,9 \text{ mg Iodid}$$

$$m_{\text{Chlorid}} = mL_{\text{Silbernitrat}} \cdot t \cdot f \left[\frac{\text{mg}}{\text{mL}} \right] \cdot f = 4,00 \text{ ml} \cdot 3,5453 \frac{\text{mg}}{\text{mL}} \cdot 4 = 56,7 \text{ mg Chlorid}$$

3.6.6 Ergebnis:

In der Probe konnten 329,9 mg I⁻ und 56,7 mg Cl⁻ nachgewiesen werden.

4 Molmassenbestimmung mit Hilfe der allgemeinen Zustandsgleichung für ideale Gase

4.1 Beschreibung der Molmassenbestimmungen nach Dumas und Victor Meyer

Die Bestimmung der Molmasse nach Dumas oder Victor Meyer funktioniert nur, wenn es sich um ein Gas oder leicht flüchtige Flüssigkeit handelt, unter der Voraussetzung, dass sich die Flüssigkeit unzersetzt verdampfen lässt. In diesen Fällen lässt sich die Molare Masse mit der allgemeinen Zustandsgleichung für ideale Gase ermitteln. Der Unterschied der beiden Methoden besteht darin, dass jeweils eine andere Größe gesucht wird. Dadurch unterscheiden sie sich in ihrem Aufbau als auch in der Durchführung. Bei der Bestimmung

nach Dumas sind, bis auf die Masse der zu untersuchenden Flüssigkeit oder des Gases, alle Größen der idealen Gasgleichung gegeben. Dabei wird die Masse der Flüssigkeit mit einer Retorte bestimmt. Wobei man bei der Molmassenbestimmung nach Victor Meyer das Volumen des Flüssigkeitsdampfes gesucht wird. Das Volumen wird über die verdrängte Luft in einem Eudiometer gemessen.

4.2 Theoretische Grundlagen

Ideale Gasgleichung:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

$$n = \frac{m}{M}$$

daraus folgt:

$$M = \frac{m \cdot R \cdot T}{p \cdot V}$$

M = Molare Masse in g/mol

m = Masse Flüssigkeit in g

R = Gaskonstante in $\frac{\text{L} \cdot \text{bar}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$

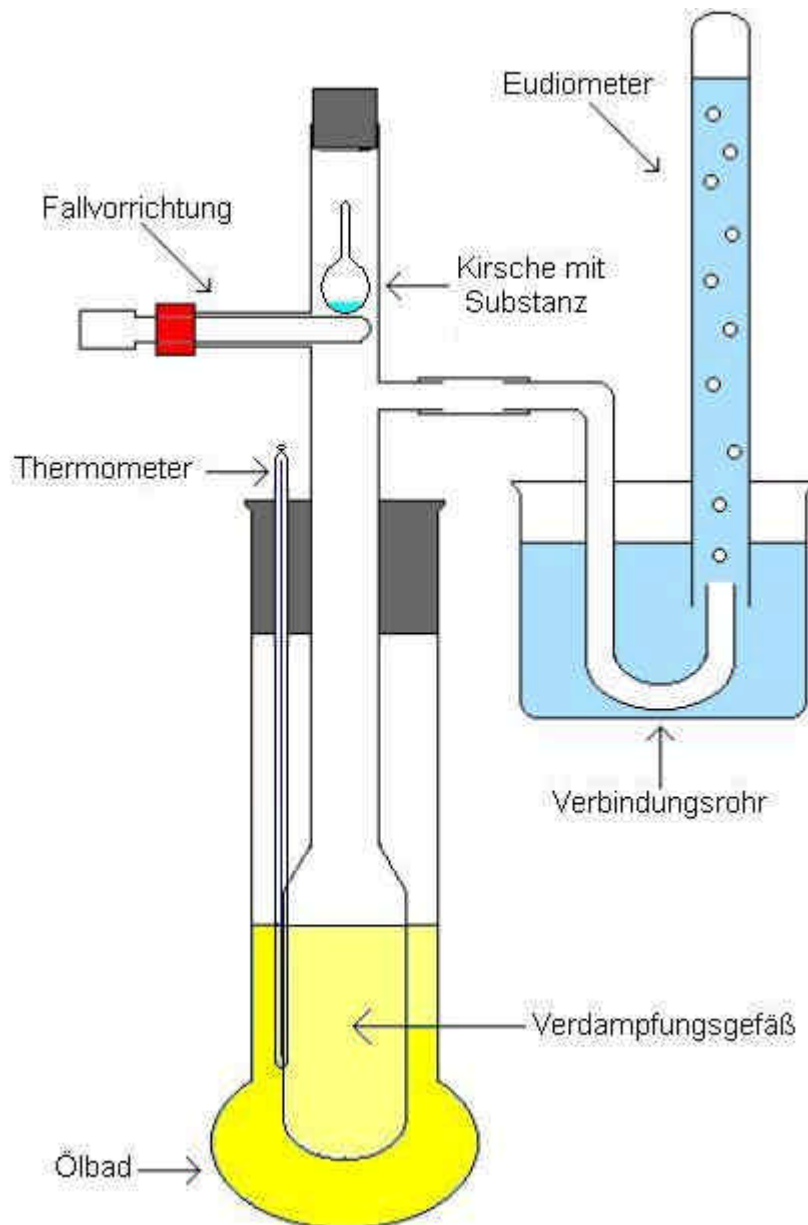
T = Temperatur in K

P = Druck in bar

V = Volumen in L

n = Stoffmenge in mol

4.3 Aufbau der Victor Meyer Apparatur



4.4 Molmassenbestimmung nach Victor Meyer

4.4.1 Durchführung:

Vor dem Beginn des Versuches muss aus einer Kapillare eine Kirsche geblasen werden, die in etwa der Größe einer Haselnuss entspricht. Die Kirsche wird nun leer auf der Analysenwaage gewogen und anschließend in ein siedendes Wasserbad gesetzt. Nach dem Herausnehmen aus dem Wasserbad wird die Kirsche sofort in die zu untersuchende Flüssigkeit getaucht und die sich wieder abkühlende Luft saugt eine genügende Menge Flüssigkeit in die Kirsche. Die Kapillare an der Kirsche wird zu geschmolzen und die Kirsche erneut auf der Analysenwaage gewogen. Die Kirsche wird nun in die Fallvorrichtung der Victor-Meyer-Apparatur gelegt. Das Verbindungsrohr der Apparatur befindet sich in einem mit Wasser befülltem Becherglas. Über der Öffnung des Rohres befindet sich ein mit Wasser vollgesaugtes Eudiometer. Die Apparatur wird nun so lange erhitzt, bis im Ölbad 120°C erreicht sind. Anschließend wird die Fallvorrichtung geöffnet, so dass die Kirsche in das Verdampfungsgefäß hinunterfällt und zerbricht. Die zu untersuchende Flüssigkeit verdampft durch die hohe Temperatur im Ölbad und verdrängt die Luft in der Victor-Meyer-Apparatur. Die verdrängte Luft gelangt über das Verbindungsrohr in das Eudiometer wodurch das sich darin befindende Wasser verdrängt wird. Nun lässt sich das Volumen der verdrängten Luft

bzw. das Volumen der Flüssigkeit an der Skala des Eudiometers ablesen. Schließlich wird noch der Abstand zwischen dem Wasserspiegel im Becherglas und dem Wasserspiegel im Eudiometer gemessen, um den Hydrostatischen Druck berechnen zu können. Nun lässt sich über die ideale Gasgleichung die Molare Masse der zu untersuchenden Flüssigkeit ermitteln.

4.4.2 Messwerte:

	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3	Versuch 4	Versuch 5
Kirsche leer in g	0,1266	0,3619	0,0686	0,1285	0,1053
Kirsche voll in g	0,1487	0,3899	0,0768	0,1375	0,1111
Masse Aceton in g	0,0221	0,0280	0,0082	0,0090	0,0058
Wasserdampfpartialdruck in bar	0,0310	0,0372	0,0394	0,0467	0,0467
Hydrostatischer Druck in bar	0,0450 bei 460mm	0,0440 bei 453mm	0,0450 bei 455mm	0,0430 bei 440mm	0,0450 bei 455mm
Luftdruck außen in bar	0,994	1,010	1,013	1,013	1,013
Druck im Eudiometer in bar	0,918	0,929	0,929	0,923	0,921
Temperatur Wasser in K	297	300	301	304	304
Volumen Luft in mL	1,70	1,90	3,61	3,90	2,70
Molare Masse von Aceton in g/mol	342	387	60	62	58

4.4.3 Auswertung und Fehlerabschätzung:

Mittelwert: 60 g/mol (Versuch 1 und 2 nicht mit einberechnet da Ausreißer)

Die Ausreißer entstanden bei den ersten beiden Versuchen, da das für diesen Versuch benötigte experimentelle Geschick zu jenem Zeitpunkt noch nicht erlernt war.

Standardabweichung: 2 g/mol

Fehler der Methode: $\pm 5,0\%$

Fehler der Messwerte: $VB = \frac{s \cdot t}{\sqrt{n}} = \frac{2 \cdot 2,920}{\sqrt{3}} = 3 \text{ g/mol} \hat{=} 5,0\% \text{ bei } 90\% \text{iger Sicherheit}$

60 g/mol = 100%

3 g/mol = 5.0%

Rechenbeispiel:

$$p_{\text{hydrostatisch}} = \frac{mm_{\text{Wasser}}}{13,6} = \frac{455 \text{ mm}}{13,6} = 33,45 \text{ Torr}$$

$$760 \text{ Torr} = 1,013 \text{ bar}$$

$$33,45 \text{ Torr} = 0,045 \text{ bar}$$

$$p_{\text{Luft, innen}} = p_{\text{Luft, außen}} - p_{\text{hydrostatisch}} - p_{\text{Wasser}} = 1,013 \text{ bar} - 0,045 \text{ bar} - 0,039 \text{ bar} = 0,929 \text{ bar}$$

$$M = \frac{m \cdot R \cdot T}{p \cdot V} = \frac{0,0082 \text{ g} \cdot 0,0813 \frac{\text{L} \cdot \text{bar}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 301,15 \text{ K}}{0,929 \text{ bar} \cdot 0,0036 \text{ L}} = 60 \text{ g/mol}$$

4.4.4 Ergebnis:

Die Molare Masse von Aceton beträgt $(60 \pm 5,0 \%)$ g/mol bzw. (60 ± 3) g/mol bei (90, 5, 2).

4.5 Molmassenbestimmung nach Dumas

4.5.1 Durchführung:

Zuerst wird der leere Kolben gewogen. Anschließend wird er für einige Minuten in ein siedendes Wasserbad gesetzt, wobei sich die Luft in seinem Inneren ausdehnt. Während des Abkühlens wird die Kapillare des Kolbens in die zu untersuchende Flüssigkeit getaucht. Durch den dabei entstehenden Unterdruck wird die Flüssigkeit in den Kolben eingesaugt. Danach wird der Kolben wieder in das siedende Wasserbad gesetzt, wodurch die Flüssigkeit im Kolben verdampft. Der Kolben verweilt nun solange im Wasserbad bis aus der Kapillare keine Flüssigkeit mehr tropft. Ist dies der Fall, so wird mit einem Brenner sofort die Kapillare abgeschmolzen und der Kolben nach dem Abkühlen gewogen. An der Kapillare wird nun mit einem Glasschneider eine Sollbruchstelle eingeritzt. Anschließend wird der Kolben vollständig in demin. Wasser eingetaucht und erst dann die angeritzte Kapillare abgebrochen. Da beim Abkühlen des Kolbens wieder Unterdruck entstanden ist, strömt das Wasser in den Kolben. Da der Kolben meist nicht ganz vollläuft wird das restliche Wasser mit einer Pasteur-Pipette hinzugefügt. Nun kann der mit Wasser befüllte Kolben gewogen werden. Schließlich wird die Molare Masse der zu untersuchenden Flüssigkeit über die allgemeine Zustandsgleichung für ideale Gase berechnet.



4.5.2 Messwerte:

	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3	Versuch 4	Versuch 5	Versuch 6
Kolben mit Luft in g	111,8711	110,5165	110,4263	119,1300	119,1080	118,5683
Kolben mit Acetondampf in g	112,1365	110,7747	110,7413	119,3997	119,3735	118,8743
Kolben mit Wasser in g	441,39	438,75	438,36	444,40	444,38	444,01
Luftdruck in bar	1,002	0,994	1,013	1,002	0,994	1,013
Temperatur Wasserbad in K	360	368	351	357	358	352
Dichte Luft in g/mL	0,0012	0,0012	0,0012	0,0012	0,0012	0,0012
Dichte Wasser in g/mL	0,9986	0,9980	0,9984	0,9986	0,9980	0,9984
Volumen Kolben in mL	330,0	329,0	329,0	326,0	326,0	326,0
Masse Luft in g	0,3908	0,3865	0,3919	0,3857	0,3830	0,3889
Masse Aceton in g	0,6564	0,6439	0,7070	0,6597	0,6455	0,6948
Molare Masse Aceton in g/mol	58	59	61	59	58	60

4.5.3 Auswertung und Fehlerabschätzung

Standardabweichung: 0,2 g/mol

Fehler der Methode: $\pm 5,0\%$

Fehler der Messwerte: $VB = \frac{s \cdot t}{\sqrt{n}} = \frac{0,2 \cdot 2,015}{\sqrt{6}} = 0,2 \text{ g/mol} \hat{=} 0,3\%$ bei 90%iger Sicherheit

59 g/mol = 100%

0,2 g/mol = 0,3%

Rechenbeispiel:

$$V_{\text{kolben}} = \frac{\text{Kolben}_{\text{Wasser}} - \text{Kolben}_{\text{Luft}}}{\text{Dichte}_{\text{Wasser}}} = \frac{441,39\text{g} - 111,87\text{g}}{0,998595\text{g/mL}} = 329,98 \text{ mL}$$

$$m_{\text{Luft}} = V_{\text{kolben}} \cdot \text{Dichte}_{\text{Luft}} = 329,98\text{mL} \cdot 0,0011842\text{g/mL} = 0,39\text{g}$$

$$m_{\text{Aceton}} = \text{Kolben}_{\text{Aceton}} - (\text{Kolben}_{\text{Luft}} - m_{\text{Luft}}) = 112,14\text{g} - (111,87\text{g} - 0,39\text{g}) = 0,66\text{g}$$

$$M = \frac{m \cdot R \cdot T}{p \cdot V} = \frac{0,0082\text{g} \cdot 0,0813 \frac{\text{L}\cdot\text{bar}}{\text{K}\cdot\text{mol}} \cdot 301,15\text{K}}{0,929\text{bar} \cdot 0,0036\text{L}} = 60 \text{ g/mol}$$

4.5.4 Ergebnis

Die Molare Masse von Aceton beträgt $(59 \pm 5,0 \%)$ g/mol bzw. (59 ± 3) g/mol.

4.6 Vergleich der Molmassenbestimmungen nach Dumas und Victor Meyer

Unserer Ansicht nach ist die Methode nach Dumas nicht nur schneller, sondern auch noch wesentlich energieeffizienter, da hier nicht durchgehend das Ölbad erhitzt werden muss. Bei der Methode nach Victor Meyer wird außerdem eine aufwendige Apparatur benötigt, deren Anschaffung im Preis wesentlich teurer ist als ein Dumas-Kolben. Bei der Anwendung der Victor Meyer Apparatur benötigt man sehr viel Geschick und Geduld, deshalb erhält man nicht immer präzise Ergebnisse.

5. Zusammenfassung/Summary

In unserer Projektarbeit befassten wir uns mit verschiedenen Historischen Versuchen aus unterschiedlichen Bereichen der Physikalischen Chemie. Wir waren in der Konduktometrie tätig, wo wir eine Neutralisationstiteration mit Hilfe der Wheatstone'schen Brücke machten. Auch bei der Potentiometrie haben wir mit der Poggendorf'schen Kompensationsschaltung eine Neutralisationstiteration angewandt. Zusätzlich wurden noch 2 Iodid/Chlorid Analysen mit der Poggendorf'schen Kompensationsschaltung gemacht. Dabei haben wir festgestellt, dass sich mit den Historischen Geräten der Potentiometrie und Konduktometrie vergleichbar gute Ergebnisse liefern lassen, wie mit den modernen Geräten von heute.

Wir haben uns auch mit der Molmassenbestimmung über die ideale Zustandsgleichung beschäftigt. Dabei wendeten wir die Methoden nach Dumas und nach Victor Meyer an, die sich für leicht flüchtige Flüssigkeiten und Gase eignen. Es stellte sich schnell heraus, dass sich die Methode nach Dumas als die bessere der beiden klassifizieren ließ. Nicht nur der hohe Energieverbrauch brachte uns auf das Ergebnis, sondern auch die Betrachtung der Messwerte, sowie der enorme Zeitaufwand beim Verfahren nach Victor Meyer.

Abschließend können wir sagen, dass Historische Versuche auch heute noch wichtig sind, da dabei sehr gut chemisches Wissen vermittelt wird und schließlich sind sie die Grundlage vieler neuer Geräte.

In our project we did a lot of research about historical experiments from different areas of physical chemistry. In the range of conductometric analysis we did a neutralization titration with the measuring bridge by Wheatstone. In potentiometry we made a neutralization titration and two precipitation titrations with Chlorid and Iodid with the compensation circuit by Poggendorf. We learned that the results of these old historical devices of potentiometry and conductometry are comparably as good as the results of modern devices.

Additionally we determined the molar mass with the ideal equation of state of gases. Therefore we used the methods by Dumas and by Victor Meyer. These methods are suited for airy evaporable liquids. We found out quite quickly that the method of Dumas is the better one. Not only the high energy consumption of the method by Victor Meyer but also the comparison of the measured data led us to this conclusion. Recapitulating we can say that historical experiments are still important for a better basic knowledge of chemistry and also for the development of new devices.

6. Quellverzeichnis

Konduktometrie:

- Physik für Chemisch-technische Assistenten;
von Volker Joos
Georg Thieme Verlag Stuttgart – New York 1984
- Maßanalyse
von Jander und Jahr
Walter de Gruyter Berlin – New York 1989
- http://de.wikipedia.org/wiki/Wheatstonesche_Messbr%C3%BCcke
- <http://de.wikipedia.org/wiki/Konduktometrie>
- <http://piosf0.pit.physik.uni-tuebingen.de/praktikum/nwhtml/Ohm.html>

Potentiometrie:

- Physik für Chemisch-technische Assistenten;
von Volker Joos
Georg Thieme Verlag Stuttgart – New York 1984
- Maßanalyse
von Jander und Jahr
Walter de Gruyter Berlin – New York 1989
- <http://de.wikipedia.org/wiki/Potentiometrie>
- http://de.wikipedia.org/wiki/Poggendorfsche_Kompensationsschaltung

Molmassenbestimmung:

- http://www.uni-bayreuth.de/departments/pcii/praktikum/grundpraktikum/pdf/gp_molmassenbestimmung_vm_dumas.pdf
- <http://www.pc.tu-clausthal.de/edu/02-MOLMASSENBESTIMMUNG-NACH-VICTOR-MEYER.pdf>
- http://www.ipc.uni-karlsruhe.de/download/A1_2005.pdf

Erklärung über die eigenständige Erstellung der Arbeit:

„Hiermit erklären wir, dass diese Projektarbeit von uns, unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel und Literaturquellen, eigenständig durchgeführt und dokumentiert wurde.“
Die einzelnen in dieser Dokumentation beschriebenen Versuche und Kapitel sind alle von uns zusammen gemacht worden.

Datum:

Unterschriften: