

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

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 ($pK_s = 4,75$)
- 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:

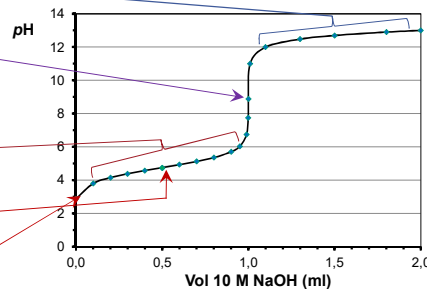
Nach dem Äquivalenzpunkt:
 $pH = 14 + \{\log_{10}[\text{OH}^-]\}$

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 ([HAc] = [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.

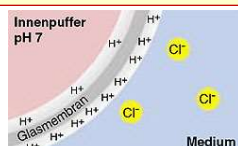
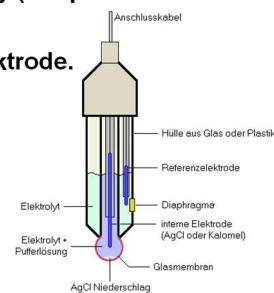
Solche Titrations werden oft durch *Potentiometrie* gemessen
 → [HA] sowie $pK_S(\text{HA})$

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:
 → „Einstab-pH-Meter“



Bestimmung von Cu^{2+} durch Iodometrie

Cu^{2+} wird durch Iodid reduziert:



Anschließend wird das gebildete Iod mit Thiosulfat titriert:



D.h. „indirekte“ Titration des Kupfers

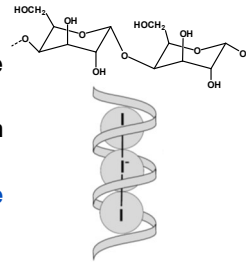
Vorsicht: CuI wird durch O_2 oxidiert, Thiosulfat auch! Ausgekochtes Wasser (O_2 -frei) verwenden, und Maßlösung gut verschlossen halten!

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 ($\text{I}_{(2n+1)}^-$, z.B. I_3^- , I_5^- ... I_{15}^-) eingelagert.

Diese „Einschlussverbindung“ hat eine intensive tiefblaue Farbe.



Bestimmung von Cu^{2+} durch Iodometrie

Nach Zugabe eines Überschusses von KI wird das gebildete Iod mit der $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Maßlösung titriert:

- Cu^{2+} -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_2 -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_2SO_4 zugeben, und auf 100 ml mit destilliertem Wasser auffüllen.
- Lösung mit Uhrglas zudecken und (max.) 1 Minute stehen lassen.
- Mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -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** \rightarrow farblos) .

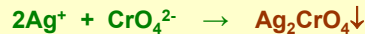
Bestimmung von Cl⁻ durch Argentometrie („Chloridbestimmung nach Mohr“)



Chlorid wird durch Ag⁺ ausgefallen:



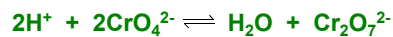
Sobald der Endpunkt überschritten ist, bildet Ag⁺ mit Chromat einen rotbraunen Niederschlag von Ag₂CrO₄:



D.h. eine „Fällungsverfahren“, mit K₂CrO₄ als Indikator

Wichtig!

- In **sauren Lösungen** entsteht K₂Cr₂O₇ („Chromat-Dichromat Gleichgewicht“)



- In **alkalischen Lösungen** bildet sich bräunliches Ag₂O als Niederschlag

D.h. pH-Wert zwischen 6.5 und 7.2 einstellen, mit NaHCO₃ und Essigsäure

Bestimmung von Cl⁻ durch Argentometrie



Chlorid wird mit AgNO₃ titriert, bis das nach dem Endpunkt überschüssige Ag⁺ mit CrO₄²⁻ einen rotbraune Niederschlag von Ag₂CrO₄ bildet:

- Cl⁻-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 NaHCO₃ und/oder HAc.
- 2 ml Indikatorlösung (0,3 mol L⁻¹ K₂CrO₄, Spektroskopieraum) zugeben.
...und nicht die im Labor ausstehende K₂Cr₂O₇-Lösung!
(Diese ist mit HCl angesäuert: d.h. (a) sauer, und (b) enthält Cl⁻!)
- Die Lösung mit AgNO₃-Maßlösung unter ständigem Umschwenken des Erlenmeyerkolbens **langsam** bis zum Umschlag titrieren.

- 1. Hauptfehler: Zu viel AgNO₃ zugegeben wird, bis die Farbe des Ag₂CrO₄ erkannt wird („übertitrieren“).
- 2. Hauptfehler: Dichromat als Indikator zu verwenden.

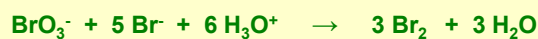
Bestimmung von Sb^{3+} durch Bromatometrie

Sb^{3+} wird durch Bromat oxidiert, unter Bildung von Bromid:



Nach dem Endpunkt gibt es kein Sb^{3+} mehr.

BrO_3^- reagiert jetzt mit dem gebildeten Br^- ,
unter Bildung von Br_2 :



Dieses Brom zerstört den Indikator (Methylrot):



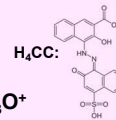
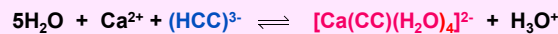
Bestimmung von Sb^{3+} durch Bromatometrie

Sb^{3+} wird mit KBrO_3 titriert, bis das nach dem Endpunkt gebildete Brom den Indikator zerstört:

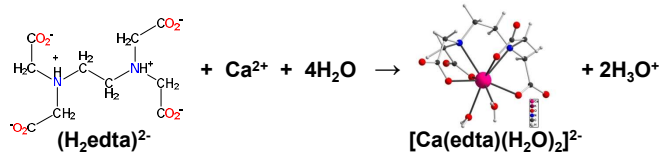
- Sb^{3+} -Probe wird in einem 250 ml Messkolben ausgegeben.
- 50 ml verd. Salzsäure zugeben, danach Probe auf 250 ml mit destilliertem Wasser verdünnen, gut schütteln.
(Nach Auffüllung mit reinem Wasser fällt SbOCl aus!)
- 25 ml Probelösung mit einer Vollpipette in einen Erlenmeyerkolben geben, 10 ml verd. Salzsäure zugeben und auf 100 ml mit Wasser auffüllen.
- 1-2 Tropfen 0,1%-Methylrotlösung zugeben.
- Die Lösung auf 60 °C erwärmen, und mit KBrO_3 -Maßlösung bis zur Entfärbung titrieren, unter ständigem Umschwenken des Erlenmeyerkolbens. (Vorsicht: Lösung muss über 50 °C sein, sonst entsteht $\text{Br}_2 \rightarrow$ „Umschlag“ zu früh!)
- Bromatlösung gegen Ende der Titration nur langsam zugeben, und kurz vor dem Endpunkt noch 1 Tropfen Indikatorlösung zusetzen.

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

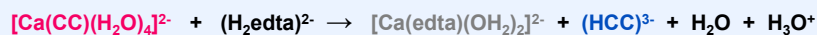
Ca^{2+} bildet mit dem **blauen** Trianion der Calconcarbonsäure einen **roten** Komplex:



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



D.h. Bestimmung von 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 Mg^{2+} als unlösliches $\text{Mg}(\text{OH})_2$ aus.

- Mg^{2+} stört die 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 Ca^{2+} sowie Mg^{2+} in einer gemischten Probe möglich!

- 1) **Bestimmung von Ca^{2+} durch Titration mit Titriplex-III**
(Calconcarbonsäure als Indikator, $\text{pH} = 13$, Umschlag **rot** \rightarrow **blau**;
 Mg^{2+} als $\text{Mg}(\text{OH})_2$ „inaktiv“).
- 2) Zerstörung der Calconcarbonsäure durch H_2O_2
- 3) Lösung mit HCl neutralisieren – $\text{Mg}(\text{OH})_2$ löst sich wieder
- 4) **Bestimmung von Mg^{2+} durch Titration mit Titriplex-III**
„Erio-T“ als Indikator, $\text{pH} = 10$, Umschlag **rot** \rightarrow **grün**
(Ca^{2+} als $[\text{Ca}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ bleibt farblos und „inaktiv“)

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

Bestimmung von 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 (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 Komplexometrie

Bestimmung von Mg^{2+} :

Nach dem Ca^{2+} -Äquivalenzpunkt:

- Äquivalenzpunkt nicht zu weit überschreiten.
- 1 ml 30% H_2O_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 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 Ca^{2+} und 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 Ca^{2+} und danach Mg^{2+} mit $\text{Na}_2\text{H}_2\text{edta}$ -Maßlösung titrieren.
- 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 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 ×) 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 (× 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! 😊😊😊