

Monographie



Komplexometrische (chelatometrische) Titrationsen

Peter Bruttel, überarbeitet von Iris Kalkman und Lucia Meier

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	06
Theoretische Grundlagen	07–23
Indikation des Titrationsäquivalenzpunktes	09–23
Visuell oder photometrisch	09
Potentiometrisch	10–11
Häufig verwendete Komplexbildner/Titriermittel	12
Pufferlösungen	13
Maskierung	14
Farbindikatoren	15–21
Herstellung der Masslösungen	22
Titerbestimmungen	22–23
Beispiele aus der Praxis	24–39
Wasserhärten, Calcium und Magnesium	24–29
Potentiometrische Titration mit der Ca-ISE	25–26
Potentiometrische Titration mit der Cu-ISE	26–27
Photometrische Titration mit der Optrode bei 610 nm	27–29
Aluminium und Magnesium, Legierungen und Anacida	29–31
Potentiometrische Titration mit der Cu-ISE	29–31
Magnesium und Zink	31–33
Potentiometrische Titration mit der Cu-ISE	31–33
Aluminium, Calcium, Eisen und Magnesium in Zement und Klinker	33–37
Photometrische Titrationsen mit der Optrode bei 610 nm	33–37
Sulfat	38–39
Potentiometrisch mit der Ca-ISE	38–39
Einzelbestimmungen	39–92
Al – Aluminium	39–42
Allgemeines	39–40
Potentiometrisch mit der Cu-ISE	40–41
Photometrisch mit der Optrode bei 610 nm	41–42
Ba – Barium und Sr – Strontium	43–45
Allgemeines	43
Potentiometrisch mit der Cu-ISE	44
Photometrisch mit der Optrode bei 574 nm	45
Bi – Bismut	46–48
Allgemeines	46
Potentiometrisch mit der Cu-ISE	46–47
Photometrisch mit der Optrode bei 520 nm	47–48
Ca – Calcium	48–51
Allgemeines	48–49
Potentiometrisch mit der Ca-ISE	49–50
Potentiometrisch mit der Cu-ISE	50
Photometrisch mit der Optrode bei 610 nm	51

Cd – Cadmium	52–54
Allgemeines	52
Potentiometrisch mit der Cu-ISE	52–53
Photometrisch mit der Optrode bei 610 nm	53–54
Co – Cobalt	54–56
Allgemeines	54
Potentiometrisch mit der Cu-ISE	55
Photometrisch mit der Optrode bei 574 nm	56
Cu – Kupfer	57–59
Allgemeines	57
Potentiometrisch mit der Cu-ISE	58
Photometrisch mit der Optrode bei 520 nm	59
Fe – Eisen	60–62
Allgemeines	60
Potentiometrisch mit der Cu-ISE	61
Photometrisch mit der Optrode bei 610 nm	62
Ga – Gallium und In – Indium	63–65
Allgemeines	63
Potentiometrisch mit der Cu-ISE	63–64
Photometrisch mit der Optrode bei 610 nm	65
Hg – Quecksilber	66–67
Allgemeines	66
Photometrisch mit der Optrode bei 502 nm	67
Mg – Magnesium	68–70
Allgemeines	68
Potentiometrisch mit der Cu-ISE	68–69
Photometrisch mit der Optrode bei 610 nm	69–70
Mn – Mangan	70–73
Allgemeines	70–71
Potentiometrisch mit der Cu-ISE	71–72
Photometrisch mit der Optrode bei 610 nm	72–73
Ni – Nickel	73–76
Allgemeines	73–74
Potentiometrisch mit der Cu-ISE	74–75
Photometrisch mit der Optrode bei 574 nm	75–76
Pb – Blei	76–79
Allgemeines	76–77
Potentiometrisch mit der Cu-ISE	77–78
Photometrisch mit der Optrode bei 574 nm	78–79
Pd – Palladium	79–80
Allgemeines	79
Photometrisch mit der Optrode bei 610 nm	80

Sn – Zinn	81–82
Allgemeines	81
Photometrisch mit der Optrode bei 574 nm	81–82
Th – Thorium	82–84
Allgemeines	82–83
Photometrisch mit der Optrode bei 574 nm	83–84
Tl – Thallium	84–86
Allgemeines	84
Potentiometrisch mit der Cu-ISE	85–86
Photometrisch mit der Optrode bei 610 nm	86
Zn – Zink	87–89
Allgemeines	87
Potentiometrisch mit der Cu-ISE	87–88
Photometrisch mit der Optrode bei 610 nm	88–89
Zr – Zirkonium und Hf – Hafnium	89–92
Allgemeines	89–90
Potentiometrisch mit der Cu-ISE	90–91
Photometrisch mit der Optrode bei 520 nm	91–92
Anhang	93–95
Index	93–94
Photometrische Indikationen des Titrationsäquivalenzpunktes	95
Abbildungsverzeichnis	96–98

Vorwort

06

Gerold Schwarzenbach entdeckte im Jahr 1945, dass Aminocarbonsäuren (z. B. NTA, EDTA) mit Metallionen stabile Komplexe bilden. Auf Basis dieser Entdeckung entwickelte er die komplexometrische Titration, die ab 1950 zunehmend Anerkennung gewann, insbesondere zur Bestimmung der Wasserhärte. Bald wurden neben Calcium und Magnesium auch andere Metallionen tit-

riert. Der Einsatz von neuen Farbindikatoren bzw. Maskierungsmitteln erlaubte auch die Bestimmung von Metallionengemischen. Heutzutage sind komplexometrische Titrations neben Säure-Base-, Redox- und Fällungstitrations die am häufigsten angewandten massanalytischen Verfahren und werden in vielen internationalen Normen und Richtlinien empfohlen.



Theoretische Grundlagen

Als *Komplexe* bezeichnet man alle aus einzelnen Ionen oder Molekülen zusammengesetzten Teilchen der Form $[ML_n]^{z}$.

Die *Koordinationszahl* gibt an, wie viele einzähnige Liganden (auch Komplexbildner) gebunden sind. In wässrigen Lösungen liegen Kationen meist als *Aquakomplexe* der Form $[M(OH_2)_4]^{2+}$ oder $[M(OH_2)_6]^{2+}$ vor.

Unter *Zähigkeit* versteht man die Anzahl der Koordinationsstellen des Liganden. Komplexe mit mehrzähligen Liganden heissen *Chelate*.

Für die Stabilität von Komplexen sind thermodynamische und kinetische Faktoren bestimmend. Ein Mass für die thermodynamische Stabilität ist die *Komplexbildungskonstante* K_f bzw. die *Dissoziationskonstante* $K = 1/K_f$.

Die Stabilität der Metallkomplexe kann z. B. durch die folgende vereinfachende Gleichung (hier mit EDTA als Ligand) beschrieben werden:

$$K_f = \frac{[MeEDTA^{2-}] \times [H_3O^+]^2}{[Me^{2+}] \times [H_2EDTA^{2-}]}$$

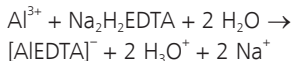
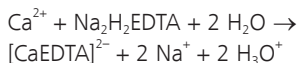
In Tabellen wird die Komplexbildungskonstante meist als $\log K_f$ angegeben. Je grösser $\log K_f$ ist, desto stabiler ist der Komplex.

Die effektiven Komplexbildungskonstanten werden generell durch Protonen (Säuren) erniedrigt, da diese in Konkurrenz zu den Metallionen mit dem Komplexbildner reagieren – sie protonieren z. B. seine Carboxylgruppe.

Als Faustregel gilt:

- Komplexbildungskonstante < 10 ; Titration alkalisch (z. B. Ca^{2+} , Mg^{2+})
- Komplexbildungskonstante > 15 ; Titration leicht sauer (z. B. Al^{3+} , Pb^{2+}) (Fe^{3+} und Bi^{3+} sind sogar noch bei $pH = 2$ titrierbar).

Titrationen müssen in gepufferten Lösungen durchgeführt werden, da bei der Komplexbildungsreaktion stets Protonen freigesetzt werden. An den folgenden Beispielen sei dies kurz erläutert:



Mit wenigen Ausnahmen bilden die zur Titration verwendeten Chelatbildner mit Metallionen 1:1-Komplexe, egal ob es sich um Metallionen mit der Ladungszahl $z = 2+$ oder $z = 3+$ handelt.

Die folgende Tabelle enthält einige ausgewählte Komplexbildungskonstanten ($\log K_f$) für gängige Titriermittel und übliche Metallionen:

Metallion	EDTA ¹	EGTA ²	DCTA ²	DTPA ²	NTA ²
Al(III)	16.4	13.9	18.6	18.4	9.5
Ba(II)	7.9	8.4	8.6	8.6	4.8
Bi(III)	27.8 ^a	23.8	31.2	29.7	–
Ca(II)	10.7	11.0	12.5	10.7	6.4
Cd(II)	16.5	16.7	19.2	19.3	9.5
Co(II)	16.5	12.5	18.9	18.4	10.4
Co(III)	41.4	–	–	–	–
Cr(II)	13.6 ^a	–	–	–	–
Cr(III)	23.4 ^a	2.5	–	–	> 10.0
Cu(II)	18.8	17.8	21.3	21.5	13.0
Fe(II)	14.3	11.9	16.3	16.6	8.8
Fe(III)	25.1	20.5	28.1	28.6	15.9
Ga(III)	21.7	–	22.9	23.0	13.6
Hf(IV)	29.5	–	–	35.4	20.3
Hg(II)	21.5	23.1	24.3	27.0	14.6
In(III)	24.9	–	28.8	29.0	16.9
Mg(II)	8.8	5.2	10.3	9.3	5.5
Mn(II)	13.9	12.3	16.8	15.6	7.4
Ni(II)	18.4	13.6	19.4	20.3	11.5
Pb(II)	18.0	14.7	19.7	18.8	11.4
Pd(II)	25.6 ^a	–	–	–	–
Sn(II)	18.3 ^b	23.9	–	–	–
Sr(II)	8.7	8.5	10.5	9.7	5.0
Th(IV)	23.2	–	29.3	28.8	12.4
Tl(I)	6.4	–	5.3	6.0	4.8
Tl(III)	35.3	–	38.3	48.0	18.0
Zn(II)	16.5	14.5	18.7	18.8	10.7
Zr(IV)	29.3	–	20.7	36.9	20.85

DCTA	trans-Diaminocyclohexantetraessigsäure
DTPA	Diethylentriaminpentaessigsäure
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
EGTA	Ethylenglycol bis-(2-aminoethyl)tetraessigsäure
NTA	Nitrilotriessigsäure

Die obige Tabelle lässt folgende Schlüsse zu:

- Dreifach positiv geladene Metallionen bilden stärkere Komplexe als zweifach positiv geladene Metallionen (siehe Fe^{2+} – Fe^{3+})
- Liganden mit mehr «Zähnen» bilden stärkere Komplexe (siehe NTA – DTPA).
- Den schwächsten Komplex bildet Ba^{2+} mit NTA, den stärksten Tl^{3+} mit DTPA.

¹ Die Werte, falls nicht anders gekennzeichnet, basieren auf Daten bei 25 °C und einer Ionenstärke von 0.1 mol/L.

^a Werte bei 20 °C und einer Ionenstärke von 0.1 mol/L.

^b Werte bei 20 °C und einer Ionenstärke von 1 mol/L.

Harris, Daniel (2007): Quantitative Chemical Analysis. 7th ed., New York.

² Werte sind übernommen von Dojindo Molecular Technologies (Hrsg.) <http://www.dojindo.com> (Stand 28.9.2015).

Indikation des Titrationsäquivalenzpunktes

09

Visuell oder photometrisch

Die visuelle Indikation mit Farbindikatoren ist die am längsten bekannte Methode zur Erkennung des Titrationsäquivalenzpunktes und wird noch immer häufig angewendet. Sie kann mit geringem geräte-technischem (und finanziellem) Aufwand realisiert werden. Nachteil dieser Methode ist vor allem, dass sie sich nicht automatisieren und kaum validieren lässt. Das Farbempfinden eines jeden Individuums ist verschieden und auch von der Beleuchtung abhängig. Schwierigkeiten treten darüber hinaus in gefärbten und/oder trüben Lösungen auf.

Eine Verbesserung kann hier die photometrische Indikation bringen. Das subjektive menschliche Auge wird hier durch einen objektiven Sensor ersetzt. Die Methode kann automatisiert und validiert werden – vorausgesetzt, es wird der richtige Farbindikator gewählt und die Lösungen sind nicht zu trüb bzw. es treten während der Titration keine starken Trübungen auf.

Farbindikatoren haben keinen *Umschlagspunkt* – sie haben einen *Umschlagsbereich*. Dieser Umstand kann die Richtigkeit der Ergebnisse von Titrations mit visueller Äquivalenzpunkterkennung erheblich beeinflussen. Als Faustregel gilt: Das menschliche Auge nimmt einen Farbumschlag wahr, wenn sich die Konzentrationsverhältnisse von z. B. 1/10 auf 10/1 geändert haben. Es ist deshalb er-

strebenswert Farbindikatoren zu wählen, die einen scharfen Farbumschlag mit möglichst unterschiedlichen Farben haben.

Die Farbindikatoren bilden mit dem zu bestimmenden Metallion einen Farbkomplex, dessen Farbe sich schlagartig ändert, wenn alle Metallionen durch das Titriermittel (um)komplexiert respektive abtitriert sind.

Für die photometrische Titration werden sogenannte Lichtleitersensoren eingesetzt. Diese bestehen aus einer Lichtquelle, zwei Glasfaser(licht)leitern und einem Verstärker. Monochromatisches Licht tritt aus dem Lichtleiter durch die Lösung, wo es durch deren Farbe teilweise absorbiert wird. Je nach Bauart des photometrischen Sensors wird dann das Lichtsignal entweder direkt oder über einen Hohlspiegel und einen zweiten Lichtleiter auf eine Photodiode geleitet. Im Verstärker entsteht schliesslich ein Spannungssignal, das über den Elektrodeneingang an den Titrator weitergegeben wird.

Bei photometrischen Titrations gilt es zu beachten, dass Luftblasen in der Probenlösung einen ungünstigen Einfluss auf die Form der Titrationskurve haben und auch die Resultate beeinflussen können (Auftreten von Spikes oder Geisteräquivalenzpunkten).

Generell gilt das folgende Vorgehen:

- Die Rührung so einstellen, dass die Lösung zwar gut gemischt wird, aber keine Luftblasen entstehen.
- Lösung im Vakuum oder Ultraschallbad vor der Analyse entgasen. Probenlösung wenn nötig mit dest. H₂O verdünnen und vorneutralisieren.

Potentiometrisch

Die Messanordnung für potentiometrische Messungen besteht immer aus zwei Elektroden – einer Indikatorelektrode (Messelektrode) und einer Referenzelektrode (Bezugselektrode). Messbar sind nämlich nicht Potentiale (auch Galvanispannungen genannt), sondern Potentialdifferenzen (Spannungen).

Die Indikatorelektrode (ionenselektive Elektrode, kurz ISE) liefert dabei ein Elektrodenpotential, welches von der Zusammensetzung der Messlösung (vor allem auch von der Konzentration des zu bestimmenden Messions) abhängig ist.

Die Referenzelektrode (meist Ag/AgCl) hat die Aufgabe, ein von der Messlösung möglichst unabhängiges Elektrodensignal vorzugeben (Referenz-/Bezugspotential).

Die Spannungsmessung erfolgt praktisch stromlos mit einem «Voltmeter» (z. B. dem Titrator) mit hochohmigem Messingang. Dies ist wichtig, um Spannungsabfälle zu vermeiden.

Bei Verwendung geeigneter Messanordnungen ist die zwischen den beiden Elektroden gemessene Spannung U nur noch von der Messlösung abhängig, genau genommen von der Aktivität a_i des Messions (nur dissoziierte Ionen werden gemessen). Für ISE-Messungen wird dieser Zusammenhang durch die Nernst-Gleichung beschrieben:

$$U = U_0 + \frac{2.303 \times R \times T}{z \times F} \times \log a_i = U_0 + U_N \times \log a_i$$

U : Gemessene Spannung zwischen der Mess- und Referenzelektrode

U_0 : Standardspannung der Messkette (abhängig von deren Aufbau)

2.303: Umrechnungsfaktor vom natürlichen auf den Zehner-Logarithmus

R : Gaskonstante (8.31441 J/K/mol)

T : Absolute Temperatur in Kelvin (273.15 + x °C)

z : Ladung des Messions einschließlich Vorzeichen (z. B. +2 für Ca²⁺)

F : Faraday-Konstante (96484.56 C/mol)

a_i : Aktivität des Messions

U_N : Nernst-Steilheit (z. B. 29.58 mV bei 25 °C und $z = +2$)

Die Nernst-Steilheit U_N gibt die theoretische Elektrodensteilheit an. Sie entspricht der Spannungsänderung, die die Änderung von a_i um eine Zehnerpotenz

bewirkt. Sie hängt von der Temperatur der Messlösung und der Ladung z des Messions ab. Die Tabelle zeigt diese Abhängigkeiten:

Temperatur / °C	U / mV, z = +1	U / mV, z = +2
0	54.20	27.10
10	56.18	28.09
20	58.17	29.09
25	59.16	29.58
30	60.15	30.08
40	62.14	31.07
50	64.12	32.06

Ionenselektive Elektroden

Ionenselektive Elektroden sprechen – wie ihr Name andeutet – mehr oder weniger selektiv auf das Mession an, für welches sie konzipiert sind. Das lässt vermuten, dass für jedes zu bestimmende Mession eine entsprechende ISE benötigt wird. Dies würde die Äquivalenzpunktindikation mit ionenselektiven Elektroden äusserst unattraktiv gestalten. Abgesehen davon wäre ein solches Konzept viel zu teuer und für einige Messionen schwierig zu realisieren. Wie man mit nur einer ionenselektiven Elektrode auskommen kann, ist unter dem Kapitel Cu-ISE erläutert.

a) Die Ca-ISE

Die Ca-ISE ist eine sogenannte Polymermembranelektrode und spricht, wie ihr Name verrät, vorwiegend auf Ca-Ionen an. Hauptsächlich wird sie deshalb auch bei der Titration von Calcium eingesetzt. Mit einem Trick ist es aber möglich, Simultantitrationen von Ca und Mg nebeneinander durchzuführen (z. B. zur Wasser-

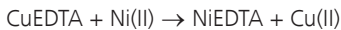
härtebestimmung). Dazu wird der Messlösung ein Hilfskomplexbildner (Acetylaceton in TRIS-Puffer) zugesetzt. Titriert man nun mit EDTA, wird zuerst Ca komplexiert. Ist kein Ca mehr vorhanden, tritt der Hilfskomplexbildner in Aktion. Mg reagiert mit CaEDTA und es bildet sich MgEDTA. Die entsprechende Menge Ca wird freigesetzt bzw. kann mit EDTA titriert werden.

Bei der Bestimmung von Sulfat wird die Querempfindlichkeit der Ca-ISE gegenüber Ba-Ionen ausgenützt. Sulfat wird mit BaCl_2 gefällt und der Ba-Überschuss mit EDTA zurücktitriert. In Anwesenheit von Ca werden zwei Titrationsäquivalenzpunkte gefunden. Der erste Äquivalenzpunkt entspricht dem von Ca und der zweite dem von Ba.

Mehr Details über diese zwei Möglichkeiten finden Sie unter den Praxisbeispielen (Wasserhärte- bzw. Sulfatbestimmung).

b) Die Cu-ISE

Die Cu-ISE ist eine Kristallmembranelektrode. Sie spricht eigentlich nur auf Cu-Ionen an. Um sie nicht nur für die Titrations von Cu-Ionen einsetzen zu können, bedient man sich eines Tricks: Der Probenlösung wird etwas CuEDTA zugesetzt. CuEDTA ist ein sehr stabiler Komplex und setzt nur einen sehr kleinen Anteil an Cu(II)-Ionen frei. In alkalischer Lösung und in Gegenwart von z. B. Ni(II)-Ionen werden jedoch alle Cu(II)-Ionen aus dem Komplex freigesetzt und der NiEDTA-Komplex gebildet. Titriert man dann mit EDTA, nimmt die Konzentration der Cu(II)-Ionen ständig ab, bis sie am Äquivalenzpunkt wieder den sehr kleinen Anfangswert erreicht. Die folgenden Gleichungen symbolisieren die drei Schritte:



Häufig verwendete Komplexbildner/ Titriermittel

Der erste für Titrations eingesetzte Komplexbildner war NTA bzw. das Trinatriumsalz. NTA ist relativ kostengünstig, hat aber den Nachteil, dass es relativ schwache Komplexbildungskonstanten aufweist. Daher wurde es schon bald durch EDTA abgelöst, welches auch heute noch am meisten eingesetzt wird

und in vielen nationalen und internationalen Normen als Titriermittel vorgeschrieben wird. Für Spezialzwecke (z. B. bessere Selektivität, höhere Komplexbildungskonstanten, bessere Trennung bei Gemischen) wurden weitere Komplexbildner entwickelt, die aber meist recht teuer sind.

Handelsübliche Formen sind:

NTA

- Nitritotriessigsäure $\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}_6$;
 $M_R = 191.14 \text{ g/mol}$
- Nitritotriessigsäure Trinatriumsalz Monohydrat $\text{C}_6\text{H}_6\text{NNa}_3\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$;
 $M_R = 275.12 \text{ g/mol}$

EDTA

- Ethylendiamintetraessigsäure $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$; $M_R = 292.25 \text{ g/mol}$
- Ethylendiamintetraessigsäure Dinatriumsalz Dihydrat $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$;
 $M_R = 372.24 \text{ g/mol}$

EGTA

- Ethylenglykol-bis-(2-aminoethyltetraessigsäure $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_{10}$;
 $M_R = 380.35 \text{ g/mol}$

DCTA

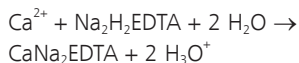
- trans-1,2-Diaminocyclohexantetraessigsäure Monohydrat $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $M_R = 364.36 \text{ g/mol}$

DTPA

- Diethylenetriaminpentaessigsäure $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_{10}$; $M_R = 393.35 \text{ g/mol}$

Pufferlösungen

Wie schon in den theoretischen Grundlagen erwähnt, werden bei der Komplexbildung pro Metallion zwei Säureionen freigesetzt. Um zu vermeiden, dass durch den erhöhten pH-Wert keine Metallkomplexe mehr gebildet werden, muss die Probenlösung gepuffert werden. Dies ist besonders für Metallionen wichtig, die nur in alkalischer Lösung titriert werden können.



a) Alkalische Pufferlösungen

Der wohl am häufigsten eingesetzte Puffer ist eine Mischung aus Ammoniak und Ammoniumchlorid – sein pH-Wert liegt bei ca. 10.

Normalerweise enthält die Lösung 5–8 mol/L NH_3 und 1 mol/L NH_4Cl .

Für Spezialfälle können folgende Alternativen verwendet werden:

- Je 1 mol/L NaOH und H_3BO_3
- 0.2 mol/L Tris(hydroxymethyl)aminomethan (TRIS)
- 1 mol/L Triethanolamin, mit HCl auf einen pH-Wert von 8 eingestellt

b) Saure Pufferlösungen

Hier besteht die am häufigsten eingesetzte Pufferlösung aus einem Gemisch von Essigsäure und Ammoniumacetat. 1.4 mol/L CH_3COOH und 1.5 mol/L $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ ergeben einen pH-Wert von ca. 4.7. Durch Variation besonders der Essigsäure werden Pufferlösungen im pH-Bereich zwischen 4 und 5 hergestellt.

Stark saure Pufferlösungen (pH im Bereich 2–3) werden aus 0.5 mol/L Glycin durch Zusatz von HCl hergestellt.

Wichtig bei allen Pufferlösungen ist, dass ihre Inhaltsstoffe mit dem zu bestimmenden Metallion keine stärkeren Komplexe als das Titriermittel bilden.

Maskierung

Um zu verhindern, dass störende Metallionen mit dem Titriermittel reagieren, können zur Probenlösung Maskierungsmittel zugegeben werden. Diese bilden mit den Störionen stärkere Komplexe oder Bindungen als das Titriermittel. Dabei ist allerdings wichtig, dass das zu bestimmende Metallion dabei unbeteiligt bleibt.

a) Fällungsmaskierung

Die störenden Metallionen werden aus der Lösung gefällt, aber im Unterschied zu einer eigentlichen Abtrennung werden die Fällungsprodukte bei dieser Methode in der Lösung belassen und nicht abfiltriert.

Schon früh angewandt wurde diese Methode bei der photometrischen Bestimmung der Wasserhärte. In einer ersten Titration bei $\text{pH} = 10$ bestimmt man die

Summe von Calcium und Magnesium (Gesamthärte). Bei der zweiten Titration wird bei $\text{pH} = 12$ gearbeitet. Magnesium wird als $\text{Mg}(\text{OH})_2$ gefällt und ist damit der Titration nicht mehr zugänglich – es wird nur noch das Calcium bestimmt. Allerdings sind die Ergebnisse, die man für Calcium erhält, in der Regel zu niedrig, da ein Teil davon im Niederschlag adsorbiert wird. Dies gilt generell für Fällungsmaskierungen. Ein weiterer Nachteil dieser Methode liegt darin, dass oft eine Adsorption des Farbindikators erfolgt oder dessen Farbwechsel schlecht erkannt wird.

b) Komplexbildungsmaskierung

Bei der Komplexbildungsmaskierung muss das Maskierungsmittel ein selektiver Komplexbildner sein, der das zu bestimmende Metallion möglichst wenig und das Störion möglichst stark bindet.

Eine kleine Auswahl oft verwendeter Maskierungsmittel:

Maskierungsmittel	Element
Ammoniumfluorid	Al, Ti, Be, Ca, Mg, Sr, Ba
Kaliumcyanid	Zn, Cd, Hg, Cu, Ag, Ni, Co
Acetylaceton	Fe, Al, Pd, UO_2
Tiron (Dihydroxybenzoldisulfonsäure)	Al, Fe, Ti
Triethanolamin	Fe, Al
2,3-Dimercaptopropanol (BAL)	Zn, Cd, Hg, As, Sb, Sn, Pb, Bi

Farbindikatoren

Es wurde schon eine grosse Anzahl von Farbindikatoren beschrieben, die alle ihre Vor- und Nachteile haben. Bewährt und durchgesetzt haben sich dabei einige, mit denen die meisten komplexometrischen Titrationen durchgeführt werden können. Hier ein kleiner Überblick über solche metallochrome Indikatoren:

Indikator	Element	Farbe mit Metallion	Farbe ohne Metallion
Brenzkatechinviolett	Bi^{3+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , In^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+}	blau	gelb
Dithizon	Zn^{2+}	rot	grünviolett
Eriochromschwarz T	Ca^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Mg^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+}	rot	blau
Calconcarbonsäure	Ca^{2+} neben viel Mg^{2+}	rot	blau
Hydroxynaphtholblau	Ca^{2+} , Mg^{2+}	rot	blau
Murexid	Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+}	gelb	violett
PAN	Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}	rot	gelb
Phthaleinpurpur	Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+}	purpur	farblos
Tiron	Fe^{3+} , SO_4^{2-}	blau	gelb
Xylenolorange	Al^{3+} , Bi^{3+} , La^{3+} , Sc^{3+} , Th^{4+} , Zr^{4+}	rot	gelb

Die meisten metallochromen Indikatoren sind in Lösungen unbeständig. Sie werden daher oft in fester Form (Tabletten oder Verreibungen mit NaCl) der zu titrierenden Lösung zugegeben. Für die Automation ist dieser Umstand aber schlecht oder gar nicht geeignet. Man behilft sich damit, alkoholische oder sta-

bilisierte wässrige Lösungen herzustellen. Wie lange eine so hergestellte Indikatorlösung verwendet werden kann, muss individuell abgeklärt werden.

Nachfolgend sind die Vis-Spektren einiger gängiger Indikatoren abgebildet.

a) Brenzkatechiviolett

Brenzkatechinsulfonphthalein; $C_{19}H_{14}O_7S$
0.1 % in Wasser

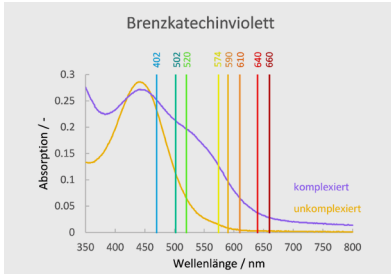


Abbildung 1 Überlagerte Vis-Spektren für komplexiertes und unkomplexiertes Brenzkatechiviolett

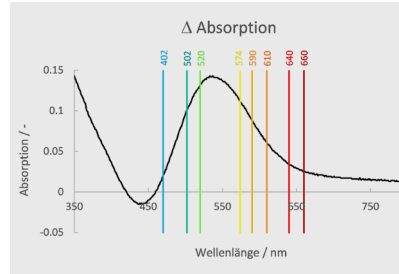


Abbildung 2 Vis-Absorptionsdifferenzspektrum von komplexiertem und unkomplexiertem Brenzkatechiviolett

b) Dithizon

1,5-Diphenylthiocarbazon; $C_{13}H_{12}N_4S$

Ca. 30 mg in 100 mL Ethanol (im Kühlschrank 1 Monat haltbar)

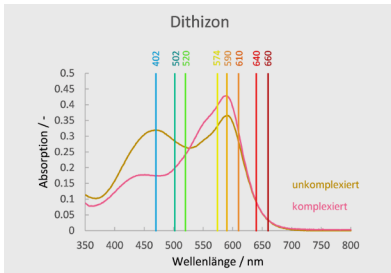


Abbildung 3 Überlagerte Vis-Spektren für komplexiertes und unkomplexiertes Dithizon

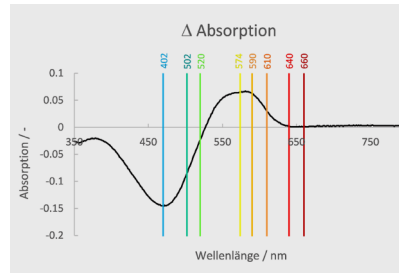


Abbildung 4 Vis-Absorptionsdifferenzspektrum von komplexiertem und unkomplexiertem Dithizon

c) Eriochromschwarz T

2-Hydroxy-1-(1-hydroxynaphthyl-2-azo)-6-nitrophthalein-4-sulfonsäure Natriumsalz;
 $C_{20}H_{12}N_3NaO_7S$

1 % verrieben in NaCl oder 100 mg in 100 mL Ethanol oder 100 mg in 100 mL Wasser mit 100 mg Ascorbinsäure stabilisiert

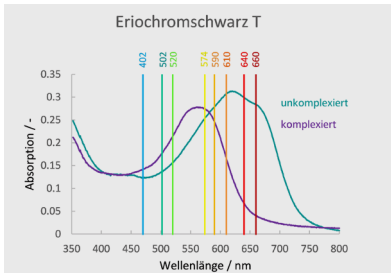


Abbildung 5 Überlagerte Vis-Spektren für komplexiertes und unkomplexiertes Eriochromschwarz T

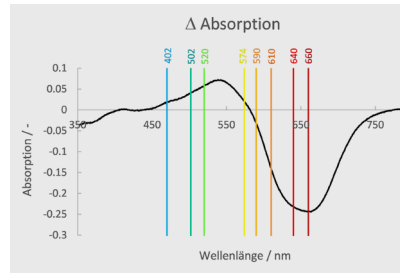


Abbildung 6 Vis-Absorptionsdifferenzspektrum von komplexiertem und unkomplexiertem Eriochromschwarz T

d) Calconcarbonsäure (HHSNN)

2-Hydroxy-1-(2-hydroxy-4-sulfo-1-naphthylazo)-3-naphtolsäure; $C_{21}H_{14}N_2O_7S$

1 % verrieben in NaCl oder 50 mg in 100 mL $c(NaOH) = 0.1$ mol/L (einen Tag haltbar)

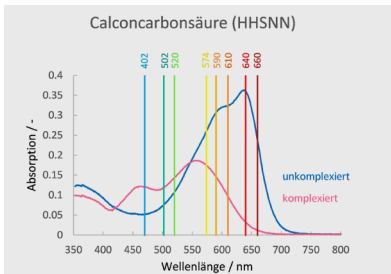


Abbildung 7 Überlagerte Vis-Spektren für komplexierte und unkomplexierte Calconcarbonsäure

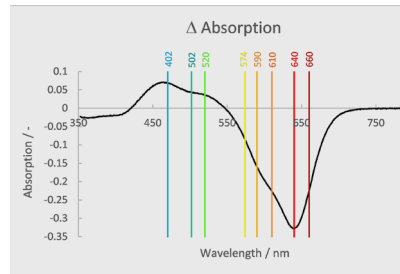


Abbildung 8 Vis-Absorptionsdifferenzspektrum von komplexierter und unkomplexierter Calconcarbonsäure

e) Hydroxynaphtholblau

2,2-Dihydroxy-1,1'-azonaphthalin-3',4,6'-trisulfonsäure Trinatriumsalz;

$C_{20}H_{11}N_2Na_3O_{11}S_3$

10 % verrieben in NaCl

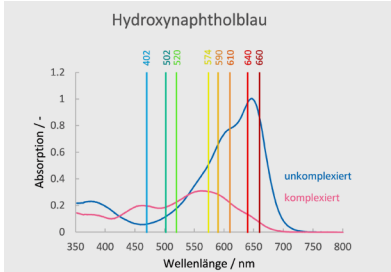


Abbildung 9 Überlagerte Vis-Spektren für komplexiertes und unkomplexiertes Hydroxynaphtholblau

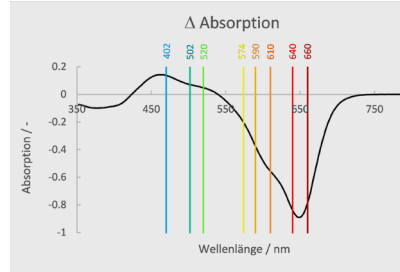


Abbildung 10 Vis-Absorptionsdifferenzspektrum von komplexiertem und unkomplexiertem Hydroxynaphtholblau

f) Methylthymolblau

3,3-Bis[N,N-di(carboxymethyl)aminomethyl]thymolsulfophthalein Tetranatriumsalz;

$C_{37}H_{40}N_2Na_4O_{13}S$

100 mg in 100 mL Ethanol

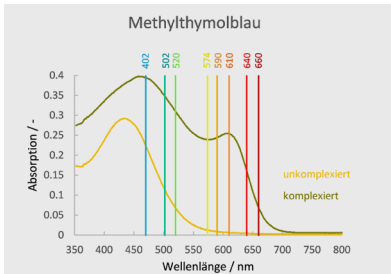


Abbildung 11 Überlagerte Vis-Spektren für komplexiertes und unkomplexiertes Methylthymolblau

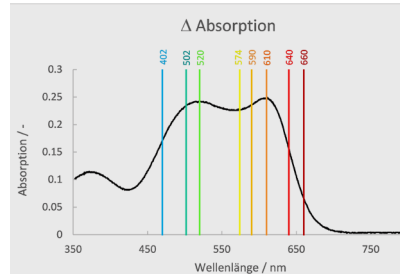


Abbildung 12 Vis-Absorptionsdifferenzspektrum von komplexiertem und unkomplexiertem Methylthymolblau

g) Murexid

Purpursäure Ammoniumsalz; $C_8H_8N_6O_6$

1 % verrieben in NaCl oder 50 mg in 100 mL dest. H_2O

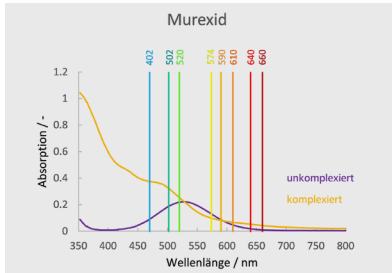


Abbildung 13 Überlagerte Vis-Spektren für komplexiertes und unkomplexiertes Murexid

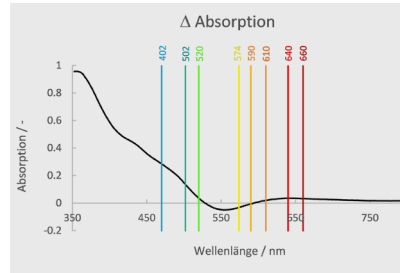


Abbildung 14 Vis-Absorptionsdifferenzspektrum von komplexiertem und unkomplexiertem Murexid

h) PAN

1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol; $C_{15}H_{11}NO_3$

100 mg in 100 mL Ethanol

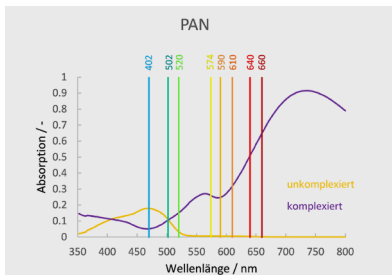


Abbildung 15 Überlagerte Vis-Spektren für komplexiertes und unkomplexiertes PAN

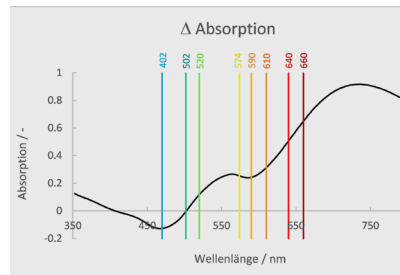


Abbildung 16 Vis-Absorptionsdifferenzspektrum von komplexiertem und unkomplexiertem PAN

i) Phthaleinpurpur

3,3'-Bis[bis-(carboxymethyl)-aminomethyl]-kresolphthalein; $C_{32}H_{32}N_2O_{12} \cdot H_2O$
 100 g in 100 mL dest. H_2O , 1 mL $w(NH_3) = 25\%$ zusetzen (nicht stabil)

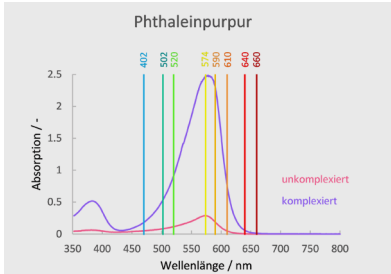


Abbildung 17 Überlagerte Vis-Spektren für komplexiertes und unkomplexiertes Phthaleinpurpur

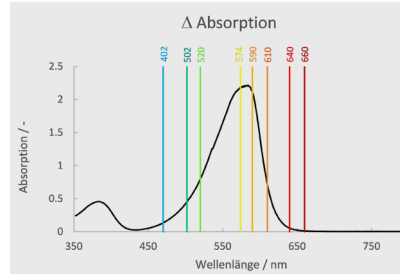


Abbildung 18 Vis-Absorptionsdifferenzspektrum von komplexiertem und unkomplexiertem Phthaleinpurpur

j) Tiron

Brenzkatechin-3,5-disulfonsäure Dinatriumsalz; $C_6H_4Na_2O_2S_2$

Wird in fester Form zugegeben oder 2 % in dest. H_2O

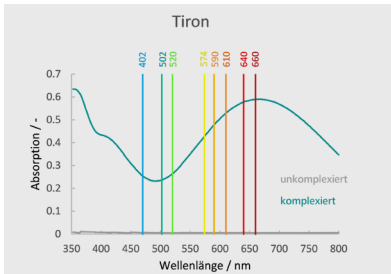


Abbildung 19 Überlagerte Vis-Spektren für komplexiertes und unkomplexiertes Tiron

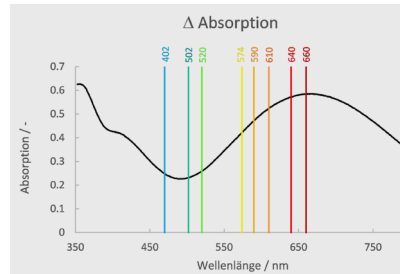


Abbildung 20 Vis-Absorptionsdifferenzspektrum von komplexiertem und unkomplexiertem Tiron

k) Xylenolorange

3,3'-Bis[bis(carboxymethyl)-aminomethyl]-kresolsulfophthalein Tetranatriumsalz;

$C_{31}H_{28}N_2Na_4O_{13}S$

100 mg in 100 mL deion. H_2O lösen

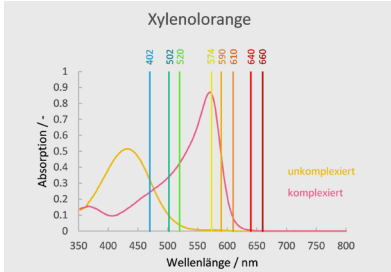


Abbildung 21 Überlagerte Vis-Spektren für komplexiertes und unkomplexiertes Xylenolorange

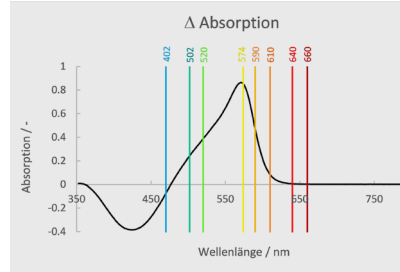


Abbildung 22 Vis-Absorptionsdifferenzspektrum von komplexiertem und unkomplexiertem Xylenolorange

l) Eriochromcyanin R

Benzoessäure, 3,3'-(3H-2,1-benzoxathiol-3-ylidene)bis[6-hydroxy-5-methyl-,

S,S-dioxide] Trinatriumsalz, $C_{23}H_{15}Na_3O_9S$

40 mg in 100 mL dest. H_2O lösen

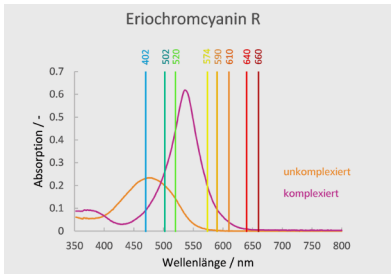


Abbildung 23 Überlagerte Vis-Spektren für komplexiertes und unkomplexiertes Eriochromcyanin R

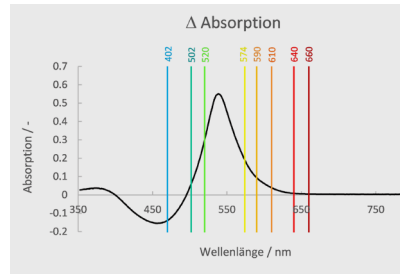


Abbildung 24 Vis-Absorptionsdifferenzspektrum von komplexiertem und unkomplexiertem Eriochromcyanin R

Herstellung der Masslösungen

Viele Masslösungen sind gebrauchsfertig im Handel erhältlich – ihnen ist der Vorzug zu geben. Ihr Titer wurde vom Hersteller bei 20 °C auf 1.0000 eingestellt.

a) Direkttitration

Die meisten Komplexbildner sind in reiner Form als Säure erhältlich. Diese sind in Wasser nur sehr schlecht löslich und müssen beim Ansetzen in ihre löslichen Di- oder Trinatriumsalze überführt werden. Die Stoffmengenkonzentration c ist meist 0.1 mol/L. Die Lösungen sind titerstabil.

Als Beispiel sei hier die Herstellung von $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L}$ beschrieben:

In ein Becherglas wird 29.5 g EDTA ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$) eingewogen und unter Rühren in ca. 300 mL dest. H_2O aufgeschlämmt. Nun gibt man so lange $c(\text{NaOH}) = 5 \text{ mol/L}$ zu, bis sich alles gelöst hat. Man lässt abkühlen, mischt und füllt mit dest. H_2O auf 1 L auf.

b) Rücktitration

Für Rücktitrationen werden meist Cu^{2+} - oder Zn^{2+} -Lösungen verwendet. Auch diese Lösungen sind titerstabil und werden meist in der Konzentration $c(\text{Me}) = 0.1 \text{ mol/L}$ angesetzt.

$c(\text{CuSO}_4) = 0.1 \text{ mol/L}$

25.2 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ (99 %) wird in ca. 500 mL dest. H_2O gelöst. Nach der Zugabe von 0.5 mL $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 96 \%$ füllt man mit dest. H_2O auf 1 L auf und mischt.

$c(\text{ZnSO}_4) = 0.1 \text{ mol/L}$

28.9 g $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ (99.5 %) wird in ca. 500 mL dest. H_2O gelöst. Nach der Zugabe von 0.5 mL $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 96 \%$ füllt man mit dest. H_2O auf 1 L auf und mischt.

Titerbestimmungen

Urtitersubstanz für die Komplexbildner – im folgenden KB genannt – ist Calciumcarbonat. CaCO_3 wird über Nacht im Trockenschrank bei 140 °C getrocknet und im Exsikkator für mindestens 2 h abgekühlt.

Normalerweise wird die Titerbestimmung dreifach durchgeführt und der Mittelwert als Titer gespeichert.

a) Titerbestimmung für die Direkttitration:

In den Titrierbecher wird ca. 100 mg CaCO_3 auf 0.1 mg genau eingewogen und mit 20 mL dest. H_2O versetzt. Unter Rühren gibt man so lange $c(\text{HCl}) = 3 \text{ mol/L}$ zu, bis sich das CaCO_3 vollständig gelöst hat. Man gibt ca. 80 mL dest. H_2O und 10 mL ammoniakalische Pufferlösung zu und titriert mit $c(\text{KB}) = 0.1 \text{ mol/L}$.

Berechnung

$$\text{Titer} = \frac{m_S}{V_{EP1} \times c_{KB} \times M_{CaCO_3}}$$

m_S : Einwaage $CaCO_3$ in mg

V_{EP1} : Verbrauch an KB bis zum ersten Äquivalenzpunkt in mL

c_{KB} : Konzentration des Komplexbildners in mol/L

M_{CaCO_3} : Molekulare Masse von Calciumcarbonat; 100.09 g/mol

b) Titerbestimmung für die Rücktitration:

In den Titrierbecher gibt man ca. 50 mL dest. H_2O , 10 mL $c(KB) = 0.1$ mol/L und 10 mL Pufferlösung (alkalisch oder sauer). Dann titriert man mit $c(Cu^{2+}) = 0.1$ mol/L oder $c(Zn^{2+}) = 0.1$ mol/L.

Berechnung

$$\text{Titer} = \frac{V_S \times f_{KB}}{V_{EP1}}$$

V_S : Vorlage von $c(KB) = 0.1$ mol/L in mL

f_{KB} : Titer der KB-Lösung

V_{EP1} : Verbrauch an Cu^{2+} - oder Zn^{2+} -Lösung bis zum ersten Äquivalenzpunkt in mL

Beispiele: Titerbestimmung von EDTA und EGTA mit $CaCO_3$

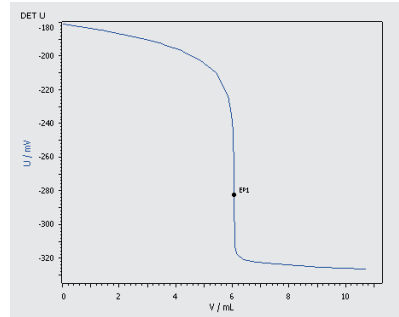


Abbildung 25 Titrationskurve der potentiometrischen Titerbestimmung von EDTA mit der Ca-ISE

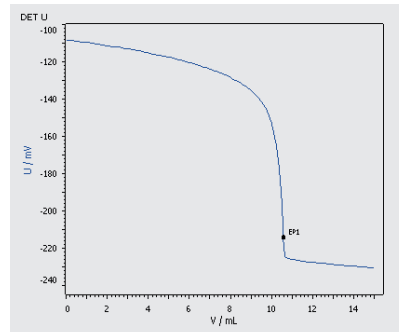


Abbildung 26 Titrationskurve der potentiometrischen Titerbestimmung von EGTA mit der Ca-ISE

Beispiele aus der Praxis

Wasserhärten, Calcium und Magnesium

Allgemeines

Härtebildner in Wässern sind vor allem Calcium- und Magnesiumionen. Sie liegen hauptsächlich als Hydrogencarbonate und Sulfate, seltener als Chloride vor. Barium und Strontium, die bei der Bestimmung der Gesamthärte mit erfasst würden, liegen wenn überhaupt nur in geringen Mengen vor und stören dadurch nicht (0.1 mg/L Ba^{2+} würde bei einem Probeneinmass von 100 mL nur 0.7 μL $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L}$ verbrauchen).

Die Wasserhärten werden in mmol/L angegeben. Für Informationszwecke, z. B. auf Waschmittelpackungen, haben zudem Bezeichnungen wie «weich», «hart», «°dH», «°fH» etc. eine gewisse Bedeutung. Über die Zusammenhänge informiert Sie die folgende Tabelle:

mmol/L	mg/L CaCO_3	°fH	°dH	°USH	Härte
0–0.7	0–70	0–7	0–3.92	0–3.77	sehr weich
0.7–1.5	70–150	7–15	3.92–8.4	3.77–8.07	weich
1.5–2.5	150–250	15–25	8.4–14.0	8.07–9.50	mittelhart
2.5–3.2	250–320	25–32	14.0–17.92	9.50–17.22	ziemlich hart
3.2–4.2	320–420	32–42	17.92–23.5	17.22–22.6	hart
> 4.2	> 420	> 42	> 23.5	> 22.6	sehr hart

Umrechnungsfaktoren

mmol/L $\times 100 \rightarrow$ mg/L CaCO_3
 mmol/L $\times 10 \rightarrow$ °fH (französische Härtegrade)
 mmol/L $\times 5.6 \rightarrow$ °dH (deutsche Härtegrade)
 mmol/L $\times 5.38 \rightarrow$ °USH (US Härtegrade)

Liegt in den zu untersuchenden Wässern ein ungünstiges $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ -Verhältnis vor (wenig Mg^{2+} neben viel Ca^{2+}) treten bei

allen titrimetrischen Verfahren Fehler auf. In diesen Fällen empfiehlt es sich, der Pufferlösung eine genau dosierte Menge Mg^{2+} -Standard (z. B. 2.4305 mg Mg^{2+} absolut, entsprechend 1 mL $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L}$) zuzusetzen und bei der Berechnung wieder abzuziehen.

Bei weichen Wässern wird am besten mit $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.05 \text{ mol/L}$ titriert.

Potentiometrische Titration mit der Ca-ISE

Reagenzien

- Titriermittel: $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L}$ in $c(\text{KOH}) = 0.1 \text{ mol/L}$
- Hilfskomplexlösung: In einem 1-L-Messkolben wird 24.3 g Tris-(hydroxymethyl)-aminomethan (TRIS) eingewogen und in ca. 500 mL dest. H_2O gelöst. Man gibt 10 mL Acetylaceton zu, mischt und füllt mit dest. H_2O zur Marke auf. Vor Gebrauch wird die Lösung 24 h stehen gelassen (max. Haltbarkeit 1 Woche).

Analysen

In den Titrierbecher wird 100 mL Wasserprobe eingemessen und mit 15 mL Hilfskomplexlösung versetzt. Dann wird im Modus «DET U» mit $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L}$ über den zweiten Äquivalenzpunkt (EP_2) hinaus titriert. EP_1 entspricht dem Ca^{2+} und die Differenz $\text{EP}_2 - \text{EP}_1$ dem Mg^{2+} .

Berechnung

$$\text{Calciumhärte} = \frac{V_{\text{EP1}} \times c_{\text{EDTA}} \times f \times 1000}{V_S}$$

$$\text{Magnesiumhärte} = \frac{(V_{\text{EP2}} - V_{\text{EP1}}) \times c_{\text{EDTA}} \times f \times 1000}{V_S}$$

$$\text{Gesamthärte} = \frac{V_{\text{EP2}} \times c_{\text{EDTA}} \times f \times 1000}{V_S}$$

$$\text{Calciumgehalt} = \frac{V_{\text{EP1}} \times c_{\text{EDTA}} \times f \times 1000 \times M_{\text{Ca}}}{V_S}$$

$$\text{Magnesiumgehalt} = \frac{(V_{\text{EP2}} - V_{\text{EP1}}) \times c_{\text{EDTA}} \times f \times 1000 \times M_{\text{Mg}}}{V_S}$$

Calciumhärte:	Calciumgehalt in mmol/L
Magnesiumhärte:	Magnesiumgehalt in mmol/L
Gesamthärte:	Gesamthärte in mmol/L
Calciumgehalt:	Calciumgehalt in mg/L
Magnesiumgehalt:	Magnesiumgehalt in mg/L

V_{EP1} :	Verbrauch an EDTA bis zum ersten Äquivalenzpunkt in mL
V_{EP2} :	Verbrauch an EDTA bis zum zweiten Äquivalenzpunkt in mL
c_{EDTA} :	Konzentration von EDTA in mol/L
f:	Titer der EDTA-Lösung
1000:	Umrechnungsfaktor
V_S :	Probeneinmass in mL
M_{Ca} :	Molare Masse von Calcium; 40.078 g/mol
M_{Mg} :	Molare Masse von Magnesium; 24.305 g/mol

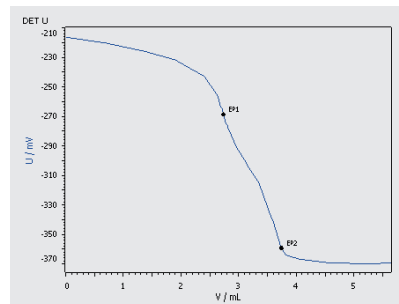


Abbildung 27 Titrationskurve von Leitungswasser aus Herisau, gemessen mit der Ca-ISE

Weiterführende Literatur zu diesem Thema finden Sie im Application Finder unter www.metrohm.com/applications

- *Application Bulletin AB-125 – Simultaneous determination of calcium, magnesium, and alkalinity by complexometric titration with potentiometric or photometric indication in water and beverage samples*

Potentiometrisch mit der Cu-ISE Reagenzien

- Titrimittel 1: $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L}$
- Titrimittel 2: $c(\text{Na}_2\text{EGTA}) = 0.1 \text{ mol/L}$
- Pufferlösung: 54 g NH_4Cl und 350 mL $w(\text{NH}_3) = 25 \%$ werden in dest. H_2O gelöst, gemischt und mit dest. H_2O auf 1 L aufgefüllt.
- Cu-Komplexlösung: $c[\text{Cu}(\text{NH}_4)_2\text{EDTA}] = 0.1 \text{ mol/L}$ (z. B. Merck Nr. 105217)
- CuEGTA: 2.497 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ werden in dest. H_2O gelöst, damit auf 100 mL aufgefüllt und gemischt. 25.0 mL dieser Lösung werden mit 25.0 mL $c(\text{Na}_2\text{EGTA}) = 0.1 \text{ mol/L}$ gemischt.

Analyse

Gesamthärte (Summe Ca^{2+} & Mg^{2+})

In den Titrierbecher wird 100 mL Wasserprobe eingemessen und mit 5 mL Pufferlösung versetzt. Man gibt 0.5 mL Cu-Komplexlösung zu, wartet unter Rühren 20 s und titriert im Modus «MET U» mit $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L}$. Es können zwei Äquivalenzpunkte auftreten, wobei EP_2 der Summe $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ entspricht (EP_1 kann für die Berechnungen

nicht verwendet werden, es würden ungenaue Resultate resultieren). Da nur der grösste Äquivalenzpunkt benötigt wird, wird als EP-Kriterium «grösster» gewählt, dadurch ist nur noch ein EP sichtbar.

Calcium(härte)

In den Titrierbecher wird 100 mL Wasserprobe eingemessen und mit 5 mL Pufferlösung versetzt. Man gibt 0.5 mL CuEGTA zu, wartet unter Rühren 20 s und titriert im Modus «MET U» mit $c(\text{Na}_2\text{EGTA}) = 0.1 \text{ mol/L}$ über den ersten Äquivalenzpunkt hinaus.

Magnesium(härte)

Diese berechnet sich aus der Differenz von Gesamthärte und Calciumhärte.

Berechnung

$$\text{Gesamthärte} = \frac{V_{\text{EP1.1}} \times c_{\text{EDTA}} \times f_{\text{EDTA}} \times 1000}{V_S}$$

$$\text{Calciumhärte} = \frac{V_{\text{EP1.2}} \times c_{\text{EGTA}} \times f_{\text{EGTA}} \times 1000}{V_S}$$

$$\text{Magnesiumhärte} = \text{Gesamthärte} - \text{Calciumhärte}$$

Gesamthärte: Gesamthärte
in mmol/L

Calciumhärte: Calciumgehalt
in mmol/L

Magnesiumhärte: Magnesiumgehalt
in mmol/L

$V_{\text{EP1.1}}$: EDTA-Verbrauch in mL bis zum grössten Äquivalenzpunkt der Gesamthärtetitration

- c_{EDTA} : Konzentration von EDTA in mol/L
 f_{EDTA} : Titer der EDTA-Lösung
 1000: Umrechnungsfaktor
 V_S : Probeneinmass in mL
 $V_{\text{EP1,2}}$: EGTA-Verbrauch in mL bis zum ersten Äquivalenzpunkt der Calciumhärte-titration
 c_{EGTA} : Konzentration von EGTA in mol/L
 f_{EGTA} : Titer der EGTA-Lösung

Weiterführende Literatur zu diesem Thema finden Sie im

- *Application Bulletin AB-101 – Complexometric titrations with the Cu-ISE*
- *Titration Application Note AN-T-131 – Automatic determination of calcium, magnesium, and total hardness in water with the Cu-ISE*

Beispiele: Titrationskurven Leitungswasser Herisau mit der Cu-ISE

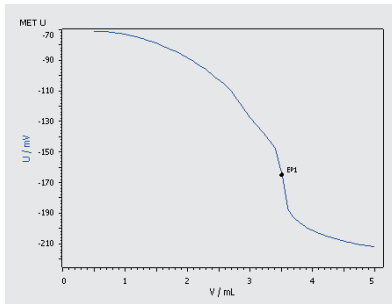


Abbildung 28 Titrationskurve der Gesamthärtebestimmung

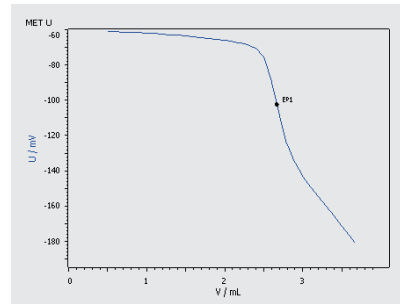


Abbildung 29 Titrationskurve der Calciumhärtebestimmung

Photometrisch mit der Optrode bei 610 nm

Reagenzien

- Titriermittel: $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L}$
- Pufferlösung: 54 g NH_4Cl und 350 mL $w(\text{NH}_3) = 25 \%$ werden in dest. H_2O gelöst, gemischt und mit dest. H_2O auf 1 L aufgefüllt.
- Natronlauge: $c(\text{NaOH}) = 2 \text{ mol/L}$
- $\text{Na}_2\text{MgEDTA} \cdot 1 \text{ H}_2\text{O}$
- Indikatorlösung 1: Eriochromschwarz T; 100 mg Eriochromschwarz T wird in 100 mL Ethanol gelöst.
- Indikatorlösung 2: HHSNN; 50 mg HHSNN wird in 100 mL $c(\text{NaOH}) = 0.1 \text{ mol/L}$ gelöst.

Allgemeine Bemerkungen

Bei der photometrischen Titration mit optischen Sensoren gilt es, einige Besonderheiten zu beachten:

- Im Lichtweg sollen sich keine störenden Gasblasen befinden. Aus diesem Grund empfehlen wir, die Wasserproben vor der Pufferzugabe zu entgasen und die Rührgeschwindigkeit so einzustellen, dass keine Luftblasen eingegrührt werden.
- Bei der Bestimmung der Calciumhärte tritt eine Trübung durch ausfallendes Magnesiumhydroxid auf, die sich im Verlauf der Zeit verstärkt. Es muss deshalb sofort nach der NaOH-Zugabe titriert und am besten mit einem Startvolumen gearbeitet werden. Die resultierenden Titrationskurven sind zwar etwas unruhig und sehen unschön aus, was aber keinen Einfluss auf die Genauigkeit der Resultate hat.

Analyse

Gesamthärte (Summe Ca^{2+} & Mg^{2+})

In den Titrierbecher wird 100 mL Wasserprobe eingemessen, mit 0.1 g $\text{Na}_2\text{MgEDTA} \cdot 1 \text{ H}_2\text{O}$, 10 mL Pufferlösung und 0.25 mL Indikatorlösung 1 versetzt und dann mit $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L}$ im Modus «MET U» über den Farbumschlag hinaus titriert.

Calcium(härte)

In den Titrierbecher wird 100 mL Wasserprobe eingemessen, mit 2 mL $c(\text{NaOH}) =$

2 mol/L (pH > 12) und 1.5 mL Indikatorlösung 2 versetzt und sofort mit $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L}$ im Modus «MET U» bis nach dem Farbumschlag titriert.

Magnesium(härte)

Diese berechnet sich aus der Differenz von Gesamthärte und Calciumhärte.

Berechnung

$$\text{Gesamthärte} = \frac{V_{\text{EP1.1}} \times c_{\text{EDTA}} \times f \times 1000}{V_S}$$

$$\text{Calciumhärte} = \frac{V_{\text{EP1.2}} \times c_{\text{EDTA}} \times f \times 1000}{V_S}$$

$$\text{Magnesiumhärte} = \text{Gesamthärte} - \text{Calciumhärte}$$

Gesamthärte: Gesamthärte
in mmol/L

Calciumhärte: Calciumgehalt
in mmol/L

Magnesiumhärte: Magnesiumgehalt
in mmol/L

$V_{\text{EP1.1}}$: EDTA-Verbrauch in mL bis zum ersten Äquivalenzpunkt der Gesamthärtetitation

c_{EDTA} : Konzentration von EDTA in mol/L

f: Titer der EDTA-Lösung

1000: Umrechnungsfaktor

V_S : Probeneinmass in mL

$V_{\text{EP1.2}}$: EDTA-Verbrauch in mL bis zum ersten Äquivalenzpunkt der Calciumhärtetitation

Beispiele: Photometrische Titrationskurven Leitungswasser Herisau

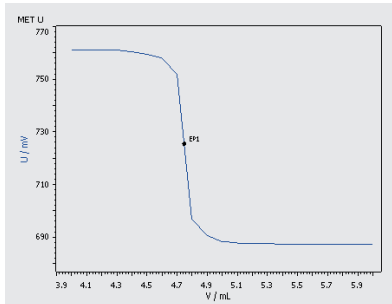


Abbildung 30 Titrationskurve der Gesamthärtebestimmung mit der Optrode bei 610 nm

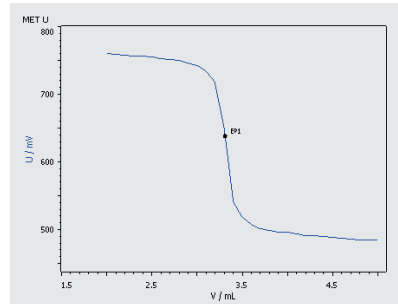


Abbildung 31 Titrationskurve der Calciumhärtebestimmung mit der Optrode bei 610 nm

Weiterführende Literatur zu diesem Thema finden Sie im

- *Application Bulletin AB-125 – Simultaneous determination of calcium, magnesium, and alkalinity by complexometric titration with potentiometric or photometric indication in water and beverage samples*
- *Titration Application Note AN-T-084 – Fully automatic determination of the total, calcium and magnesium hardness of water samples using photometric titration*

Aluminium und Magnesium, Legierungen und Anacida

Potentiometrisch mit der Cu-ISE

Reagenzien

- Titriermittel 1: $c(\text{DCTA}) = 0.1 \text{ mol/L}$; 36.463 g *trans*-1,2-Diaminocyclohexan-tetraessigsäure Monohydrat wird in 400 mL $c(\text{NaOH}) = 0.5 \text{ mol/L}$ gelöst. Nach dem Abkühlen wird die Lösung gemischt und mit dest. H_2O auf 1 L aufgefüllt.
- Titriermittel 2: $c(\text{CuSO}_4) = 0.1 \text{ mol/L}$; 24.968 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ wird in ca. 500 mL dest. H_2O gelöst. Man gibt 0.5 mL $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 96 \%$ zu, mischt und füllt mit dest. H_2O auf 1 L auf.
- Pufferlösung pH = 4.7: 123 g Natriumacetat und 86 mL Eisessig werden in dest. H_2O gelöst, gemischt und mit dest. H_2O auf 1 L aufgefüllt.
- Ammoniaklösung: $w(\text{NH}_3) = 10 \%$
- Natronlauge: $c(\text{NaOH}) = 2 \text{ mol/L}$

Probenvorbereitung

Die saure Probenlösung, die nicht mehr als 12 mg Al^{3+} bzw. 20 mg Mg^{2+} enthalten soll, wird mit $c(\text{NaOH}) = 2 \text{ mol/L}$ auf einen pH-Wert von 2–3 vorneutralisiert und mit dest. H_2O auf ca. 50 mL verdünnt.

Analyse

Zu der vorbereiteten Probenlösung gibt man 5 mL Pufferlösung pH = 4.7 und 6 mL $c(\text{DCTA}) = 0.1 \text{ mol/L}$ und lässt unter Rühren 1 min reagieren. Anschließend

wird mit $c(\text{CuSO}_4) = 0.1 \text{ mol/L}$ über den ersten Äquivalenzpunkt hinaus titriert → Aluminiumgehalt. Der Titriermittelüberschuss des Titriermittels 2 wird als «Common Variable» gespeichert.

Zur austitrierten Probenlösung gibt man 20 mL Ammoniaklösung und nochmals 6 mL $c(\text{DCTA}) = 0.1 \text{ mol/L}$. Dann titriert man mit $c(\text{CuSO}_4) = 0.1 \text{ mol/L}$ über den ersten Äquivalenzpunkt hinaus → Magnesiumgehalt.

Berechnung

$$\beta_{\text{Al}} = \frac{(V_{\text{DCTA}} \times f_1 \times c_{\text{DCTA}} - V_{\text{EP1.1}} \times f_2 \times c_{\text{CuSO}_4}) \times M_{\text{Al}}}{V_{\text{S}}}$$

$$V_{\text{Ex}} = V_{\text{End}} - V_{\text{EP1.1}}$$

$$\beta_{\text{Mg}} = \frac{(V_{\text{DCTA}} \times f_1 \times c_{\text{DCTA}} - (V_{\text{EP1.2}} + V_{\text{Ex}}) \times f_2 \times c_{\text{CuSO}_4}) \times M_{\text{Mg}}}{V_{\text{S}}}$$

β_{Al} : Aluminiumgehalt der Probe in g/L

β_{Mg} : Magnesiumgehalt der Probe in g/L

V_{DCTA} : Zugegebene Menge an DCTA-Masslösung in mL

$V_{\text{EP1.1}}$: Verbrauch an CuSO_4 -Masslösung in mL bis zum ersten Äquivalenzpunkt der Aluminiumtitration

$V_{\text{EP1.2}}$: Verbrauch an CuSO_4 -Masslösung in mL bis zum ersten Äquivalenzpunkt der Magnesiumtitration

V_{Ex} : Überschuss an Titriermittel nach der Aluminiumtitration in mL

V_{End} : Endvolumen der Aluminiumtitration in mL

f_1 : Titer der DCTA-Masslösung

f_2 : Titer der CuSO_4 -Masslösung

c_{DCTA} : Konzentration der DCTA-Masslösung in mol/L

c_{CuSO_4} : Konzentration der CuSO_4 -Masslösung in mol/L

M_{Al} : Molare Masse von Aluminium; 26.982 g/mol

M_{Mg} : Molare Masse von Magnesium; 24.305 g/mol

V_{S} : Probeneinmass in mL

Bemerkungen

Von Zeit zu Zeit muss die Oberfläche der Cu-ISE mit Aloxpulver poliert werden (z. B. Polierset 6.2802.000).

Beispiel: Al^{3+} und Mg^{2+} in einer wässrigen Lösung

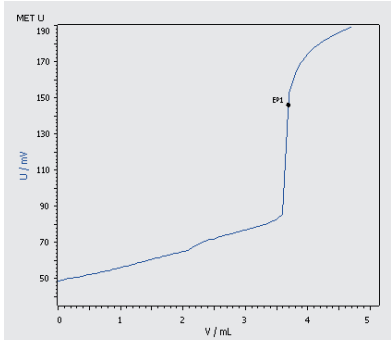


Abbildung 32 Titrationskurve der potentiometrischen Aluminiumbestimmung mit der Cu-ISE

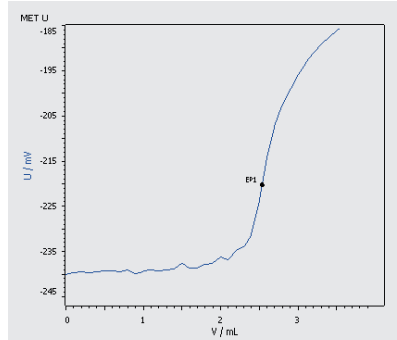


Abbildung 33 Titrationskurve der potentiometrischen Magnesiumbestimmung mit der Cu-ISE

Weiterführende Literatur zu diesem Thema finden Sie im

- *Application Bulletin AB-181 – Automated potentiometric titration of aluminum and magnesium in the same solution*
- *Titration Application Note No. AN-T-117 – Automatic determination of aluminum and magnesium mixtures with ion-selective copper electrode (Cu-ISE)*

Magnesium und Zink

Potentiometrisch mit der Cu-ISE

Reagenzien

- Titriermittel 1: $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L}$
- Titriermittel 2: $c(\text{CuSO}_4) = 0.1 \text{ mol/L}$; 24.968 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ wird in ca. 500 mL dest. H_2O gelöst. Man gibt 0.5 mL $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 96 \%$ zu, mischt und füllt mit dest. H_2O auf 1 L auf.
- Acetatpuffer pH = 4.7: 123 g Natriumacetat und 86 mL Eisessig werden in dest. H_2O gelöst, gemischt und mit dest. H_2O auf 1 L aufgefüllt.
- Ammoniakpuffer pH = 10: 54 g NH_4Cl und 350 mL $w(\text{NH}_3) = 25 \%$ werden in dest. H_2O gelöst, gemischt und mit dest. H_2O auf 1 L aufgefüllt.
- Natronlauge: $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$

Probenvorbereitung

Die Probenlösung, die nicht mehr als 50 mg Zn^{2+} bzw. 20 mg Mg^{2+} enthalten soll, wird wenn nötig mit dest. H_2O auf ca. 50 mL verdünnt und der pH-Wert mit $\text{c}(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$ auf 4–4.5 gestellt.

Analyse

Zu der vorbereiteten Probenlösung gibt man 5 mL Acetatpuffer und 10 mL $\text{c}(\text{DCTA}) = 0.1 \text{ mol/L}$ zu und lässt unter Rühren 1 min reagieren. Anschliessend wird mit $\text{c}(\text{CuSO}_4) = 0.1 \text{ mol/L}$ über den

ersten Äquivalenzpunkt hinaus titriert → Zinkgehalt. Der Titriermittelüberschuss des Titriermittels 2 wird als «Common Variable» gespeichert.

Zur austitrierten Probenlösung gibt man 10 mL Ammoniakpuffer und nochmals 10 mL $\text{c}(\text{DCTA}) = 0.1 \text{ mol/L}$. Dann titriert man mit $\text{c}(\text{CuSO}_4) = 0.1 \text{ mol/L}$ über den ersten Äquivalenzpunkt hinaus → Magnesiumgehalt.

Berechnung

$$\beta_{\text{Zn}} = \frac{(V_{\text{DCTA}} \times f_1 \times c_{\text{DCTA}} - V_{\text{EP1.1}} \times f_2 \times c_{\text{CuSO}_4}) \times M_{\text{Zn}}}{V_{\text{S}}}$$

$$V_{\text{Ex}} = V_{\text{End}} - V_{\text{EP1.1}}$$

$$\beta_{\text{Mg}} = \frac{(V_{\text{DCTA}} \times f_1 \times c_{\text{DCTA}} - (V_{\text{EP1.2}} + V_{\text{Ex}}) \times f_2 \times c_{\text{CuSO}_4}) \times M_{\text{Mg}}}{V_{\text{S}}}$$

β_{Zn} : Zinkgehalt der Probe in g/L

β_{Mg} : Magnesiumgehalt der Probe in g/L

V_{DCTA} : Zugegebene Menge an DCTA-Masslösung in mL

$V_{\text{EP1.1}}$: Verbrauch an CuSO_4 -Masslösung in mL bis zum ersten Äquivalenzpunkt der Zinktitration

$V_{\text{EP1.2}}$: Verbrauch an CuSO_4 -Masslösung in mL bis zum ersten Äquivalenzpunkt der Magnesiumtitration

V_{Ex} : Überschuss an Titriermittel nach der Zinktitration in mL

V_{End} : Endvolumen der Zinktitration in mL

f_1 : Titer der DCTA-Masslösung

f_2 : Titer der CuSO_4 -Masslösung

c_{DCTA} : Konzentration der DCTA-Masslösung in mol/L

c_{CuSO_4} : Konzentration der CuSO_4 -Masslösung in mol/L

M_{Zn} : Molare Masse von Zink; 65.409 g/mol

M_{Mg} : Molare Masse von Magnesium; 24.305 g/mol

V_{S} : Probeneinmass in mL

Bemerkungen

Von Zeit zu Zeit muss die Oberfläche der Cu-ISE mit Aloxpulver poliert werden (z. B. Polierset 6.2802.000).

Beispiel: Zn^{2+} und Mg^{2+} in wässriger Lösung

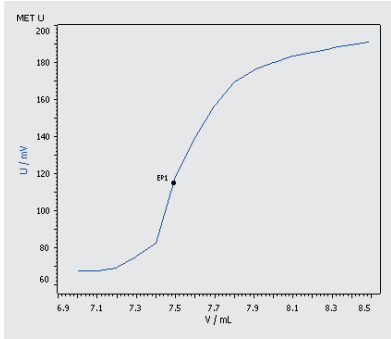


Abbildung 34 Titrationskurve der potentiometrischen Zinkbestimmung mit der Cu-ISE

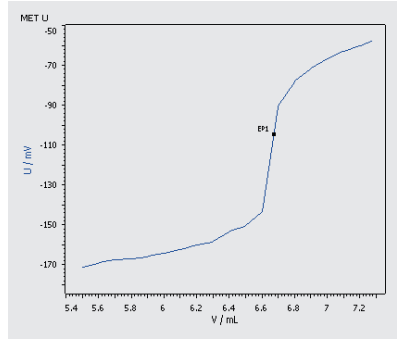


Abbildung 35 Titrationskurve der potentiometrischen Magnesiumbestimmung mit der Cu-ISE

Weiterführende Literatur zu diesem Thema finden Sie im

- *Titration Application Note AN-T-118 – Automatic determination of zinc and magnesium mixtures with ion-selective copper electrode (Cu-ISE)*

Aluminium, Calcium, Eisen und Magnesium in Zement und Klinker

Photometrisch mit der Optrode bei 610 nm

Reagenzien

- Salzsäure: $w(\text{HCl}) = 36 \%$
- Salpetersäure: $w(\text{HNO}_3) = \text{ca. } 65 \%$
- Natriumhydroxid: $w(\text{NaOH}) > 99 \%$
- Ammoniak: $w(\text{NH}_3) = 25 \%$
- Ammoniumchlorid: NH_4Cl p.a.
- Titriermittel 1 für Ca^{2+} und Mg^{2+} : $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L}$
- Titriermittel 2 für Fe^{3+} : $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.025 \text{ mol/L}$
- Titriermittel 3 für Al^{3+} : $c(\text{Bi}(\text{NO}_3)_3) = 0.05 \text{ mol/L}$; $24.25 \text{ g Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ wird in ca. 500 mL HNO_3 (2 mol/L) gelöst und in einen 1-L-Messkolben überführt. Anschliessend wird mit dest. H_2O auf 1 L aufgefüllt.

- Ammoniak: $c(\text{NH}_3) = 2 \text{ mol/L}$; 144 mL $w(\text{NH}_3) = 25 \%$ wird in einen 1-L-Messkolben gegeben und mit dest. H_2O bis zur Marke aufgefüllt.
- Natronlauge: $c(\text{NaOH}) = 2 \text{ mol/L}$; 80 g NaOH wird in ca. 600 mL dest. H_2O gelöst, in einen 1-L-Messkolben überführt und mit dest. H_2O bis zur Marke aufgefüllt.
- Salzsäure: $c(\text{HCl}) = 6 \text{ mol/L}$; 590 mL $w(\text{HCl}) = 37 \%$ wird in einen 1-L-Messkolben gegeben, welcher bereits ca. 200 mL dest. H_2O enthält. Nachdem die Lösung abgekühlt ist, wird sie mit dest. H_2O bis zur Marke aufgefüllt.
- Salpetersäure: $c(\text{HNO}_3) = 2 \text{ mol/L}$; 192 mL $w(\text{HNO}_3) = 65 \%$ wird in einen 1-L-Messkolben überführt welcher bereits ca. 500 mL dest. H_2O enthält. Nachdem die Lösung abgekühlt ist, wird sie mit dest. H_2O bis zur Marke aufgefüllt.
- Acetatpuffer: 60 g Ammoniumacetat und 400 mL Eisessig werden in dest. H_2O gelöst, gemischt und mit dest. H_2O auf 1 L aufgefüllt.
- Ammoniakpuffer: 54 g NH_4Cl und 350 mL $w(\text{NH}_3) = 25 \%$ werden in dest. H_2O gelöst, gemischt und mit dest. H_2O auf 1 L aufgefüllt.
- Indikator für Ca^{2+} , Murexid: 100 mg Murexid wird mit 10 g NaCl verrieben.
- Indikator für Mg^{2+} , Methylthymolblau: 100 mg Methylthymolblau wird mit 10 g NaCl verrieben.
- Indikatorlösung für Fe^{3+} , Sulfosalicylsäure: 4 g Sulfosalicylsäure wird in 100 mL dest. H_2O gelöst.

- Indikatorlösung für Al^{3+} Xylenorange: 100 mg Xylenorange Dinatriumsalz wird in 100 mL dest. H_2O gelöst.

Probenvorbereitung

Ca. 4 g Zement wird mit 4 g NH_4Cl vermischt, mit 48 mL $c(\text{HCl}) = 6 \text{ mol/L}$ und 3 mL $c(\text{HNO}_3) = 2 \text{ mol/L}$ versetzt, erwärmt und für einige Zeit gekocht. Die Mischung wird mit einem Magnetrührer während ca. 60 min gerührt. Dann wird mit 50 mL heissem dest. H_2O aufgenommen und durch einen Schwarzbandfilter in einen 500 mL Messkolben filtriert. Der Filter wird gründlich mit heissem dest. H_2O nachgespült. Nach dem Abkühlen werden die vereinigten Filtrate gemischt und mit dest. H_2O zur Marke aufgefüllt.

Analysen

Alle Analysen werden mit der Optrode bei einer Wellenlänge von 610 nm durchgeführt.

Calcium

2.5 mL Probenlösung wird mit ca. 70 mL dest. H_2O aufgefüllt und mit $c(\text{NaOH}) = 2 \text{ mol/L}$ auf pH 12 eingestellt. Nach Zugabe einer Spatelspitze Murexid-Indikator wird die Lösung mit $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L}$ über den zweiten Knickpunkt hinaus titriert. Der Titriermittelverbrauch bis BP_2 wird als «Common Variable» gespeichert, da er für die Mg^{2+} -Bestimmung weiterverwendet wird.

Berechnung

$$\text{CaO \%} = \frac{V_{\text{BP2}} \times c_{\text{EDTA}} \times f_{\text{EDTA}} \times 40 \times M_{\text{CaO}}}{m_{\text{S}}}$$

CaO %: Calciumgehalt als Calciumoxid in %

V_{BP2} : Verbrauch an EDTA in mL bis zum zweiten Knickpunkt

c_{EDTA} : Konzentration von EDTA in mol/L; $c(\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L}$

f_{EDTA} : Titer der EDTA-Lösung
40: Umrechnungsfaktor

M_{CaO} : Molare Masse von Calciumoxid;
56.08 g/mol

m_{S} : Probeneinmass in g

Magnesium

Mit dieser Titration bestimmt man die Summe von Ca^{2+} und Mg^{2+} und berechnet den Magnesiumgehalt, indem man den Titriermittelverbrauch für die Ca^{2+} -Bestimmung vom Gesamtverbrauch abzieht.

In den Titrierbecher wird 2.5 mL Aufschlusslösung pipettiert und mit dest. H_2O auf ca. 80 mL verdünnt. Der pH-Wert der Lösung wird mit $c(\text{NaOH}) = 2 \text{ mol/L}$ auf 10 eingestellt und mit einer Spatelspitze Methylthymolblau versetzt. Anschliessend wird die Lösung mit $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L}$ über den ersten Äquivalenzpunkt hinaus titriert.

Berechnung

$$\text{MgO \%} = \frac{(V_{\text{EP1}} - V_{\text{Ca, BP2}}) \times c_{\text{EDTA}} \times f_{\text{EDTA}} \times 40 \times M_{\text{MgO}}}{m_{\text{S}}}$$

MgO %: Magnesiumgehalt als Magnesiumoxid in %

V_{EP1} : Verbrauch an EDTA bis zum ersten Äquivalenzpunkt in mL

$V_{\text{Ca, BP2}}$: Verbrauch an EDTA der Calciumbestimmung in mL

c_{EDTA} : Konzentration von EDTA in mol/L; $c(\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L}$

f_{EDTA} : Titer der EDTA-Lösung
40: Umrechnungsfaktor

M_{MgO} : Molare Masse von Magnesiumoxid; 40.32 g/mol

m_{S} : Probeneinmass in g

Eisen

In den Titrierbecher wird 10 mL Aufschlusslösung pipettiert, mit dest. H_2O verdünnt und 1 mL Sulfosalicylsäure-Indikator zugegeben. Je nach pH-Wert wird die Mischung mit $c(\text{NH}_3) = 2 \text{ mol/L}$ oder mit $c(\text{HCl}) = 6 \text{ mol/L}$ auf pH 1.5–2 gestellt. Anschliessend wird mit $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.025 \text{ mol/L}$ über den ersten Knickpunkt hinaus titriert. (Kleine Volumenschritte – z. B. 25 μL – verwenden).

Der Titriermittelverbrauch bis BP_1 wird als «Common Variable» gespeichert, da er für die Al^{3+} -Bestimmung weiterverwendet wird.

Berechnung

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 \% = \frac{V_{\text{EP1}} \times c_{\text{EDTA}} \times f_{\text{EDTA}} \times 10 \times M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}{m_S \times 2}$$

Fe_2O_3 %: Eisengehalt als Eisenoxid in %

V_{EP1} : EDTA-Verbrauch in mL bis zum ersten Äquivalenzpunkt

c_{EDTA} : Konzentration von EDTA in mol/L; $c(\text{EDTA}) = 0.025$ mol/L

f_{EDTA} : Titer der EDTA-Lösung

10: Umrechnungsfaktor

$M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$: Molare Masse von Eisenoxid; 159.69 g/mol

m_S : Probeneinmass in g

2: Stöchiometrischer Faktor

Aluminium

Wie bei der Mg^{2+} -Bestimmung handelt es sich auch hier um eine Summenbestimmung. Al^{3+} und Fe^{3+} werden gesamt erfasst. Der Aluminiumgehalt wird berechnet, indem der Titriermittelverbrauch für die Fe^{3+} -Bestimmung vom Gesamtverbrauch abgezogen wird.

10 mL Probe wird in ein Becherglas pipettiert und mit 70 mL dest. H_2O aufgefüllt. Nachdem 10 mL Acetatpuffer zugegeben und der pH-Wert mit $c(\text{HCl}) = 6$ mol/L auf pH 3.5 eingestellt wurde, werden 1.25 mL $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1$ mol/L und 1 mL Xylenolorange-Indikatorlösung zugegeben. Die Lösung wird mit $c(\text{Bi}(\text{NO}_3)_3) = 0.05$ mol/L über den ersten Äquivalenzpunkt hinaus titriert.

Berechnung

$$\text{Al}_2\text{O}_3 \% = \frac{((V_{\text{EDTA1}} \times c_{\text{EDTA1}} \times f_{\text{EDTA1}}) - (V_{\text{EDTA2}} \times c_{\text{EDTA2}} \times f_{\text{EDTA2}}) - (V_{\text{EP1}} \times c_{\text{Bi}} \times f_{\text{Bi}})) \times M_{\text{Al}_2\text{O}_3} \times 10}{m_S \times 2}$$

Al_2O_3 %: Aluminiumgehalt als Aluminiumoxid in %

V_{EDTA1} : Vorlage an $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1$ mol/L in mL

c_{EDTA1} : Konzentration der Na_2EDTA -Lösung in mol/L; $c(\text{EDTA}) = 0.1$ mol/L

f_{EDTA1} : Titer der Na_2EDTA -Lösung $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1$ mol/L

V_{EDTA2} : Verbrauch an $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.025$ mol/L für die Eisenbestimmung in mL

c_{EDTA2} : Konzentration der Na_2EDTA -Lösung in mol/L; $c(\text{EDTA}) = 0.025$ mol/L

f_{EDTA2} : Titer der Na_2EDTA -Lösung $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.025$ mol/L

V_{EP1} : Verbrauch an $c(\text{Bi}(\text{NO}_3)_3) = 0.05$ mol/L bis zum ersten Äquivalenzpunkt in mL

c_{Bi} : Konzentration der $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung in mol/L; $c(\text{Bi}(\text{NO}_3)_3) = 0.05$ mol/L

f_{Bi} : Titer der $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung; $c(\text{Bi}(\text{NO}_3)_3) = 0.05$ mol/L

10: Umrechnungsfaktor

$M_{\text{Al}_2\text{O}_3}$: Molare Masse von Aluminiumoxid; 101.96 g/mol

m_S : Probeneinmass in g

2: Stöchiometrischer Faktor

Beispiele: Titrationskurven einer Zementprobe

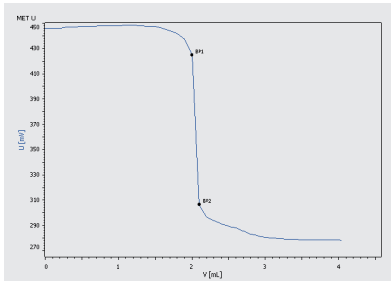


Abbildung 36 Titrationskurve der photometrischen Bestimmung von Calcium in Zement mit der Optrode bei 610 nm

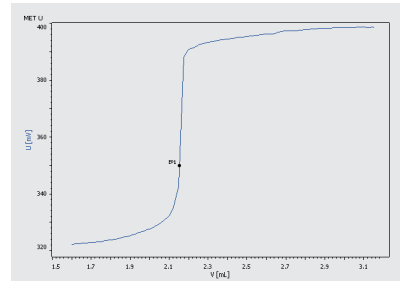


Abbildung 37 Titrationskurve der photometrischen Bestimmung von Magnesium in Zement mit der Optrode bei 610 nm

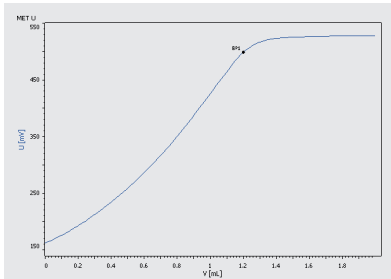


Abbildung 38 Titrationskurve der photometrischen Bestimmung von Eisen in Zement mit der Optrode bei 610 nm

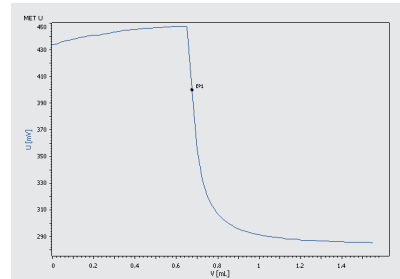


Abbildung 39 Titrationskurve der photometrischen Bestimmung von Aluminium in Zement mit der Optrode bei 610 nm

Weiterführende Literatur zu diesem Thema finden Sie im

- *Application Bulletin AB-063 – Determination of silicon, calcium, magnesium, iron, and aluminum in digested cement samples by photometric titrations*
- *Titration Application Note AN-T-078 – Determination of aluminum in cement using photometric titration*
- *Titration Application Note AN-T-079 – Determination of calcium in cement by photometric titration of the solubilized product according to EN 196-2*
- *Titration Application Note AN-T-080 – Determination of iron in cement using photometric titration*
- *Titration Application Note AN-T-081 – Determination of magnesium in cement using photometric titration*

Sulfat

38

Potentiometrisch mit der Ca-ISE

Reagenzien

- Titriermittel: $c(\text{Na}_2\text{EGTA}) = 0.05 \text{ mol/L}$; 19.4 g Ethylenglykol-bis-(2-aminoethyl)-tetraessigsäure ($w = 98 \%$) wird in ca. 200 mL dest. H_2O aufgeschlämmt. Unter Rühren wird so lange $c(\text{NaOH}) = 10 \text{ mol/L}$ zugegeben, bis sich alles gelöst hat. Nach dem Abkühlen wird gemischt und mit dest. H_2O auf 1 L aufgefüllt.
- Bariumchloridlösung: $c(\text{BaCl}_2) = 0.05 \text{ mol/L}$; 12.34 g $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ($w = 99 \%$) wird in $c(\text{HCl}) = 0.01 \text{ mol/L}$ gelöst, gemischt und mit dest. H_2O auf 1 L aufgefüllt.
- Pufferlösung $\text{pH} = 10$: 9 g NH_4Cl und 60 mL $w(\text{NH}_3) = 25 \%$ werden in dest. H_2O gelöst, gemischt und mit dest. H_2O auf 1 L aufgefüllt.
- Ca^{2+} -Standard: $c(\text{Ca}^{2+}) = 0.1 \text{ mol/L}$; z. B. Metrohm No. 6.2301.070
- Salpetersäure: $c(\text{HNO}_3) = 1 \text{ mol/L}$

Blindwertbestimmung

In ein Becherglas werden ca. 50 mL dest. H_2O , 1 mL $c(\text{HNO}_3) = 1 \text{ mol/L}$, 0.5 mL Ca^{2+} -Standard ($c(\text{Ca}^{2+}) = 0.1 \text{ mol/L}$) und 7.5 mL $c(\text{BaCl}_2) = 0.05 \text{ mol/L}$ gegeben. Unter Rühren lässt man 3 min reagieren. Dann versetzt man mit 5 mL Pufferlösung $\text{pH} = 10$, lässt nochmals 30 s reagieren und titriert dann mit $c(\text{Na}_2\text{EGTA}) = 0.05 \text{ mol/L}$ über den zweiten Äquivalenzpunkt hinaus. EP_1 entspricht dem Calciumgehalt und die Differenz $\text{EP}_2 - \text{EP}_1$ dem Bariumgehalt. $\text{EP}_2 - \text{EP}_1$ (mL) wird als Blindwert («Common Variable») gespeichert.

Analyse

Eine Probenlösung, die nicht mehr als 20 mg Sulfat enthalten soll, wird wenn nötig mit dest. H_2O auf ca. 50 mL verdünnt und mit $c(\text{HNO}_3) = 1 \text{ mol/L}$ auf einen pH-Wert von < 4 eingestellt. Man gibt 0.5 mL Ca^{2+} -Standard ($c(\text{Ca}^{2+}) = 0.1 \text{ mol/L}$) und 7.5 mL $c(\text{BaCl}_2) = 0.05 \text{ mol/L}$ zu und lässt unter Rühren 3 min reagieren. Nach Zugabe von 5 mL Pufferlösung $\text{pH} = 10$ lässt man nochmals 30 s reagieren und titriert anschließend mit $c(\text{Na}_2\text{EGTA}) = 0.05 \text{ mol/L}$ über den zweiten Äquivalenzpunkt hinaus.

Berechnung

$$\beta_{\text{SO}_4^{2-}} = \frac{(\text{Blank} - (V_{\text{EP}2} - V_{\text{EP}1})) \times c_{\text{EGTA}} \times f \times M_{\text{SO}_4^{2-}}}{V_S}$$

$\beta_{\text{SO}_4^{2-}}$: Sulfatgehalt der Probe in g/L

Blank: Blindwert in mL

$V_{\text{EP}2}$: Verbrauch an EGTA-Masslösung in mL bis zum zweiten Äquivalenzpunkt

$V_{\text{EP}1}$: Verbrauch an EGTA-Masslösung in mL bis zum ersten Äquivalenzpunkt

c_{EGTA} : Konzentration der EGTA-Masslösung in mol/L

f: Titer der EGTA-Masslösung

$M_{\text{SO}_4^{2-}}$: Molare Masse von Sulfat; 96.063 g/mol

V_S : Probeneinmass in mL

Beispiel: Sulfat in wässriger Lösung

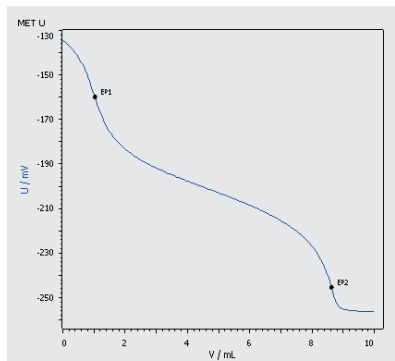


Abbildung 40 Titrationskurve der Blindwertbestimmung mit der Ca-ISE

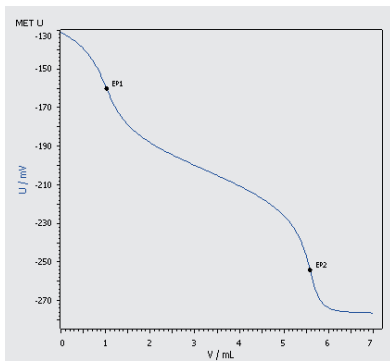


Abbildung 41 Titrationskurve der Sulfatbestimmung mit der Ca-ISE

Weiterführende Literatur zu diesem Thema finden Sie im

- *Application Bulletin AB-140 – Titrimetric sulfate determination*
- *Titration Application Note AN-T-116 – Automatic sulfate determination in aqueous solution using a combined ion-selective calcium electrode (Ca-ISE)*

Einzelbestimmungen

Al – Aluminium

Allgemeines

Die komplexometrische Titration von Aluminium weist einige Besonderheiten auf, die bei der Bestimmung dieses Metalls beachtet werden sollen.

Reaktionsgeschwindigkeit

Die Komplexbildung erfolgt bei Raumtemperatur nur langsam. Aus diesem

Grund wurde (früher) in vielen Arbeitsvorschriften in heisser Lösung titriert. Liegt jedoch ein genügend grosser Titrimittelüberschuss vor (> 50 %), erfolgt die Reaktion schnell und es kann bei Raumtemperatur titriert werden. Das heisst, dass Al^{3+} durch Rücktitration bestimmt werden kann.

Bildung von Hydroxokomplexen

Al bildet Hydroxokomplexe, die mit dem Komplexbildner (wenn überhaupt) nur sehr träge reagieren. Aus diesem Grund wird Al in sauren Lösungen titriert. Dabei muss beachtet werden, dass z. B. bei einer Vorneutralisation durch Zugabe von Hydroxidionen nur bis $\text{pH} \approx 4$ neutralisiert wird. Sonst besteht die Gefahr, dass eben diese Hydroxokomplexe (auch

lokal beim Eintrag) gebildet werden und das Resultat verfälschen. Am besten wird Al bei pH-Werten zwischen 4 und 5 titriert.

Da in leicht saurer Lösung titriert wird, stört die Anwesenheit von Ca^{2+} und Mg^{2+} nicht. Fe^{3+} wird quantitativ miterfasst und muss separat bestimmt werden.

Hilfstabelle Äquivalentmassen

1 mL $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L} = x \text{ mg}$ Äquivalent:

Formel	Molare Masse in g/mol	Äquivalent in mg
Al	26.982	2.698
$\text{Al}(\text{OH})_3$	78.004	7.800
Al_2O_3	101.961	5.098
AlCl_3	133.341	13.334
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	212.996	21.300
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$	375.134	37.513
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	342.151	17.108
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{ H}_2\text{O}$	666.426	33.321

Potentiometrisch mit der Cu-ISE

Reagenzien

- Titriermittel 1: $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L}$
- Titriermittel 2: $c(\text{CuSO}_4) = 0.1 \text{ mol/L}$;
24.97 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ wird in ca. 500 mL dest. H_2O gelöst, nach Zugabe von 0.5 mL $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 96 \%$ gemischt und mit dest. H_2O auf 1 L aufgefüllt.
- Acetatpuffer $\text{pH} = 4.7$: 116 g Ammoniumacetat und 86 mL Eisessig werden in dest. H_2O gelöst, gemischt und mit dest. H_2O auf 1 L aufgefüllt.

Analyse

Die Probenlösung, die höchstens 15 mg Al^{3+} enthalten soll, wird wenn nötig mit dest. H_2O auf ca. 50 mL verdünnt. Nach Zugabe von 5 mL Acetatpuffer und 10 mL $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L}$ lässt man unter Rühren 1–3 min reagieren und titriert anschliessend mit $c(\text{CuSO}_4) = 0.1 \text{ mol/L}$ über den ersten Äquivalenzpunkt hinaus.

Berechnung

$$\beta_{\text{Al}} = \frac{(V_{\text{EDTA}} \times f_1 \times c_{\text{EDTA}} - V_{\text{EP1}} \times f_2 \times c_{\text{CuSO}_4}) \times M_{\text{Al}}}{V_{\text{S}}}$$

β_{Al} : Aluminiumgehalt der Probe in g/L

V_{EDTA} : Zugegebene Menge an EDTA-Masslösung in mL

f_1 : Titer der EDTA-Masslösung

c_{EDTA} : Konzentration der EDTA-Masslösung in mol/L

V_{EP1} : Verbrauch an CuSO_4 -Masslösung in mL bis zum ersten Äquivalenzpunkt

f_2 : Titer der CuSO_4 -Masslösung

c_{CuSO_4} : Konzentration der CuSO_4 -Masslösung in mol/L

M_{Al} : Molare Masse von Aluminium; 26.982 g/mol

V_{S} : Probeneinmass in mL

Photometrisch mit der Optrode bei 610 nm

Reagenzien

- Titriermittel: $c(\text{Bi}(\text{NO}_3)_3) = 0.05 \text{ mol/L}$; 24.25 g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ wird in ca. 500 mL HNO_3 (2 mol/L) gelöst und in einen 1-L-Messkolben überführt. Anschließend wird mit dest. H_2O auf 1 L aufgefüllt.
- Hilfslösung: $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L}$
- Salzsäure: $c(\text{HCl}) = 6 \text{ mol/L}$; 590 mL $w(\text{HCl}) = 37 \%$ wird in einen 1-L-Messkolben gegeben, welcher bereits ca.

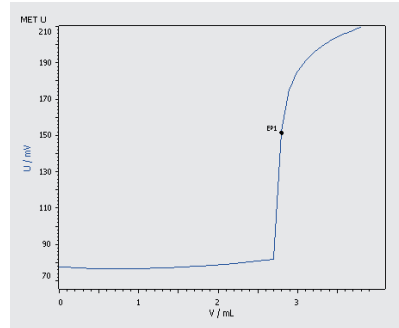


Abbildung 42 Beispielkurve einer potentiometrischen Aluminiumbestimmung mit der Cu-ISE

Weiterführende Literatur zu diesem Thema finden Sie im

- *Application Bulletin AB-101 – Complexometric titrations with the Cu-ISE*
- *Titration Application Note AN-T-103 – Fully automated determination of aluminum in aqueous solution*

200 mL dest. H_2O enthält. Nachdem die Lösung abgekühlt ist, wird sie mit dest. H_2O bis zur Marke aufgefüllt.

- Acetatpuffer: 60 g Ammoniumacetat werden in ca. 200 mL dest. H_2O und 400 mL Eisessig gelöst, gemischt und mit dest. H_2O auf 1 L aufgefüllt.
- Indikatorlösung: Xylenorange; 100 mg Xylenorange Dinatriumsalz wird in 100 mL dest. H_2O gelöst.

Analyse

10 mL Probenlösung wird in ein Becherglas pipettiert und mit 70 mL dest. H₂O aufgefüllt. Nachdem 10 mL Acetatpuffer zugegeben und der pH-Wert mit c(HCl) = 6 mol/L auf pH 3.5 eingestellt wurde,

werden 1.25 mL c(Na₂EDTA) = 0.1 mol/L und 1 mL Indikatorlösung zugegeben. Die Lösung wird mit c(Bi(NO₃)₃) = 0.05 mol/L über den ersten Äquivalenzpunkt hinaus titriert.

Berechnung

$$\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ \%} = \frac{((V_{\text{EDTA}} \times c_{\text{EDTA}} \times f_{\text{EDTA}}) - (V_{\text{EP1}} \times c_{\text{Bi}} \times f_{\text{Bi}})) \times M_{\text{Al}_2\text{O}_3} \times 10}{m_s \times 2}$$

Al₂O₃ %: Aluminiumgehalt als Aluminiumoxid in %

V_{EDTA}: Zugegebene Menge an EDTA-Masslösung in mL

c_{EDTA}: Konzentration der EDTA-Masslösung in mol/L

f_{EDTA}: Titer der EDTA-Masslösung

V_{EP1}: Verbrauch an c(Bi(NO₃)₃) = 0.05 mol/L bis zum ersten Äquivalenzpunkt in mL

c_{Bi}: Konzentration der Bi(NO₃)₃-Lösung in mol/L

f_{Bi}: Titer der Bi(NO₃)₃-Lösung; c(Bi(NO₃)₃) = 0.05 mol/L

10: Umrechnungsfaktor

M_{Al₂O₃}: Molare Masse von Aluminiumoxid; 101.96 g/mol

m_s: Probeneinmass in g

2: Stöchiometrischer Faktor

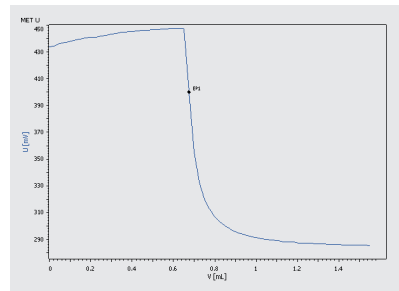


Abbildung 43 Beispiel einer photometrischen Titrationskurve von Aluminium mit der Optrode bei 610 nm

Weiterführende Literatur zu diesem Thema finden Sie im

- *Application Bulletin AB-063 – Determination of silicon, calcium, magnesium, iron, and aluminum in digested cement samples by photometric titrations*

Ba – Barium und Sr – Strontium

Allgemeines

Barium und Strontium lassen sich sowohl direkt als auch indirekt in alkalischer Lösung titrieren. Ca^{2+} und Mg^{2+} werden miterfasst. Ba^{2+} kann getrennt werden, indem es als BaSO_4 gefällt wird (Vorsicht, BaSO_4 löst sich in einem Na_2EDTA -Überschuss). Schwermetallionen werden durch Zugabe von KCN maskiert. Da nur in alkalischen Lösungen titriert werden kann und Barium und Strontium hierin schwer lösliche Carbonate bilden, besteht die Gefahr von Unterbefunden. Aus diesem Grund werden die Bestimmungen oft durch Rücktitration vorgenommen.

Die nachfolgende Tabelle enthält zur Orientierung einige Löslichkeitsprodukte als pK_L

$$K_L = a[\text{A}] \cdot a[\text{B}]$$

pK_L ist der negative Logarithmus von K_L . Je grösser pK_L ist, desto geringer ist die Löslichkeit der entsprechenden Verbindung.

Verbindung	pK_L
BaCO_3	8.2
BaSO_4	10.0
CaCO_3	7.9
CaSO_4	4.3
MgCO_3	3.8
SrCO_3	8.8
SrSO_4	6.6

Hilfstabelle Äquivalentmassen

1 mL $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L} = x \text{ mg Äquivalent}$

Formel	Molare Masse in g/mol	Äquivalent in mg
Ba	137.327	13.733
BaCO_3	197.336	19.734
BaCl_2	208.233	20.823
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	261.337	26.134
BaO	153.326	15.333
$\text{Ba}(\text{OH})_2$	171.342	17.134
BaSO_4	233.390	23.339
Sr	87.620	8.762
SrCO_3	147.629	14.763
SrCl_2	158.526	15.853
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	211.630	21.163
SrO	103.619	10.362
$\text{Sr}(\text{OH})_2$	121.635	12.164
SrSO_4	183.683	18.368

Potentiometrisch mit der Cu-ISE

Reagenzien

- Titrimittel: $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L}$
- Cu-Komplexlösung: $c[\text{Cu}(\text{NH}_4)_2\text{EDTA}] = 0.1 \text{ mol/L}$ (z. B. Merck Nr. 105217)
- Ammoniakpuffer pH = 10: 54 g NH_4Cl und 350 mL $w(\text{NH}_3) = 25 \%$ werden in dest. H_2O gelöst, gemischt und mit dest. H_2O auf 1 L aufgefüllt.
- Natronlauge: $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$

Analyse

Stark saure Probenlösungen werden mit $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$ auf einen pH-Wert von ca. 4 vorneutralisiert. Die Probenlösung wird, wenn nötig, mit dest. H_2O auf 50 mL verdünnt. Man fügt 1 mL Cu-Komplexlösung und 5 mL Ammoniakpuffer zu, wartet unter Rühren 10–20 s und titriert dann mit $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L}$ über den ersten Äquivalenzpunkt hinaus.

Berechnung

$$\beta_{\text{Ba/Sr}} = \frac{V_{\text{EP1}} \times f \times c_{\text{EDTA}} \times M_{\text{Ba/Sr}}}{V_{\text{S}}}$$

$\beta_{\text{Ba/Sr}}$: Barium- oder Strontiumgehalt der Probe in g/L

V_{EP1} : Verbrauch an EDTA-Masslösung in mL bis zum ersten Äquivalenzpunkt

f: Titer der EDTA-Masslösung

c_{EDTA} : Konzentration der EDTA-Masslösung in mol/L

$M_{\text{Ba/Sr}}$: Molare Masse von Barium bzw. Strontium; 137.327 g/mol bzw. 87.620 g/mol

V_{S} : Probeneinmass in mL

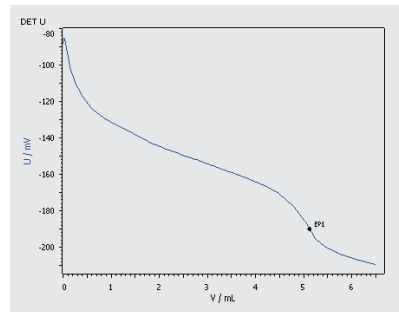


Abbildung 44 Beispiel einer potentiometrischen Titrationskurve von Barium mit der Cu-ISE

Weiterführende Literatur zu diesem Thema finden Sie im

- *Application Bulletin AB-101 – Complexometric titrations with the copper ion-selective electrode*
- *Titration Application Note AN-T-104– Fully automated determination of barium in aqueous solution*

Photometrisch mit der Optrode bei 574 nm

Reagenzien

- Titriermittel: $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L}$
- Indikatorlösung: Phthaleinpurpur;
0.1 g Phthaleinpurpur wird in ca. 75 mL dest. H_2O und 1 mL $w(\text{NH}_3) = 25 \%$ gelöst, gemischt und mit dest. H_2O auf 100 mL aufgefüllt.
- Ammoniak: $w(\text{NH}_3) = 25 \%$
- Natronlauge: $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$

Analyse

Stark saure Proben werden mit $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$ auf einen pH-Wert von 4–5 vorneutralisiert. Zu 50 mL Probenlösung, die nicht mehr als 100 mg Ba^{2+} oder 80 mg Sr^{2+} enthalten soll, wird 100 mL dest. H_2O zugegeben. Dann werden 5 mL $w(\text{NH}_3) = 25 \%$ und 0.5 mL Indikatorlösung zugesetzt und *sofort* mit $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L}$ über den ersten Äquivalenzpunkt (farblos) hinaus titriert.

Berechnung

$$\beta_{\text{Ba/Sr}} = \frac{V_{\text{EP1}} \times f \times c_{\text{EDTA}} \times M_{\text{Ba/Sr}}}{V_S}$$

$\beta_{\text{Ba/Sr}}$: Barium- oder Strontiumgehalt der Probe in g/L

V_{EP1} : Verbrauch an EDTA-Masslösung in mL bis zum ersten Äquivalenzpunkt

f : Titer der EDTA-Masslösung

c_{EDTA} : Konzentration der EDTA-Masslösung in mol/L

$M_{\text{Ba/Sr}}$: Molare Masse von Barium bzw. Strontium; 137.327 g/mol bzw. 87.620 g/mol

V_S : Probeneinmass in mL

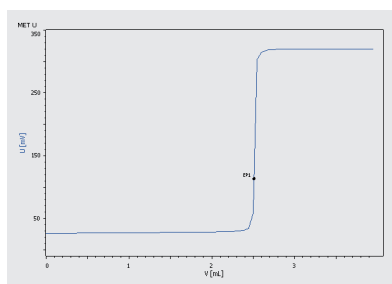


Abbildung 45 Photometrische Titrationskurve von Barium mit der Optrode bei 574 nm

Weiterführende Literatur zu diesem Thema finden Sie im

- *Titration Application Note AN-T-142 – Determination of barium using automatic photometric titration*

Bi – Bismut

46

Allgemeines

Wie beim Al^{3+} bildet auch Bi^{3+} in wässrigen Lösungen Hydroxokomplexe, die mit dem Komplexbildner nur träge reagieren. Auf der anderen Seite weisen Bi-Komplexe eine sehr hohe Komplexbildungskonstante auf die es erlaubt, Bi^{3+} noch in stark sauren Lösungen (pH im Bereich 1–2) problemlos zu titrieren. Die komple-

xometrische Bi-Bestimmung ist dadurch sehr selektiv. Es sind nur Störungen von Metallionen zu erwarten, deren Komplexbildungskonstante bei > 20 liegt (Fe^{3+} , Hg^{2+} , Sn^{2+} , Sn^{4+}). Die Bi-Bestimmung in einigen Pharmazeutika (z. B. Bi-subgallat, Bi-subsalicylat) erfolgt nach deren Aufschluss.

Hilfstabelle Äquivalentmassen

1 mL $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L} = x \text{ mg Äquivalent}$

Formel	Molare Masse in g/mol	Äquivalent in mg
Bi	208.980	20.898
$\text{Bi}(\text{OH})_3$	261.013	26.101
Bi_2O_3	465.959	23.298
$(\text{BiO})_2\text{CO}_3$	509.969	25.498
$\text{BiONO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	305.000	30.500
$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$	394.995	39.500

Potentiometrisch mit der Cu-ISE

Reagenzien

- Titrimittel 1: $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L}$
- Titrimittel 2: $c(\text{CuSO}_4) = 0.1 \text{ mol/L}$; 24.97 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ wird in ca. 500 mL dest. H_2O gelöst. Nach Zugabe von 0.5 mL $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 96 \%$ mischt man und füllt mit dest. H_2O auf 1 L auf.
- Acetatpuffer pH = 4.7: 116 g Ammoniumacetat und 86 mL Eisessig werden in dest. H_2O gelöst, gemischt und mit dest. H_2O auf 1 L aufgefüllt.
- Ammoniak: $w(\text{NH}_3) = 25 \%$

Analyse

Die saure Probenlösung, die nicht mehr als 160 mg Bi^{3+} enthalten soll, wird wenn nötig mit dest. H_2O auf ca. 50 mL verdünnt. Nach Zugabe von 5 mL Acetatpuffer und 10 mL $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L}$ stellt man falls notwendig den pH-Wert mit $w(\text{NH}_3) = 25 \%$ auf 4.7 ein, lässt ca. 1 min unter Rühren reagieren und titriert anschliessend mit $c(\text{CuSO}_4) = 0.1 \text{ mol/L}$ über den ersten Äquivalenzpunkt hinaus.

Berechnung

$$\beta_{\text{Bi}} = \frac{(V_{\text{EDTA}} \times f_1 \times c_{\text{EDTA}} - V_{\text{EP1}} \times f_2 \times c_{\text{CuSO}_4}) \times M_{\text{Bi}}}{V_{\text{S}}}$$

β_{Bi} : Bismutgehalt der Probe in g/L

V_{EDTA} : Zugegebene Menge an EDTA-Masslösung in mL

f_1 : Titer der EDTA-Masslösung

c_{EDTA} : Konzentration der EDTA-Masslösung in mol/L

V_{EP1} : Verbrauch an CuSO_4 -Masslösung in mL bis zum ersten Äquivalenzpunkt

f_2 : Titer der CuSO_4 -Masslösung

c_{CuSO_4} : Konzentration der CuSO_4 -Masslösung in mol/L

M_{Bi} : Molare Masse von Bismut; 208.980 g/mol

V_{S} : Probeneinmass in mL

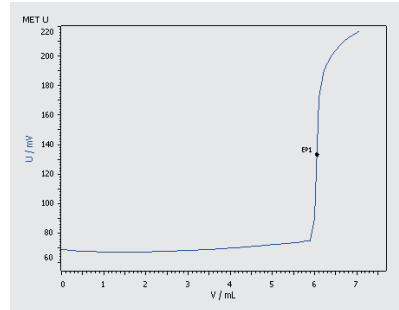


Abbildung 46 Potentiometrische Titrationskurve von Bismut mit der Cu-ISE

Weiterführende Literatur zu diesem Thema finden Sie im

- *Application Bulletin AB-101 – Complexometric titrations with the Cu-ISE*
- *Titration Application Note AN-T-105 – Fully automated determination of bismuth(III) in aqueous solution*

Photometrisch mit der Optrode bei 520 nm

Reagenzien

- Titriermittel: $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L}$
- Salpetersäure: $w(\text{HNO}_3) = 65 \%$
- Indikatorlösung: Xylenorange; 100 mg Xylenorange Dinatriumsalz wird in 100 mL dest. H_2O gelöst.

Analyse

Die Probe wird in wenig $w(\text{HNO}_3) = 65 \%$ gelöst und mit dest. H_2O auf ca. 100 mL verdünnt. Nach Zugabe von 0.5 mL Indikatorlösung titriert man mit $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L}$ über den ersten Äquivalenzpunkt hinaus.

Berechnung

$$\beta_{\text{Bi}} = \frac{V_{\text{EP1}} \times f \times c_{\text{EDTA}} \times M_{\text{Bi}}}{V_{\text{S}}}$$

β_{Bi} : Bismutgehalt der Probe in g/L

V_{EP1} : Verbrauch an Titriermittel bis zum ersten Äquivalenzpunkt in mL

f : Titer der EDTA-Masslösung

c_{EDTA} : Konzentration der EDTA-Masslösung in mol/L

M_{Bi} : Molare Masse von Bismut; 208.980 g/mol

V_{S} : Probeneinmass in mL

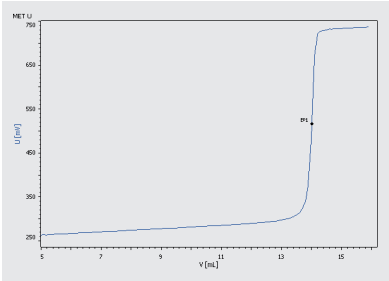


Abbildung 47 Beispiel einer photometrischen Titrationskurve von Bismut bei 520 nm

Weiterführende Literatur zu diesem Thema finden Sie im

- *Titration Application Note AN-T-088 – Photometric EDTA titration of bismuth nitrate according to Ph. Eur. and USP*

Ca – Calcium

Allgemeines

Ca^{2+} ist eines der ersten Metalle, das anhand komplexometrischer Titration bestimmt wurde. In der Zwischenzeit existieren hunderte, wenn nicht tausende von Publikationen zu diesem Thema. Wir befassen uns in diesem Kapitel nur mit der Bestimmung von Ca^{2+} . Liegen Gemische von Ca^{2+} mit Mg^{2+} vor, verweisen wir auf das Kapitel «Wasserhärten».

Da Ca^{2+} immer in alkalischer Lösung titriert wird, besteht stets auch immer die Gefahr, dass es durch CO_2 -Aufnahme

aus der Luft als CaCO_3 ausgefällt wird. Bei zu schneller Titration werden falsche Resultate – Unterbefunde – erhalten. (CaCO_3 wird durch das Titriermittel, den Komplexbildner, nur langsam umgesetzt und auftretende Trübungen stören vor allem bei der photometrischen Titration).

Soll Ca^{2+} neben Mg^{2+} bestimmt werden, kann anstelle von EDTA das selektivere Titriermittel EGTA verwendet werden (bei der Cu-ISE den Cu-EGTA-Komplex verwenden).

Hilfstabelle Äquivalentmassen

1 mL c(KB) = 0.1 mol/L = x mg Äquivalent (KB = Komplexbildner)

Formel	Molare Masse in g/mol	Äquivalent in mg
Ca	40.078	4.008
CaC ₂ O ₄	128.097	12.810
CaCO ₃	100.087	10.009
CaCl ₂	110.984	11.098
Ca(NO ₃) ₂	164.088	16.409
CaO	56.077	5.608
Ca(OH) ₂	74.093	7.409
CaSO ₃	120.141	12.014
CaSO ₄	136.141	13.614

Potentiometrisch mit der Ca-ISE

Reagenzien

- Titrimittel: c(Na₂EDTA) = 0.1 mol/L
- Pufferlösung: 54 g NH₄Cl und 350 mL w(NH₃) = 25 % werden in dest. H₂O gelöst, gemischt und mit dest. H₂O auf 1 L aufgefüllt.
- Natronlauge: c(NaOH) = 1 mol/L

Analyse

Saure Probenlösungen werden wenn nötig mit c(NaOH) = 1 mol/L auf einen pH-Wert von 5–7 vorneutralisiert und falls notwendig mit dest. H₂O auf ca. 50 mL verdünnt. Dann gibt man 5 mL Pufferlösung zu und titriert mit c(Na₂EDTA) = 0.1 mol/L über den ersten Äquivalenzpunkt hinaus.

Berechnung

$$\beta_{\text{Ca}} = \frac{V_{\text{EP1}} \times f \times c_{\text{EDTA}} \times M_{\text{Ca}}}{V_{\text{S}}}$$

β_{Ca} : Calciumgehalt der Probe in g/L
 V_{EP1} : Verbrauch an EDTA-Masslösung in mL bis zum ersten Äquivalenzpunkt

f: Titer der EDTA-Masslösung

c_{EDTA} : Konzentration der EDTA-Masslösung in mol/L

M_{Ca} : Molare Masse von Calcium; 40.078 g/mol

V_{S} : Probeneinmass in mL

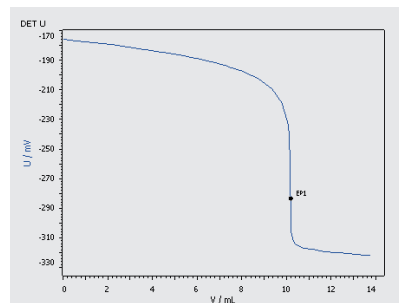


Abbildung 48 Beispielkurve einer potentiometrischen Calciumbestimmung mit der Ca-ISE

Weiterführende Literatur zu diesem Thema finden Sie im

- *Application Bulletin AB-125 – Simultaneous determination of calcium, magnesium, and alkalinity by complexometric titration with potentiometric or photometric indication in water and beverage samples*

Potentiometrisch mit der Cu-ISE Reagenzien

- Titriermittel: $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L}$
- Pufferlösung: 54 g NH_4Cl und 350 mL $w(\text{NH}_3) = 25 \%$ werden in dest. H_2O gelöst, gemischt und mit dest. H_2O auf 1 L aufgefüllt.
- Cu-Komplexlösung: $c[\text{Cu}(\text{NH}_4)_2\text{EDTA}] = 0.1 \text{ mol/L}$ (z. B. Merck Nr. 105217)
- Natronlauge: $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$

Analyse

Saure Probenlösungen werden wenn nötig mit $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$ auf einen pH-Wert von 5–7 vorneutralisiert und falls notwendig mit dest. H_2O auf ca. 50 mL verdünnt. Dann gibt man 5 mL Pufferlösung und 0.5 mL Cu-Komplexlösung zu, wartet unter Rühren 20 s und titriert mit $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L}$ über den ersten Äquivalenzpunkt hinaus.

Weiterführende Literatur zu diesem Thema finden Sie im

- *Application Bulletin AB-101 – Complexometric titrations with the Cu-ISE*
- *Titration Application Note AN-T-106 – Fully automated determination of calcium in milk*

Berechnung

$$\beta_{\text{Ca}} = \frac{V_{\text{EP1}} \times f \times c_{\text{EDTA}} \times M_{\text{Ca}}}{V_{\text{S}}}$$

- β_{Ca} : Calciumgehalt der Probe in g/L
- V_{EP1} : Verbrauch an EDTA-Masslösung in mL bis zum ersten Äquivalenzpunkt
- f: Titer der EDTA-Masslösung
- c_{EDTA} : Konzentration der EDTA-Masslösung in mol/L
- M_{Ca} : Molare Masse von Calcium; 40.078 g/mol
- V_{S} : Probeneinmass in mL

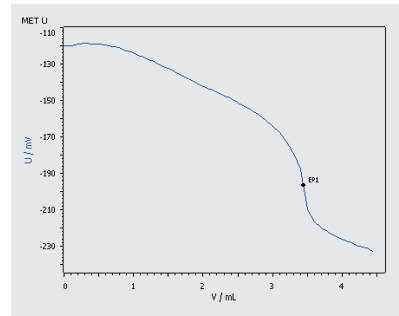


Abbildung 49 Potentiometrische Titrationskurve der Bestimmung von Calcium in Milch mit der Cu-ISE

Photometrisch mit der Optrode bei 610 nm

Reagenzien

- Titrimittel: $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L}$
- Natronlauge: $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$
- Indikatorlösung: HHSNN; 20 mg HHSNN werden in 50 mL Ethanol gelöst.

Analyse

Saure Probenlösungen werden wenn nötig mit $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$ auf einen pH-Wert von 5–7 vorneutralisiert und falls notwendig mit dest. H_2O auf ca. 50 mL verdünnt. Man gibt 4 mL $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$ und 1.5 mL Indikatorlösung zu und titriert *sofort* mit $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L}$ über den ersten Äquivalenzpunkt hinaus.

Berechnung

$$\beta_{\text{Ca}} = \frac{V_{\text{EP1}} \times f \times c_{\text{EDTA}} \times M_{\text{Ca}}}{V_{\text{S}}}$$

- β_{Ca} : Calciumgehalt der Probe in g/L
 V_{EP1} : Verbrauch an EDTA-Masslösung in mL bis zum ersten Äquivalenzpunkt
 f : Titer der EDTA-Masslösung
 c_{EDTA} : Konzentration der EDTA-Masslösung in mol/L
 M_{Ca} : Molare Masse von Calcium; 40.078 g/mol
 V_{S} : Probeneinmass in mL

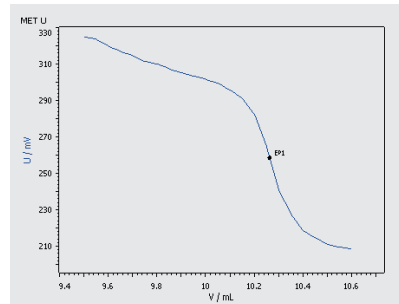


Abbildung 50 Beispiel einer photometrischen Titrationskurve der Calciumbestimmung mit der Optrode bei 610 nm

Weiterführende Literatur zu diesem Thema finden Sie im

- *Application Bulletin AB-125 – Simultaneous determination of calcium, magnesium, and alkalinity by complexometric titration with potentiometric or photometric indication in water and beverage samples*

Cd – Cadmium

52

Allgemeines

Cd²⁺ verhält sich in seinen Komplexen sehr ähnlich wie Zink. Es kann problemlos in alkalischer Lösung titriert werden.

Allerdings wird die Bestimmung durch die Anwesenheit von Ca²⁺ und Mg²⁺ gestört, die mit erfasst werden.

Hilfstabelle Äquivalentmassen

1 mL c(Na₂EDTA) = 0.1 mol/L = x mg Äquivalent

Formel	Molare Masse in g/mol	Äquivalent in mg
Cd	112.411	11.241
CdCO ₃	172.420	17.242
CdCl ₂	183.317	18.332
Cd(NO ₃) ₂	236.421	23.642
Cd(NO ₃) ₂ · 2 H ₂ O	272.451	27.245
CdO	128.410	12.841
Cd(OH) ₂	146.426	14.643
CdSO ₄	208.474	20.847

Potentiometrisch mit der Cu-ISE

Reagenzien

- Titriermittel: c(Na₂EDTA) = 0.1 mol/L
- Ammoniakpuffer: 54 g NH₄Cl und 350 mL w(NH₃) = 25 % werden in dest. H₂O gelöst, gemischt und mit dest. H₂O auf 1 L aufgefüllt.
- Cu-Komplexlösung: c[Cu(NH₄)₂EDTA] = 0.1 mol/L (z. B. Merck Nr. 105217)
- Natronlauge: c(NaOH) = 1 mol/L

Analyse

Saure Probenlösungen werden wenn nötig mit c(NaOH) = 1 mol/L auf einen pH-Wert von 4–5 vorneutralisiert und falls notwendig mit dest. H₂O auf ca. 50 mL verdünnt. Man gibt 5 mL Ammoniakpuffer und 0.5 mL Cu-Komplexlösung zu, wartet unter Rühren 20 s und titriert mit c(Na₂EDTA) = 0.1 mol/L über den ersten Äquivalenzpunkt hinaus.

Berechnung

$$\beta_{\text{Cd}} = \frac{V_{\text{EP1}} \times f \times c_{\text{EDTA}} \times M_{\text{Cd}}}{V_{\text{S}}}$$

- β_{Cd} : Cadmiumgehalt der Probe in g/L
 V_{EP1} : Verbrauch an EDTA-Masslösung in mL bis zum ersten Äquivalenzpunkt
 f : Titer der EDTA-Masslösung
 c_{EDTA} : Konzentration der EDTA-Masslösung in mol/L
 M_{Cd} : Molare Masse von Cadmium; 112.411 g/mol
 V_{S} : Probeneinmass in mL

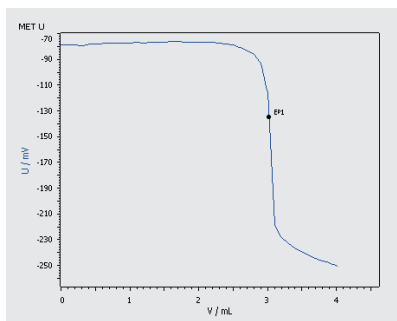


Abbildung 51 Potentiometrische Titrationskurve von Cadmium mit der Cu-ISE

Photometrisch mit der Optrode bei 610 nm

Reagenzien

- Titriermittel 1: $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L}$
- Titriermittel 2: $c(\text{ZnSO}_4) = 0.1 \text{ mol/L}$; 28.8 g $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ wird in ca. 500 mL dest. H_2O gelöst, nach Zugabe von 0.5 mL $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 96 \%$ gemischt und mit dest. H_2O auf 1 L aufgefüllt.
- Ammoniakpuffer $\text{pH} = 10$: 54 g NH_4Cl und 350 mL $w(\text{NH}_3) = 25 \%$ werden in dest. H_2O gelöst, gemischt und mit dest. H_2O auf 1 L aufgefüllt.
- Natronlauge: $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$
- Indikatorlösung: Eriochromschwarz T; 100 mg Eriochromschwarz T wird in 100 mL Ethanol gelöst.

Analyse

Saure Probenlösungen werden wenn nötig mit $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$ auf einen pH -Wert von ca. 5 vorneutralisiert und falls notwendig mit dest. H_2O auf ca. 50 mL verdünnt. Dann gibt man 5 mL Ammoniakpuffer, 10 mL $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) =$

Weiterführende Literatur zu diesem Thema finden Sie im

- *Application Bulletin AB-101 – Complexometric titrations with the Cu-ISE*
- *Titration Application Note AN-T-125 – Automatic determination of cadmium in aqueous solution with the Cu-ISE*

0.1 mol/L und 0.25 mL Indikatorlösung zu und titriert mit $c(\text{ZnSO}_4) = 0.1 \text{ mol/L}$ über den ersten Äquivalenzpunkt hinaus.

Berechnung

$$\beta_{\text{Cd}} = \frac{(V_{\text{EDTA}} \times f_1 \times c_{\text{EDTA}} - V_{\text{EP1}} \times f_2 \times c_{\text{ZnSO}_4}) \times M_{\text{Cd}}}{V_{\text{S}}}$$

- β_{Cd} : Cadmiumgehalt der Probe in g/L
- V_{EDTA} : Zugegebene Menge an EDTA-Masslösung in mL
- f_1 : Titer der EDTA-Masslösung
- c_{EDTA} : Konzentration der EDTA-Masslösung in mol/L
- V_{EP1} : Verbrauch an ZnSO_4 -Masslösung in mL bis zum ersten Äquivalenzpunkt
- f_2 : Titer der ZnSO_4 -Masslösung
- c_{ZnSO_4} : Konzentration der ZnSO_4 -Masslösung in mol/L
- M_{Cd} : Molare Masse von Cadmium; 112.411 g/mol
- V_{S} : Probeneinmass in mL

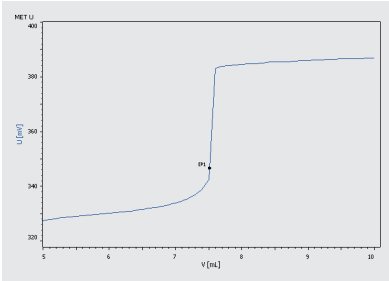


Abbildung 52 Photometrische Titrationskurve der Cadmiumbestimmung mit der Optrode bei 610 nm

Weiterführende Literatur zu diesem Thema finden Sie im

- *Titration Application Note AN-T-153 – Determination of cadmium using automatic photometric titration*

Co – Cobalt

Allgemeines

Kobalt verhält sich in seinen Komplexen ähnlich wie Nickel und hat fast die gleichen Komplexbildungskonstanten. In alkalischer Lösung bildet Co^{2+} bei EDTA-Überschuss unter Zusatz von H_2O_2 äußerst robuste und stark gefärbte Co^{3+} -EDTA-Komplexe, die auch in sauren Medien beständig sind. Dieser Umstand

wurde von einigen Autoren dazu benutzt, Cobalt mit gesteigerter Selektivität komplexometrisch zu bestimmen. Die Methoden konnten sich aber nicht durchsetzen, weil die zugesetzte H_2O_2 -Menge kritisch ist und bei der photometrischen Titration die Eigenfarbe des Co^{3+} -Komplexes den Indikatorumschlag stört.

Hilfstabelle für Äquivalentmassen

1 mL $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L} = x \text{ mg Äquivalent}$

Formel	Molare Masse in g/mol	Äquivalent in mg
Co	58.933	5.893
$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$	249.083	24.908
CoCO_3	118.942	11.894
CoCl_2	129.839	12.984
$\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$	237.930	23.793
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	182.943	18.294
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$	291.034	29.103
CoO	74.933	7.493
Co_2O_3	165.865	8.293
CoSO_4	154.996	15.500
$\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$	281.103	28.110

Potentiometrisch mit der Cu-ISE

Reagenzien

- Titrimittel: $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L}$
- Cu-Komplexlösung: $c[\text{Cu}(\text{NH}_4)_2\text{EDTA}] = 0.1 \text{ mol/L}$ (z. B. Merck No. 105217)
- Ammoniakpuffer: 54 g NH_4Cl und 350 mL $w(\text{NH}_3) = 25 \%$ werden in dest. H_2O gelöst, gemischt und mit dest. H_2O auf 1 L aufgefüllt.
- Natronlauge: $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$

Analyse

Die Probenlösung wird wenn nötig mit dest. H_2O auf ca. 50 mL verdünnt und falls notwendig mit $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$ auf einen pH-Wert von 4–5 vorneutralisiert. Man fügt 5 mL Ammoniakpuffer und 0.5 mL Cu-Komplexlösung zu, wartet unter Rühren 10–20 s und titriert dann mit $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L}$ über den ersten Äquivalenzpunkt hinaus.

Berechnung

$$\beta_{\text{Co}} = \frac{V_{\text{EP1}} \times f \times c_{\text{EDTA}} \times M_{\text{Co}}}{V_{\text{S}}}$$

- β_{Co} : Cobaltgehalt der Probe in g/L
 V_{EP1} : Verbrauch an EDTA-Masslösung in mL bis zum ersten Äquivalenzpunkt
 f : Titer der EDTA-Masslösung
 c_{EDTA} : Konzentration der EDTA-Masslösung in mol/L
 M_{Co} : Molare Masse von Cobalt; 58.933 g/mol
 V_{S} : Probeneinmass in mL

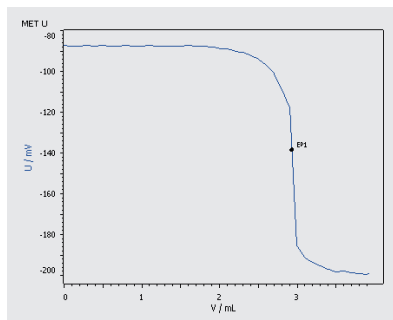


Abbildung 53 Beispiel einer potentiometrischen Titrationskurve von Cobalt mit der Cu-ISE

Weiterführende Literatur zu diesem Thema finden Sie im

- *Application Bulletin AB-101 – Complexometric titrations with the Cu-ISE*
- *Titration Application Note AN-T-126 – Automatic determination of cobalt in aqueous solution with the Cu-ISE*

Photometrisch mit der Optrode bei 574 nm

Reagenzien

- Titriermittel: $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L}$
- Indikatorlösung: Murexid; 0.2 g Murexid (1:100 mit NaCl verrieben) wird in 50 mL dest. H_2O gelöst.
- Ammoniakpuffer: 54 g NH_4Cl und 350 mL $w(\text{NH}_3) = 25 \%$ werden in ca. 800 mL dest. H_2O gelöst und anschließend mit $c(\text{HCl}) = 6 \text{ mol/L}$ auf pH 9 eingestellt, gemischt und mit dest. H_2O auf 1 L aufgefüllt.

Analyse

Die saure Probenlösung, die nicht mehr als 40 mg Co^{2+} enthalten soll, wird wenn nötig mit dest. H_2O auf 100 mL verdünnt und entgast. Nach Zugabe von 10 mL Ammoniakpufferlösung und 5 mL Indikatorlösung wird mit $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L}$ über den ersten Äquivalenzpunkt hinaus titriert.

Berechnung

$$\beta_{\text{Co}} = \frac{V_{\text{EP1}} \times f \times c_{\text{EDTA}} \times M_{\text{Co}}}{V_{\text{S}}}$$

- β_{Co} : Cobaltgehalt der Probe in g/L
 V_{EP1} : Verbrauch an EDTA-Masslösung in mL bis zum ersten Äquivalenzpunkt
 f : Titer der EDTA-Masslösung
 c_{EDTA} : Konzentration der EDTA-Masslösung in mol/L
 M_{Co} : Molare Masse von Cobalt; 58.933 g/mol
 V_{S} : Probeneinmass in mL

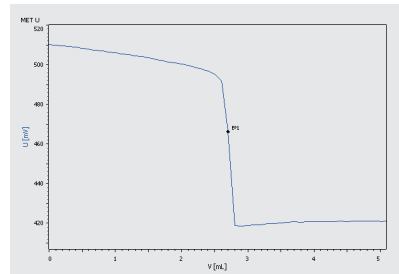


Abbildung 54 Photometrische Titrationskurve von Cobalt mit der Optrode bei 574 nm

Weiterführende Literatur zu diesem Thema finden Sie im

- *Titration Application Note AN-T-143 – Determination of cobalt using automatic photometric titration*

Cu – Kupfer

57

Allgemeines

Wegen seiner relativ hohen Komplexbildungskonstante lässt sich Kupfer sowohl in alkalischer als auch in leicht saurer Lösung titrieren. Bestimmen lässt sich nur das Cu^{2+} -Ion. Bei der photometrischen Titration in ammoniakalischer Lösung gilt es zu beachten, dass kein zu grosser Ammoniaküberschuss verwendet wird und dass stets in verdünnten Lösungen titriert werden sollte. Dies, weil der Cu^{2+} -Amin-Komplex relativ stabil und stark gefärbt ist und so in Konkurrenz zum Farbindikator (z. B. Murexid) tritt.

Der Probenlösung wird so lange NH_3 zugesetzt, bis $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ausfällt. Dann wird weiter NH_3 zugesetzt, bis sich alles wieder gelöst hat, mit dest. H_2O mindestens 1:1 verdünnt, Murexid zugesetzt und mit $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L}$ titriert.

Besser ist die photometrische Titration bei $\text{pH} = 5.0$ mit PAN als Indikator. Damit nicht in der Wärme titriert werden muss, wird die Probenlösung mit Ethanol ca. 1:1 verdünnt.

Hilfstabelle mit Äquivalentmassen

1 mL $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L} = x \text{ mg}$ Äquivalent

Formel	Molare Masse in g/mol	Äquivalent in mg
Cu	63.546	6.355
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	199.650	19.965
CuCN	89.564	8.956
$\text{Cu}(\text{CN})_2$	115.581	11.558
CuCl_2	134.452	13.445
$\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	170.842	17.084
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	187.556	18.756
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	241.601	24.160
CuO	79.544	7.954
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	97.561	9.756
CuSO_4	159.600	15.960
$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	249.680	24.968

Potentiometrisch mit der Cu-ISE

Reagenzien

- Titrimittel: $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L}$
- Ammoniakpuffer pH = 10: 54 g NH_4Cl und 350 mL $w(\text{NH}_3) = 25 \%$ werden in dest. H_2O gelöst, gemischt und mit dest. H_2O auf 1 L aufgefüllt.
- Natronlauge: $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$

Analyse

Saure Probenlösungen werden wenn nötig mit dest. H_2O auf ca. 50 mL verdünnt und mit $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$ auf einen pH-Wert im Bereich von 4 bis 5 vorneutralisiert. Nach Zugabe von 5 mL Ammoniakpuffer titriert man mit $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L}$ über den ersten Äquivalenzpunkt hinaus.

Berechnung

$$\beta_{\text{Cu}} = \frac{V_{\text{EP1}} \times f \times c_{\text{EDTA}} \times M_{\text{Cu}}}{V_{\text{S}}}$$

- β_{Cu} : Kupfergehalt der Probe in g/L
 V_{EP1} : Verbrauch an EDTA-Masslösung in mL bis zum ersten Äquivalenzpunkt
 f: Titer der EDTA-Masslösung
 c_{EDTA} : Konzentration der EDTA-Masslösung in mol/L
 M_{Cu} : Molare Masse von Kupfer; 63.546 g/mol
 V_{S} : Probeneinmass in mL

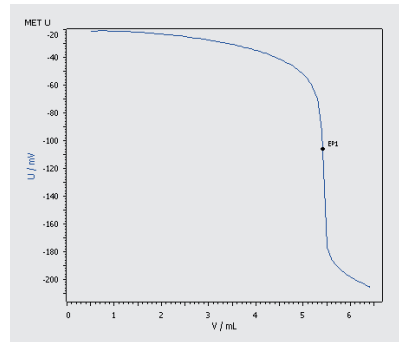


Abbildung 55 Potentiometrische Titrationskurve von Kupfer mit der Cu-ISE

Weiterführende Literatur zu diesem Thema finden Sie im

- *Application Bulletin AB-101 – Complexometric titrations with the Cu-ISE*
- *Titration Application Note AN-T-127 – Automatic determination of copper in aqueous solution with the Cu-ISE*

Photometrisch mit der Optrode bei 520 nm

Reagenzien

- Titrimittel: $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L}$
- Acetatpuffer pH = 5.0: 116 g Ammoniumacetat wird in ca. 500 mL dest. H_2O gelöst. Man stellt den pH-Wert durch Zugabe von Eisessig auf 5.0 ein, mischt und füllt mit dest. H_2O auf 1 L auf.
- Natronlauge: $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$
- Ethanol: $w(\text{Ethanol}) = 96\text{--}98 \%$
- Indikatorlösung: PAN; 100 mg PAN wird in 100 mL Ethanol gelöst.

Analyse

Saure Probenlösungen werden wenn nötig mit dest. H_2O auf ca. 50 mL verdünnt und mit $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$ auf einen pH-Wert von ca. 4–5 vorneutralisiert. Nach Zugabe von 50 mL Ethanol wird entgast, 5 mL Acetatpuffer und 0.5 mL Indikatorlösung zugesetzt und mit $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L}$ über den ersten Äquivalenzpunkt hinaus titriert.

Berechnung

$$\beta_{\text{Cu}} = \frac{V_{\text{EP1}} \times f \times c_{\text{EDTA}} \times M_{\text{Cu}}}{V_{\text{S}}}$$

β_{Cu} : Kupfergehalt der Probe in g/L

V_{EP1} : Verbrauch an EDTA-Masslösung in mL bis zum ersten Äquivalenzpunkt

f: Titer der EDTA-Masslösung

c_{EDTA} : Konzentration der EDTA-Masslösung in mol/L

M_{Cu} : Molare Masse von Kupfer; 63.546 g/mol

V_{S} : Probeneinmass in mL

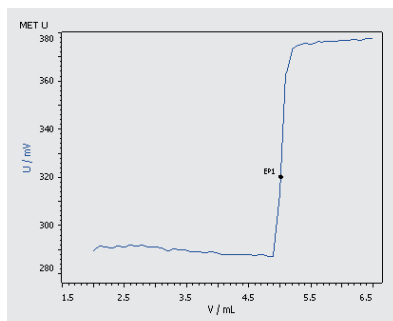


Abbildung 56 Photometrische Titrationskurve von Kupfer mit der Optrode bei 520 nm

Weiterführende Literatur zu diesem Thema finden Sie im

- *Titration Application Note AN-T-124 – Photometric copper determination in aqueous solution*

Fe – Eisen

60

Allgemeines

Eisen bildet sowohl in seiner zweiwertigen als auch in seiner dreiwertigen Form Komplexe. Die Komplexbildungskonstanten sind jedoch sehr unterschiedlich (ca. 12 Zehnerpotenzen), wobei Fe^{3+} sehr starke Komplexe bildet, die auch in saurer Lösung noch stabil sind. Dies erlaubt es, Fe neben anderen Metallionen weitgehend störungsfrei zu titrieren. In Gegenwart von z. B. EDTA wird Fe^{2+} zu einem sehr starken Reduktionsmittel (Normalpotential -0.1 V), das sogar Ag^+ zum Metall reduziert.

Die Titration von Fe^{2+} -Ionen ist in der Regel nicht sinnvoll. Wegen der relativ niedrigen Komplexbildungskonstante müsste in alkalischer Lösung unter Inertgas titriert werden, um eine Oxidation zu Fe^{3+} zu vermeiden. Umgekehrt kann störendes Fe^{3+} durch Reduktion mit z. B. Ascorbinsäure maskiert werden. So wird in der Regel nur das Fe^{3+} -Ion titriert. Seine Oxidation kann mittels H_2O_2 oder Peroxodisulfat erfolgen.

Hilfstabelle für Äquivalentmassen

1 mL $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1\text{ mol/L} = x\text{ mg Äquivalent}$

Formel	Molare Masse in g/mol	Äquivalent in mg
Fe	55.845	5.585
FeCO_3	115.856	11.586
FeCl_2	126.753	12.675
$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{ H}_2\text{O}$	198.813	19.881
FeCl_3	162.206	16.221
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{ H}_2\text{O}$	270.297	27.030
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	241.862	24.186
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{ H}_2\text{O}$	349.953	34.995
FeO	71.846	7.185
Fe_2O_3	159.692	7.985
FeSO ₄	151.910	15.191
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{ H}_2\text{O}$	278.010	27.801
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	399.870	19.994
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{ H}_2\text{O}$	562.010	28.101
$\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{ H}_2\text{O}$	392.130	39.213
$\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{ H}_2\text{O}$	482.180	48.218

Potentiometrisch mit der Cu-ISE

Reagenzien

- Titriermittel 1: $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L}$
- Titriermittel 2: $c(\text{CuSO}_4) = 0.1 \text{ mol/L}$;
24.97 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ wird in
ca. 500 mL dest. H_2O gelöst, nach
Zugabe von 0.5 mL $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 96 \%$
gemischt und mit dest. H_2O auf 1 L
aufgefüllt.
- Acetatpuffer pH = 4.7: 116 g Ammo-
niumacetat und 86 mL Eisessig werden
in dest. H_2O gelöst, gemischt und mit
dest. H_2O auf 1 L aufgefüllt.
- Natronlauge: $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$

Analyse

Die saure Probenlösung, die höchstens 50 mg Fe^{3+} enthalten soll, wird wenn nötig mit dest. H_2O auf ca. 50 mL verdünnt, mit 5 mL Acetatpuffer versetzt und der pH-Wert mit $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$ auf 4.7 gestellt. Nach Zugabe von 10 mL $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L}$ lässt man unter Rühren 1–2 min reagieren und titriert dann mit $c(\text{CuSO}_4) = 0.1 \text{ mol/L}$ über den ersten Äquivalenzpunkt hinaus.

Berechnung

$$\beta_{\text{Fe}} = \frac{(V_{\text{EDTA}} \times f_1 \times c_{\text{EDTA}} - V_{\text{EP1}} \times f_2 \times c_{\text{CuSO}_4}) \times M_{\text{Fe}}}{V_{\text{S}}}$$

- β_{Fe} : Eisengehalt der Probe in g/L
- V_{EDTA} : Zugegebene Menge an EDTA-Masslösung in mL
- f_1 : Titer der EDTA-Masslösung
- c_{EDTA} : Konzentration der EDTA-Masslösung in mol/L
- V_{EP1} : Verbrauch an CuSO_4 -Masslösung in mL bis zum ersten Äquivalenzpunkt
- f_2 : Titer der CuSO_4 -Masslösung
- c_{CuSO_4} : Konzentration der CuSO_4 -Masslösung in mol/L
- M_{Fe} : Molare Masse von Eisen; 55.845 g/mol
- V_{S} : Probeneinmass in mL

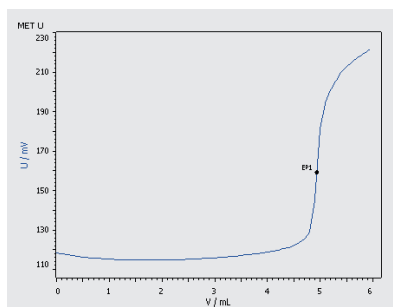


Abbildung 57 Beispiel einer potentiometrischen Titrationskurve von Eisen mit der Cu-ISE

Weiterführende Literatur zu diesem Thema finden Sie im

- *Application Bulletin AB-101 – Complexometric titrations with the Cu-ISE*
- *Titration Application Note AN-T-107 – Fully automated determination of total iron in cement*

Photometrisch mit der Optrode bei 610 nm

Reagenzien

- Titriermittel: $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L}$
- Ammoniak: $w(\text{NH}_3) = 25 \%$
- Indikatorlösung: Sulfosalicylsäure;
4 g Sulfosalicylsäure wird in 100 mL dest. H_2O gelöst.
- Glycin

Analyse

Die saure Probenlösung wird wenn nötig mit dest. H_2O auf ca. 100 mL verdünnt. 0.5 g Glycin und 1 mL Indikatorlösung werden zugesetzt und der pH-Wert mit $w(\text{NH}_3) = 25 \%$ auf 1.5–2 gestellt. Man erwärmt das Gemisch auf 50 °C um das Glycin zu lösen. Nach dem Abkühlen titriert man mit $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L}$ über den ersten Knickpunkt hinaus.

Berechnung

$$\beta_{\text{Fe}} = \frac{V_{\text{BP1}} \times f \times c_{\text{EDTA}} \times M_{\text{Fe}}}{V_{\text{S}}}$$

- β_{Fe} : Eisengehalt der Probe in g/L
 V_{BP1} : Verbrauch an EDTA-Masslösung in mL bis zum ersten Äquivalenzpunkt
 f: Titer der EDTA-Masslösung
 c_{EDTA} : Konzentration der EDTA-Masslösung in mol/L
 M_{A} : Molare Masse von Eisen; 55.847 g/mol
 V_{S} : Probeneinmass in mL

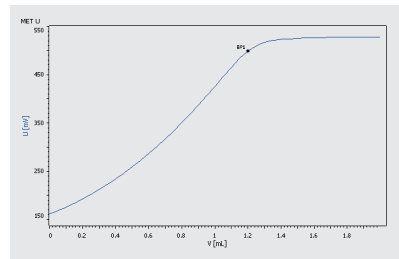


Abbildung 58 Photometrische Titrationskurve von Eisen mit der Optrode bei 610 nm

Weiterführende Literatur zu diesem Thema finden Sie im

- *Application Bulletin AB-063 – Determination of silicon, calcium, magnesium, iron, and aluminum in digested cement samples by photometric titrations.*
- *Titration Application Note AN-T-080 – Determination of iron in cement by photometric titration*

Ga – Gallium und In – Indium

Allgemeines

Gallium und Indium bilden Komplexe mit recht hohen Komplexbildungskonstanten (z. B. InEDTA; $\log K_f = 24.9$). Sie neigen aber gleichzeitig dazu, Hydroxokomplexe zu bilden, die sich nur unvollständig oder gar nicht titrieren lassen. Deshalb werden Acetationen als Hilfskomplexbildner zugesetzt und die Metalle durch Rücktitration in leicht saurer Lösung bestimmt. Dadurch entfallen mögliche Störungen durch Ca^{2+} - und/oder Mg^{2+} -Ionen.

Eine photometrische Rücktitration mit Mn-Masslösung gegen Eriochromschwarz T wäre auch in alkalischer Lösung möglich. Allerdings kann nicht der übliche Ammoniakpuffer pH = 10 verwendet werden. Ein pH-Wert von 8.5–9 wird mit Ammoniak eingestellt, nachdem Tartrat als Hilfskomplexbildner zugesetzt wurde, um Fällungen als $\text{Ga}(\text{OH})_3$ bzw. $\text{In}(\text{OH})_3$ zu vermeiden. Falls vorhanden können Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} und Co^{2+} in diesem Fall mit KCN maskiert werden.

Hilfstabelle für Äquivalentmassen

1 mL $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L} = x \text{ mg Äquivalent}$

Formel	Molare Masse in g/mol	Äquivalent in mg
Ga	69.723	6.972
$\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$	399.860	39.986
Ga_2O_3	187.444	9.372
$\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$	427.634	21.382
$\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{ H}_2\text{O}$	751.909	37.595
In	114.818	11.482
InCl_3	221.177	22.118
In_2O_3	277.634	13.882
$\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$	517.824	25.891
$\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$	679.961	33.998

Potentiometrisch mit der Cu-ISE

Reagenzien

- Titrimittel 1: $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L}$
- Titrimittel 2: $c(\text{CuSO}_4) = 0.1 \text{ mol/L}$; 24.97 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ wird in ca. 500 mL dest. H_2O gelöst, nach Zugabe von 0.5 mL $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 96 \%$ gemischt und mit dest. H_2O auf 1 L aufgefüllt.
- Acetatpuffer pH = 4.7: 116 g Ammoniumacetat und 86 mL Eisessig werden in dest. H_2O gelöst, gemischt und mit dest. H_2O auf 1 L aufgefüllt.
- Ammoniak: $w(\text{NH}_3) = 25 \%$

Analyse

Die saure Probenlösung, die nicht mehr als 60 mg Ga^{3+} bzw. 100 mg In^{3+} enthalten soll, wird wenn nötig mit dest. H_2O auf ca. 50 mL verdünnt. Nach Zugabe von 5 mL Acetatpuffer und 10 mL $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L}$ stellt man, falls notwendig, den pH-Wert mit $w(\text{NH}_3) = 25 \%$ auf 4.7 ein, lässt ca. 30 s unter Rühren reagieren und titriert anschließend mit $c(\text{CuSO}_4) = 0.1 \text{ mol/L}$ über den ersten Äquivalenzpunkt hinaus.

Berechnung

$$\beta_{\text{Ga/In}} = \frac{(V_{\text{EDTA}} \times f_1 \times c_{\text{EDTA}} - V_{\text{EP1}} \times f_2 \times c_{\text{CuSO}_4}) \times M_{\text{Ga/In}}}{V_S}$$

$\beta_{\text{Ga/In}}$: Gallium- oder Indiumgehalt der Probe in g/L

V_{EDTA} : Zugegebene Menge an EDTA-Masslösung in mL

f_1 : Titer der EDTA-Masslösung

c_{EDTA} : Konzentration der EDTA-Masslösung in mol/L

V_{EP1} : Verbrauch an CuSO_4 -Masslösung in mL bis zum ersten Äquivalenzpunkt

f_2 : Titer der CuSO_4 -Masslösung

c_{CuSO_4} : Konzentration der CuSO_4 -Masslösung in mol/L

$M_{\text{Ga/In}}$: Molare Masse von Gallium bzw. Indium; 69.723 g/mol bzw. 114.818 g/mol

V_S : Probeneinmass in mL

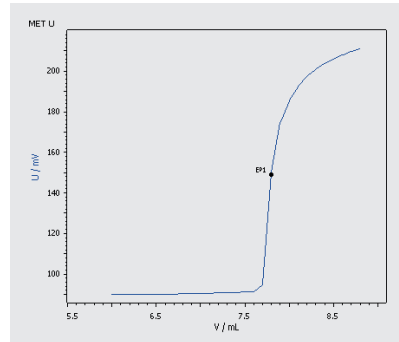


Abbildung 59 Potentiometrische Titrationskurve von Indium mit der Cu-ISE

Weiterführende Literatur zu diesem Thema finden Sie im

- *Application Bulletin AB-101 – Complexometric titrations with the Cu-ISE*
- *Titration Application Note AN-T-121 – Automatic indium determination in aqueous solution using the ion-selective copper electrode (Cu-ISE)*

Photometrisch mit der Optrode bei 610 nm

Reagenzien

- Titrimittel 1: $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L}$
- Titrimittel 2: $c(\text{ZnSO}_4) = 0.1 \text{ mol/L}$; 28.8 g $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ wird in ca. 500 mL dest. H_2O gelöst, nach der Zugabe von 0.5 mL $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 96 \%$ gemischt und mit dest. H_2O auf 1 L aufgefüllt.
- Acetatspuffer pH = 4.7: 116 g Ammoniumacetat werden in ca. 200 mL dest. H_2O gelöst, mit 86 mL Eisessig versetzt, gemischt und mit dest. H_2O auf 1 L aufgefüllt.
- Indikatorlösung: Xylenolorange; 25 mg Xylenolorange Dinatriumsalz wird in 100 mL dest. H_2O gelöst.

Analyse

Die saure Probenlösung, die nicht mehr als 60 mg Ga^{3+} bzw. 100 mg In^{3+} enthalten soll, wird wenn nötig mit dest. H_2O auf ca. 100 mL verdünnt und entgast. Man gibt 5 mL Acetatspuffer, 10 mL $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L}$ und 2 mL Indikatorlösung zu und titriert mit $c(\text{ZnSO}_4) = 0.1 \text{ mol/L}$ über den ersten Äquivalenzpunkt hinaus.

Berechnung

$$\beta_{\text{Ga/In}} = \frac{(V_{\text{EDTA}} \times f_1 \times c_{\text{EDTA}} - V_{\text{EP1}} \times f_2 \times c_{\text{ZnSO}_4}) \times M_{\text{Ga/In}}}{V_5}$$

$\beta_{\text{Ga/In}}$: Gallium- oder Indiumgehalt der Probe in g/L

V_{EDTA} : Zugegebene Menge an EDTA-Masslösung in mL

f_1 : Titer der EDTA-Masslösung

c_{EDTA} : Konzentration der EDTA-Masslösung in mol/L

V_{EP1} : Verbrauch an ZnSO_4 -Masslösung in mL bis zum ersten Äquivalenzpunkt

f_2 : Titer der ZnSO_4 -Masslösung

c_{ZnSO_4} : Konzentration der ZnSO_4 -Masslösung in mol/L

$M_{\text{Ga/In}}$: Molare Masse von Gallium bzw. Indium; 69.723 g/mol bzw. 114.818 g/mol

V_5 : Probeneinmass in mL

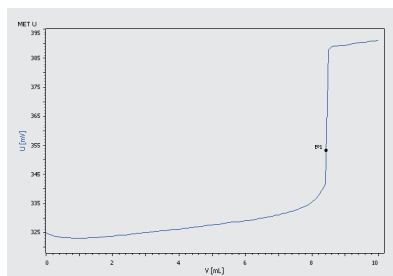


Abbildung 60 Beispiel einer photometrischen Titrationskurve von Gallium mit der Optrode bei 610 nm

Weiterführende Literatur zu diesem Thema finden Sie im

- *Titration Application Note AN-T-158 – Determination of gallium using automatic photometric titration*

Hg – Quecksilber

66

Allgemeines

Quecksilber bildet relativ starke Komplexe und kann demzufolge gut titriert werden. Allerdings muss es als Hg^{2+} vorliegen, da Hg^+ in Gegenwart von z. B. EDTA in Hg^{2+} und metallisches Hg disproportioniert. Hg^{2+} kann relativ leicht maskiert werden. Durch den Zusatz von Kaliumiodidlösung wird es als HgI_2 gefällt und die entsprechende Menge Komplexbildner (z. B. EDTA) freigesetzt. Dies ermöglicht z. B. Folgetitrationen neben Cu^{2+} .

In einigen (pharmazeutischen) Präparaten kann Hg^{2+} direkt titriert werden, ohne es vorher von der organischen Matrix abzutrennen.

Für die potentiometrische Indikation kann die Cu-ISE nicht verwendet werden, da Hg^{2+} die Kristallmembran vergiftet und die Elektrode unbrauchbar macht.

Hg-Komplexe sind starke Umweltgifte! Die bei der Titration anfallenden Lösungen sollten daher gesammelt und entgiftet werden. Dazu schlagen wir die folgende Methode vor:

Die gesammelten Lösungen werden z. B. mit NaOH alkalisch gestellt. Dann versetzt man sie unter Rühren mit einem Überschuss an Natriumsulfidlösung. Das ausgefallene (sehr schwer lösliche) Hg_2S kann gesammelt und separat entsorgt werden.

Hilfstabelle Äquivalentmassen

1 mL $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L} = x \text{ mg Äquivalent}$

Formel	Molare Masse in g/mol	Äquivalent in mg
Hg	200.590	20.059
HgCl_2	271.496	27.150
$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$	324.600	32.460
$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	342.615	34.262
HgO	216.589	21.659
HgSO_4	296.653	29.665

Photometrisch mit der Optrode bei 502 nm

Reagenzien

- Titriermittel 1: $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L}$
- Titriermittel 2: $c(\text{ZnSO}_4) = 0.1 \text{ mol/L}$; 28.8 g $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ wird in dest. H_2O gelöst, gemischt und mit dest. H_2O auf 1 L aufgefüllt.
- Ammoniakpuffer pH = 10: 54 g NH_4Cl und 350 mL $w(\text{NH}_3) = 25 \%$ werden in dest. H_2O gelöst, gemischt und mit dest. H_2O auf 1 L aufgefüllt.
- Natronlauge: $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$
- Indikatorlösung: Eriochromschwarz T; 100 mg Eriochromschwarz T wird in 100 mL Ethanol gelöst.

Analyse

Die saure Probenlösung, die nicht mehr als 75 mg Hg^{2+} enthalten soll, wird wenn nötig mit dest. H_2O auf ca. 50 mL verdünnt. Man gibt 5.00 mL $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L}$ zu und neutralisiert die Lösung mit $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$ auf einen pH-Wert von ca. 5–7. Nach Zugabe von 5 mL Ammoniakpuffer und 1 mL Indikatorlösung titriert man mit $c(\text{ZnSO}_4) = 0.1 \text{ mol/L}$ über den ersten Äquivalenzpunkt hinaus.

Berechnung

$$\beta_{\text{Hg}} = \frac{(V_{\text{EDTA}} \times f_1 \times c_{\text{EDTA}} - V_{\text{EP1}} \times f_2 \times c_{\text{ZnSO}_4}) \times M_{\text{Hg}}}{V_5}$$

β_{Hg} : Quecksilbergehalt der Probe in g/L

V_{EDTA} : Zugegebene Menge an EDTA-Masslösung in mL

f_1 : Titer der EDTA-Masslösung

c_{EDTA} : Konzentration der EDTA-Masslösung in mol/L

V_{EP1} : Verbrauch an ZnSO_4 -Masslösung in mL bis zum ersten Äquivalenzpunkt

f_2 : Titer der ZnSO_4 -Masslösung

c_{ZnSO_4} : Konzentration der ZnSO_4 -Masslösung in mol/L

M_{Hg} : Molare Masse von Quecksilber; 200.590 g/mol

V_5 : Probeneinmass in mL

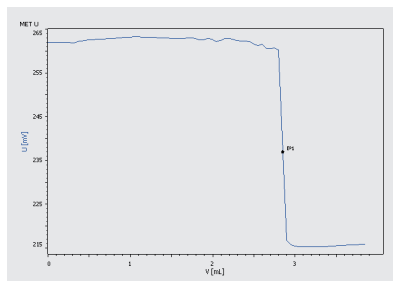


Abbildung 61 Photometrische Titrationskurve von Quecksilber mit der Optrode bei 502 nm

Weiterführende Literatur zu diesem Thema finden Sie im

- *Titration Application Note AN-T-144 – Mercury analysis using automatic photometric titration*

Mg – Magnesium

68

Allgemeines

Magnesium ist neben Calcium eines der ersten Metalle, das komplexometrisch titriert wurde. Die Titration erfolgt in der Regel in ammoniakalischer gepufferter Lösung bei pH = 10 und kann direkt erfolgen. Da Mg^{2+} sehr oft in Begleitung von Ca^{2+} vorliegt, verweisen wir hier auf die getrennte Bestimmung der beiden Metalle unter «Wasserhärten».

Störmetalle wie Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} und Mn^{2+} können durch Fällung mit Na_2S -Lösung eliminiert werden. Die Probe sollte danach abfiltriert und die überschüssigen Sulfide durch Oxidation zu Sulfat (z. B. mit H_2O_2) vernichtet werden.

Hilfstabelle Äquivalentmassen

1 mL $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L} = x \text{ mg Äquivalent}$

Formel	Molare Masse in g/mol	Äquivalent in mg
Mg	24.305	2.431
$\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$	214.450	21.445
MgCO_3	84.318	8.432
MgCl_2	95.211	9.521
$\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$	203.302	20.330
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	148.315	14.832
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$	256.406	25.641
MgO	40.304	4.030
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	58.320	5.832
MgSO_4	120.360	12.036
$\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	138.380	13.838
$\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$	246.470	24.647

Potentiometrisch mit der Cu-ISE

Reagenzien

- Titrimittel: $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L}$
- Cu-Komplexlösung: $c[\text{Cu}(\text{NH}_4)_2\text{EDTA}] = 0.1 \text{ mol/L}$ (z. B. Merck No. 105217)
- Ammoniakpuffer pH = 10: 54 g NH_4Cl und 350 mL $w(\text{NH}_3) = 25 \%$ werden in dest. H_2O gelöst, gemischt und mit dest. H_2O auf 1 L aufgefüllt.
- Ammoniak: $w(\text{NH}_3) = 25 \%$

Analyse

Saure Probenlösungen werden wenn nötig mit dest. H_2O auf ca. 50 mL verdünnt und mit $w(\text{NH}_3) = 25 \%$ auf einen pH-Wert von ca. 4–5 vorneutralisiert. Man fügt 0.5 mL Cu-Komplexlösung und 5 mL Ammoniakpuffer zu, wartet unter Rühren 10–20 s und titriert dann mit $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L}$ über den ersten Äquivalenzpunkt hinaus.

Berechnung

$$\beta_{\text{Mg}} = \frac{V_{\text{EP1}} \times f \times c_{\text{EDTA}} \times M_{\text{Mg}}}{V_{\text{S}}}$$

β_{Mg} : Magnesiumgehalt der Probe in g/L

V_{EP1} : Verbrauch an EDTA-Masslösung in mL bis zum ersten Äquivalenzpunkt

f : Titer der EDTA-Masslösung

c_{EDTA} : Konzentration der EDTA-Masslösung in mol/L

M_{Mg} : Molare Masse von Magnesium; 24.305 g/mol

V_{S} : Probeneinmass in mL

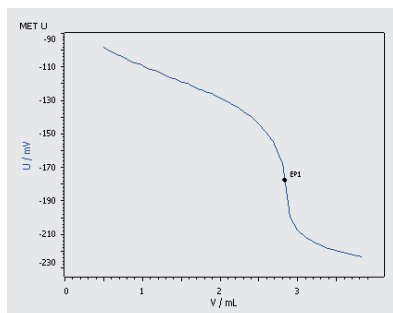


Abbildung 62 Beispiel einer potentiometrischen Titrationskurve von Magnesium mit der Cu-ISE

Weiterführende Literatur zu diesem Thema finden Sie im

- *Application Bulletin AB-101 – Complexometric titrations with the Cu-ISE*
- *Titration Application Note AN-T-128 – Automatic determination of magnesium in aqueous solution with the Cu-ISE*

Photometrisch mit der Optrode bei 610 nm

Reagenzien

- Titriermittel: $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L}$
- Ammoniakpuffer pH = 10: 54 g NH_4Cl und 350 mL $w(\text{NH}_3) = 25 \%$ werden in dest. H_2O gelöst, gemischt und mit dest. H_2O auf 1 L aufgefüllt.
- Ammoniak: $w(\text{NH}_3) = 25 \%$
- Indikatorlösung: Eriochromschwarz T; 100 mg Eriochromschwarz T wird in 100 mL Ethanol gelöst.

Analyse

Saure Probenlösungen werden wenn nötig mit dest. H_2O auf ca. 100 mL verdünnt, mit $w(\text{NH}_3) = 25 \%$ auf einen pH-Wert von ca. 4–5 vorneutralisiert und entgast. Nach Zugabe von 5 mL Ammoniakpuffer und 0.5 mL Indikatorlösung titriert man mit $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L}$ über den ersten Äquivalenzpunkt hinaus.

Berechnung

$$\beta_{\text{Mg}} = \frac{V_{\text{EP1}} \times f \times c_{\text{EDTA}} \times M_{\text{Mg}}}{V_{\text{S}}}$$

β_{Mg} : Magnesiumgehalt der Probe in g/L

V_{EP1} : Verbrauch an EDTA-Masslösung in mL bis zum ersten Äquivalenzpunkt

f : Titer der EDTA-Masslösung

c_{EDTA} : Konzentration der EDTA-Masslösung in mol/L

M_{Mg} : Molare Masse von Magnesium; 24.305 g/mol

V_{S} : Probeneinmass in mL

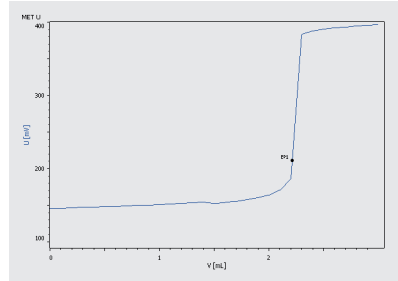


Abbildung 63 Photometrische Titrationskurve von Magnesium mit der Optrode bei 610 nm

Weiterführende Literatur zu diesem Thema finden Sie im

- *Application Bulletin AB-125 – Simultaneous determination of calcium, magnesium, and alkalinity by complexometric titration with potentiometric or photometric indication in water and beverage samples*

Mn – Mangan

Allgemeines

Mangan verhält sich bei der komplexometrischen Titration ganz ähnlich wie das Mg^{2+} . Zu beachten ist aber, dass nur Mn^{2+} titriert werden kann. Da in alkalischer Lösung zuerst $\text{Mn}(\text{OH})_2$ und dann, durch Reaktion mit Luftsauerstoff, $\text{Mn}(\text{OH})_3$ gebildet wird, sind bei der photometrischen Titration einige Vorkehrungen zu treffen. Der Probenlösung wird Ascorbinsäure zugesetzt, um allfälliges Mn^{3+} zu reduzieren, und Triethanol-

amin-hydrochlorid, um eine Ausfällung von $\text{Mn}(\text{OH})_2$ zu verhindern. Dadurch werden zusätzlich Fe^{3+} - und Al^{3+} -Ionen maskiert. Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} und die Pt-Metalle können bei der photometrischen Titration durch KCN maskiert werden. Ca^{2+} und Mg^{2+} werden mit-erfasst. In ihrer Anwesenheit muss Mangan vorgängig z. B. als MnO_2 abgetrennt werden. (Die Reduktion von MnO_2 kann durch Oxalsäure erfolgen).

Hilfstabelle Äquivalentmassen

1 mL $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L} = x \text{ mg Äquivalent}$

Formel	Molare Masse in g/mol	Äquivalent in mg
Mn	54.938	5.494
MnCO_3	114.974	11.497
MnCl_2	125.844	12.584
$\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$	197.905	19.791
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$	251.009	25.101
MnO	70.937	7.094
MnO_2	86.937	8.694
$\text{Mn}(\text{OH})_2$	88.953	8.895
MnSO_4	151.000	15.100
$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	169.015	16.902
$\text{MnSO}_4 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$	223.060	22.306

Potentiometrisch mit der Cu-ISE

Reagenzien

- Titrimittel 1: $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L}$
- Titrimittel 2: $c(\text{CuSO}_4) = 0.1 \text{ mol/L}$;
24.97 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ wird in dest. H_2O gelöst, gemischt und mit dest. H_2O auf 1 L aufgefüllt.
- Ammoniakpuffer: 54 g NH_4Cl und 350 mL $w(\text{NH}_3) = 25 \%$ werden in dest. H_2O gelöst, gemischt und mit dest. H_2O auf 1 L aufgefüllt.
- Ammoniak: $w(\text{NH}_3) = 25 \%$

Analyse

Die saure Probenlösung, die nicht mehr als 45 mg Mn^{2+} enthalten soll, wird wenn nötig mit dest. H_2O auf ca. 50 mL verdünnt und falls notwendig mit $w(\text{NH}_3) = 25 \%$ auf einen pH-Wert im Bereich 3–4 vorneutralisiert. Nach Zugabe von 10 mL $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L}$ und 5 mL Ammoniakpuffer titriert man mit $c(\text{CuSO}_4) = 0.1 \text{ mol/L}$ über den ersten Äquivalenzpunkt hinaus.

Berechnung

$$\beta_{\text{Mn}} = \frac{(V_{\text{EDTA}} \times f_1 \times c_{\text{EDTA}} - V_{\text{EP1}} \times f_2 \times c_{\text{CuSO}_4}) \times M_{\text{Mn}}}{V_{\text{S}}}$$

β_{Mn} : Mangangehalt der Probe in g/L

V_{EDTA} : Zugegebene Menge an EDTA-Masslösung in mL

f_1 : Titer der EDTA-Masslösung

c_{EDTA} : Konzentration der EDTA-Masslösung in mol/L

V_{EP1} : Verbrauch an CuSO_4 -Masslösung in mL bis zum ersten Äquivalenzpunkt

f_2 : Titer der CuSO_4 -Masslösung

c_{CuSO_4} : Konzentration der CuSO_4 -Masslösung in mol/L

M_{Mn} : Molare Masse von Mangan; 54.938 g/mol

V_{S} : Probeneinmass in mL

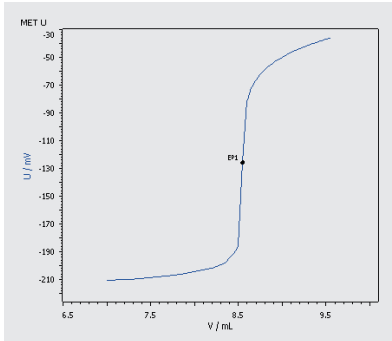


Abbildung 64 Potentiometrische Titrationskurve von Mangan mit der Cu-ISE

Photometrisch mit der Optrode bei 610 nm

Reagenzien

- Titriermittel: $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L}$
- Triethanolamin-hydrochlorid $w(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3 \cdot \text{HCl}) = 20 \%$; 100 g $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3 \cdot \text{HCl}$ wird in dest. H_2O gelöst, gemischt und mit dest. H_2O auf 500 mL aufgefüllt.
- Ascorbinsäure: (Vitamin C), p.a.
- Ammoniakpuffer: 54 g NH_4Cl und 350 mL $w(\text{NH}_3) = 25 \%$ werden in dest. H_2O gelöst, gemischt und mit dest. H_2O auf 1 L aufgefüllt.
- Natronlauge: $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$
- Indikatorlösung: Eriochromschwarz T; 100 mg Eriochromschwarz T wird in 100 mL Ethanol gelöst.

Weiterführende Literatur zu diesem Thema finden Sie im

- *Application Bulletin AB-101 – Complexometric titrations with the Cu-ISE*
- *Titration Application Note AN-T-120 – Automatic manganese determination in aqueous solution using the ion-selective copper electrode (Cu-ISE)*

Analyse

Die saure Probenlösung wird mit 10 mL $w(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3 \cdot \text{HCl}) = 20 \%$ und einer Spatelspitze Ascorbinsäure versetzt und wenn nötig mit dest. H_2O auf ca. 75 mL verdünnt. Dann wird mit $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$ auf einen pH-Wert von ca. 7 vorneutralisiert. Nach Zugabe von 5 mL Ammoniakpuffer und 0.25 mL Indikatorlösung titriert man mit $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L}$ über den ersten Äquivalenzpunkt hinaus.

Berechnung

$$\beta_{\text{Mn}} = \frac{V_{\text{EP1}} \times f \times c_{\text{EDTA}} \times M_{\text{Mn}}}{V_{\text{S}}}$$

- β_{Mn} : Mangengehalt der Probe in g/L
 V_{EP1} : Verbrauch an EDTA-Masslösung in mL bis zum ersten Äquivalenzpunkt
 f : Titer der EDTA-Masslösung
 c_{EDTA} : Konzentration der EDTA-Masslösung in mol/L
 M_{Mn} : Molare Masse von Mangan; 54.938 g/mol
 V_{S} : Probeneinmass in mL

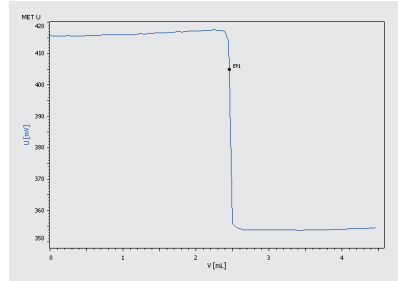


Abbildung 65 Beispiel einer photometrischen Titrationskurve von Mangan mit der Optrode bei 610 nm

Weiterführende Literatur zu diesem Thema finden Sie im

- *Titration Application Note AN-T-141 – Automatic photometric determination of manganese using the Optrode*

Ni – Nickel

Allgemeines

Nickel lässt sich in ammoniakalischen Lösungen sehr gut titrieren. Allerdings werden hier Erdalkalitionen miterfasst, wenn sie in grösseren Mengen vorliegen. Hohe Konzentrationen von Al^{3+} , Fe^{3+} und Mn^{2+} können durch Zusatz von Triethanolamin maskiert werden.

Ni^{2+} kann von störenden Metallionen (Ausnahme Pd^{2+}) abgetrennt werden, indem man es mit Dimethylglyoxim ausfällt. Der Niederschlag wird in konz. HCl gelöst, mit einem Überschuss von Na_2EDTA versetzt, mit NH_3 auf einen pH-Wert von 10 gestellt und dann mit z. B. Zn^{2+} -Masslösung gegen Eriochromschwarz T titriert.

Hilfstabelle für Äquivalentmassen

1 mL c(Na₂EDTA) = 0.1 mol/L = x mg Äquivalent

Formel	Molare Masse in g/mol	Äquivalent in mg
Ni	58.693	5.869
NiCO ₃	118.702	11.870
NiCl ₂	129.599	12.960
NiCl ₂ · 6 H ₂ O	237.691	23.769
Ni(NO ₃) ₂	182.703	18.270
Ni(NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O	290.795	29.080
NiO	74.693	7.469
NiSO ₄	154.756	15.476
NiSO ₄ · 7 H ₂ O	280.863	28.086

Potentiometrisch mit der Cu-ISE**Reagenzien**

- Titrimittel: c(Na₂EDTA) = 0.1 mol/L
- Cu-Komplexlösung:
c[Cu(NH₄)₂EDTA] = 0.1 mol/L
(z. B. Merck No. 105217)
- Ammoniakpuffer: 54 g NH₄Cl und 350 mL w(NH₃) = 25 % werden in dest. H₂O gelöst, gemischt und mit dest. H₂O auf 1 L aufgefüllt.
- Natronlauge: c(NaOH) = 1 mol/L

Analyse

Die Probenlösung wird wenn nötig mit dest. H₂O auf ca. 50 mL verdünnt und falls notwendig mit c(NaOH) = 1 mol/L auf einen pH-Wert von 4–5 vorneutralisiert. Man fügt 5 mL Ammoniakpuffer und 0.5 mL Cu-Komplexlösung zu, wartet unter Rühren 10–20 s und titriert dann mit c(Na₂EDTA) = 0.1 mol/L über den ersten Äquivalenzpunkt hinaus.

Berechnung

$$\beta_{\text{Ni}} = \frac{V_{\text{EP1}} \times f \times c_{\text{EDTA}} \times M_{\text{Ni}}}{V_{\text{S}}}$$

- β_{Ni} : Nickelgehalt der Probe in g/L
 V_{EP1} : Verbrauch an EDTA-Masslösung in mL bis zum ersten Äquivalenzpunkt
 f: Titer der EDTA-Masslösung
 c_{EDTA} : Konzentration der EDTA-Masslösung in mol/L
 M_{Ni} : Molare Masse von Nickel; 58.693 g/mol
 V_{S} : Probeneinmass in mL

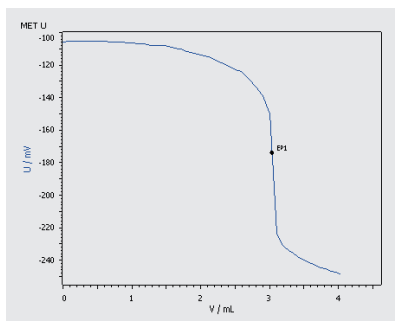


Abbildung 66 Potentiometrische Titrationskurve von Nickel mit der Cu-ISE

Photometrisch mit der Optrode bei 574 nm

Reagenzien

- Titriermittel: $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L}$
- Ammoniakkpuffer: 54 g NH_4Cl und 350 mL $w(\text{NH}_3) = 25 \%$ werden in dest. H_2O gelöst, gemischt und mit dest. H_2O auf 1 L aufgefüllt.
- Natronlauge: $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$
- Indikatorlösung: Murexid; 0.2 g Murexid (1:100 mit NaCl vermischt) wird in 50 mL dest. H_2O gelöst.

Analyse

Die Probenlösung wird wenn nötig mit dest. H_2O auf ca. 50 mL verdünnt und falls notwendig mit $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$ auf einen pH-Wert von 4–5 vorneutralisiert. Nach Zugabe von 5 mL Ammoniakkpuffer und 5 mL Indikatorlösung titriert man mit $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L}$ über den ersten Äquivalenzpunkt hinaus. Im Umschlagsbereich darf nicht zu schnell titriert werden.

Weiterführende Literatur zu diesem Thema finden Sie im

- *Application Bulletin AB-101 – Complexometric titrations with the Cu-ISE*
- *Titration Application Note AN-T-129 – Automatic determination of nickel in aqueous solution with the Cu-ISE*

Berechnung

$$\beta_{\text{Ni}} = \frac{V_{\text{EP1}} \times f \times c_{\text{EDTA}} \times M_{\text{Ni}}}{V_{\text{S}}}$$

β_{Ni} : Nickelgehalt der Probe in g/L

V_{EP1} : Verbrauch an EDTA-Masslösung in mL bis zum ersten Äquivalenzpunkt

f: Titer der EDTA-Masslösung

c_{EDTA} : Konzentration der EDTA-Masslösung in mol/L

M_{Ni} : Molare Masse von Nickel; 58.693 g/mol

V_{S} : Probeneinmass in mL

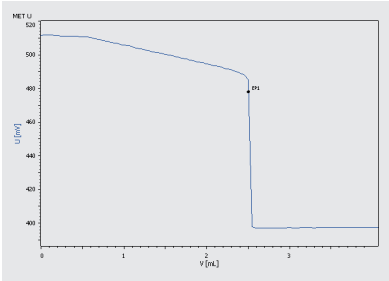


Abbildung 67 Beispiel einer photometrischen Titrationskurve von Nickel mit der Optrode bei 574 nm

Weiterführende Literatur zu diesem Thema finden Sie im

- *Titration Application Note AN-T-150 – Determination of nickel using automatic photometric titration*

Pb – Blei

Allgemeines

Die komplexometrische Titration von Pb^{2+} kann direkt, über Verdrängungsreaktionen (z. B. mit MgEDTA) oder durch Rücktitration in alkalischer Lösung erfolgen. Sulfate sollten möglichst nicht vorhanden sein, da in deren Gegenwart Pb^{2+} als PbSO_4 gefällt wird. In alkalischer Lösung sollte der pH-Wert mit NaOH auf 10 eingestellt und Tartrat als Hilfskomplexbildner verwendet werden. Dies verhindert eine Ausfällung von Pb^{2+} als Pb(OH)_2 . Dabei darf der Tartratüberschuss nicht zu

gross sein, da sonst die effektiven Stabilitätskonstanten des Indikators (Erio-chrom-schwarz T) bzw. des PbEDTA -Komplexes zu stark herabgesetzt würden.

Die photometrische Titration in leicht saurem Medium erlaubt die Pb -Bestimmung auch in Gegenwart von Phosphat und Erdalkalitionen und ist auch für Bestimmungen in niedrigen Konzentrationsbereichen geeignet.

Hilfstabelle Äquivalentmassen

1 mL $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L} = x \text{ mg}$ Äquivalent

Formel	Molare Masse in g/mol	Äquivalent in mg
Pb	207.200	20.720
$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	325.288	32.529
$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$	379.334	37.933
$\text{Pb}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_4$	323.444	32.344
PbCO_3	267.209	26.721
PbCl_2	278.106	27.811
PbO	223.199	22.320
$\text{Pb}(\text{OH})_2$	241.215	24.122
$\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$	811.543	27.051
PbSO_4	303.263	30.326
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	331.210	33.121

Potentiometrisch mit der Cu-ISE

Reagenzien

- Titrimittel: $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L}$
- Cu-Komplexlösung: $c[\text{Cu}(\text{NH}_4)_2\text{EDTA}] = 0.1 \text{ mol/L}$ (z. B. Merck No. 105217)
- Ammoniakpuffer: 54 g NH_4Cl und 350 mL $w(\text{NH}_3) = 25 \%$ werden in dest. H_2O gelöst, gemischt und mit dest. H_2O auf 1 L aufgefüllt.
- Natronlauge: $c(\text{NaOH}) = 2 \text{ mol/L}$
- Ammoniumtartrat-Lösung: $\beta((\text{NH}_4)_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) = 250 \text{ g/L}$

Analyse

Saure Probenlösungen werden wenn nötig mit $c(\text{NaOH}) = 2 \text{ mol/L}$ auf einen pH-Wert von 4–5 vorneutralisiert. Anschliessend gibt man 50 mL Ammoniumtartrat-Lösung, 1 mL Ammoniakpuffer, 0.5 mL Cu-Komplexlösung und 5 mL $c(\text{NaOH}) = 2 \text{ mol/L}$ zu, wartet unter Rühren 30 s und titriert mit $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L}$ über den ersten Äquivalenzpunkt hinaus.

Berechnung

$$\beta_{\text{Pb}} = \frac{V_{\text{EP1}} \times f \times c_{\text{EDTA}} \times M_{\text{Pb}}}{V_{\text{S}}}$$

- β_{Pb} : Bleigehalt der Probe in g/L
 V_{EP1} : Verbrauch an EDTA-Masslösung in mL bis zum ersten Äquivalenzpunkt
 f: Titer der EDTA-Masslösung
 c_{EDTA} : Konzentration der EDTA-Masslösung in mol/L
 M_{Pb} : Molare Masse von Blei; 207.200 g/mol
 V_{S} : Probeneinmass in mL

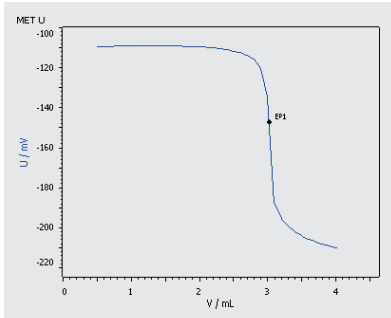


Abbildung 68 Potentiometrische Titrationskurve von Blei mit der Cu-ISE

Photometrisch mit der Optrode bei 574 nm

Reagenzien

- Titriermittel 1: $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L}$
- Titriermittel 2: $c(\text{ZnSO}_4) = 0.1 \text{ mol/L}$; 28.8 g $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ wird in dest. H_2O gelöst, gemischt und mit dest. H_2O auf 1 L aufgefüllt.
- Acetatpuffer: 123 g Natriumacetat und 50 mL Eisessig werden in dest. H_2O gelöst, gemischt und mit dest. H_2O auf 1 L aufgefüllt.
- Natronlauge: $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$
- Indikatorlösung: Xylenorange; 50 mg Xylenorange Dinatriumsalz; wird in 50 mL dest. H_2O gelöst.

Analyse

Die Probenlösung wird wenn nötig mit dest. H_2O auf ca. 50 mL verdünnt und falls notwendig mit $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$ auf einen pH-Wert zwischen 5 und 6 eingestellt. Man gibt 10 mL Acetatpuffer, 5 mL $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L}$ und 0.5 mL Indikatorlösung zu. Man lässt 1 min reagieren und titriert mit $c(\text{ZnSO}_4) = 0.1 \text{ mol/L}$ über den ersten Äquivalenzpunkt hinaus.

Weiterführende Literatur zu diesem Thema finden Sie im

- *Application Bulletin AB-101 – Complexometric titrations with the Cu-ISE*
- *Titration Application Note AN-T-130 – Automatic determination of lead in aqueous solution with the Cu-ISE*

Berechnung

$$\beta_{\text{Pb}} = \frac{(V_{\text{EDTA}} \times f_1 \times c_{\text{EDTA}} - V_{\text{EP1}} \times f_2 \times c_{\text{ZnSO}_4}) \times M_{\text{Pb}}}{V_{\text{S}}}$$

β_{Pb} : Bleigehalt der Probe in g/L

V_{EDTA} : Zugegebene Menge an EDTA-Masslösung in mL

f_1 : Titer der EDTA-Masslösung

c_{EDTA} : Konzentration der EDTA-Masslösung in mol/L

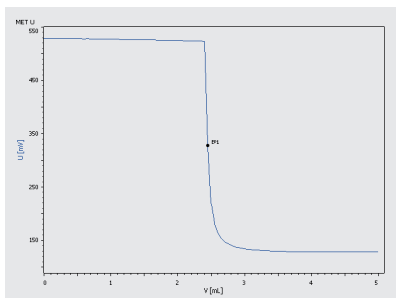
V_{EP1} : Verbrauch an ZnSO_4 -Masslösung in mL bis zum ersten Äquivalenzpunkt

f_2 : Titer der ZnSO_4 -Masslösung

c_{ZnSO_4} : Konzentration der ZnSO_4 -Masslösung in mol/L

M_{Pb} : Molare Masse von Blei; 207.200 g/mol

V_{S} : Probeneinmass in mL



Weiterführende Literatur zu diesem Thema finden Sie im

- *Titration Application Note AN-T-140 – Automated photometric determination of lead using the Optrode*

Abbildung 69 Beispiel einer photometrischen Titrationskurve von Blei mit der Optrode bei 574 nm

Pd – Palladium

Allgemeines

Über die komplexometrische Titration der Platinmetalle existieren relativ wenige Literaturangaben. Pd^{2+} wird in der Regel durch Rücktitration eines EDTA-Überschusses bestimmt. Dieser Überschuss wird mit einer geeigneten Masslösung titriert, z. B. mit Zn^{2+} in alkalischer Lösung gegen Eriochromschwarz T. (Die Lösung muss in diesem Fall mit NaOH alkalisch gestellt werden, da Pd^{2+} mit Ammoniak sehr stabile, nicht titrierbare Pd-Amin-Komplexe bildet). Gegen Xylenolorange wird bei pH

= 3.0 mit Th^{4+} oder bei einem pH-Wert im Bereich von 4 bis 5 mit Ti^{3+} der EDTA-Überschuss zurücktitriert. In unserem Beispiel titrieren wir im pH-Bereich von 4 bis 5 gegen Xylenorange und verwenden als Titrant das weniger toxische Zn^{2+} .

Da Pt mit Chloridionen sehr starke Komplexe bildet, kann Pd^{2+} in Gegenwart von Chloridionen störungsfrei neben Pt bestimmt werden.

Hilfstabelle für Äquivalentmassen

1 mL c(Na_2EDTA) = 0.1 mol/L = x mg Äquivalent

Formel	Molare Masse in g/mol	Äquivalent in mg
Pd	106.420	10.642
PdCl_2	177.326	17.733
$\text{PdCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	213.357	21.336
PdCl_4	248.232	24.823
PdCl_6	319.138	31.914
$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$	230.430	23.043
PdO	122.419	12.242
PdSO_4	202.483	20.248
$\text{PdSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	238.513	23.851

Photometrisch mit der Optrode bei 610 nm

Reagenzien

- Titriermittel 1: $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L}$
- Titriermittel 2: $c(\text{ZnSO}_4) = 0.1 \text{ mol/L}$; 28.8 g $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ wird in ca. 500 mL dest. H_2O gelöst. Man gibt 0.5 mL $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 96 \%$ zu, mischt und füllt mit dest. H_2O auf 1 L auf. 100 mL dieser Lösung werden gemischt und mit dest. H_2O auf 1 L verdünnt.
- Acetatpuffer pH = 4.7: 123 g Natriumacetat und 50 mL Eisessig werden in dest. H_2O gelöst, gemischt und mit dest. H_2O auf 1 L aufgefüllt.
- Indikatorlösung: Xylenolorange; 100 mg Xylenolorange Dinatriumsalz wird in 100 mL deion. H_2O gelöst.

Analyse

Die saure Probenlösung, die nicht mehr als ca. 20 mg Pd^{2+} enthalten soll, wird wenn nötig mit dest. H_2O auf ca. 100 mL verdünnt und entgast. Man gibt 10 mL Acetatpuffer, 5 mL $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L}$ und 10 mL Indikatorlösung zu und titriert mit $c(\text{ZnSO}_4) = 0.1 \text{ mol/L}$ über den ersten Äquivalenzpunkt hinaus.

Berechnung

$$\beta_{\text{Pd}} = \frac{(V_{\text{EDTA}} \times f_1 \times c_{\text{EDTA}} - V_{\text{EP1}} \times f_2 \times c_{\text{ZnSO}_4}) \times M_{\text{Pd}}}{V_5}$$

β_{Pd} : Palladiumgehalt der Probe in g/L

V_{EDTA} : Zugegebene Menge an EDTA-Masslösung in mL

f_1 : Titer der EDTA-Masslösung

c_{EDTA} : Konzentration der EDTA-Masslösung in mol/L

V_{EP1} : Verbrauch an ZnSO_4 -Masslösung in mL bis zum ersten Äquivalenzpunkt

f_2 : Titer der ZnSO_4 -Masslösung

c_{ZnSO_4} : Konzentration der ZnSO_4 -Masslösung in mol/L

M_{Pd} : Molare Masse von Palladium; 106.420 g/mol

V_5 : Probeneinmass in mL

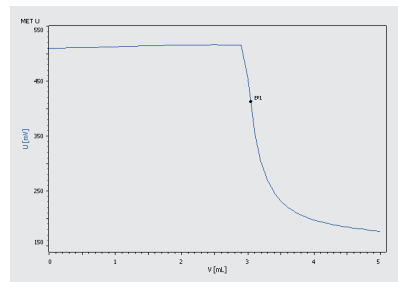


Abbildung 70 Photometrische Titrationskurve von Palladium mit der Optrode bei 610 nm

Weiterführende Literatur zu diesem Thema finden Sie im

- *Titration Application Note AN-T-145 – Determination of palladium using automatic photometric titration*

Sn – Zinn

Allgemeines

Zinn bildet in seinen beiden Wertigkeitsstufen (II und IV) mit z. B. EDTA stabile Komplexe, die wegen ihrer hohen Komplexbildungskonstanten ($\log K_f = \text{ca. } 22$) in sauren Lösungen titriert werden.

Saure Lösungen sind auch deshalb anzuwenden, weil Zinnionen stabile Hydroxokomplexe bilden, die sich nicht oder nur

sehr schwer titrieren lassen. Vorneutralisierungen müssen entsprechend sorgfältig unter starkem Rühren durchgeführt werden.

Störende Pb^{2+} -Ionen werden in der Regel als PbSO_4 ausgefällt und durch Filtration aus der Lösung entfernt.

Hilfstabelle Äquivalentmassen

1 mL $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L} = x \text{ mg Äquivalent}$

Formel	Molare Masse in g/mol	Äquivalent in mg
Sn	118.710	11.871
SnCl_2	189.616	18.962
$\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$	225.647	22.565
SnCl_4	260.522	26.052
$\text{SnCl}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$	350.598	35.060
SnF_2	156.707	15.671
SnF_4	194.704	19.470
SnO	134.709	13.471
SnO_2	150.709	15.071
$\text{Sn}(\text{OH})_2$	152.725	15.273
$\text{Sn}(\text{OH})_4$	186.739	18.674
SnSO_4	214.773	21.477

Photometrisch mit der Optrode bei 574 nm

Reagenzien

- Titrimittel: $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L}$
- Puffer: $\text{pH} = 2.1$; 5.88 g Zitronensäure und 3.58 g NaCl werden in 700 mL $c(\text{HCl}) = 0.1 \text{ mol/L}$ gelöst und mit $c(\text{NaOH}) = 2 \text{ mol/L}$ auf $\text{pH } 2.1$ eingestellt. Die Lösung wird in einen

1-L-Messkolben überführt und mit dest. H_2O bis zur Marke aufgefüllt.

- Indikatorlösung: Xylenorange; 25 mg Xylenorange Dinatriumsalz wird in 100 mL dest. H_2O gelöst.

Analyse

Die stark saure Probenlösung, die nicht mehr als 100 mg Sn²⁺ oder Sn⁴⁺ enthalten soll, wird mit 10 mL Puffer pH = 2.1 und 80 mL deion. H₂O versetzt. Anschließend wird 0.5 mL Indikatorlösung zugegeben und mit c(Na₂EDTA) = 0.1 mol/L über den ersten Äquivalenzpunkt hinaus titriert.

Berechnung

$$\beta_{\text{Sn}} = \frac{V_{\text{EP1}} \times f \times c_{\text{EDTA}} \times M_{\text{Sn}}}{V_{\text{S}}}$$

- β_{Sn} : Zinngehalt der Probe in g/L
 V_{EP1} : Verbrauch an EDTA-Masslösung in mL bis zum ersten Äquivalenzpunkt
 f : Titer der EDTA-Masslösung
 c_{EDTA} : Konzentration der EDTA-Masslösung in mol/L
 M_{Sn} : Molare Masse von Zinn; 118.710 g/mol
 V_{S} : Probeneinmass in mL

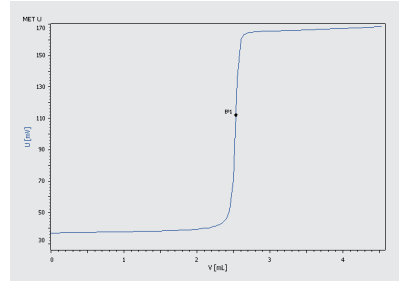


Abbildung 71 Beispiel einer photometrischen Titrationskurve von Zinn mit der Optrode bei 574 nm

Weiterführende Literatur zu diesem Thema finden Sie im

- *Titration Application Note AN-T-146 – Automatic determination of tin using photometric titration*

Th – Thorium

Allgemeines

Thorium bildet mit Komplexbildnern sehr starke Komplexe mit hohen Komplexbildungskonstanten. So kann es mit z. B. Na₂EDTA gegen Xylenolorange noch bei pH-Werten < 1 titriert werden. Bei diesen tiefen pH-Werten stören zweiwertige Kationen (mit Ausnahme von Hg²⁺) nicht.

Einige Autoren (Pribil, R., Burger, K., Milner, G. W. C., Edwards, J. W.) weisen darauf hin, dass Thorium mit Sulfaten noch stärkere Komplexe als mit EDTA bilden kann und dadurch bei pH-Werten > 1 wieder EDTA freigesetzt wird. Diesen Umstand nutzen sie aus, um Th⁴⁺ neben

Zr⁴⁺ zu bestimmen. Zuerst wird die Summe von Th⁴⁺ und Zr⁴⁺ bestimmt, indem man einen EDTA-Überschuss bei einem pH-Wert von 2.5–2.7 mit Bi³⁺-Masslösung gegen Xylenorange zurücktitriert. Dann wird die austitrierte Lösung mit HNO₃

auf pH 1.2–1.3 angesäuert, ca. 2 g Ammoniumsulfat zugesetzt und die freigewordenen EDTA-Moleküle wiederum mit Bi³⁺-Masslösung gegen denselben Indikator titriert.

Hilfstabelle Äquivalentmassen

1 mL c(Na₂EDTA) = 0.1 mol/L = x mg Äquivalent

Formel	Molare Masse in g/mol	Äquivalent in mg
Th	232.038	23.204
Th(NO ₃) ₄ · 5 H ₂ O	570.134	57.013
ThO ₂	264.037	26.404
Th(OH) ₄	300.067	30.007
Th(SO ₄) ₂	424.150	42.415
Th(SO ₄) ₂ · 9 H ₂ O	586.290	58.629

Photometrisch mit der Optrode bei 574 nm

Reagenzien

- Titriermittel: c(Na₂EDTA) = 0.1 mol/L
- Acetatpuffer: 123 g Natriumacetat und 50 mL w(NH₃) = 25 % werden in einen 1-L-Messkolben gegeben, gemischt und mit dest. H₂O bis zur Marke aufgefüllt.
- Indikatorlösung: Xylenorange; 50 mg Xylenorange Dinatriumsalz wird in 50 mL dest. H₂O gelöst.

Analyse

Die Probenlösung wird wenn nötig mit dest. H₂O auf ca. 100 mL verdünnt. Anschliessend wird entgast und 0.5 mL Indikatorlösung sowie 10 mL Acetatpuffer zugegeben. Danach wird mit c(Na₂EDTA) = 0.1 mol/L über den ersten Äquivalenzpunkt hinaus titriert.

Berechnung

$$\beta_{\text{Th}} = \frac{V_{\text{EP1}} \times f \times c_{\text{EDTA}} \times M_{\text{Th}}}{V_{\text{S}}}$$

- β_{Th}: Thoriumgehalt der Probe in g/L
 V_{EP1}: Verbrauch an EDTA-Masslösung in mL bis zum ersten Äquivalenzpunkt
 f: Titer der EDTA-Masslösung
 c_{EDTA}: Konzentration der EDTA-Masslösung in mol/L
 M_{Th}: Molare Masse von Thorium; 232.038 g/mol
 V_S: Probeneinmass in mL

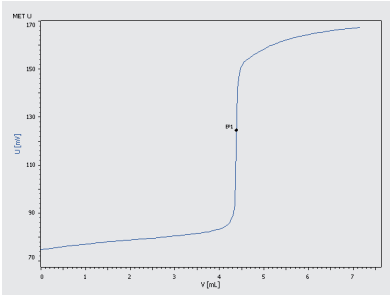


Abbildung 72 Photometrische Titrationskurve von Thorium mit der Optrode bei 574 nm

Weiterführende Literatur zu diesem Thema finden Sie im

- *Titration Application Note AN-T-149 – Determination of thorium using automatic photometric titration*

Tl – Thallium

Allgemeines

Tl^+ bildet nur sehr schwache Komplexe, während Tl^{3+} starke Komplexe mit einer hohen Komplexbildungskonstante bildet. Dieses Metall wird daher in seiner dreiwertigen Form titriert. Die Bestimmungen erfolgen in leicht saurer Lösung, wo sie z. B. durch allfällig vorhandene Erdalkalitionen nicht gestört werden.

Das Thallium liegt oft als Tl^+ -Ion vor. Zur Oxidation zum Tl^{3+} verwendet man am besten Königswasser (Mischung aus

HNO_3 und HCl), da Salpetersäure allein nicht ausreicht. Dabei wird die Probe mit Königswasser versetzt und fast bis zur Trockne eingedampft.

Tl^+ kann gut von störenden Metallionen abgetrennt werden, indem man der Probenlösung etwas Kaliumiodid-Lösung zusetzt, das ausgefallene TlI abfiltriert und wie oben beschrieben mit Königswasser zu Tl^{3+} oxidiert.

Hilfstabelle Äquivalentmassen

1 mL $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L} = x \text{ mg Äquivalent}$

Formel	Molare Masse in g/mol	Äquivalent in mg
Tl	204.383	20.438
Ti_2CO_3	468.775	23.439
TlCl	239.836	23.439
TlCl_3	310.742	31.074
TlI	331.287	33.129
TlNO_3	266.387	26.639
$\text{Tl}(\text{NO}_3)_3$	444.765	44.477
Tl_2O	424.762	21.238
Tl_2O_3	456.764	22.838
Tl_2SO_4	504.829	25.241
$\text{Tl}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$	823.061	41.153

Potentiometrisch mit der Cu-ISE

Reagenzien

- Titrimittel 1: $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L}$
- Titrimittel 2: $c(\text{CuSO}_4) = 0.1 \text{ mol/L}$
24.97 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ wird in ca. 500 mL dest. H_2O gelöst, nach Zugabe von 0.5 mL $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 96 \%$ gemischt und mit dest. H_2O auf 1 L aufgefüllt.
- Acetatpuffer pH = 4.7: 116 g Ammoniumacetat und 86 mL Eisessig werden in dest. H_2O gelöst, gemischt und mit dest. H_2O auf 1 L aufgefüllt.
- Ammoniak: $w(\text{NH}_3) = 25 \%$

Analyse

Die saure Probenlösung, die nicht mehr als 150 mg Ti^{3+} enthalten soll, wird wenn nötig mit dest. H_2O auf ca. 50 mL verdünnt. Man gibt 5 mL Acetatpuffer und 10 mL $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L}$ zu und stellt den pH-Wert falls notwendig mit $w(\text{NH}_3) = 25 \%$ auf 4.5–4.7 ein. Dann titriert man mit $c(\text{CuSO}_4) = 0.1 \text{ mol/L}$ über den ersten Äquivalenzpunkt hinaus.

Berechnung

$$\beta_{\text{Tl}} = \frac{(V_{\text{EDTA}} \times f_1 \times c_{\text{EDTA}} - V_{\text{EP1}} \times f_2 \times c_{\text{CuSO}_4}) \times M_{\text{Tl}}}{V_{\text{S}}}$$

- β_{Tl} : Thalliumgehalt der Probe in g/L
 V_{EDTA} : Zugegebene Menge an EDTA-Masslösung in mL
 f_1 : Titer der EDTA-Masslösung
 c_{EDTA} : Konzentration der EDTA-Masslösung in mol/L
 V_{EP1} : Verbrauch an CuSO_4 -Masslösung in mL bis zum ersten Äquivalenzpunkt
 f_2 : Titer der CuSO_4 -Masslösung
 c_{CuSO_4} : Konzentration der CuSO_4 -Masslösung in mol/L
 M_{Tl} : Molare Masse von Thallium; 204.383 g/mol
 V_{S} : Probeneinmass in mL

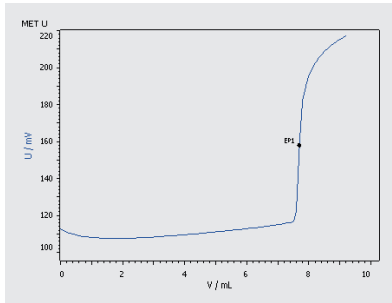


Abbildung 73 Potentiometrische Titrationskurve von Thallium mit der Cu-ISE

Weiterführende Literatur zu diesem Thema finden Sie im

- *Application Bulletin AB-101 – Complexometric titrations with the Cu-ISE*
- *Titration Application Note AN-T-122 – Automatic thallium determination in aqueous solution using the ion-selective copper electrode (Cu-ISE)*

Photometrisch mit der Optrode bei 574 nm

Reagenzien

- Titriermittel: $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L}$
- Acetatpuffer pH = 4.9: 123 g Natriumacetat und 50 mL Eisessig werden in dest. H_2O gelöst, gemischt und mit dest. H_2O auf 1 L aufgefüllt.
- Indikatorlösung: Xylenolorange; 50 mg Xylenolorange Dinatriumsalz wird in 50 mL H_2O gelöst.

Analyse

Die saure Probenlösung wird mit 5 mL Acetatpuffer versetzt und wenn nötig mit dest. H_2O auf ca. 100 mL verdünnt. Man entgast, gibt 0.5 mL Indikatorlösung zu und titriert mit $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L}$ über den ersten Äquivalenzpunkt hinaus.

Berechnung

$$\beta_{\text{Tl}} = \frac{V_{\text{EP1}} \times f \times c_{\text{EDTA}} \times M_{\text{Tl}}}{V_{\text{S}}}$$

- β_{Tl} : Thalliumgehalt der Probe in g/L
- V_{EP1} : Verbrauch an EDTA-Masslösung in mL bis zum ersten Äquivalenzpunkt
- f: Titer der EDTA-Masslösung
- c_{EDTA} : Konzentration der EDTA-Masslösung in mol/L
- M_{Tl} : Molare Masse von Thallium; 204.383 g/mol
- V_{S} : Probeneinmass in mL

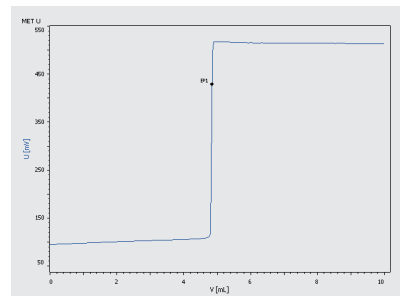


Abbildung 74 Beispiel einer photometrischen Titrationskurve von Thallium mit der Optrode bei 610 nm

Metrohm-Literatur zu diesem Thema

- *Titration Application Note AN-T-147 – Determination of thallium using automatic photometric titration*

Zn – Zink

Allgemeines

Zn^{2+} verhält sich in seinen Komplexen sehr ähnlich wie das Cadmium. Es kann problemlos in alkalischer Lösung titriert werden. Hier wird es allerdings durch die Anwesenheit von Ca^{2+} und Mg^{2+} gestört, die miterfasst werden. In alkalischer Lösung könnte so vorgegangen werden, dass in einer ersten Titration die Gesamtsumme von Zn^{2+} plus Ca^{2+} und Mg^{2+} gegen Eriochromschwarz T erfasst würde.

Dann wird das Zn^{2+} mit KCN maskiert und das freigesetzte Na_2EDTA in einer Folgetitration, z. B. mit MgSO_4 -Masslösung zurücktitriert.

Viel einfacher ist es jedoch, die (photometrische) Titration bei $\text{pH} \approx 5$ durchzuführen – hier stören Ca^{2+} und Mg^{2+} nicht mehr.

Hilfstabelle Äquivalentmassen

1 mL $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L} = x \text{ mg Äquivalent}$

Formel	Molare Masse in g/mol	Äquivalent in mg
Zn	65.409	6.541
$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	183.497	18.350
$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$	219.528	21.953
$\text{Zn}(\text{CN})_2$	117.444	11.744
ZnCO_3	125.418	12.542
ZnCl_2	136.315	13.632
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	189.419	18.942
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$	297.510	29.751
ZnO	81.408	8.142
$\text{Zn}(\text{OH})_2$	99.424	9.942
ZnSO_4	161.472	16.147
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$	287.579	28.758

Potentiometrisch mit der Cu-ISE

Reagenzien

- Titriermittel: $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L}$
- Ammoniakpuffer: 54 g NH_4Cl und 350 mL $w(\text{NH}_3) = 25 \%$ werden in dest. H_2O gelöst, gemischt und mit dest. H_2O auf 1 L aufgefüllt.
- Cu-Komplexlösung: $c[\text{Cu}(\text{NH}_4)_2\text{EDTA}] = 0.1 \text{ mol/L}$ (z. B. Merck No. 105217)
- Natronlauge: $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$

Analyse

Saure Probenlösungen werden wenn nötig mit $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$ auf einen pH-Wert von ca. 5–7 vorneutralisiert und falls notwendig mit dest. H_2O auf ca. 50 mL aufgefüllt. Man gibt 5 mL Pufferlösung und 1 mL Cu-Komplexlösung zu, wartet unter Rühren 20 s und titriert mit $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L}$ über den ersten Äquivalenzpunkt hinaus.

Berechnung

$$\beta_{\text{Zn}} = \frac{V_{\text{EP1}} \times f \times c_{\text{EDTA}} \times M_{\text{Zn}}}{V_{\text{S}}}$$

- β_{Zn} : Zinkgehalt der Probe in g/L
 V_{EP1} : Verbrauch an EDTA-Masslösung in mL bis zum ersten Äquivalenzpunkt
 f : Titer der EDTA-Masslösung
 c_{EDTA} : Konzentration der EDTA-Masslösung in mol/L
 M_{Zn} : Molare Masse von Zink; 65.409 g/mol
 V_{S} : Probeneinmass in mL

Photometrisch mit der Optrode bei 610 nm

Reagenzien

- Titriermittel: $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L}$
- Ammoniakpuffer pH = 10: 54 g NH_4Cl und 350 mL $w(\text{NH}_3) = 25 \%$ werden in dest. H_2O gelöst, gemischt und mit dest. H_2O auf 1 L aufgefüllt.
- Indikatorlösung: Eriochromschwarz T; Jeweils 100 mg Eriochromschwarz T und Ascorbinsäure in 100 mL dest. H_2O lösen.
- Natronlauge: $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$

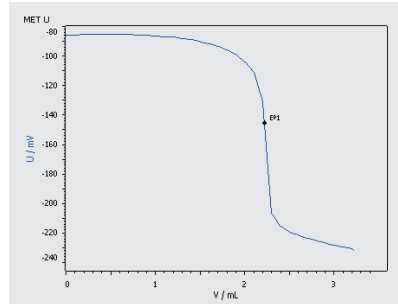


Abbildung 75 Potentiometrische Titrationskurve von Zink mit der Cu-ISE

Weiterführende Literatur zu diesem Thema finden Sie im

- *Application Bulletin AB-101 – Complexometric titrations with the Cu-ISE*
- *Titration Application Note AN-T-108 – Fully automated determination of zinc(II) in aqueous solution*

Analyse

Saure Probenlösungen werden wenn nötig mit $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$ auf einen pH-Wert von ca. 5 vorneutralisiert und falls notwendig mit dest. H_2O auf ca. 50 mL verdünnt. Dann gibt man 5 mL Ammoniakpuffer und 0.25 mL Indikatorlösung zu und titriert mit $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L}$ über den ersten Äquivalenzpunkt hinaus.

Berechnung

$$\beta_{\text{Zn}} = \frac{V_{\text{EP1}} \times f \times C_{\text{EDTA}} \times M_{\text{Zn}}}{V_{\text{S}}}$$

β_{Zn} : Zinkgehalt der Probe in g/L

V_{EP1} : Verbrauch an EDTA-Masslösung in mL bis zum ersten Äquivalenzpunkt

f : Titer der EDTA-Masslösung

C_{EDTA} : Konzentration der EDTA-Masslösung in mol/L

M_{Zn} : Molare Masse von Zink;
65.409 g/mol

V_{S} : Probeneinmass in mL

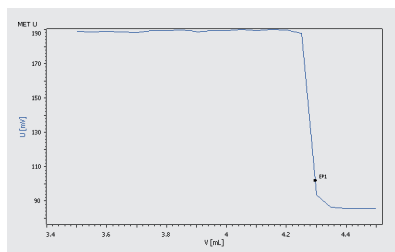


Abbildung 76 Beispiel einer photometrischen Titrationskurve von Zink mit der Optrode bei 610 nm

Metrohm-Literatur zu diesem Thema

- *Titration Application Note AN-T-090 – Photometric EDTA titration of zinc sulfate according to Ph. Eur. and USP*

Zr – Zirkonium und Hf – Hafnium

Allgemeines

Zirkonium neigt wie Al^{3+} zur Bildung von Hydroxokomplexen und muss deshalb in saurer Lösung titriert werden. Fe^{3+} -Ionen stören, können aber durch Zusatz von Ascorbinsäure (Vitamin C) zu nicht mehr störenden Fe^{2+} -Ionen reduziert werden (gilt nur für die photometrische Titration).

Hafnium verhält sich genau gleich wie Zr^{4+} und wird nach den gleichen Vorschriften titriert. Eine titrimetrische Trennung der beiden Metalle ist nicht möglich.

Die EDTA-Komplexe beider Metalle sind relativ stabil ($\log K_f \text{ Zr} = 19.4 / \log K_f \text{ Hf} = 19.1$).

Hilfstabelle für Äquivalentmassen

1 mL $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L} = x \text{ mg Äquivalent}$

Formel	Molare Masse in g/mol	Äquivalent in mg
Hf	178.490	17.849
HfCl ₄	320.302	32.030
Hf(NO ₃) ₄	426.510	42.651
HfO ₂	210.489	21.049
HfSO ₄	274.553	27.455
Zr	91.224	9.122
ZrCl ₄	233.036	23.304
ZrOCl ₂ · 8 H ₂ O	322.252	32.225
Zr(NO ₃) ₄	339.244	33.924
Zr(NO ₃) ₄ · 5 H ₂ O	429.320	42.932
ZrO ₂	123.223	12.322
Zr(OH) ₄	159.253	15.925
Zr(SO ₄) ₂	283.349	28.335
Zr(SO ₄) ₂ · 4 H ₂ O	355.410	35.541

Potentiometrisch mit der Cu-ISE

Reagenzien

- Titrimittel 1: $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L}$
- Titrimittel 2: $c(\text{CuSO}_4) = 0.1 \text{ mol/L}$;
24.97 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ wird in ca.
500 mL dest. H₂O gelöst. Nach Zu-
gabe von 0.5 mL $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 96 \%$
mischt man und füllt mit dest. H₂O
auf 1 L auf.
- Acetatpuffer pH = 4.7: 116 g Ammo-
niumacetat und 86 mL Eisessig werden
in dest. H₂O gelöst, gemischt und mit
dest. H₂O auf 1 L aufgefüllt.
- Ammoniak: $w(\text{NH}_3) = 25 \%$

Analyse

Die saure Probenlösung, die nicht mehr
als 70 mg Zr^{4+} bzw. 130 mg Hf^{4+} enthal-
ten soll, wird wenn nötig mit dest. H₂O
auf ca. 50 mL verdünnt. Nach Zugabe
von 5 mL Acetatpuffer und 10 mL
 $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L}$ stellt man falls
notwendig den pH-Wert mit $w(\text{NH}_3) =$
25 % auf 4.7 ein, lässt ca. 1 min unter
Rühren reagieren und titriert anschlies-
send mit $c(\text{CuSO}_4) = 0.1 \text{ mol/L}$ über den
ersten Äquivalenzpunkt hinaus.

Berechnung

$$\beta_{\text{Zr/Hf}} = \frac{(V_{\text{EDTA}} \times f_1 \times c_{\text{EDTA}} - V_{\text{EP1}} \times f_2 \times c_{\text{CuSO}_4}) \times M_{\text{Zr/Hf}}}{V_S}$$

$\beta_{\text{Zr/Hf}}$: Zirkonium- oder Hafniumgehalt der Probe in g/L

V_{EDTA} : Zugegebene Menge an EDTA-Masslösung in mL

f_1 : Titer der EDTA-Masslösung

c_{EDTA} : Konzentration der EDTA-Masslösung in mol/L

V_{EP1} : Verbrauch an CuSO_4 -Masslösung in mL bis zum ersten Äquivalenzpunkt

f_2 : Titer der CuSO_4 -Masslösung

c_{CuSO_4} : Konzentration der CuSO_4 -Masslösung in mol/L

$M_{\text{Zr/Hf}}$: Molare Masse von Zirkonium bzw. Hafnium; 91.224 g/mol bzw. 178.490 g/mol

V_S : Probeneinmass in mL

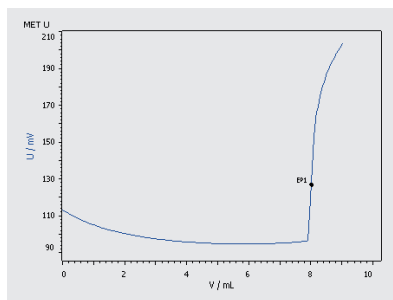


Abbildung 77 Beispiel einer potentiometrischen Titrationskurve von Zirkonium mit der Cu-ISE

Weiterführende Literatur zu diesem Thema finden Sie im

- *Application Bulletin AB-101 – Complexometric titrations with the Cu-ISE*
- *Titration Application Note AN-T-123 – Automatic zirconium determination in aqueous solution with ion-selective copper electrode (Cu-ISE)*

Photometrisch mit der Optrode bei 520 nm

Reagenzien

- Titrimittel: $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L}$
- Puffer $\text{pH} = 1$ (Glycin / Salzsäure): z. B. Merck 109881
- Indikatorlösung: Eriochromcyanin; 40 mg Eriochromcyanin wird in 100 mL dest. H_2O gelöst.

Analyse

Die saure Probenlösung, die nicht mehr als 70 mg Zr^{4+} bzw. 130 mg Hf^{4+} enthalten soll, wird mit 10 mL Puffer $\text{pH} = 1$ und 1 mL Indikatorlösung versetzt. Anschließend wird die Lösung mit 80 mL dest. H_2O versetzt und mit $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L}$ über den ersten Äquivalenzpunkt hinaus titriert.

Berechnung

$$\beta_{\text{Zr/Hf}} = \frac{V_{\text{EP1}} \times f \times C_{\text{EDTA}} \times M_{\text{Zr/Hf}}}{V_{\text{S}}}$$

$\beta_{\text{Zr/Hf}}$: Zirkonium- oder Hafniumgehalt der Probe in g/L

V_{EP1} : Verbrauch an EDTA-Masslösung in mL bis zum ersten Äquivalenzpunkt

f : Titer der EDTA-Masslösung

C_{EDTA} : Konzentration der EDTA-Masslösung in mol/L

$M_{\text{Zr/Hf}}$: Molare Masse von Zirkonium bzw. Hafnium; 91.224 g/mol bzw. 178.490 g/mol

V_{S} : Probeneinmass in mL

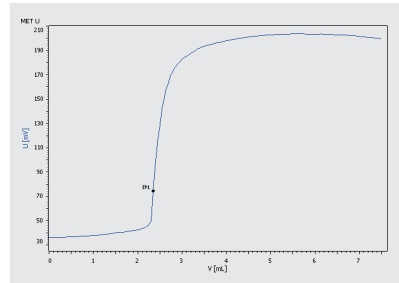


Abbildung 78 Photometrische Titrationskurve von Zirkonium mit der Optrode bei 520 nm

Weiterführende Literatur zu diesem Thema finden Sie im

- *Titration Application Note AN-T-148 – Determination of zirconium using automatic photometric titration*

Anhang

Index

Spezies	Bemerkungen	Sensor	Seiten
Al	allgemein	Cu-ISE	40–41
Al	allgemein	Optrode bei 610 nm	41–42
Al und Mg	Legierungen, Anacida	Cu-ISE	29–31
Al, Ca, Fe, Mg	Zement, Klinker	Optrode bei 610 nm	33–37
Ba	allgemein	Cu-ISE	44
Ba	allgemein	Optrode bei 574 nm	45
Bi	allgemein	Cu-ISE	46–47
Bi	allgemein	Optrode bei 520 nm	47–48
Ca	allgemein	Ca-ISE	49–50
Ca	allgemein	Cu-ISE	50
Ca	allgemein	Optrode bei 610 nm	51
Ca, Al, Fe, Mg	Zement, Klinker	Optrode bei 610 nm	33–37
Cd	allgemein	Cu-ISE	52–53
Cd	allgemein	Optrode bei 610 nm	53–54
Co	allgemein	Cu-ISE	55
Co	allgemein	Optrode bei 574 nm	56
Cu	allgemein	Cu-ISE	58
Cu	allgemein	Optrode bei 520 nm	59
Fe	allgemein	Cu-ISE	61
Fe	allgemein	Optrode bei 610 nm	62
Fe, Al, Ca, Mg	Zement, Klinker	Optrode bei 610 nm	33–37
Ga	allgemein	Cu-ISE	63–64
Ga	allgemein	Optrode bei 610 nm	65
Hf	allgemein	Cu-ISE	90–91
Hf	allgemein	Optrode bei 520 nm	91–92
Hg	allgemein	Optrode bei 502 nm	67
In	allgemein	Cu-ISE	63–64
In	allgemein	Optrode bei 610 nm	65
Mg	allgemein	Cu-ISE	68–69
Mg	allgemein	Optrode bei 610 nm	69–70

Spezies	Bemerkungen	Sensor	Seiten
Mg und Al	Legierungen, Anacida	Cu-ISE	29–31
Mg und Zn	allgemein	Cu-ISE	31–33
Mg, Al, Ca, Fe	Zement, Klinker	Optrode bei 610 nm	33–37
Mn	allgemein	Cu-ISE	71–72
Mn	allgemein	Optrode bei 610 nm	72–73
Ni	allgemein	Cu-ISE	74–75
Ni	allgemein	Optrode bei 574 nm	75–76
Pb	allgemein	Cu-ISE	77–78
Pb	allgemein	Optrode bei 574 nm	78–79
Pd	allgemein	Optrode bei 610 nm	80
Sn	allgemein	Optrode bei 574 nm	81–82
Sr	allgemein	Cu-ISE	44
Sr	allgemein	Optrode bei 574 nm	45
Sulfat	allgemein	Ca-ISE	38–39
Th	allgemein	Optrode bei 574 nm	83–84
Tl	allgemein	Cu-ISE	85–86
Tl	allgemein	Optrode bei 574 nm	86
Wasserhärten	Ca und Mg	Ca-ISE	25–26
Wasserhärten	Ca und Mg	Cu-ISE	26–27
Wasserhärten	Ca und Mg	Optrode bei 610 nm	27–29
Zn	allgemein	Cu-ISE	87–88
Zn	allgemein	Optrode bei 610 nm	88–89
Zn und Mg	allgemein	Cu-ISE	31–33
Zr	allgemein	Cu-ISE	90–91
Zr	allgemein	Optrode bei 520 nm	91–92

Photometrische Indikation des Titrationsäquivalenzpunktes

Spezies	Indikator	Wellenlänge
Al	Xylenolorange	610 nm
Al in Zement	Xylenolorange	610 nm
Ba	Phthaleinpurpur	574 nm
Bi	Xylenolorange	520 nm
Ca	HHSNN	610 nm
Ca in Zement	Murexid	610 nm
Cd	Eriochromschwarz T	610 nm
Co	Murexid	574 nm
Cu	PAN	520 nm
Fe	Sulfosalicylsäure	610 nm
Fe in Zement	Sulfosalicylsäure	610 nm
Ga	Xylenolorange	610 nm
Hf	Eriochromcyanin	520 nm
Hg	Eriochromschwarz T	502 nm
In	Xylenolorange	610 nm
Mg	Eriochromschwarz T	610 nm
Mg in Zement	Methylthymolblau	610 nm
Mn	Eriochromschwarz T	610 nm
Ni	Murexid	574 nm
Pb	Xylenolorange	574 nm
Pd	Xylenolorange	610 nm
Sn	Xylenolorange	574 nm
Sr	Phthaleinpurpur	574 nm
Th	Xylenolorange	574 nm
Tl	Xylenolorange	574 nm
Wasser, Calciumhärte	HHSNN	610 nm
Wasser, Gesamthärte	Eriochromschwarz T	610 nm
Zn	Eriochromschwarz T	610 nm
Zr	Eriochromcyanin	520 nm

Abbildungsverzeichnis

96

Abbildung 1	Überlagerte Vis-Spektren für komplexiertes und unkomplexiertes Brenzkatechinviolett	16
Abbildung 2	Vis-Absorptionsdifferenzspektrum von komplexiertem und unkomplexiertem Brenzkatechinviolett	16
Abbildung 3	Überlagerte Vis-Spektren für komplexiertes und unkomplexiertes Dithizon	16
Abbildung 4	Vis-Absorptionsdifferenzspektrum von komplexiertem und unkomplexiertem Dithizon	16
Abbildung 5	Überlagerte Vis-Spektren für komplexiertes und unkomplexiertes Eriochromschwarz T	17
Abbildung 6	Vis-Absorptionsdifferenzspektrum von komplexiertem und unkomplexiertem Eriochromschwarz T	17
Abbildung 7	Überlagerte Vis-Spektren für komplexierte und unkomplexierte Calconcarbonsäure	17
Abbildung 8	Vis-Absorptionsdifferenzspektrum von komplexierter und unkomplexierter Calconcarbonsäure	17
Abbildung 9	Überlagerte Vis-Spektren für komplexiertes und unkomplexiertes Hydroxynaphtholblau	18
Abbildung 10	Vis-Absorptionsdifferenzspektrum von komplexiertem und unkomplexiertem Hydroxynaphtholblau	18
Abbildung 11	Überlagerte Vis-Spektren für komplexiertes und unkomplexiertes Methylthymolblau	18
Abbildung 12	Vis-Absorptionsdifferenzspektrum von komplexiertem und unkomplexiertem Methylthymolblau	18
Abbildung 13	Überlagerte Vis-Spektren für komplexiertes und unkomplexiertes Murexid	19
Abbildung 14	Vis-Absorptionsdifferenzspektrum von komplexiertem und unkomplexiertem Murexid	19
Abbildung 15	Überlagerte Vis-Spektren für komplexiertes und unkomplexiertes PAN	19
Abbildung 16	Vis-Absorptionsdifferenzspektrum von komplexiertem und unkomplexiertem PAN	19
Abbildung 17	Überlagerte Vis-Spektren für komplexiertes und unkomplexiertes Phthaleinpurpur	20
Abbildung 18	Vis-Absorptionsdifferenzspektrum von komplexiertem und unkomplexiertem Phthaleinpurpur	20
Abbildung 19	Überlagerte Vis-Spektren für komplexiertes und unkomplexiertes Tiron	20
Abbildung 20	Vis-Absorptionsdifferenzspektrum von komplexiertem und unkomplexiertem Tiron	20
Abbildung 21	Überlagerte Vis-Spektren für komplexiertes und unkomplexiertes Xylenolorange	21
Abbildung 22	Vis-Absorptionsdifferenzspektrum von komplexiertem und unkomplexiertem Xylenolorange	21

Abbildung 23	Überlagerte Vis-Spektren für komplexiertes und unkomplexiertes Eriochromcyanin R	21
Abbildung 24	Vis-Absorptionsdifferenzspektrum von komplexiertem und unkomplexiertem Eriochromcyanin R	21
Abbildung 25	Titrationsskurve der potentiometrischen Titerbestimmung von EDTA mit der Ca-ISE	23
Abbildung 26	Titrationsskurve der potentiometrischen Titerbestimmung von EGTA mit der Ca-ISE	23
Abbildung 27	Titrationsskurve von Leitungswasser aus Herisau, gemessen mit der Ca-ISE	25
Abbildung 28	Titrationsskurve der Gesamthärtebestimmung	27
Abbildung 29	Titrationsskurve der Calciumhärtebestimmung	27
Abbildung 30	Titrationsskurve der Gesamthärtebestimmung mit der Optrode bei 610 nm	29
Abbildung 31	Titrationsskurve der Calciumhärtebestimmung mit der Optrode bei 610 nm	29
Abbildung 32	Titrationsskurve der potentiometrischen Aluminiumbestimmung mit der Cu-ISE	31
Abbildung 33	Titrationsskurve der potentiometrischen Magnesiumbestimmung mit der Cu-ISE	31
Abbildung 34	Titrationsskurve der potentiometrischen Zinkbestimmung mit der Cu-ISE	33
Abbildung 35	Titrationsskurve der potentiometrischen Magnesiumbestimmung mit der Cu-ISE	33
Abbildung 36	Titrationsskurve der photometrischen Bestimmung von Calcium in Zement mit der Optrode bei 610 nm	37
Abbildung 37	Titrationsskurve der photometrischen Bestimmung von Magnesium in Zement mit der Optrode bei 610 nm	37
Abbildung 38	Titrationsskurve der photometrischen Bestimmung von Eisen in Zement mit der Optrode bei 610 nm	37
Abbildung 39	Titrationsskurve der photometrischen Bestimmung von Aluminium in Zement mit der Optrode bei 610 nm	37
Abbildung 40	Titrationsskurve der Blindwertbestimmung mit der Ca-ISE	39
Abbildung 41	Titrationsskurve der Sulfatbestimmung mit der Ca-ISE	39
Abbildung 42	Beispielkurve einer potentiometrischen Aluminiumbestimmung mit der Cu-ISE	41
Abbildung 43	Beispiel einer photometrischen Titrationsskurve von Aluminium mit der Optrode bei 610 nm	42
Abbildung 44	Beispiel einer potentiometrischen Titrationsskurve von Barium mit der Cu-ISE	44
Abbildung 45	Photometrische Titrationsskurve Barium mit der Optrode bei 574 nm	45
Abbildung 46	Potentiometrische Titrationsskurve von Bismut mit der Cu-ISE	47

Abbildung 47	Beispiel einer photometrischen Titrationskurve von Bismut bei 520 nm	48
Abbildung 48	Beispielkurve einer potentiometrischen Calciumbestimmung mit der Ca-ISE	49
Abbildung 49	Potentiometrische Titrationskurve der Bestimmung von Calcium in Milch mit der Cu-ISE	50
Abbildung 50	Beispiel einer photometrischen Titrationskurve der Calciumbestimmung mit der Optrode bei 610 nm	51
Abbildung 51	Potentiometrische Titrationskurve von Cadmium mit der Cu-ISE	53
Abbildung 52	Photometrische Titrationskurve der Cadmiumbestimmung mit der Optrode bei 610 nm	54
Abbildung 53	Beispiel einer potentiometrischen Titrationskurve von Cobalt mit der Cu-ISE	55
Abbildung 54	Photometrische Titrationskurve von Cobalt mit der Optrode bei 574 nm	56
Abbildung 55	Potentiometrische Titrationskurve von Kupfer mit der Cu-ISE	58
Abbildung 56	Photometrische Titrationskurve von Kupfer mit der Optrode bei 520 nm	59
Abbildung 57	Beispiel einer potentiometrischen Titrationskurve von Eisen mit der Cu-ISE	61
Abbildung 58	Photometrische Titrationskurve von Eisen mit der Optrode bei 610 nm	62
Abbildung 59	Potentiometrische Titrationskurve von Indium mit der Cu-ISE	64
Abbildung 60	Beispiel einer photometrischen Titrationskurve von Gallium mit der Optrode bei 610 nm	65
Abbildung 61	Photometrische Titrationskurve von Quecksilber mit der Optrode bei 502 nm	67
Abbildung 62	Beispiel einer potentiometrischen Titrationskurve von Magnesium mit der Cu-ISE	69
Abbildung 63	Photometrische Titrationskurve von Magnesium mit der Optrode bei 610 nm	70
Abbildung 64	Potentiometrische Titrationskurve von Mangan mit der Cu-ISE	72
Abbildung 65	Beispiel einer photometrischen Titrationskurve von Mangan mit der Optrode bei 610 nm	73
Abbildung 66	Potentiometrische Titrationskurve von Nickel mit der Cu-ISE	75
Abbildung 67	Beispiel einer photometrischen Titrationskurve von Nickel mit der Optrode bei 574 nm	76
Abbildung 68	Potentiometrische Titrationskurve von Blei mit der Cu-ISE	78
Abbildung 69	Beispiel einer photometrischen Titrationskurve von Blei mit der Optrode bei 574 nm	79
Abbildung 70	Photometrische Titrationskurve von Palladium mit der Optrode bei 610 nm	80
Abbildung 71	Beispiel einer photometrischen Titrationskurve von Zinn mit der Optrode bei 574 nm	82

Abbildung 72	Photometrische Titrationskurve von Thorium mit der Optrode bei 574 nm	84
Abbildung 73	Potentiometrische Titrationskurve von Thallium mit der Cu-ISE	86
Abbildung 74	Beispiel einer photometrischen Titrationskurve von Thallium mit der Optrode bei 610 nm	86
Abbildung 75	Potentiometrische Titrationskurve von Zink mit der Cu-ISE	88
Abbildung 76	Beispiel einer photometrischen Titrationskurve von Zink mit der Optrode bei 610 nm	89
Abbildung 77	Beispiel einer potentiometrischen Titrationskurve von Zirkonium mit der Cu-ISE	91
Abbildung 78	Photometrische Titrationskurve von Zirkonium mit der Optrode bei 520 nm	92

www.metrohm.com

