

## Anorganisch-Chemisches Praktikum für Physiker: Quantitative Analyse (Teil 2)

Dr. Christopher Anson

INSTITUT FÜR ANORGANISCHE CHEMIE



KIT – Universität des Landes Baden-Württemberg und  
nationales Forschungszentrum in der Helmholtz-Gemeinschaft

[www.kit.edu](http://www.kit.edu)

### Titration: Schwache Säure mit Starker Base

Im ersten Teil dieses Seminars haben wir die Titration einer **starken Säure** mit einer **starken Base** besprochen:

- Quantitative Neutralisation:  $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$
- **Scharfer („sprunghafter“) Umschlag** beim Äquivalenzpunkt

Was passiert, wenn eine **schwache Säure** mit einer **starken Base** titriert wird?

- z. B. Essigsäure, HAc ( $\text{p}K_{\text{S}} = 4,75$ )
- Neutralisation noch quantitativ:  $\text{HAc} + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Ac}^- + \text{H}_2\text{O}$
- Aber auch das Gleichgewicht:  $\text{HAc} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ac}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

Die Titrationskurve sieht jetzt anders aus.

Der Endpunkt ist nicht mehr so scharf...

## Titration: Schwache Säure mit Starker Base



z. B.: Titration von 100 ml 0,1 mol/l Essigsäure mit 10 mol/l NaOH:

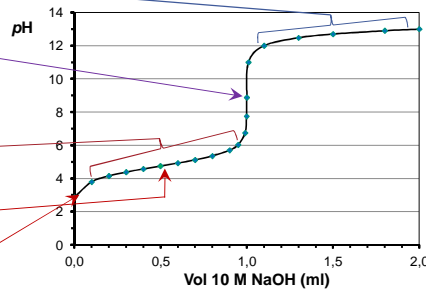
Nach dem Äquivalenzpunkt:  
 $pH = 14 + \{\log_{10}[\text{OH}^-]\}$

Äquivalenzpunkt (NaAc liegt vor):  
 $pH = 14 - \frac{1}{2} \{pK_B(\text{Ac}^-) - \log_{10}[\text{Ac}^-]\}$   
 = 8,88

Pufferplateau:  
 $pH = pK_S(\text{HAc}) + \frac{[\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]}$

Pufferpunkt ( $[\text{HAc}] = [\text{Ac}^-]$ ):  
 $pH = pK_S(\text{HAc}) = 4,75$

Anfang:  $pH = \frac{1}{2}(pK_S - \log_{10}[\text{HAc}])$   
 = 2,87



Äquivalenzpunkt (pH = 8,88) ≠ Neutralpunkt.

Solche Titrations werden oft durch *Potentiometrie* gemessen  
 →  $[\text{HA}]$  sowie  $pK_S(\text{HA})$

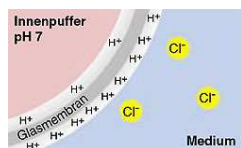
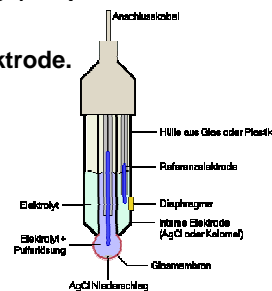
## Potentiometrie: Glaselektrode



Ein Glasrohr, an dem eine *dünne kugelförmige Glasmembran* angeschmolzen ist. Gefüllt mit einer Chlorid-Lösung (bei pH = 7 gepuffert), in die eine Ag/AgCl-Elektrode eintaucht.

Bezugselektrode ist eine konventionelle Ag/AgCl-Elektrode.

- An den Grenzflächen zwischen Lösungen und Membran bilden sich Potenziale aus (abhängig von  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ).
- Nur das Potenzial zwischen Membran und Probelösung ist variabel.
- Das Gesamtpotenzial ändert sich um 59 mV pro pH-Einheit.



Kann mit Pufferlösungen kalibriert werden → direkte Ermittlung des pH-Werts der Probelösung:  
 → „Einstab-pH-Meter“



## Bestimmung von Cu<sup>2+</sup> durch Iodometrie



Cu<sup>2+</sup> wird durch Iodid reduziert:



Anschließend wird das gebildete Iod mit Thiosulfat titriert:



D.h. „indirekte“ Titration des Kupfers

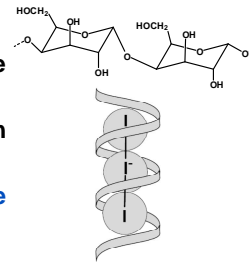
**Vorsicht: CuI wird durch O<sub>2</sub> oxidiert, Thiosulfat auch! Ausgekochtes Wasser (O<sub>2</sub>-frei) verwenden, und Maßlösung gut verschlossen halten.**

Indikator: lösliche Stärke.

Löslicher Bestandteil der Stärke ist Amylose (Glukosemoleküle in helixartige Ketten aufgebaut).

Im inneren Hohlraum dieser Helix wird Iod in Form von Polyiodid-Anionen (I<sub>(2n+1)</sub><sup>-</sup>, z.B. I<sub>3</sub><sup>-</sup>, I<sub>5</sub><sup>-</sup> ... I<sub>15</sub><sup>-</sup>) eingelagert.

Diese „Einschlussverbindung“ hat eine intensive tiefblaue Farbe.



## Bestimmung von Cu<sup>2+</sup> durch Iodometrie



Nach Zugabe eines Überschusses von KI wird das gebildete Iod mit der Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Maßlösung titriert:

- Cu<sup>2+</sup>-Probe wird in einem 250 ml Messkolben ausgegeben.
- Indikator-Lösung vorbereiten: 5 Spatelspitzen Stärke in einem halben Reagenzglas Wasser kochen.
- Probe mit ausgekochtem (d.h. O<sub>2</sub>-frei) destilliertem Wasser auf 250 ml verdünnen, **gut schütteln**.
- 25 ml Probelösung mit einer Vollpipette in einen Erlenmeyerkolben geben. 2 g KI und 30 ml verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zugeben, und auf 100 ml mit destilliertem Wasser auffüllen.
- Lösung mit Uhrglas zudecken und (max.) 1 Minute stehen lassen.
- Mit Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Maßlösung titrieren, zuerst ohne Indikator, bis die braune Iodfarbe nur noch schwach zu erkennen ist.
- Dann einige Tropfen Stärkeindikator zugeben, und die blaue Lösung titrieren bis zum scharf erfolgenden Umschlag (**tiefblau** → farblos) .

## Bestimmung von Cl<sup>-</sup> durch Argentometrie („Chloridbestimmung nach Mohr“)



Chlorid wird durch Ag<sup>+</sup> gefällt:



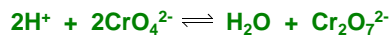
Sobald der Endpunkt überschritten ist, bildet Ag<sup>+</sup> mit Chromat einen rotbraunen Niederschlag von Ag<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:



D.h. eine „Fällungsverfahren“, mit K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> als Indikator

**Wichtig!**

- In **sauren Lösungen** entsteht K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> („Chromat-Dichromat Gleichgewicht“)



- In **alkalischen Lösungen** bildet sich bräunliches Ag<sub>2</sub>O als Niederschlag

D.h. pH-Wert zwischen 6.5 und 7.2 einstellen, mit NaHCO<sub>3</sub> und Essigsäure

## Bestimmung von Cl<sup>-</sup> durch Argentometrie



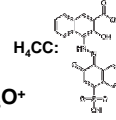
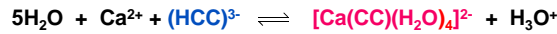
Chlorid wird mit AgNO<sub>3</sub> titriert, bis das nach dem Endpunkt überschüssige Ag<sup>+</sup> mit CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> einen rotbraune Niederschlag von Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> bildet:

- Cl<sup>-</sup>-Probe wird in einem 250 ml Messkolben ausgegeben.
- Probe auf 250 ml mit destilliertem Wasser verdünnen, **gut schütteln**.
- 25 ml Probelösung mit einer Vollpipette in einen Erlenmeyerkolben geben, und auf 100 ml mit destilliertem Wasser auffüllen.
- pH-Wert zwischen 6.5 und 7.2 einstellen, mit NaHCO<sub>3</sub> und/oder HAc.
- 2 ml Indikatorlösung (0,3 mol L<sup>-1</sup> K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, Spektroskopieraum) zugeben.  
...und nicht die im Labor ausstehende K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Lösung!  
(Diese ist mit HCl angesäuert: d.h. (a) sauer, und (b) enthält Cl<sup>-</sup>!)
- Die Lösung mit AgNO<sub>3</sub>-Maßlösung unter ständigem umschwenken des Erlenmeyerkolbens **langsam** bis zum Umschlag titrieren.

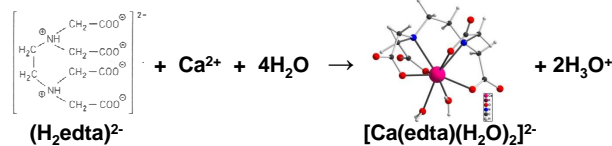
- **1. Hauptfehler: Zu viel AgNO<sub>3</sub> zugegeben wird, bis die Farbe des Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> erkannt wird („übertitrieren“).**
- **2. Hauptfehler: Dichromat als Indikator zu verwenden.**

## Bestimmung von $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ durch Komplexometrie

$\text{Ca}^{2+}$  bildet mit dem **blauen** Trianion der **Calconcarbonsäure** einen **roten** Komplex:



Aber das Dinatriumsalz der Ethylenediamintetraessigsäure ( $\text{Na}_2\text{H}_2\text{edta}$ , „Titriplex III“) bildet mit  $\text{Ca}^{2+}$  einen *viel stabileren, farblosen Chelatkomplex*:



D.h. Bestimmung von  $\text{Ca}^{2+}$  durch Titration mit  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{edta}$  ( $\text{pH} = 13$ ), mit „Calconcarbonsäureverreibung“ ( $\text{H}_4\text{CC} + \text{NaCl}$  1:100) als Indikator:



Umschlag: **Rot** nach **blau**

## Bestimmung von $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ durch Komplexometrie

Bei  $\text{pH} > 13$  fällt  $\text{Mg}^{2+}$  als unlösliches  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  aus.

- $\text{Mg}^{2+}$  stört die  $\text{Ca}^{2+}$ -Bestimmung nicht.
- Oberflächenadsorption des  $[\text{Ca}(\text{CC})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2-}$ -Komplexes an  $\text{Mg}(\text{OH})_2 \rightarrow$  Umschlag wird schärfer!

D.h. Bestimmung von  $\text{Ca}^{2+}$  sowie  $\text{Mg}^{2+}$  in einer gemischten Probe möglich!

- 1) Bestimmung von  $\text{Ca}^{2+}$  durch Titration mit Titriplex-III (Calconcarbonsäure als Indikator,  $\text{pH} = 13$ , Umschlag **rot**  $\rightarrow$  **blau**;  $\text{Mg}^{2+}$  als  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  „inaktiv“).
- 2) Zerstörung der Calconcarbonsäure durch  $\text{H}_2\text{O}_2$
- 3) Lösung mit  $\text{HCl}$  neutralisieren –  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  löst sich wieder
- 4) Bestimmung von  $\text{Mg}^{2+}$  durch Titration mit Titriplex-III („Erio-T“ als Indikator,  $\text{pH} = 10$ , Umschlag **rot**  $\rightarrow$  **grün**;  $\text{Ca}^{2+}$  als  $[\text{Ca}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$  bleibt „inaktiv“).

## Bestimmung von $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ durch Komplextometrie

### Bestimmung von $\text{Ca}^{2+}$

Die Probelösung (enthält rotes  $[\text{Ca}(\text{CC})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2-}$ ) wird mit  $\text{Na}_2\text{H}_2(\text{edta})$  titriert.

Am Äquivalenzpunkt gibt es nur blaues  $(\text{HCC})^{3-}$ :

- Kolben usw. ohne Kalkspuren!
- $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ -Probe wird in einem 250 ml Messkolben ausgegeben.
- Mit destilliertem Wasser auf 250 ml auffüllen, gut schütteln.
- 25,0 g KOH in 100 ml gekochtem ( $\text{CO}_2$ -frei!) destilliertem Wasser lösen.
- 25 ml Probelösung mit einer Vollpipette in einen Erlenmeyerkolben geben. 10 ml der KOH-Lösung zugeben, und auf ca. 100 ml mit destilliertem Wasser verdünnen.
- Eine Spatelspitze frischer Calconcarbonsäureverreibung zugeben.
- Mit  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{edta}$ -Maßlösung nach reinblau titrieren – nicht weiter!

## Bestimmung von $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ durch Komplextometrie

### Bestimmung von $\text{Mg}^{2+}$ :

Nach dem  $\text{Ca}^{2+}$ -Äquivalenzpunkt:

- Äquivalenzpunkt nicht zu weit überschreiten.
- 1 ml 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung zugeben; kochen bis die Lösung farblos wird.
- Konz. HCl tropfenweise zugeben, bis der  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Niederschlag völlig gelöst ist.
- Puffer-Indikator-Tablette zugeben.
- pH mit  $\text{NH}_3$ -Lösung auf 10 einstellen.
- Mit  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{edta}$ -Maßlösung nach grün titrieren.

**Nicht zu vergessen – Titriplex-hältige Lösungen  
im „Titriplex-Kanister“ entsorgen!**

## Bestimmung von $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ durch Komplexometrie

### Bestimmung von $\text{Ca}^{2+}$ und $\text{Mg}^{2+}$ in Karlsruher Leitungswasser:

- 100 ml Wasser aus dem Wasserhahn (nicht kochen – warum?) mit der Vollpipette in einen Erlenmeyerkolben geben.
- 2,5 g KOH zugeben und lösen.
- Wie zuvor, zuerst  $\text{Ca}^{2+}$  und danach  $\text{Mg}^{2+}$  mit  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{edta}$ -Maßlösung titrieren.
- $\text{Ca}^{2+}$  soll ca. 5-6 ml der Maßlösung verbrauchen;  $\text{Mg}^{2+} < 1$  ml.
- Jede Gruppe soll nur ein- oder zweimal titrieren.

Jede Ergebnisse mit  $\text{Ca}^{2+}$ -Fehler  $< 10\%$  bekommt einen Bonus-Punkt!

So werden Sie wissen, warum  
Ihr Wasserkocher in KA so  
schnell verkalkt wird!



## Zusammenfassung der Vorgehensweise (Titerstellungen und Analysen)



- Bürette mit der richtigen Maßlösung (z.B. „NaOH-Lsg. 2“, siehe Aushang) füllen.
- Auffüllen des Messkolbens (250 ml) bis ca. 2 cm unterhalb der Markierung.
- Gut schütteln!
- Einige Zeit stehen lassen, danach vorsichtig bis zur Markierung auffüllen.
- Nochmal schütteln, bis eine homogene Lösung erreicht ist.
- Erste „zügige“ Titration von 25 ml Probelösung (Übung: Umschlag kennenlernen, ungefähren Endpunkt feststellen) mit Maßlösung aus der Bürette.
- Mehrere Titrations (bis 9 x) von jeweils 25 ml der Probelösung. Gegen Ende tropfenweise Zugabe der Maßlösung!
- Endpunktbestimmung mittels geeignetem Indikator (möglichst wenig Indikator verwenden). Verbrauchtes Volumen der Maßlösung ablesen.

- Durchschnittliches Volumen (und genaue Konzentration) der Maßlösung  
→ Menge (mol) der Titersubstanz → Menge (mol) der Probesubstanz in 25 ml
- Umrechnung auf das Gesamtvolumen (= 250 ml) der Analysenlösung (x 10!)
- Genaue Gesamtmasse (g) der Probesubstanz berechnen!

## Überblick:



### „Tag 0“ (letzter Quali-Tag):

- Herstellung der Maßlösungen (Assistenten).
- Jede Gruppe soll **zwei lesbar etikettierte 250 ml Messkolben** (für die Proben zu Ihren zwei Faktorbestimmungen) bis 10:00 abgeben.

J. SCHMIDT, W. SEITZ  
GRUPPE 12  
PROBESUBSTANZ: HCl

Nur Namen, Gruppennummer  
und Probesubstanz, bitte!

### Tag 1:

- Probelösungen abholen.
- Jede Gruppe soll die **Faktoren von zwei Maßlösungen bestimmen**. (z.B. NaOH-Maßlösung 2 sowie NaOH-Maßlösung 3 – siehe Aushang!)
- **Zwei 250 ml Messkolben** (für die Proben zu Ihren Analysen am Tag 2) bis 10:00 abgeben.

### Tag 2:

- Probelösungen abholen.
- Ihre **ersten zwei Analysen durchführen**.
- **Zwei 250 ml Messkolben** (Proben zu den Titrationen am Tag 3) bis 10:00 abgeben.

Tage 3 und 4 laufen  
ähnlich wie Tag 2 ab!

## Und danach...



### Am vorletzten Tag:

- „Nachkochen“ – mögliche Wiederholung einer fehlgeschlagenen Analyse (entweder Quali oder Quanti)
- Bitte 24 h vorher den Assistenten Bescheid geben – eine neue Probe soll rechtzeitig vorbereitet werden!

### Am letzten Tag des Praktikums:

- **Wichtig - alle Protokolle abgeben!**
- Glassatz reinigen und prüfen – für zerbrochene Stücke bei Herrn Maisch (332) bezahlen, und Ersatzteile gegen Quittung bei der Chemikalienausgabe holen!
- Teilnahme am Laborputz und an der letzten Entsorgung!
- Laborplatz und Spind offen lassen – Ihre Schlösser bitte mitnehmen!

### Anwesenheitspflicht:

- **Ohne letzte Unterschrift von den Assistenten = 5,0 !!**

😊😊😊 **Feierabend!** 😊😊😊