



# Praktikum „Quantitative Analysen“ Wintersemester 2009/10





## Ausführung von Titrationsen

- **Direkte Titration von  $X_A$  mit der Maßlösung  $X_M$**

$$m(X_A) = c(\text{äq } X_M) \cdot V(L) \cdot M(\text{äq } X_A)$$

- **Bestimmung von  $X_A$  durch Rücktitration**

Zugabe der 1. Maßlösung  $X_{M1}$  im Überschuß und Rücktitration des Überschusses mit einer zweiten Maßlösung  $X_{M2}$ .

$$m(X_A) = [c(\text{äq } X_1) \cdot V(L_1) - c(\text{äq } M_2) \cdot V(L_2)] \cdot M(\text{äq } X_A)$$

↑  
Stoffmenge der  
ersten Maßlösung

↑  
Stoffmenge der  
zweiten Maßlösung



## Säure-Base-Titrationsen

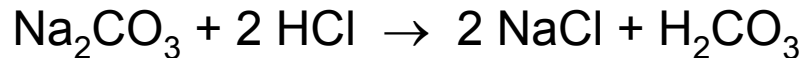
- **Acidimetrie**

Maßlösung = Säure  $\Rightarrow$  HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)

Ansetzen der Säuren: **Indirektes Verfahren**

(ungefähre Konzentration  $\rightarrow$  anschließend mit einer Ursubstantz titrieren.)

### 1. Ursubstantz: Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (z = 2)



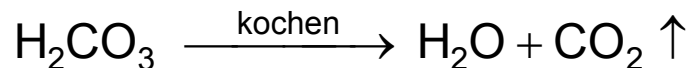
**Problem:** Die Lösung ist mit CO<sub>2</sub> gesättigt  $\rightarrow$  sie reagiert noch leicht sauer!!

$\Rightarrow$  der Äquivalenzpunkt ist noch nicht erreicht!!

(Indikator: Methylorange; Farbumschlag rot  $\rightarrow$  gelborange)

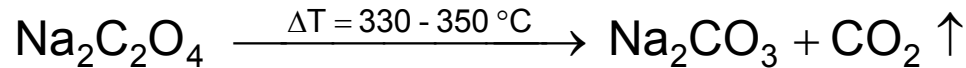
$\Rightarrow$  CO<sub>2</sub> verkochen

$\Rightarrow$  nach dem Abkühlen weiter titrieren



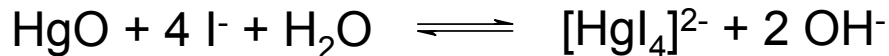


## 2. Urtitersubstanz: $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ( $z = 2$ )



weiter wie bei 1.

## 3. Urtitersubstanz: $\text{HgO}$ ( $z = 2$ ) (*Methode von Incze*)



⇒ die freigesetzten 2 Äquivalente  $\text{OH}^-$ -Ionen können mit der einzustellenden Säure titriert werden.

**Faktor für eine ca. 0,1 N Säure:**

$$F = \frac{m(\text{Urtiter})}{M(\text{äq Urtiter}) \cdot c(\text{äq Säure}) \cdot V(\text{Säure})} = \frac{m(\text{Urtiter})}{M(\text{äq Urtiter}) \cdot 0,1 \cdot V(\text{Säure})}$$



- **Alkalimetrie**

Maßlösung = Base  $\Rightarrow$  NaOH, KOH, [Ba(OH)<sub>2</sub>]

Ansetzen der Basen: **Indirektes Verfahren**

Faktorenbestimmung: Titration mit einer eingestellten Säure z. B.

H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> • 2 H<sub>2</sub>O, Benzoesäure, Amidosulfonsäure

$$0,1 \cdot F(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) \rightarrow 0,1 \cdot F(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})$$

$$F = \frac{F(\text{Säure}) \cdot V(\text{Säure})}{V(\text{Base})}$$



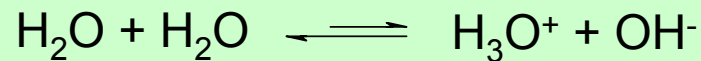
## Ausführung von Säure-Base-Titrationsen

Analyse	Maßlösung	Äquivalenzpunkt
starke Säuren z. B. $\text{H}_2\text{SO}_4$	starke Basen z. B. NaOH	$\text{pH} = 7$
starke Base z. B. NaOH	starke Säuren z. B. $\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{pH} = 7$
schwache Säure z. B. $\text{CH}_3\text{COOH}$	starke Base z. B. NaOH	$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{pK}_S + \frac{1}{2} \log c(\text{Salz})$
schwache Base z. B. $\text{NH}_4\text{OH}$	starke Säuren z. B. $\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \text{pK}_B - \frac{1}{2} \log c(\text{Salz})$
Salz einer schwachen Säure z. B. $\text{NaCH}_3\text{COO}$	starke Säuren z. B. $\text{H}_2\text{SO}_4$	$c(\text{H}^+) = \sqrt{K_S \cdot c(\text{Säure})}$ $\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_S - \frac{1}{2} \log c(\text{Säure})$
Salz einer schwachen Base z. B. $\text{NH}_4\text{OH}$	starke Base z. B. NaOH	$c(\text{OH}^-) = \sqrt{K_B \cdot c(\text{Base})}$ $\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} \text{pK}_B + \frac{1}{2} \log c(\text{Base})$



## Eigendissoziation oder Ionenprodukt des Wassers

Auch in chemisch reinem  $\text{H}_2\text{O}$  läßt sich eine geringe Leitfähigkeit messen. Der Grund hierfür ist die **Eigendissoziation (Autoprotolyse) des Wasser** in Hydroxonium- ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) und Hydroxid-Ionen ( $\text{OH}^-$ ).



Das Massenwirkungsgesetz (MWG) für diese Reaktion lautet:

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

Das Gleichgewicht der Reaktion liegt auf der linken Seite, somit hat die Gleichgewichtskonstante  $K$  einen sehr kleinen Wert. In einer wässrigen Lösung ist  $\text{H}_2\text{O}$  im Überschuß vorhanden ( $[\text{H}_2\text{O}] = 1000 \text{ g/l} / 18 \text{ g/mol} = 55,55 \text{ mol/l}$ ).

Die  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentration bleibt deshalb konstant und der Nenner kann in die Konstante  $K$  mit einbezogen werden:

$$K \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2 = K_{\text{W}} = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{l}} = 10^{-14} \frac{\text{mol}^2}{\text{l}^2}$$



Kennt man die Konzentration der  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen, so läßt sich über das Ionenprodukt des Wassers die Konzentration der  $\text{OH}^-$ -Ionen berechnen und umgekehrt.

Wenn z. B. in einer Messung eine  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Konzentration von  $10^{-5} \text{ mol/l}$  ermittelt wurde, so berechnet sich folgende  $\text{OH}^-$ -Konzentration:

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_W}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14} \frac{\text{mol}^2}{\text{l}^2}}{10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{l}}} = 10^{-9} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

Die Konzentration der hydroxonium- bzw. der Hydroxidionen ist das Maß, ob und wie stark eine Lösung sauer, basisch oder neutral ist.

**Saure Lösung:**  $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$

**Neutrale Lösung:**  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$

**Basische Lösung:**  $[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-]$





## pH-Wert

Um nicht immer mit Potenzzahlen rechnen zu müssen, wurden logarithmische Größen eingeführt. Der pH-Wert wird als negativer dekadischer Logarithmus der  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionenkonzentration definiert:

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

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

Auf dieser Definition basiert die pH-Skala. Sie reicht von  $\text{pH} = 0$  ( $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \text{ mol/l} = 10^0 \text{ mol/l}$ ) bis  $\text{pH} = 14$  ( $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-14} \text{ mol/l}$ ).

Sinkt der pH-Wert in einer Lösung um eine Einheit (um 1,0), bedeutet das aufgrund der logarithmischen Skala, daß sich die Hydroxonium-Ionenkonzentration um den Faktor 10 erhöht hat und umgekehrt.



$[\text{H}_3\text{O}^+]$ (in mol/l)	pH	pOH	$[\text{OH}^-]$ (in mol/l)
-------------------------------------	----	-----	----------------------------

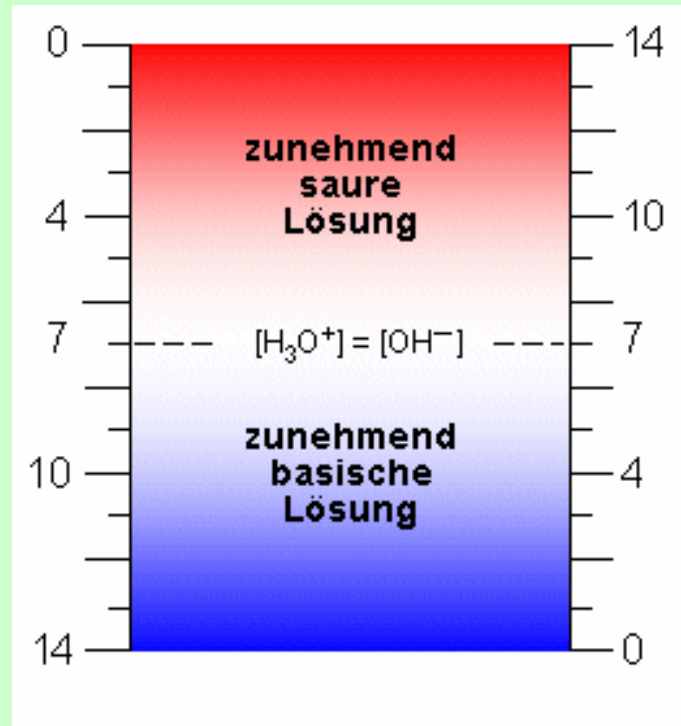
$10^0 = 1$

$10^{-4}$

$10^{-7}$

$10^{-10}$

$10^{-14}$



$10^{-14}$

$10^{-10}$

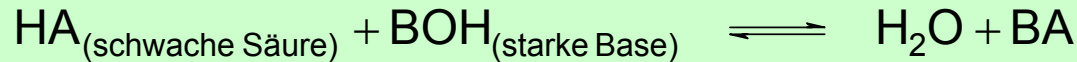
$10^{-7}$

$10^{-4}$

$10^0 = 1$



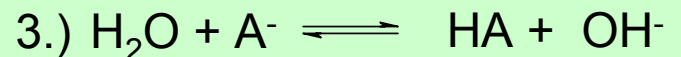
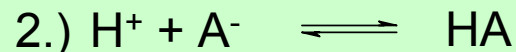
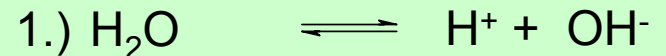
## Berechnung des pH-Wertes für die Titration einer schwachen Säure mit einer starken Base



BA verhält sich wie ein Salz. Da  $\text{B}^+$  die korrespondierende Säure einer starken Base ist, ist sie selbst eine sehr schwache Säure und spielt im Gleichgewicht für den pH-Wert keine Rolle.

### In Wasser gilt immer:

Da der pH-Wert nur noch von  $\text{A}^-$  bestimmt wird:  $\text{A}^-$  reagiert mit  $\text{H}^+$  aus dem  $\text{H}_2\text{O}$  also aus 1). Im GG ist  $\text{H}^+$  aus 1) gleich  $\text{H}^+$  aus 2).



⇒ Es entstehen also **immer äquimolare** Mengen HA und  $\text{OH}^-$ !!

$$c(\text{OH}^-) = c(\text{HA})$$



Das Massenwirkungsgesetz (MWG) für Reaktion 1) und 2) liefert:

$$\text{zu 1) } K = \frac{c_W(\text{H}^+) \cdot c_W(\text{OH}^-)}{c(\text{H}_2\text{O})} \Rightarrow \text{mit } c(\text{H}_2\text{O}) \approx 55 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

$$\Rightarrow K_W = c_W(\text{H}^+) \cdot c_W(\text{OH}^-) \Leftrightarrow c_W(\text{H}^+) = \frac{K_W}{c_W(\text{OH}^-)}$$

$$\text{zu 2) } K_S = \frac{c_S(\text{H}^+) \cdot c_S(\text{A}^-)}{c(\text{HA})} \Leftrightarrow c_S(\text{H}^+) = \frac{K_S \cdot c(\text{HA})}{c_S(\text{A}^-)}$$

Da im Gleichgewicht  $c(\text{H}^+)$  aus Reaktion 1) gleich  $c(\text{H}^+)$  aus 2) ist, folgt:

$$c_S(\text{H}^+) = c_W(\text{H}^+) = \frac{K_W}{c_W(\text{OH}^-)} = \frac{K_S \cdot c(\text{HA})}{c_S(\text{A}^-)}$$



$$\Leftrightarrow \frac{c(\text{HA}) \cdot c_{\text{W}}(\text{OH}^-)}{c_{\text{S}}(\text{A}^-)} = \frac{K_{\text{W}}}{K_{\text{S}}} = K_{\text{Hydrolyse}} = K_{\text{B}} \quad (K_{\text{B}}, \text{ weil nur } \text{A}^- \text{ mit } \text{H}_2\text{O} \text{ reagiert})$$

Mit  $c(\text{HA}) = c(\text{OH}^-)$  folgt:

$$\Rightarrow \frac{c_{\text{W}}(\text{OH}^-)^2}{c_{\text{S}}(\text{A}^-)} = \frac{K_{\text{W}}}{K_{\text{S}}} = K_{\text{Base}}$$

Entsprechend gilt für  $c(\text{H}^+)$ :  $K_{\text{W}} = c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-)$

$$\Rightarrow c_{\text{W}}(\text{OH}^-) = \frac{K_{\text{W}}}{c_{\text{W}}(\text{H}^+)} \Leftrightarrow c_{\text{W}}(\text{OH}^-)^2 = \frac{K_{\text{W}}^2}{c_{\text{W}}(\text{H}^+)^2}$$

$$\Rightarrow \frac{K_{\text{W}}^2}{c_{\text{W}}(\text{H}^+)^2 \cdot c(\text{A}^-)} = \frac{K_{\text{W}}}{K_{\text{S}}} \Leftrightarrow \frac{K_{\text{W}} \cdot K_{\text{S}}}{c(\text{A}^-)} = c(\text{H}^+)^2$$



$$\Rightarrow c(\text{H}^+) = \sqrt{\frac{K_{\text{W}} \cdot K_{\text{S}}}{c(\text{A}^-)}} = \left( \frac{K_{\text{W}} \cdot K_{\text{S}}}{c(\text{A}^-)} \right)^{\frac{1}{2}} \quad | \cdot \log$$

$$\Rightarrow \log c(\text{H}^+) = \frac{1}{2} \log \left( \frac{K_{\text{W}} \cdot K_{\text{S}}}{c(\text{A}^-)} \right) \quad | \cdot (-1)$$

$$\Rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{\text{W}} + \text{p}K_{\text{S}} + \log c(\text{A}^-))$$

Analog erhält man für pH-Wert einer Titration einer schwachen Base mit einer starken Säure:

$$\Rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{\text{W}} + \text{p}K_{\text{S}} - \log c(\text{B}^+))$$



## Titrationen

### Änderung des pH-Wertes während der Titration:

Graphische Auftragung des pH-Wertes in Abhängigkeit von der Menge der zugegebenen Maßlösung  $\Rightarrow$  Kurve mit pH-Sprung am Äquivalenzpunkt.

### Starke Säure oder Base:

Vor dem Äquivalenzpunkt:

Konzentration der Säure bzw. Base  $\Rightarrow$  pH-Wert

Am Äquivalenzpunkt:  $\text{pH} = 7$ , neutral reagierendes Salz

Nach dem Äquivalenzpunkt:

Konzentration der überschüssigen Maßlösung  $\Rightarrow$  pH-Wert

pH-Sprung: Große pH-Änderung in sehr kleinem Intervall  $\Rightarrow$  sehr deutlicher Sprung.



## Schwache Säure oder Base:

Vor dem Äquivalenzpunkt:

Konzentration der Säure bzw. Base und des bereits gebildeten Salzes

⇒ pH-Wert

Am Äquivalenzpunkt:  $\text{pH} \neq 7$ , hydrolysierendes Salz

Nach dem Äquivalenzpunkt:

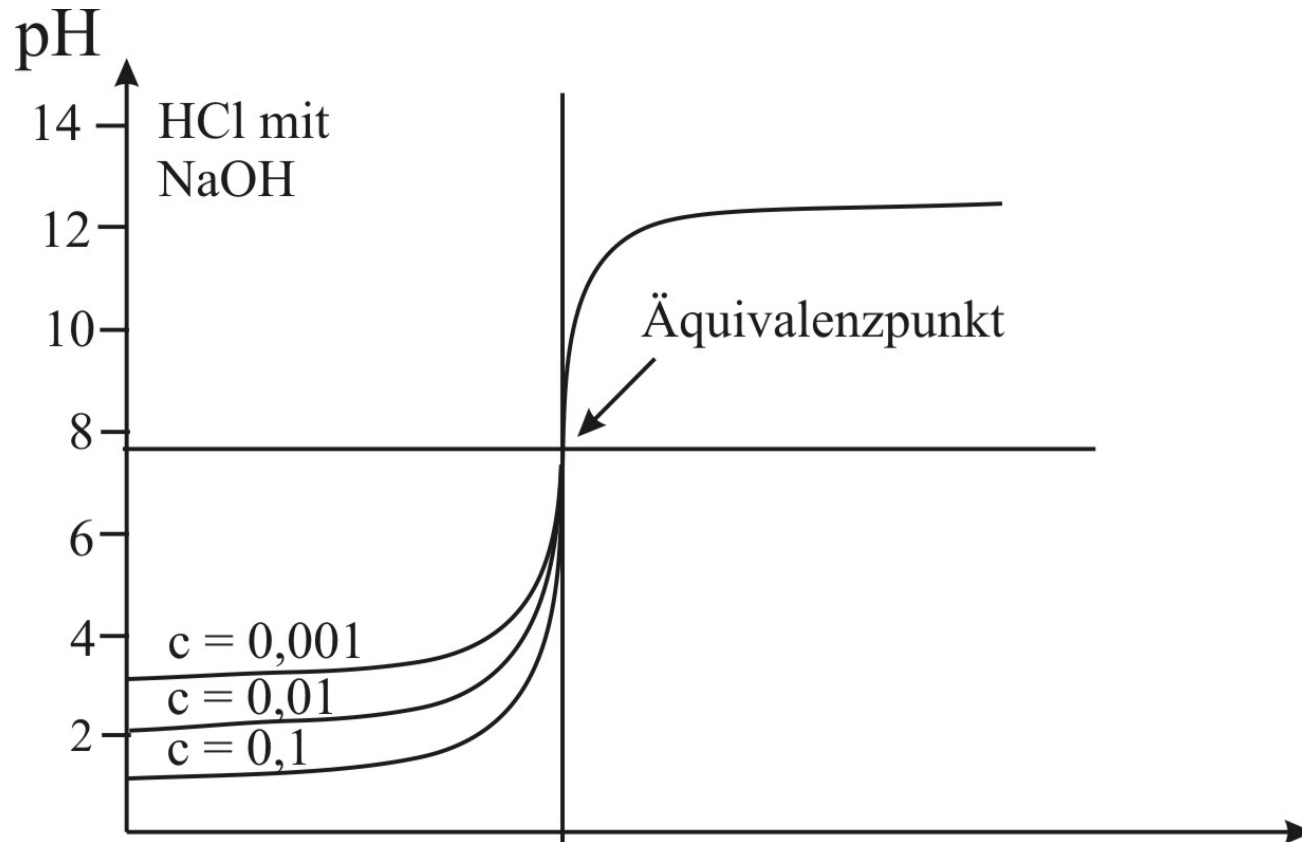
Konzentration der überschüssigen Maßlösung ⇒ pH-Wert

pH-Sprung: Kleinere pH-Änderung in großem Intervall ⇒ um so undeutlicherer Sprung, je schwächer die titrierte Säure oder Base ist.

pH-Sprung nimmt allgemein zu mit

- der Stärke der Säure bzw. Base
- der Konzentration der Analysenlösung







## Grenzen für die Titrierbarkeit einer schwachen Säure oder Base

Es muß gelten:

$$\left. \begin{array}{l} K_S \\ K_B \end{array} \right\} \geq 10^{-8}$$

⇒ wenn nicht, ist die Eigendissoziation des Wassers größer!!!!

## Titration von Gemischen mehrerer Säuren bzw. Basen:

In der Titrationskurve erhält man prinzipiell für jede vorhandene Säure bzw. Base einen pH-Sprung. Die einzelnen pH-Sprünge sind getrennt beobachtbar, wenn sich die Dissoziationskonstanten der einzelnen Säuren bzw. Basen um mindestens **vier Zehnerpotenzen** unterscheiden.

Es muß gelten:

$$\frac{K_{S_1}}{K_{S_2}} \geq 10^4 \quad \text{bzw.} \quad \frac{K_{B_1}}{K_{B_2}} \geq 10^4$$

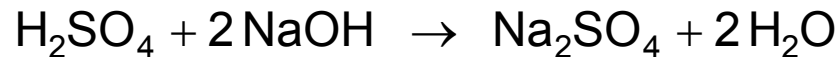
Mehrbasige Säuren und mehrsaurige Basen verhalten sich wie Gemische von Säuren bzw. Basen.



## Beispiele zur Beobachtung von „pH-Sprüngen“

**Schwefelsäure (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>):**  $\frac{K_{S_1}}{K_{S_2}} > 10^4$

⇒ Die beiden Dissoziationsstufen sind bei der Titration nicht zu unterscheiden.  
Die Titrationskurve zeigt nur einen pH-Sprung für die Reaktion gemäß



**Phosphorsäure (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>):**

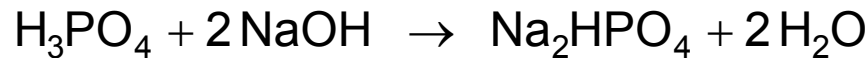
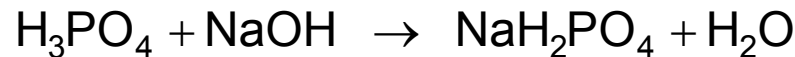
$$K_{S_1} = 7,59 \cdot 10^{-3} \quad K_{S_2} = 6,17 \cdot 10^{-8} \quad K_{S_3} = 2,14 \cdot 10^{-13}$$

$$\frac{K_{S_1}}{K_{S_2}} = \frac{7,59 \cdot 10^{-3}}{6,17 \cdot 10^{-8}} = 123014,6 > 10^4$$

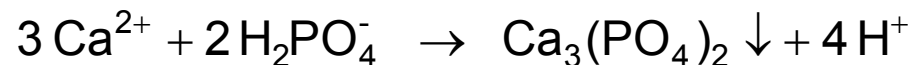
$$\frac{K_{S_2}}{K_{S_3}} = \frac{6,17 \cdot 10^{-8}}{2,14 \cdot 10^{-13}} = 288317,8 > 10^4$$



⇒ Die drei pH-Sprünge sind also getrennt. Da jedoch die Säurekonstante der dritten Stufe  $< 10^{-8}$  ist ( $K_S = 2,14 \cdot 10^{-13}$ ), sind nur der 1. und 2. Sprung in der Titrationskurve erkennbar für die Reaktionen gemäß:



⇒ Die dritte Stufe der  $\text{H}_3\text{PO}_4$  läßt sich aufgrund ihrer zu kleinen Säurekonstante nicht direkt titrieren. Jedoch lassen sich die bei Zugabe von  $\text{CaCl}_2$  nach *Kolthoff* freiwerdenen  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen titrieren.





## Anwendungen von Säure-Base-Titrationsen

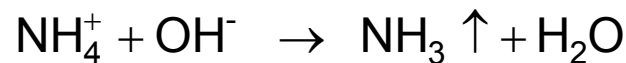
### I. Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl

Die Methode von Johann Kjeldahl (1849 – 1900) aus dem Jahr 1883 ermöglicht die Bestimmung des Stickstoffes als **Ammoniak** aus Ammoniumsalzen, Nitraten und organischen Verbindungen.

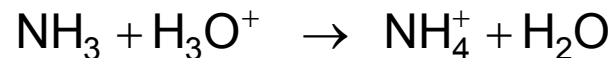


#### Prinzip:

Die Methode beruht darauf, daß der vorhandene „Stickstoff“ in Ammoniumsalzen durch Zugabe von konzentrierter Natronlauge als gasförmiger Ammoniak ausgetrieben wird.

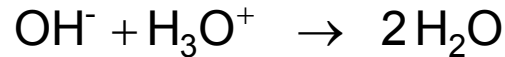


Um den so gebildeten Ammoniak quantitativ bestimmen zu können, treibt man ihn mit Hilfe eines kräftigen Wasserdampfstroms aus der Lösung aus und überführt ihn nach Kondensation in eine überschüssige, aber genau definierte Menge einer Säure bekannter Konzentration.





Nach dem Abkühlen wird die nicht verbrauchte Säure mit einer 0,1 mol/l NaOH zurücktitriert.



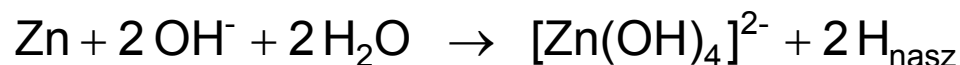
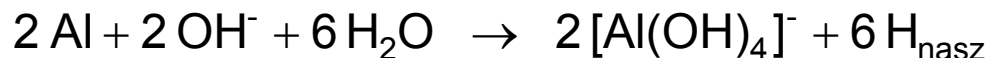
$$m(\text{X}) = [n(\text{äq Säure}) - n(\text{äq NaOH})] \cdot M(\text{äqX})$$

z = Zahl der N-Atome in der Verbindung X

### Überführen von Stickstoff in Ammoniak:

- **Ammoniumsalze:** Durch Zugabe von NaOH wird Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) ausgetrieben.
- **Nitrate, Nitrite:** Nach Reduktion des Stickstoffs mit Devarda'scher Legierung (50 % Cu, 45 % Al, 5 % Zn) in alkalischer Lösung wird  $\text{NH}_3$  mit NaOH ausgetrieben.

Die **reduzierende Wirkung** der Devarda'schen Legierung beruht darauf, daß **wässrige Alkalien** mit Al und Zn **naszierenden Wasserstoff** bilden.





Das Cu bewirkt dabei die Ausbildung von **Lokalelementen**, wobei Zn und Al die elektronen-abgebenden Halbzellen darstellen.

Die Summengleichung für die Reduktion von Nitraten in saurer Lösung lautet:



- **Organische Stickstoffverbindungen:**

**Amine** und **Amide** werden durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure zerstört und reagieren vollständig zu Ammoniumsulfat.

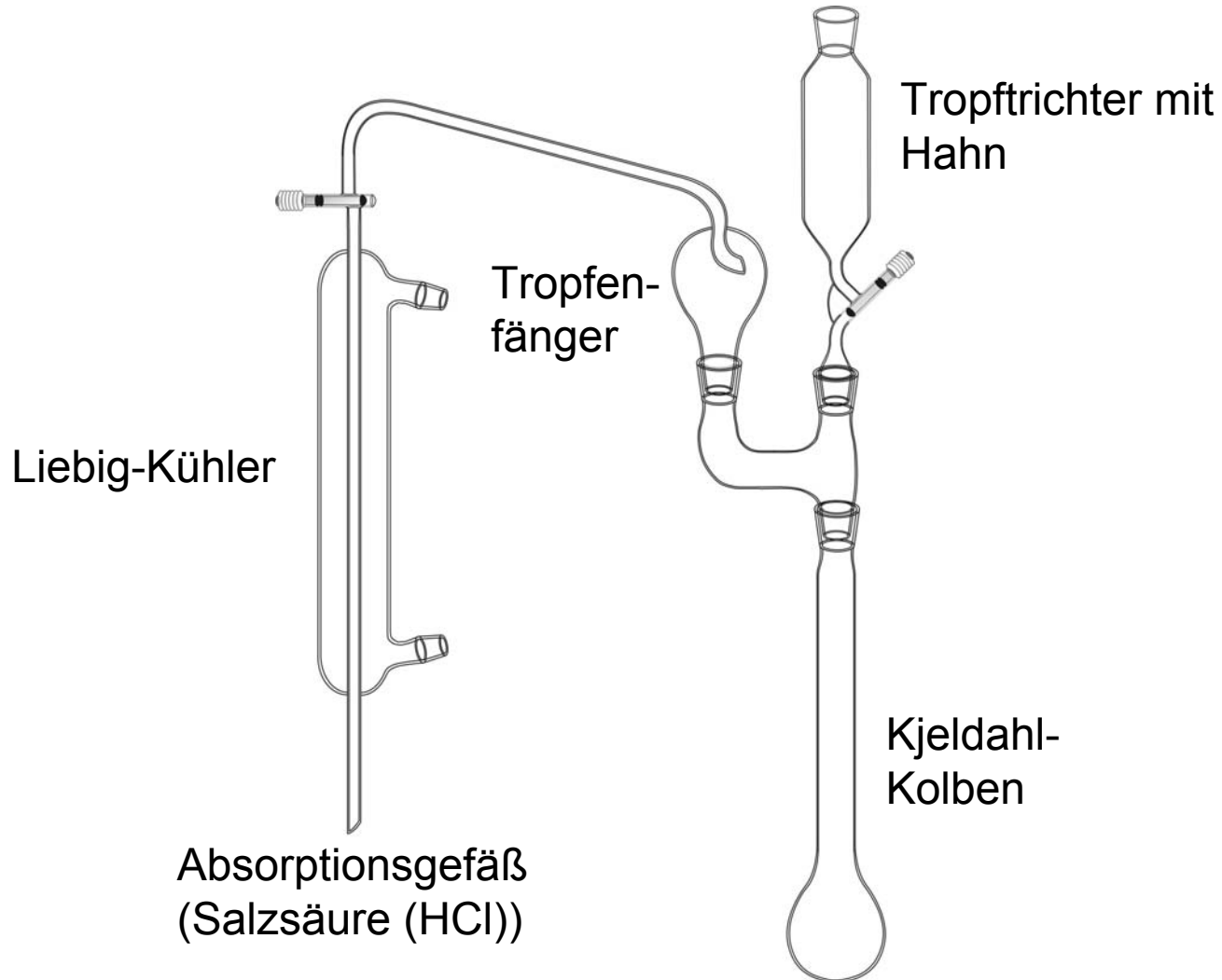
**Nitro-, Cyano-, Nitroso-, Azoverbindungen**, usw. lassen sich nur in Gegenwart von „**Phenolschwefelsäure**“ ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) quantitativ in Ammoniumsulfat überführen.

(Intermediär entstehendes Nitrophenol läßt sich mit Hilfe von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  in Aminophenol überführen (Reduktion), das dann weiter zu Ammoniumsulfat reagiert.)

**Heterocyclisch gebundener Stickstoff, etwa in Pyridin oder Chinolin, ist nach der Methode von Kjeldahl nicht bestimmbar!!**



## Destillationsapparatur nach Kjeldahl

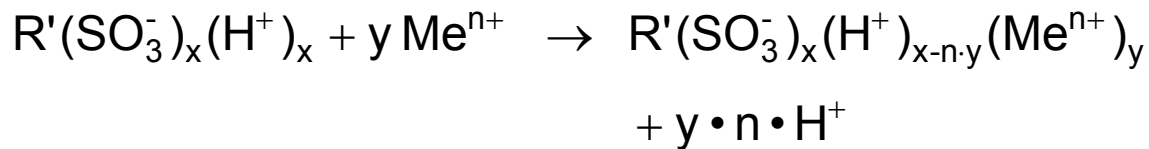




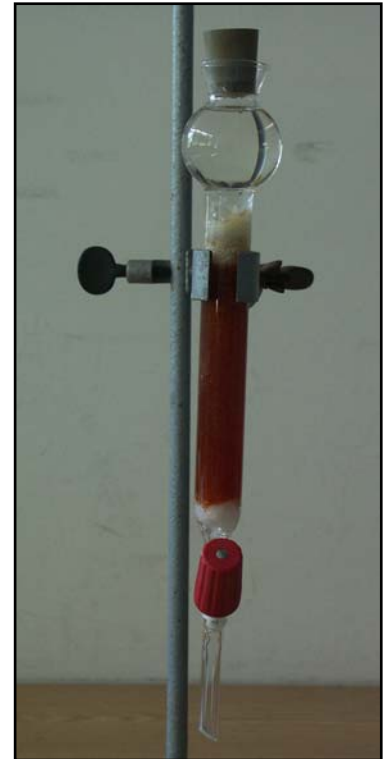
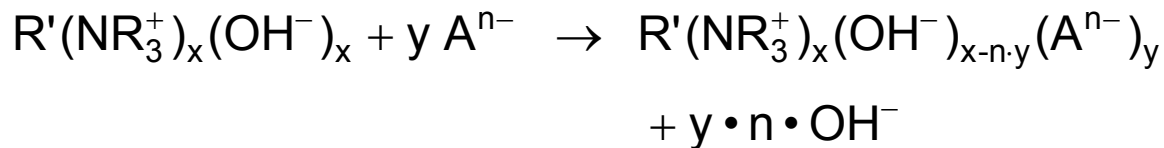


## II. Bestimmung nach Ionenaustausch

**Kationen** werden mit Hilfe eines Kationenaustauschers gegen  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen ausgetauscht, die anschließend mit NaOH titriert werden.

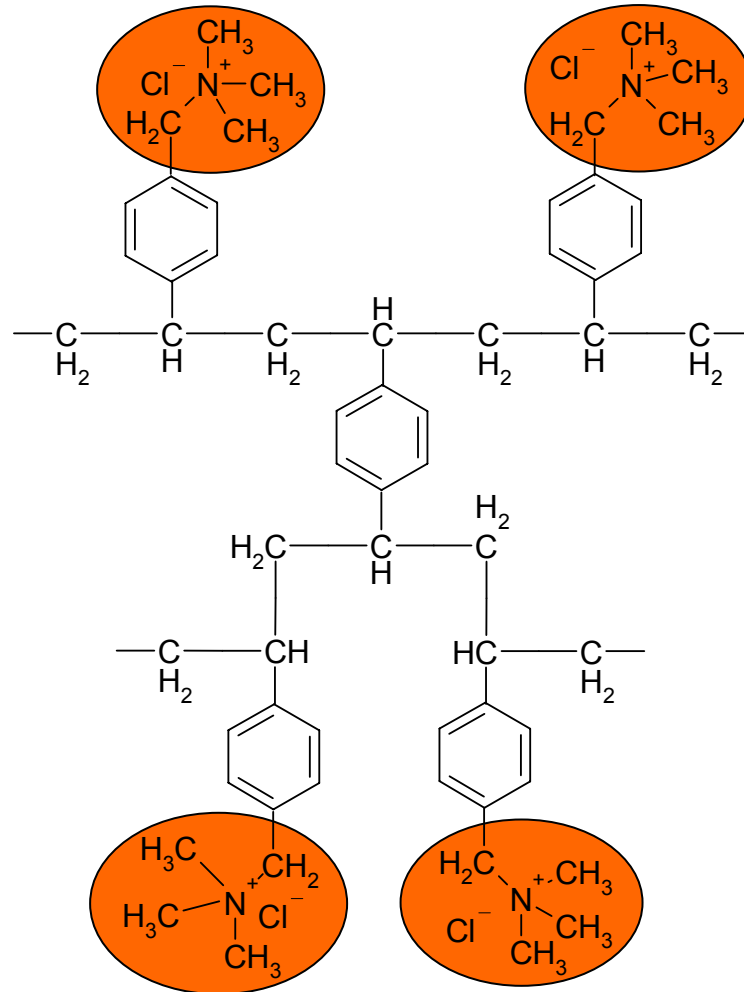


**Anionen** werden mit Hilfe eines Anionenaustauschers gegen  $\text{OH}^-$ -Ionen ausgetauscht, die anschließend mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  titriert werden.





# Seminar „Quantitative Analysen“

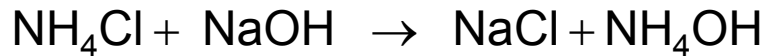
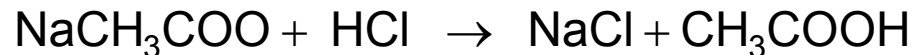


Anionenaustauscher (Cl<sup>-</sup>-Form)



## III. Verdrängungstitrationen

Bestimmung von Salzen schwacher Säuren oder schwacher Basen:  
Durch Titration mit einer starken Säure bzw. starken Base wird die schwache Säure bzw. Base aus dem Salz verdrängt z. B.



Konzentration der am Äquivalenzpunkt vorhandenen schwachen Säure bzw. Base  $\Rightarrow$  pH-Wert.

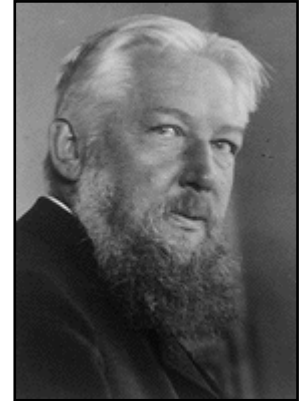


## Säure-Base-Indikatoren

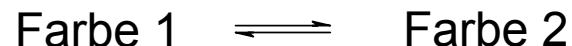
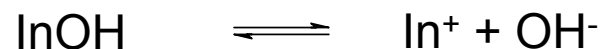
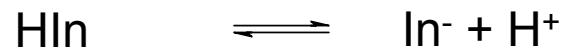
### Theorie von Wilhelm Ostwald (1891)

#### Definition:

Ein „Säure-Base-Indikator“ ist eine schwache organische Säure (HIn) oder eine schwache organische Base (InOH), die in der undissoziierten Form eine andere Farbe hat als in der dissoziierten Form.



Mit: 
$$\left. \begin{array}{l} K_S(\text{HIn}) \\ K_B(\text{InOH}) \end{array} \right\} = 10^{-4} \text{ bis } 10^{-9}$$



Zweifarbige Indikatoren: Farbe I und Farbe II  $\neq$  farblos  $\Rightarrow$  **Lackmus**

Einfarbige Indikatoren: Farbe I oder Farbe II  $\Rightarrow$  farblos  $\Rightarrow$  **Phenolphthalein**



$$K_S(\text{HIn}) = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{In}^-)}{c(\text{HIn})}$$

$$\Rightarrow c(\text{H}^+) = K_S(\text{HIn}) \cdot \frac{c(\text{HIn})}{c(\text{In}^-)}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_S(\text{HIn}) - \log \frac{c(\text{HIn})}{c(\text{In}^-)}$$

Der **pH-Wert** bestimmt das Konzentrationsverhältnis der unterschiedlich gefärbten Substanzen, also die **Farbe der Lösung!!!**

## pH-Wert für den Farbumschlag

1.) Zweifarbige Indikatoren: Farbumschlag erfolgt **theoretisch** bei  **$c(\text{HIn}) = c(\text{In}^-)$**

$$\Rightarrow \log \frac{c(\text{HIn})}{c(\text{In}^-)} = 1 \quad \Rightarrow \quad \text{pH}_{\text{Umschlag}} = \text{p}K_S(\text{HIn})$$



**praktisch** im Bereich von  $c(\text{HIn}) = 10 c(\text{In}^-)$  bis  $c(\text{In}^-) = 10 c(\text{HIn})$

$$\text{pH}_{\text{Umschlag}} = \text{pK}_S(\text{HIn}) \pm 1$$

2.) Einfarbige Indikatoren: Farbumschlag erfolgt, wenn die gefärbte Form (z. B.  $\text{In}^-$ ) die Mindestkonzentration  $c^*(\text{In}^-)$  überschritten hat. Dann ist

$$c(\text{HIn}) = c(\text{HIn})_{\text{zugesezt}} - c^*(\text{In}^-) \cong c(\text{HIn})_{\text{zugesezt}}$$

$$\text{pH}_{\text{Umschlag}} = \text{pK}_S(\text{HIn}) - \log \frac{c(\text{HIn})_{\text{zugesezt}}}{c^*(\text{In}^-)}$$

Der **pH-Wert** für den **Farbumschlag** ist bei **einfarbigen Indikatoren** abhängig von der **Menge** des zugesezten **Indikators** ( $c(\text{In}^-)_{\text{min}}$  muß erreicht sein), bei **zweifarbigen Indikatoren** ist er jedoch **unabhängig** davon!

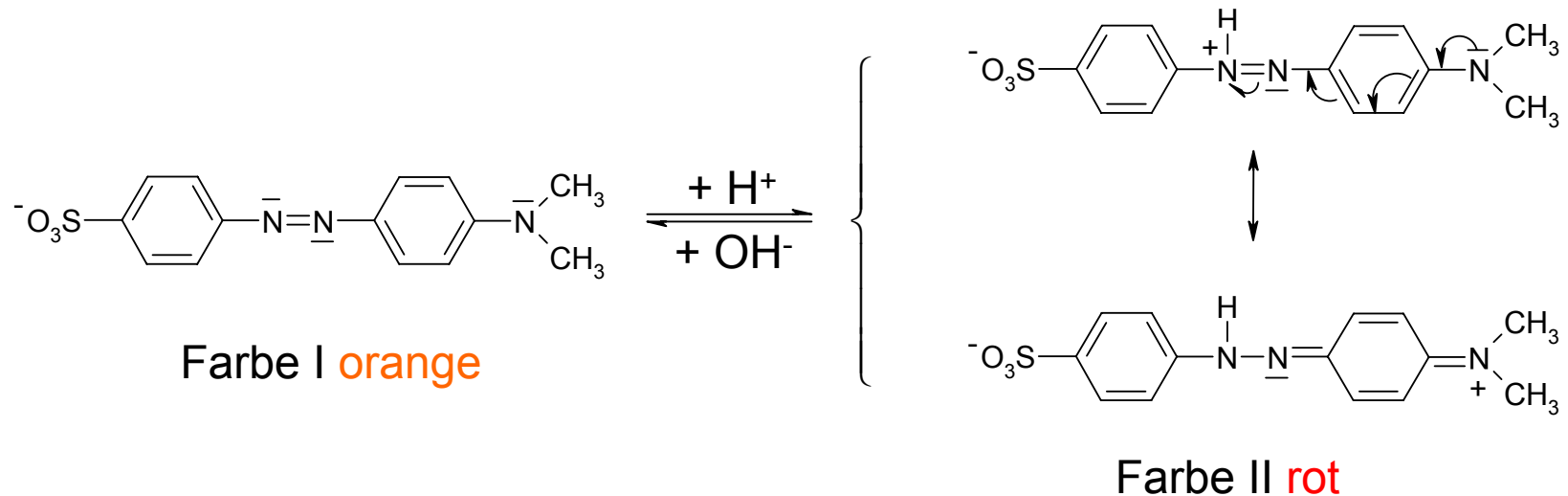


## Erweiterung der Theorie von Ostwald durch Hantzsch

Hantzsch erklärt die Farbänderung der Indikatoren durch eine Änderung des  $\pi$ -Elektronensystems, die parallel zur Dissoziation erfolgt.

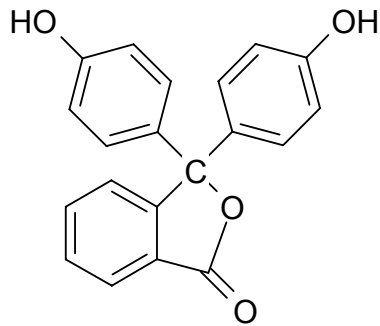
### Beispiele:

1.) Methylorange (Na-Salz der p-Dimethylamino-azobenzolsulfonsäure)

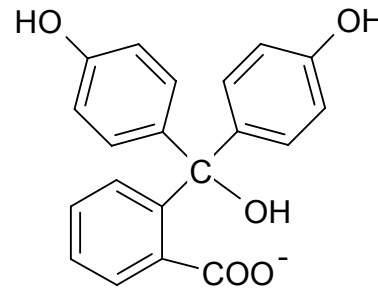
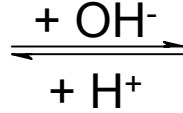




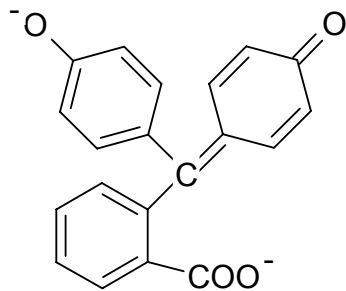
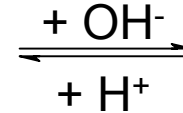
## 2.) Phenolphthalein (p-Dioxy-diphenylphthalid)



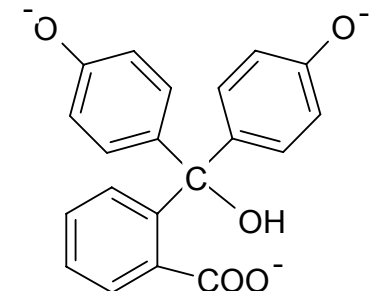
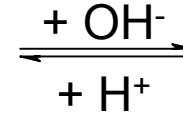
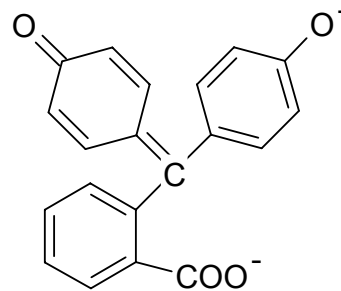
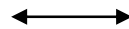
Farbe I farblos



farblos



Farbe II rot



farblos





## Mischindikatoren

Als Mischindikatoren bezeichnet man ein Gemisch aus einem **Indikator** und einem **Farbstoff ohne Indikatorwirkung**. Der Farbstoff hat die Komplementärfarbe zur Farbe des Indikators in seinem Umschlagsgebiet, so daß man beim Indikatorumschlag folgenden Farbwechsel erhält:

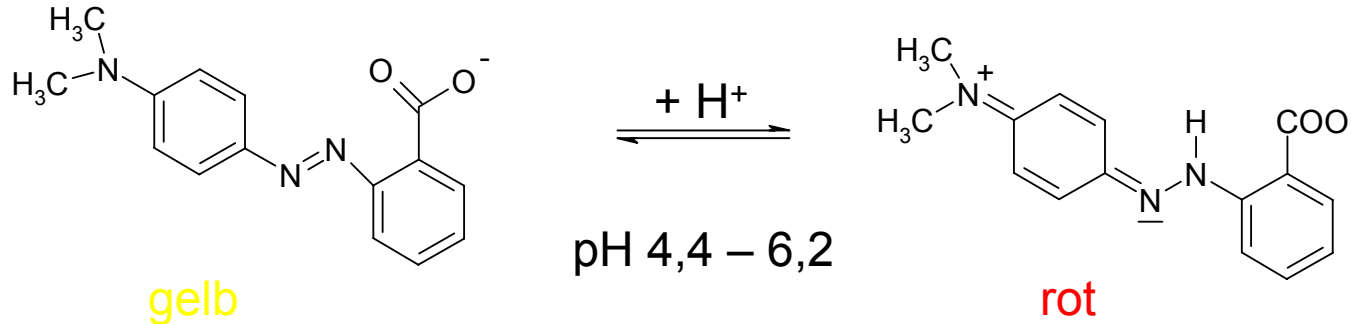


z. B. „**Mischindikator M**“: Gemisch aus Methylrot und Methylenblau

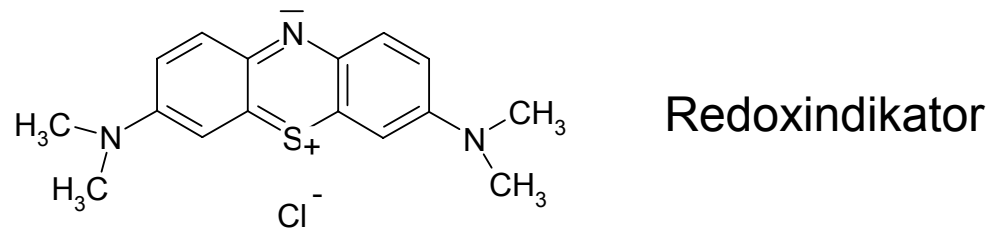
	$\text{pH} < \text{pH}_{\text{Umschlag}}$	Umschlagsbereich	$\text{pH} > \text{pH}_{\text{Umschlag}}$
Methylrot	rot	orange	gelb
Methylenblau	blau	blau	blau
Mischindikator M	violett	grau	grün



## Methylrot: 2-(4'-Dimethylamino-phenylazo)benzoesäure



## Methylenblau: 3,7-Bis(Dimethylamino)phenothiazin-5-ium-chlorid



## Universalindikatoren:

Als Universalindikator bezeichnet man ein Gemisch aus bis zu fünf verschiedenen Indikatoren. Bei jedem pH-Wert hat das Gemisch eine andere Farbe  $\Rightarrow$  **pH-Papier** für **ungefähre** pH-Bestimmungen



## Fällungstitrationen

### Prinzip:

Analyse + Maßlösung  $\rightarrow$  Niederschlag ( $K_L$  sehr klein)

$z$  = Ionenladung, Ausnahme  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$

### Beispiel:

#### 1.) Argentometrie

Fällung von  $\text{Ag}^+$  sowie  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$  als  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$ ,  $\text{AgI}$  und  $\text{AgSCN}$  ( $z = 1$ )

#### Maßlösungen:

$\text{AgNO}_3$ , ansetzen nach dem direkten Verfahren aus  $\text{AgNO}_3$  oder  $\text{AgNaCl}$ ,  $\text{KBr}$  und  $\text{KI}$ , ansetzen nach dem direkten Verfahren

$\text{KSCN}$ ,  $(\text{NH}_4)\text{SCN}$ , ansetzen nach dem indirekten Verfahren, Urtitersubstanz  $\text{AgNO}_3$  oder  $\text{Ag}$

$\Rightarrow$  Verfahren nach **Fajans** ( $\text{KBr}$ ), **Gay-Lussac** ( $\text{KBr}$ ,  $\text{NaCl}$ ), **Liebig** ( $\text{KCN}$ ), **Mohr** ( $\text{KBr}$ ) und **Volhard** ( $\text{NH}_4\text{SCN}$ )



## Titrationen für Fällungstitrationskurven

Durch logarithmische Auftragung der Konzentration eines gefällten Ions ( z. B.  $p_{\text{Ag}} = -\log c(\text{Ag}^+)$ ) in Abhängigkeit von der Menge der zugesetzten Maßlösung (z. B. NaCl, KBr, KSCN oder  $\text{NH}_4\text{SCN}$ ) erhält man eine Titrationskurve mit einem Konzentrationssprung am Äquivalenzpunkt.

$$\text{Es gilt } \left. \begin{array}{l} p_{\text{Ag}^+ \text{Äquivalenzpunkt}} \\ p_{\text{X}^- \text{Äquivalenzpunkt}} \end{array} \right\} = \sqrt{K_L(\text{AgX})}$$

Der Sprung ist umso größer und schärfer, je kleiner  $K_L$  und je größer die Anfangskonzentration ist.

Bei der Fällung von mehreren Ionen mit der gleichen Maßlösung erhält man getrennte Sprünge, wenn die  $K_L$ -Werte der betreffenden Niederschläge sich stark unterscheiden.

(z. B.  $K_L(\text{AgCl}) = 10^{-10}$  und  $K_L(\text{AgI}) = 10^{-16}$ )



## Auswertung einer Titration

$C_0(\text{Ag}^+) = 0,1 \text{ mol/l}$ ;  $V(\text{AgNO}_3) = 100 \text{ ml}$ ; NaCl-Lösung  $10 \text{ mol/l}$

$V_1 = 0,9 \text{ ml NaCl-Lösung}$ ;  $c_1(\text{Ag}^+) = 0,01 \text{ mol/l}$

$V_2 = 0,09 \text{ ml NaCl-Lösung}$ ;  $c_2(\text{Ag}^+) = 0,001 \text{ mol/l}$

$V_3 = 0,009 \text{ ml NaCl-Lösung}$ ;  $c_3(\text{Ag}^+) = 0,0001 \text{ mol/l}$

Ist  $c(\text{Ag}^+) = c(\text{Cl}^-) = 10^{-5} \text{ mol/l}$ , so ist der Äquivalenzpunkt erreicht ( $K_L(\text{AgCl}) = 10^{-10}$ )

0,1 % Überschuß NaCl:

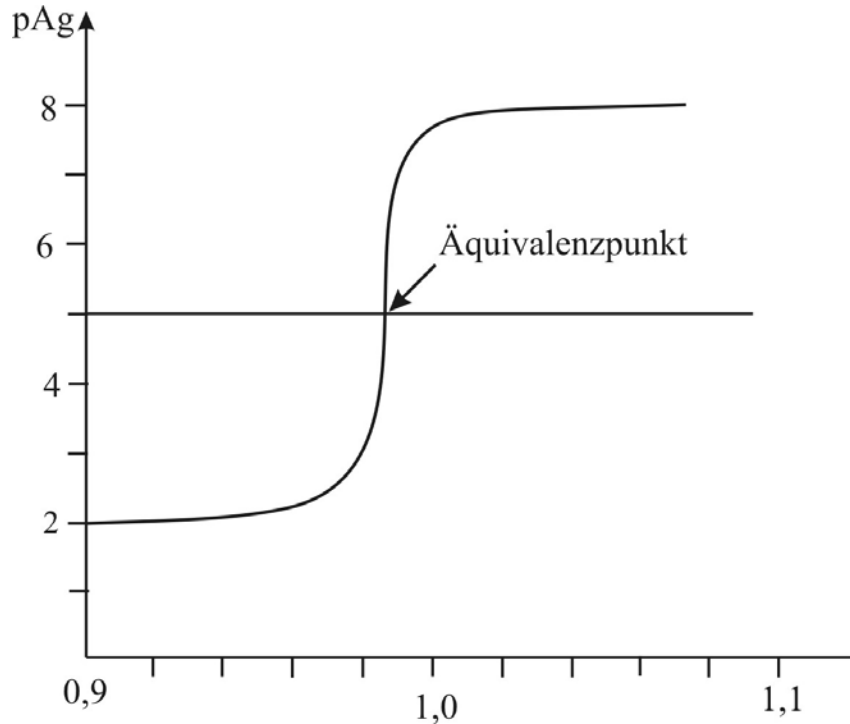
⇒ man erhöht die  $c(\text{Cl}^-)$  auf  $10^{-4} \text{ mol/l}$

$$c(\text{Ag}^+) = \frac{K_L}{c(\text{Cl}^-)} = \frac{10^{-10} \frac{\text{mol}^2}{\text{l}^2}}{10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}} = 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

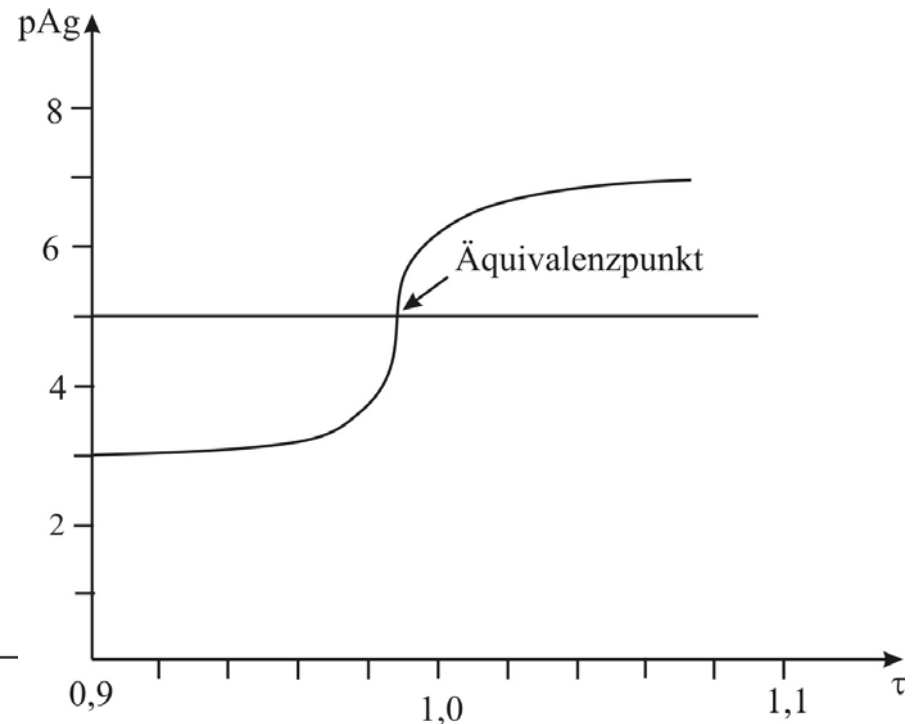


1 % Überschuß	$c(\text{Ag}^+) = 10^{-7} \text{ mol/l}$
10 % Überschuß	$c(\text{Ag}^+) = 10^{-8} \text{ mol/l}$
100 % Überschuß	$c(\text{Ag}^+) = 10^{-9} \text{ mol/l}$

Der Wendepunkt (= Äquivalenzpunkt) ist gut erkennbar, wenn die Konzentration der Silberionen hinreichend groß und das Löslichkeitsprodukt  $K_L$  hinreichend klein ist.



Titration von  $\text{AgNO}_3$ -Lösung, 0,1 mol/l, mit  $\text{NaCl}$ -Lösung (10 mol/l) [ $\text{pAg} = -\log c(\text{Ag}^+)$ ],  $\tau$  = Titrationsgrad



Titration von  $\text{AgNO}_3$ -Lösung, 0,01 mol/l, mit  $\text{NaCl}$ -Lösung (10 mol/l) [ $\text{pAg} = -\log c(\text{Ag}^+)$ ],  $\tau$  = Titrationsgrad



## Äquivalenzpunktbestimmung bei Fällungstitrationsen

### 1.) **Klarpunktmethode** nach Gay-Lussac (1832)

Bestimmung von  $\text{Ag}^+$  mit NaCl-Maßlösung:

Vor dem Äquivalenzpunkt ist die Lösung durch kolloidales AgCl getrübt und streut eingestrahktes Licht diffus (Tyndall-Effekt). Am **Äquivalenzpunkt flockt das Kolloid aus**, die Lösung wird klar  $\Rightarrow$  die Lichtstrahlen gehen ohne Streuung durch die Probe. Die Messung erfolgt mit einem Nephelometer (Nephelos = Nebel).

### 2.) Bildung eines **zweiten Niederschlages** mit einer **anderen Farbe**

Cl-Bestimmung nach Mohr (neutrale Lösung):

Der Indikator  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  bildet am Äquivalenzpunkt braunes  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  (ist leichter löslich als AgCl).

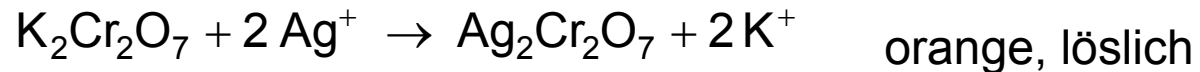




$$c(\text{CrO}_4^{2-})_{\text{nötig}} = \frac{K_L(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{c^2(\text{Ag}^+)} = \frac{2 \cdot 10^{-12} \frac{\text{mol}^3}{\text{l}^3}}{(10^{-5})^2 \frac{\text{mol}^2}{\text{l}^2}} = 2 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

praktisch: 2 ml 5 %-ige  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ -Lösung ( $\approx 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ ) auf 100 ml Analysenlösung

Bei  $\text{pH} < 7$  reagiert das Dichromat gemäß



3.) Bildung einer **löslichen Verbindung** mit **anderer Farbe**

a)  $\text{Ag}^+$ -Bestimmung nach Volhard (saure Lösung):

Maßlösung:  $\text{KSCN}$  oder  $(\text{NH}_4)\text{SCN}$

Indikator:  $\text{Fe}^{3+}$  aus  $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \Rightarrow$  bildet am Äquivalenzpunkt **rotes**  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$

Anwendung dieser Methode: Bestimmung von  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  und  $\text{SCN}^-$

**Prinzip:** Zugabe von überschüssiger  $\text{AgNO}_3$ -Lösung

( $\Rightarrow$  indirekte Titration  $\Rightarrow$  Rücktitration)



Maßlösung  $\Rightarrow$   $\text{AgCl}\downarrow$ ,  $\text{AgBr}\downarrow$ ,  $\text{AgI}\downarrow$  und  $\text{AgSCN}\downarrow$

anschließend Rücktitration von überschüssigem  $\text{Ag}^+$  nach Volhard (mit einer  $(\text{NH}_4)\text{SCN}$ -Maßlösung)

$\Rightarrow$   $\text{AgCl}$  **muß** vor der Rücktitration abfiltriert werden, da  $K_L(\text{AgCl}) > K_L(\text{AgSCN})$  ist.

$[\text{Fe}(\text{SCN})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+} \Rightarrow$  geringer Überschuß an  $\text{SCN}^-$

$[\text{Fe}(\text{SCN})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$

$[\text{Fe}(\text{SCN})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$

b)  $\text{Zn}^{2+}$ -Bestimmung mit  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Maßlösung

$\Rightarrow$   $\text{Zn}^{2+}$  wird als  $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  gefällt

Indikator: Diphenylamin; welches durch wenig  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  **oxidiert** wird (violett); überschüssiges  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  **reduziert** den Indikator (farblos).



## 4.) **Adsorptionsindikator (Eosin und Fluorescein)** nach Fajans

Anwendung in der Argentometrie:

Bei Überschreiten des Äquivalenzpunktes adsorbiert das ausgeflockte AgX entweder  $\text{Ag}^+$  oder  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  sowie  $\text{SCN}^-$  aus der Maßlösung  $\Rightarrow$  die Oberfläche des Niederschlages wird positiv bzw. negativ aufgeladen.

Das Anion des Indikators  $\text{Na}^+\text{In}^-$  bzw. das Kation des Indikators  $\text{In}^+\text{Cl}^-$  wird dann am positiv bzw. negativ geladenen AgX-Niederschlag adsorbiert. **Störung** durch hohe Fremdsalzkonzentrationen oder Protonen!!

Es treten elektrostatische Wechselwirkungen zwischen dem AgX-Niederschlag und dem  $\pi$ -Elektronensystem des Indikators auf; dies bewirkt eine Änderung der Farbe des AgX-Niederschlages.

Bestimmung von Anionen: Indikator Na-Salz des Fluorescein oder des Eosins  
Bestimmung des  $\text{Ag}^+$ -Kations: Indikator  $\rightarrow$  Chlorid eines Indikators  $\text{In}^+\text{Cl}^-$  z. B. Rhodamin 6 G



## Komplexometrie bzw. Chelatometrie

### Prinzip:

Analyse + Maßlösung  $\rightarrow$  Komplex ( $K_D$  sehr klein)

Bedingung: Die Komplexbildung ist eindeutig und vollständig bei Zugabe der äquivalenten Menge des Komplexbildners.

$\Rightarrow$  Bevorzugung von Chelatliganden (mehrzählige Liganden)

### Beispiele:

#### 1.) Komplexometrie: Bestimmung von Cyanid nach Liebig (1851)

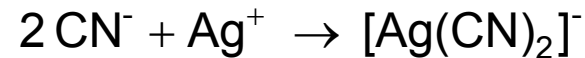
Fällung von  $\text{CN}^-$  als  $\text{AgCN}$  ( $z = 1$ )

#### Maßlösung:

$\text{AgNO}_3$ , ansetzen nach dem direkten Verfahren aus  $\text{AgNO}_3$  oder  $\text{Ag}$



## Reaktionsgleichung:



$z = \frac{1}{2}$  für das Cyanid

**Erkennung des Äquivalenzpunktes:** Trübung der Lösung durch einen weißen Niederschlag!

**Tipp:** Zur besseren Erkennung ein schwarzes Blatt Papier unter den Erlenmeyerkolben legen.

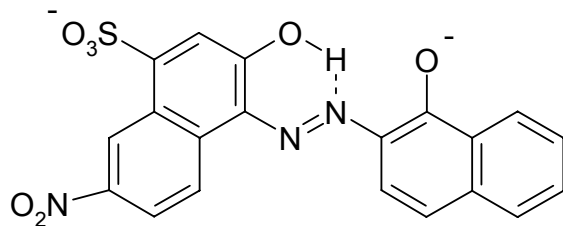
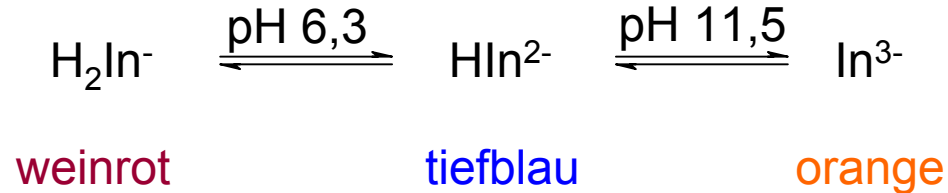




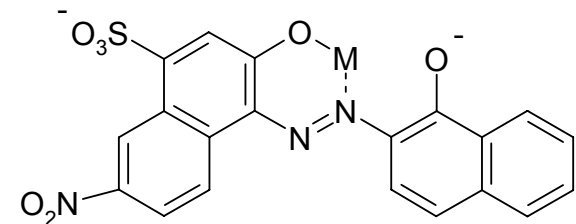
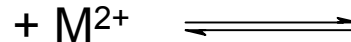
# Erkennung des Äquivalenzpunktes bei der Chelatometrie

⇒ Verwendung von Indikatoren z. B. Eriochromschwarz T (Erio T)

Die Farbe des Indikators ist abhängig von seiner Dissoziation, also vom pH-Wert der Lösung:



HIn<sup>2-</sup> tiefblau



MIn<sup>-</sup> weinrot



Bei pH 10 { Farbe I (freier Indikator) blau  
Farbe II (M-Indikator - Komplex) weinrot/violett

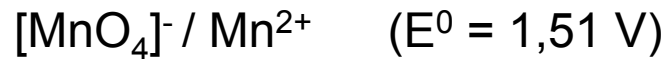
## Indikator-Puffer-Tablette:

- Erio-T (bei pH 10 → blau)
- Methylrot (bei pH 10 → gelb)
- $(\text{NH}_4)\text{Cl}$  (mit 1 ml  $(\text{NH}_4)\text{OH} \Rightarrow \text{pH } 10$ )



## Redox-Titrationsen

Mögliche Reaktionen für Redox-titrationsen erhält man jeweils durch Kombination von zwei korrespondierenden Redox-Paaren, z. B.

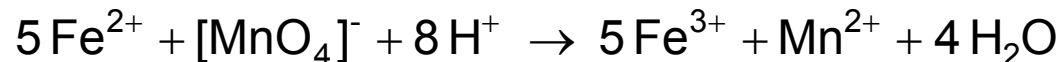


Da  $E^0 ([\text{MnO}_4]^- / \text{Mn}^{2+}) > E^0 (\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+})$ ,

wird bei der Kombination dieser Redox-Paare  $[\text{MnO}_4]^-$  das **Oxidationsmittel** und  $\text{Fe}^{2+}$  das **Reduktionsmittel** sein.

**⇒  $\text{Fe}^{2+}$  lässt sich mit  $\text{KMnO}_4$ -Maßlösung titrieren, aber nicht umgekehrt  
 $\text{Mn}^{2+}$  mit einer  $\text{Fe}^{3+}$ -Maßlösung!!!**

Die Reaktionsgleichung lautet:



Analog lassen sich durch Vergleich der Potentiale  $E^0$  von verschiedenen Redox-Paaren mögliche Redox-Reaktionen vorhersagen.





## Manganometrie

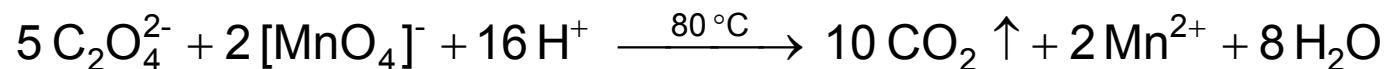
Ansetzen der Maßlösung: **Indirektes Verfahren**

**Grund:** Verunreinigungen mit  $\text{MnO}_2$  und Reaktionen mit Verunreinigungen aus dem Wasser

Das eingewogene  $\text{KMnO}_4$  wird in Wasser gelöst, die Lösung wird 1 h lang gekocht, nach dem Erkalten wird  $\text{MnO}_2$  durch einen Glasfaltertiegel abfiltriert  
⇒ z. B. eine ca. 0,1 N Maßlösung

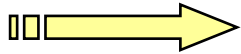
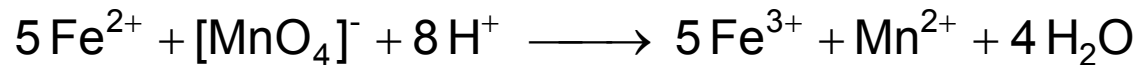
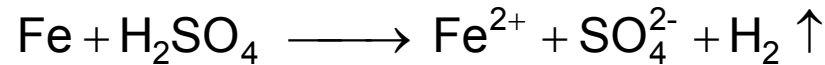
**Anschließend Faktor-(Titer)bestimmung mit den Urtitersubstanzen:**

1.)  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  oder  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ :





2.) chemisch reinem Eisen, gelöst in verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :



**Aufbewahrung in einer dunklen Glasflasche, Lösung nur begrenzt haltbar!!!**



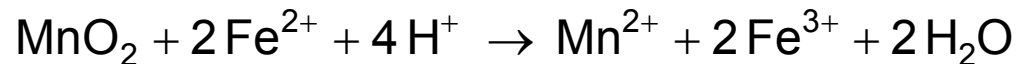
## Manganometrische Bestimmungen

### I. Direkte Titration mit $\text{KMnO}_4$ -Maßlösung

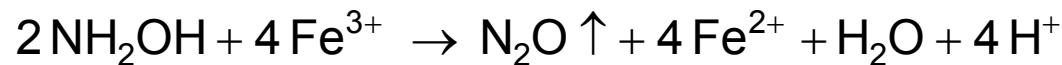
- 1.)  $\text{Fe}^{2+}$ -Bestimmung  
⇒ Methode nach Reinhardt-Zimmermann
- 2.)  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bestimmung  $\rightarrow \text{O}_2 \uparrow$
- 3.)  $\text{Mn}^{2+}$ -Bestimmung  $\xrightarrow{\text{pH} \cong 6} \text{MnO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$

### II. Indirekte Titration über eine $\text{Fe}^{2+}$ -Titration

- 1.) Braunsteinbestimmung



- 2.) Hydroxylamin-Bestimmung

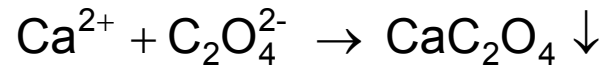


⇒ Die  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen können mit  $\text{KMnO}_4$ -Maßlösung titriert werden.

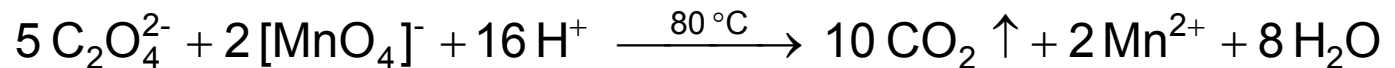
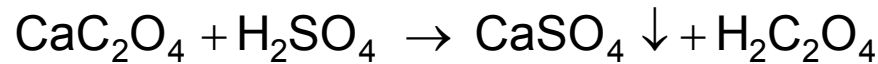


## III. Indirekte Titration über eine $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -Titration

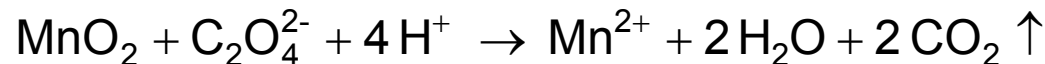
### 1.) Calcium-Bestimmung



⇒ Ca-Oxalat in HCl oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$  lösen und die freigesetzte Oxalsäure kann mit  $\text{KMnO}_4$ -Maßlösung titriert werden.



### 2.) Braunstein-Bestimmung



⇒  $\text{MnO}_2$  in überschüssiger Oxalsäure wird mit  $\text{KMnO}_4$ -Maßlösung zurücktitriert