

Titrimetrie (Maßanalyse)

Prinzip

Der zu bestimmende Stoff befindet sich in Lösung, seine unbekannte Menge soll ermittelt werden. Das geschieht durch Umsetzung mit einem geeigneten Stoff in einer zweiten Lösung, die diese Reagenz in genau bekannter Konzentration enthält, das heißt einer Maßlösung.

Die Maßlösung wird bis zur quantitativen Umsetzung des zu bestimmenden Stoffes zur Probelösung zugesetzt. Am Reaktionsendpunkt, der durch verschiedene Methoden indiziert werden kann (z.B. Indikatoren) liest man das bis dahin verbrauchte Volumen der Maßlösung an der Skala der Bürette ab und errechnet daraus die unbekannte Stoffmenge.

Wie wir bereits sahen, ist die Titrimetrie wesentlich einfacher und schneller durchführbar als die Gravimetrie; sie ist jedoch weniger genau und weniger „Spezifisch“ als die Gravimetrie, da sich nicht ohne weiteres kontrollieren lässt, ob andere Bestandteile der Probelösung an der Maßanalytischen Umsetzung teilnehmen, d.h. mittitriert werden.

3 Probleme kennzeichnen die Maßanalyse:

- 1) Auffinden einer geeigneten quantitativ ablaufenden und schnellen Reaktion
- 2) Auffinden eines geeigneten Indikators
- 3) Herstellung einer Maßlösung mit beständigem „Titer“

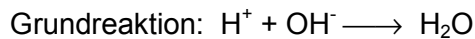
Zu 2) Zur Klärung des Begriffe *Äquivalenzpunkt* und *Endpunkt einer Titration*:

- Der Äquivalenzpunkt ist der theoretische oder stöchiometrische Endpunkt der Titration.
- Der Punkt, an dem die Änderung z.B. einer Indikatorfarbe erkennbar wird, ist der experimentelle oder praktische Endpunkt der Titration. Im Idealfall sollte dieser Endpunkt mit dem Äquivalenzpunkt identisch sein. In der Praxis tritt jedoch eine Abweichung auf, die als *Titrierfehler* bezeichnet wird.

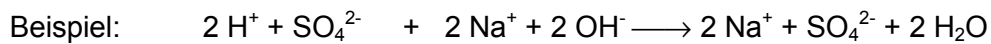
Unterteilung

Die maßanalytischen Bestimmungsmethoden lassen sich in 4 Gruppen unterteilen. Einteilungsprinzip ist die Art der zugrundeliegenden chemischen Reaktion.

1. Neutralisation: (Acidimetrie)

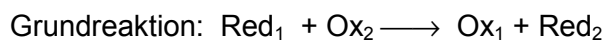


Das Gleichgewicht liegt weit rechts, da Wasser wenig dissoziiert, dadurch ist der Ablauf quantitativ.

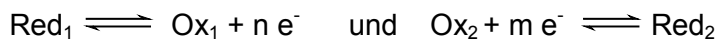


Für die Rechnung ist die Zahl der beteiligten Protonen maßgebend.

2. Redoxreaktion:



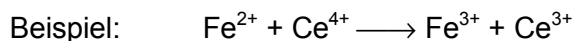
Zwei Redoxsysteme gelangen miteinander zur Umsetzung:



Voraussetzung für „quantitativen“ Ablauf:

Red₁ starkes Reduktionsmittel, Ox₁ schwaches Oxidationsmittel

Ox₂ starkes Oxidationsmittel, Red₂ schwaches Reduktionsmittel

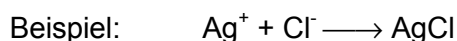


Für die Rechnung ist die Zahl der ausgetauschten Elektronen maßgebend.

3. Fällungsreaktion:



Es kommt zur Ausbildung einer neuen Phase

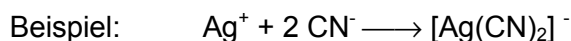


Für die Rechnung ist die Zahl der pro Formeleinheit ausgefällten Ionen maßgebend.

4. Komplexbildungsreaktion: (Komplexometrie)



Der Komplex AB_n muss hinreichend stabil sein und darf also nicht in A und B dissoziieren. Im Gegensatz zur Fällungstitration und in Analogie zur Acidimetrie und Redox Titration bleibt AB_n in Lösung, es entsteht keine neue Phase.



Für die Rechnung ist die Zahl der an das Metall gebundenen Liganden n maßgebend.

Maßlösungen

Hierunter versteht man eine Lösung, die als Reagenz in der Maßanalyse dienen soll und die eine genau bekannte Reagenz-Konzentration enthält.

Frage: Wie wählt man sinnvoller Weise die Konzentration an Reagenz in der Maßlösung?

Als zu Beginn des 19. Jahrhunderts die Maßanalyse eingeführt wurde, verwendete man Maßlösungen in einer solchen Konzentration, dass 1 Liter Maßlösung gerade 1 oder einige Gramm der zu bestimmenden Substanz entsprach.

Beispiel: Erste Titration von Gay-Lussac 1830:

„vollständiger Unterricht über das Verfahren, Silber auf nassem Wege zu probieren“ Er ermittelte den Ag-Gehalt für die Pariser Münze durch Fällungstitration mit NaCl-Maßlösung. 1 l Maßlösung entsprach gerade 5 g Ag.

Heute verwendet man Maßlösungen mit geeignet gewählten Äquivalentkonzentrationen.

Herstellung einer Maßlösung

Einfachster Weg: 1 mol oder 1 Äquivalent oder einen bestimmten Bruchteil davon auf der Analysenwaage genau abwiegen, in sauberen Messkolben von 1 l überführen, mit dest. Wasser bis zur Marke auffüllen.

Dabei ist zu achten auf:

- Vollständiges Lösen der Substanz vor dem endgültigen Auffüllen
- Gutes Durchmischen
- Temperatur, d.h. Einhalten der auf dem Messkolben angegebenen Eichtemperatur von 20°C.

Dieser Weg ist nur dann möglich, wenn die aufzulösende Substanz eine „**Urtitersubstanz**“ ist. Davon gibt es nicht viele. Die Substanz muss nämlich im Rahmen der Wägegenauigkeit ihre formelmäßigen Zusammensetzung entsprechen, d.h. folgenden Bedingungen genügen:

Urtitersubstanz

- 1) Muss chemisch rein sein
- 2) darf sich an der Luft nicht verändern (H_2O , CO_2)
- 3) stöchiometrisch eindeutig mit Maßlösung (evtl einzustellender anderer) reagieren
- 4) Die Äquivalentmasse sollte groß sein, um relativen Wägefehler klein zu halten
- 5) In Wasser (oder anderem gewünschten Lösungsmittel, z.B. Ethanol) leicht löslich sein
- 6) Sollte vor und nach der Titration möglichst farblos sein, um Störungen der Indikatorfarbe zu vermeiden.

Beispiele:

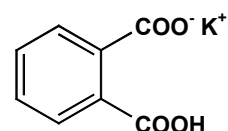
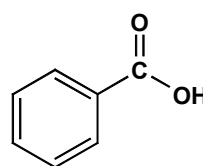
Säure-Base-Titrationen:

Benzoessäure

Kaliumhydrogenphthalat

Na_2CO_3 (wasserfrei)

HgO



Redox-Titrations:

KIO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Oxidationsmittel
$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (Na-Oxalat), As_2O_3	Reduktionsmittel

Fällungstiteration:

NaCl

Komplexometrie:

CaCO_3

Urtitersubstanzen sind u.a. bei Merck erhältlich. Bei Umgang damit ggf. Vorschriften beachten. Unter dem Namen „Titrisol“ oder „Fixanal“ kommen Maßlösungen auch in den Handel.

Steht eine Urtitersubstanz nicht zur Verfügung, z.B. zur Herstellung einer NaOH-, HCl- oder H_2SO_4 -Maßlösung, so muss die Herstellung indirekt erfolgen:

Grobe Einwaage, bei HCl oder H_2SO_4 Volumenabmessung nach $m = V c$ unter Nutzung der ungefähren Konzentrationsangabe, Auffüllen im Messkolben, dann Einstellung des „Titer“ durch Titration mit einer Urtiter-Maßlösung. Ggf. auch Titration mit einer „verlässlichen“ Maßlösung bekannten Gehalts.

Oft begnügt man sich mit derart erhaltenen Maßlösungen, auch wenn ihre Konzentrationen nicht den üblichen Sollwerten, z.B. 0,1 mol/l entsprechen.

Für den **Titer t** gilt:

$$t = \frac{c(\text{X})_{\text{ist}}}{c(\text{X})_{\text{soll}}} \quad \text{früher auch (Normal)-Faktor F}$$

Mit t muss das bei einer Titration verbrauchte Volumen einer Maßlösung multipliziert werden, um den Verbrauch einer Lösung korrekter Konzentration zu erhalten.

Beispiel: NaOH-Maßlösung wurde hergestellt mit $c \approx 0,1$ mol/l

20 ml werden vorgelegt und mit H_2SO_4 -Maßlösung titriert mit exakt $c(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1$ mol/l. Es werden 20,84 ml verbraucht.

$$\text{Dann ist} \quad t = \frac{20,84}{20,00} = 1,042$$

Bei einer Titration mit dieser NaOH muss also der Verbrauch mit 1,042 multipliziert werden.

$$T V_{\text{ist}} = V_{\text{soll}}$$

Volumenmessgeräte

Heute meist aus *Duran 50* gefertigt, einem chemisch resistenten Glas mit *niedерem Ausdehnungskoeffizienten*.

Man unterscheidet grundsätzlich zwischen Messgeräten, die auf **Einguss (In)** oder auf **Ausguss (Ex)** justiert sind. Heute sind alle Volumenmessgeräte bei 20°C geeicht. Normalerweise farblos, für lichtempfindliche Substanzen auch braun.

Man unterscheidet hinsichtlich der Fehlergrenze zwei Genauigkeitsklassen:

Klasse A: mit engen Fehlergrenzen gemäß der Deutschen Eichverordnung

Klasse B: mit doppelt so großen Fehlergrenzen

Messkolben



Langhalsige Standflaschen mit Messmarke am Hals. Dienen zur Herstellung von Lösungen definierten Gehalts.

Volumina 5 ml bis 5 l mit PE-Stopfen (Normschliffe)

Justierung auf **In** bei 20°C.

Einfluss der Temperatur: $V_M = V_{20^\circ} [1 + \gamma(t_M - t_{20^\circ})]$

mit γ = Volumenausdehnungskoeffizient, für Duran 50 ist $\gamma = 1 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$

Beispiel: Volumenfehler eines 100 ml-Messkolbens bei 25°C

$$V_{25^\circ} = 100 [1 + 10^{-5}(25^\circ \text{C} - 20^\circ \text{C})] = 100 + 5 \cdot 10^{-3} = 100,005 \text{ ml}$$

Relativer Fehler = 0,005 %, Abweichungen um wenige °C sind also noch vertretbar.

Messzylinder

Nur für grobe Abmessungen, die größere Messfehler aufweisen dürfen, nicht für exakte Volumenbestimmungen. Auf Einguss (**In**) justiert.

Bei 100 ml mit 1 ml Unterteilung. Messzylinder mit Ringteilung sind genauer als solche mit Strichteilung. Die Größe des Messzylinders ist nach dem Abzumessenden Volumen zu wählen, um den relativen Fehler klein zu halten.

Pipetten

a) *Vollpipetten:* Dienen z.B. für die Entnahme eines aliquaten Teils der Probelösung aus dem Messkolben für eine Titration. Justierung auf Auslauf (**Ex**).



Pipette

Volumina: 0,5 1 2 5 10 20 25 50 100

Für möglichst reproduzierbare Volumenabmessungen sehen die Deutschen Normen genaue Richtlinien für Abmessungen und Handhabung vor; z.B. Länge und Durchmesser des oberen Saug- und unteren Ablaufrohres sowie des zylindrischen Körpers, Gesamtlänge, Lage der Ringmarke, Länge, Durchmesser u. Neigungswinkel der Auslaufspitze.

Richtiges Pipettieren ist wichtig. Früher mussten genaue Ablaufzeiten eingehalten werden. Bei manchen Klasse-A-Pipetten ist die Auslauföffnung derart verengt, dass Ablauf und Nachlauf an der Pipettenwandung aufeinander abgestimmt sind, es sind keine Wartezeiten einzuhalten.

Besonderheit *Klasse AS*: Schnellablaufend, erforderliche *Wartezeit 15s*.

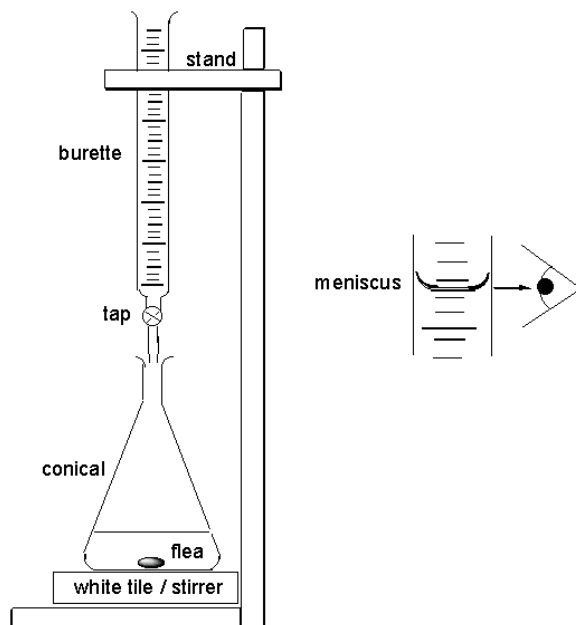
Auf richtige Ablaufhaltung achten, Spitze nicht ausblasen, vor allem nicht beschädigen.

Peleusball stets verwenden: Auslassventil A mit Daumen und Zeigefinger öffnen, Ball zusammendrücken, Ansaugventil S öffnen, bis gewünschter Flüssigkeitsstand erreicht ist, dann durch Ventil E (Entleeren) Flüssigkeit ablassen.

Es gibt weitere Pipettierhilfen. Ferner Mikroliterpipetten zum schnellen Pipettieren kleiner Flüssigkeitsmengen als Kolbenpipetten mit festem oder einstellbarem Hub. Große Vielfalt im Angebot.

b) *Messpipetten*: Zum Abmessen beliebiger kleinerer Volumina. Arbeitsweise ähnlich wie bei Vollpipetten. Im Allgemeinen nicht so genau.

Büretten



In der Regel 50 ml-Büretten mit 0,1 ml-Unterteilung. Hahn (verschiedene Ausführungsformen, meist PTFE) mit feiner Abtropfspitze, die kleine Tropfen bildet. Der Ablauffehler ist abhängig von der Genauigkeitsklasse:

Klasse A: keine Wartezeit, enge Fehlergrenze
Klasse AS: verkürzte Ablaufzeit, 30 s Wartezeit
Klasse B: doppelte Fehlergrenze, keine Wartezeit

Achtung: Keine Luftblasen im Hahn!

Bei einfachen Büretten parallaxenfrei ablesen (Meniskus auf Augenhöhe). Genau ablesbar sind Büretten mit *Schellbachstreifen*: farbiger Streifen auf Milchglashintergrund; die Linsenwirkung erzeugt spitze Keile, die auf den Meniskus zulaufen, auch hier ist die richtige Augenhöhe wichtig.

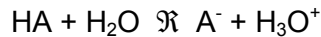
Kolbenbüretten

Sehr präzise auch für kleine Volumina. Voratzgefäß, Dreiwegehahn, Dosieren durch Drehknopf mit Getriebe und Spindel, Messverfahren erläutern.

Bei Volumenmessgeräten unbedingt sauber und fettfrei arbeiten! Verwendung von Detergentien. Büretten und Pipetten müssen trocken sein, oder mit der entsprechenden Lösung vorgespült.

Säuren und Basen - Säurestärke

Wir betrachten das Protolyse-GGW einer x-beliebigen Säure in Wasser:



Ist die Säure stark dissoziiert, d.h. liegt das GGW weit auf der rechten Seite, so ist die Protonenkonzentration gleich der Anfangskonzentration der Säure.

Beispiel: $[\text{HCl}] = 0,1 \text{ mol/l} \Rightarrow [\text{H}^+] = 0,1 \text{ mol/l} \Rightarrow \text{pH} = 1$

Ist die Säure nicht ganz so stark dissoziiert und das GGW liegt nicht vollständig auf der rechten Seite, so muss man das MWG auf obige Reaktionsgleichung anwenden.

$$K = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{HA}]} \Rightarrow K_S = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{HA}]}$$

Unter Einbeziehung der Wasserkonzentration in die GGW-Konstante erhält man die sogenannte Säurekonstante K_S . Je größer K_S desto stärker ist die Säure dissoziiert.

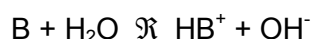
Da es sich bei K_S wieder um Zehnerpotenzen handelt, bildet man auch hier wieder den negativen Zehnerlogarithmus und gelangt so zum $\text{p}K_S$ -Wert.

$$-\lg K_S = \text{p}K_S$$

Hier gilt: **Je kleiner $\text{p}K_S$ desto stärker ist die Säure.**

Säure	Base	$\text{p}K_S$
HClO_4	ClO_4^-	-10
HCl	Cl^-	-6,1
H_2SO_4	HSO_4^-	-3
H_3O^+	H_2O	-1,74
HNO_3	NO_3^-	-1,37
HSO_4^-	SO_4^{2-}	1,96
H_2SO_3	HSO_3^-	1,9
H_3PO_4	H_2PO_4^-	2,16
$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	$\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$	2,46
HF	F^-	3,18
CH_3COOH	CH_3COO^-	4,75
$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	HCO_3^-	6,35
H_2S	HS^-	6,99
HSO_3^-	SO_3^{2-}	7,2
H_2PO_4^-	HPO_4^{2-}	7,21
HCN	CN^-	9,21
NH_4^+	NH_3	9,25
HCO_3^-	CO_3^{2-}	10,33
HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}	12,32
HS^-	S^{2-}	12,89
H_2O	OH^-	15,74

Ganz Analog betrachten wir die Hydrolysereaktion einer Base und wenden ebenfalls das MWG an. Man erhält dadurch die Basenkonstante bzw. den $\text{p}K_B$ -Wert.



$$K = \frac{[\text{HB}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{B}]} \Rightarrow K_B = \frac{[\text{HB}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{B}]} \quad -\lg K_B = \text{p}K_B$$

Wie hängen der K_S und der K_B –Wert zusammen?

Hierzu multiplizieren wir die beiden Größen miteinander. Da A und B für beliebige Säuren bzw. Basen stehen, kann es auch sein, dass $A^- = B$ ist (beides konj. Base) bzw. $HA = HB^+$ (beides konj. Säure). In diesem Fall ergibt sich das Ionenprodukt des Wassers.

$$K_S \cdot K_B = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[HA]} \cdot \frac{[HB^+] \cdot [OH^-]}{[B]}$$

$$K_S \cdot K_B = [H_3O^+] [OH^-] = K_W = 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{l}^2$$

Ionenprodukt

$$pK_S + pK_B = 14$$

Das heißt, der pK_S und der pK_B -Wert eines konjugierten Säure-Base –Paares hängt über das Ionenprodukt des Wassers zusammen.

Man kann eine grobe Einteilung der Säuren anhand der Größe ihrer pK_S -Werte durchführen.

$pK_S < 0$	sehr starke Säuren
$0 < pK_S < 3$	starke Säure
$3 < pK_S < 9$	schwache Säure
$pK_S > 9$	sehr schwache Säure

Welchen pH-Wert hat dann eine Lösung einer schwachen Säure?

Hierzu müssen wir natürlich die GGW-Reaktion betrachten, bzw. die Definition des K_S -Wertes.

Wenn das GGW weit auf der linken Seite liegt, kann man annehmen, dass die GGW-Konzentration der Säure gleich der Anfangskonzentration ist.



$$K_S = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[HA]}$$

$$K_B = \frac{[HB^+] \cdot [OH^-]}{[B]}$$

$$\text{mit } [H^+] = [A^-]$$

$$\text{mit } [OH^-] = [HB^+]$$

$$K_S = \frac{[H_3O^+]^2}{[HA]}$$

$$K_B = \frac{[OH^-]^2}{[B]}$$

$$[H_3O^+]^2 = K_S \cdot [HA]$$

$$[OH^-]^2 = K_B \cdot [B]$$

$$[H_3O^+] = (K_S \cdot [HA])^{0,5}$$

$$[OH^-] = (K_B \cdot [B])^{0,5}$$

$$pH = \frac{1}{2} (pK_S - \lg [HA])$$

$$pOH = \frac{1}{2} (pK_B - \lg [B])$$

Beispiel: Essigsäure $c = 0,1 \text{ mol/l}$ $pK_S = 4,75$

$$pH = \frac{1}{2} (pK_S - \lg [HA]) \quad pH = \frac{1}{2} (4,75 - \lg 0,1) = 0,5 \cdot 5,75 = \mathbf{2,88} \quad \Rightarrow [H^+] = 10^{-2,88} \text{ mol/l}$$

Beispiel: Na-Acetat $c = 0,1 \text{ mol/l}$ $pK_S = 4,75 \Rightarrow pK_B = 14 - 4,75 = 9,25$

$$pOH = \frac{1}{2} (pK_B - \lg [OAc^-]) \quad pOH = \frac{1}{2} (9,25 - \lg 0,1) = 0,5 \cdot 10,25 = \mathbf{5,125} \quad \Rightarrow pH = 14 - 5,125 = \mathbf{8,875}$$

Wie viele Moleküle der Essigsäure sind dann eigentlich dissoziiert?

Hierzu ist es sinnvoll eine weitere Größe, den Dissoziationsgrad α einzuführen:

$$\frac{\text{Dissoziierte Säure}}{\text{Ausgangskonz. der Säure}} = \frac{[A^-]}{[HA]_o} = \frac{[H^+]}{[HA]_o} = \alpha$$

Die Angabe erfolgt dann am besten in Prozent, da α Werte zwischen 0 und 1 annehmen kann.

Für obiges Beispiel der Essigsäure ergibt sich $\alpha = 10^{-2,88} / 10^{-1} = 10^{-1,88} = 1,3 \%$ Die Annahme, dass das GGW auf der Linken Seite liegt, ist also richtig gewesen und die Anwendung der Formel war gerechtfertigt.

Wir berechnen mit der Näherungsformel wie oben die pH-Werte für andere Konzentrationen der Essigsäure und daraus auch den Dissoziationsgrad.

[HOAc]	pH	α [%]
0,01	3,375	4,2
0,001	3,87	13,3
0,0001	4,375	42,1

Man erkennt, der pH-Wert steigt langsam an und der Dissoziationsgrad nimmt ebenfalls zu. Mit steigender Verdünnung der Säure steigt also die Dissoziation so weit an, dass man irgendwann die Näherung $[HA] = [HA]_{GGW}$ nicht mehr machen kann.

Wir suchen einen Zusammenhang zwischen dem Dissoziationsgrad und der Konzentration. Hierzu greifen wir auf die Definition von α zurück. Der Einfachheit wegen ersetzen wir hierbei die Anfangskonzentration $[HA]$ durch c .

$$\alpha = \frac{[A^-]}{[HA]_o} = \frac{[H^+]}{[HA]_o} \quad \Rightarrow \quad [H^+] = [A^-] = \alpha \cdot c$$

Die Konzentration der undissoziierten Säure $[HA]$ im MWG ist genau genommen ja die GGW-Konzentration und nicht die Anfangskonzentration. Diese lässt sich jedoch durch folgenden Ausdruck berechnen:

$$[HA]_{GGW} = [HA]_o - \alpha \cdot [HA]_o = (1 - \alpha) \cdot c$$

Man substituiert die entsprechenden Konzentrationen im Ausdruck für K_S :

$$K_S = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[HA]_{GGW}} = \frac{\alpha^2 \cdot c^2}{(1-\alpha) c} = c \cdot \frac{\alpha^2}{1 - \alpha}$$

Wenn $\alpha \ll 1$: $\alpha = \sqrt{\frac{K_S}{c}}$ Ostwald'sches Verdünnungsgesetz

Mit genau dem gleichen Ansatz lässt sich auch der pH-Wert exakt berechnen.



$$K_S = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]_{\text{GGW}}} = \frac{\alpha \cdot c \cdot \alpha \cdot c}{(1-\alpha)c}$$

$$K_S (1-\alpha) = \alpha^2 \cdot c \quad \Leftrightarrow \quad \alpha^2 \cdot c + K_S \cdot \alpha - K_S = 0$$

Man erhält eine quadratische Gleichung:

$$\alpha = -\frac{K_S}{2 \cdot c} \pm \sqrt{\left(\frac{K_S}{2 \cdot c}\right)^2 + \frac{K_S}{c}}$$

Der pH-Wert folgt aus der Lösung für α : **pH = -lg αc**

Berechnet man den exakten pH-Wert und vergleicht ihn mit dem, den man über die Näherungsformel erhalten hat, so sieht man, dass die Abweichungen relativ klein sind. Die maximale Abweichung erreicht man für den Fall, dass $c = K_S$ ist. Hier beträgt α 62 % und die Abweichung 0,2 pH-Einheiten.

C(Essigsäure)	pH (Näherung)	pH (exakt)	α (%)
0,1	2,88	2,88	1,33
0,01	3,38	3,384	4,2
0,001	3,88	3,906	13
0,0001	4,38	4,46	34,2

Wenn α bereits einen Wert von 62 % erreicht hat, muss die Säure eigentlich als eine stark dissoziierte Säure angesehen werden und es gilt: $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$, die Formel für die starke Säure.

$$c_{\text{Säure}} > K_S \quad (\alpha < 62 \%) \quad \text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_S - \lg c_{\text{Säure}})$$

$$c_{\text{Säure}} < K_S \quad (\alpha > 62 \%) \quad \text{pH} = -\lg c_{\text{Säure}}$$

Puffer

Eine Pufferlösung besteht aus einer schwachen Säure und ihrer korrespondierenden schwachen Base.

z.B. Essigsäure + Na-Acetat Sie ändern bei Zugabe von Säure oder Base ihren pH-Wert nur wenig.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_S \cdot \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_S - \lg \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

$$K_S = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} \quad \text{pH} = \text{p}K_S + \lg \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad \text{Pufferformel}$$

Wird zu einem Puffergemisch Säure zugegeben, so reagiert die schwache Base mit diesen Protonen. Die Konzentration $[\text{A}^-]$ erniedrigt sich und $[\text{HA}]$ nimmt um den entsprechenden Wert zu. Dadurch ändert sich jedoch der pH-Wert nur geringfügig.

Die beste Pufferwirkung haben äquimolare Mischungen, ihr Pufferbereich liegt bei $\text{pH} = \text{p}K_S$. Erst wenn ein Verhältnis von 10:1 bzw. 1 :10 zwischen HA und A^- überschritten wird, lässt die Pufferwirkung nach und der pH-Wert ändert sich stärker.

Je konzentrierter eine Pufferlösung, desto wirksamer puffert sie.

Eine Pufferlösung puffert also sehr gut um ihren $\text{p}K_S$ -Wert. Essigsäure also gut bei $\text{pH} = 4,75$. Möchte man bei einem anderen pH-Wert puffern, so muss man ein anderes Puffersystem wählen, z.B. Ammoniak bei $\text{pH} 9$, Dihydrogenphosphat bei $\text{pH} 7$, Hydrogenphosphat $\text{pH} 12$.

Neutralisations-Titrationsen

Beruhend auf folgender Gleichgewichtsreaktion: $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$

Das Gleichgewicht liegt weitgehend rechts, damit ist quantitativer Verlauf gesichert. Die Lage des GGW wurde bereits früher behandelt, soll aber noch mal wiederholt werden:

$$\text{MWG: } \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = K_c \quad K_c(25^\circ\text{C}) = 1,8 \cdot 10^{-16} \text{ mol/l}$$

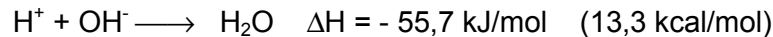
Da $c(\text{H}_2\text{O}) = 55,5 \text{ mol/l}$ = konstant in verdünnten Lösungen, ergibt sich das Ionenprodukt des Wassers:

$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_c \cdot [\text{H}_2\text{O}] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,5 = 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{l}^2$$

Für genauere Betrachtungen müssen wir natürlich statt der Konzentrationen die *Aktivitäten* einsetzen:

$$a(\text{H}^+) a(\text{OH}^-) = K_w = 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{l}^2$$

Als thermodynamische Größe ist K_w temperaturabhängig. Die Dissoziation des Wassers ist *endotherm*, der umgekehrte Vorgang ist *exotherm* und tritt als „Neutralisationswärme“ in Erscheinung.



Bei T-Erhöhung wird die endotherme Reaktion (Rückreaktion) begünstigt, das heißt, die Dissoziation nimmt zu und damit steigt K_w .

z.B. bei 50°C ist $K_w = 5,48 \cdot 10^{-14}$ ($\text{p}K_w = 13,26$).

Hier gilt dann für reines (neutrales) Wasser: $\text{pH} = \text{pOH} = 13,26 / 2 = 6,63!!$

Bei 25°C ist dagegen in reinem Wasser $\text{pH} = \text{pOH} = 7$ „Neutralpunkt“

Es gibt zwei Varianten:

- 1) *Acidimetrie* = Bestimmung der H^+ -Ionen ; Maßlösung Base (z.B. NaOH, 0,1 mol/l)
- 2) *Alkalimetrie* = Bestimmung der OH^- -Ionen: Maßlösung säure (z.B. HCl 0,1 mol/l)

Titrationen

Wir betrachten die Änderung des pH-Wertes in Abhängigkeit von der zugesetzten Menge an Maßlösung. Zunächst sei der einfachste Fall behandelt:

Titration einer starken Säure mit einer starken Base

Eine starke Säure ist vollständig in Ionen dissoziiert. Für eine einbasige Säure gilt also:

$$c(\text{H}^+) \approx c(\text{Säure})$$

Titrand: 100 ml HCl mit $c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol/l}$

$$n = c \cdot V = 0,1 \text{ mol/l} \cdot 0,1 \text{ l} = 0,01 \text{ mol HCl}$$

Titration: NaOH mit $c(\text{NaOH}) = 10 \text{ mol/l}$

Zur quantitativen Umsetzung von 0,01 mol HCl benötigen wir 0,01 mol NaOH, d.h. für das benötigte Volumen der Maßlösung folgt:

$$V = \frac{n}{c} = \frac{0,01 \text{ mol}}{10 \text{ mol/l}} = 0,001 \text{ l} = 1 \text{ ml NaOH}$$

Dies ist zwar praxisfern, vereinfacht die Rechnung jedoch insofern, als wir Volumenveränderungen vernachlässigen können.

Für die Titration einer starken Säure mit einer starken Base muss der pH-Wert bei äquivalenter Basenzugabe, d.h. beim Äquivalenzpunkt, = 7 sein, das heißt

$$\text{Äquivalenzpunkt} = \text{Neutralpunkt}$$

Wir erstellen eine Wertetabelle, in der die berechneten pH-Werte in Abhängigkeit von der Titratorzugabe aufgeführt sind.

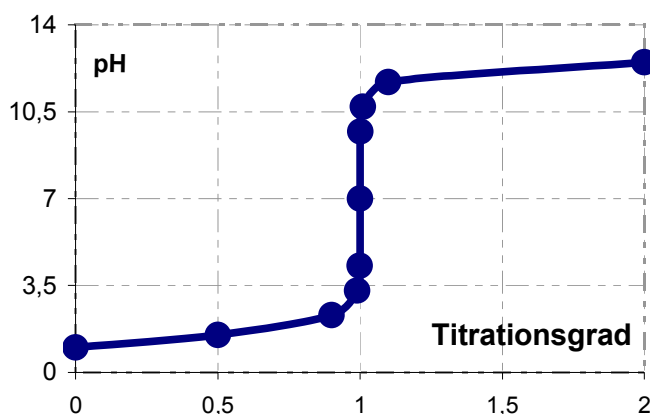
Titritationsgrad: $\tau = V_{\text{Zugabe}} / V_{100\%} = V_{\text{Zugabe}} / 1 \text{ ml}$ oder $\tau = n_{\text{Zugabe OH}^-} / n_{\text{O(H+)}}$

=> $[\text{H}^+] = (1 - \tau) c_0$ vor dem Äquivalenzpunkt ($\tau < 1$)

=> $[\text{OH}^-] = (\tau - 1) c_0$ nach dem Äquivalenzpunkt ($\tau > 1$)

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\lg (1 - \tau) c_0$$

V (NaOH)	Titritationsgrad	$[\text{H}_3\text{O}^+]$	$[\text{OH}^-]$	pH
ml	%	mol/l	mol/l	
0,0	0	10^{-1}		1
0,1	10	$0,9 \cdot 10^{-1}$		1,05
0,2	20	$0,8 \cdot 10^{-1}$		1,10
0,3	30	$0,7 \cdot 10^{-1}$		1,15
0,4	40	$0,6 \cdot 10^{-1}$		1,22
0,5	50	$0,5 \cdot 10^{-1}$	$10^{-12,7}$	1,3
0,9	90	10^{-2}	10^{-12}	2
0,99	99	10^{-3}	10^{-11}	3
0,999	99,9	10^{-4}	10^{-10}	4
1	100	$\sqrt{K_w} = 10^{-7}$	$= \sqrt{K_w}$	7
1,001	100,1	10^{-10}	10^{-4}	10
1,01	101	10^{-11}	10^{-3}	11
1,1	110	10^{-12}	10^{-2}	12
1,2	120	$0,50 \cdot 10^{-12}$	$2 \cdot 10^{-2}$	12,3
1,3	130	$0,33 \cdot 10^{-12}$	$3 \cdot 10^{-2}$	12,48
1,4	140	$0,25 \cdot 10^{-12}$	$4 \cdot 10^{-2}$	12,60
1,5	150	$0,20 \cdot 10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-2}$	12,70
2	200		10^{-1}	13



Der pH-Wert nimmt erst langsam, dann schneller, in der Gegend des Äquivalenzpunktes schließlich sprunghaft zu. Nach Erreichen des Äquivalenzpunktes umgekehrter Verlauf.

Beispiel für die Berechnung eines Punktes nach dem Äquivalenzpunkt:

0,001 ml NaOH im Überschuss (= 1,001 ml NaOH Zugabe)

$$c(\text{NaOH}) = n/V_{\text{ges}} \quad 1 \text{ ml NaOH enthält } 10^{-2} \text{ mol}$$

$$0,001 = 10^{-3} \text{ ml NaOH enthalten } 10^{-2} \cdot 10^{-3} = 10^{-5} \text{ mol} = n$$

$$V_{\text{ges}} = 100 \text{ ml} = 0,1 \text{ l}$$

$$c(\text{NaOH}) = 10^{-5}/10^{-1} = 10^{-4} \text{ mol/l} \quad \text{pOH} = 4 \Rightarrow \text{pH} = 10$$

Eine analoge Kurve resultiert bei der Alkalimetrie einer starken Base mit einer starken Säure.

Titration einer schwachen Säure mit einer starken Base

Anstelle der Beziehung $c(\text{H}^+) \approx c(\text{Säure})$ für eine einbasige starke Säure müssen wir hier das Dissoziationsgleichgewicht der schwachen Säure berücksichtigen:



$$K_S = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{HA}]} \quad [\text{H}^+] = [\text{A}^-]$$

In der reinen Säurelösung muss aufgrund des obigen Gleichgewichtes gelten, dass $c(\text{H}^+) = c(\text{A}^-)$ und $[\text{HA}]_{\text{GGW}} = [\text{HA}]_0 - [\text{H}^+]$

Daraus ergibt sich:

$$K_S = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{HA}]_0 - [\text{H}^+]} \Rightarrow [\text{H}^+]^2 = K_S \cdot [\text{HA}]_0 - K_S \cdot [\text{H}^+]$$

$$[\text{H}^+]^2 + K_S[\text{H}^+] - K_S[\text{HA}]_0 = 0$$

Dies ist eine quadratische Gleichung des allgemeinen Typs $x^2 + px + q = 0$

$$\text{mit den allg. Lösungen: } x_{1/2} = -\frac{p}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{p}{2}\right)^2 - q}$$

Auf obige Gleichung übertragen ergibt sich:

$$[\text{H}^+] = -\frac{K_S}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{K_S}{2}\right)^2 + K_S[\text{HA}]_0}$$

Diese Lösung dieser Gleichung ist recht kompliziert, man kann jedoch eine Annahme machen $[\text{H}^+] \ll [\text{HA}]_0$ (entspricht schwacher Dissoziation), dadurch vereinfacht sich obiger Ausdruck $[\text{HA}]_0 - [\text{H}^+] \approx [\text{HA}]_0$.

$$K_S = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{HA}]_0} \Rightarrow [\text{H}^+]^2 = K_S \cdot [\text{HA}]_0$$

$$[\text{H}^+]^2 = K_S [\text{HA}] \quad | -\lg$$

$$2 \text{ pH} = \text{p}K_S - \lg [\text{HA}] \quad | :2$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} [\text{p}K_S - \lg c(\text{Säure})]$$

Um die Kurve nun insgesamt Punkt für Punkt zu berechnen, gehen wir in mehreren Stufen vor:

- 1) Berechnung des pH-Wertes der vorgelegten reinen Säure

- 2) Berechnung des pH-Wertes am Äquivalenzpunkt = pH der Lösung der Anionenbase A^- und des nicht protolysierenden Kations der Titratorbase
- 3) Berechnung des pH-Verlaufes zwischen 1 und 2, d.h. im sogenannten Pufferbereich.
- 4) Nach dem Äquivalenzpunkt bestimmt nur die überschüssige NaOH den pH-Wert, also genau so wie bei der Berechnung der Titration einer starken Säure

Hierzu wählen wir als Beispiel Essigsäure $K_S = 10^{-4,75}$

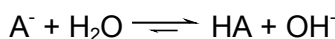
Titrand: 100 ml HOAc mit $c(\text{HOAc}) = 0,1 \text{ mol/l}$
 $n = c \cdot V = 0,1 \text{ mol/l} \cdot 0,1 \text{ l} = 0,01 \text{ mol HOAc}$

Titratör: NaOH mit $c(\text{NaOH}) = 10 \text{ mol/l}$

Wiederum ist zur quantitativen Umsetzung von 0,01 mol Säure 1 ml NaOH erforderlich. Die Volumenvermehrung also vernachlässigbar.

Zu 1: $\text{pH} = \frac{1}{2} [\text{p}K_S - \lg c(\text{Säure})]$ $\text{pH} = \frac{1}{2} (4,75 - \lg 0,1) = \frac{1}{2} 5,75 = \underline{2,88}$

Zu 2: „Hydrolyse der Anionenbase A^- “



Anwendung des MWG's und Erweitern des Ausdrucks mit $[\text{H}^+]$ ergibt:

$$K_B = \frac{[\text{HA}] \cdot [\text{OH}^-]}{[A^-]} = \frac{[\text{HA}] \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[A^-] \cdot [\text{H}^+]} = \frac{K_W}{K_S} \quad \Rightarrow \quad K_S \cdot K_B = K_W \quad \text{p}K_S + \text{p}K_B = 14$$

Auch hier muss wieder gelten, dass $[\text{HA}] = [\text{OH}^-]$ ist. Damit erhält man

$$K_B = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[A^-]} \quad \Rightarrow \quad [\text{OH}^-]^2 = K_B \cdot [A^-]$$

Damit erhält man eine analoge Formel für schwache Basen:

$$\text{pOH} = \frac{1}{2} [\text{p}K_B - \lg c(\text{Base})]$$

So ergibt sich für die Essigsäure $[A^-] = 0,1 \text{ mol/l}$ $\text{p}K_B = 14 - 4,75 = 9,25$

$\text{pOH} = \frac{1}{2} [9,25 - \lg 0,1] = \frac{1}{2} 10,25 = 5,125 \quad \Rightarrow \quad \text{pH} = 14 - 5,125 = \underline{8,875}$

zu 3: Pufferwirkung (Gemisch aus Säure HA und deren Anionenbase A^-)

Hier gilt natürlich nicht $[\text{H}^+] = [A^-]$!

$$K_S = \frac{[A^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{HA}]} \quad [\text{H}^+] = K_S \frac{[\text{HA}]}{[A^-]}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_S - \lg \frac{[\text{HA}]}{[A^-]}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_S + \lg \frac{[A^-]}{[\text{HA}]}$$

wir wollen insgesamt 3 Punkte berechnen, entsprechend der Zugabe von 0,1 – 0,5 und 0,9 ml NaOH. Statt der Konzentrationen kann man in die Pufferformel auch die Stoffmengen einsetzen, da sich das Volumen ja herauskürzt.

a) 0,1 ml NaOH = 10%ige Titration

$$n(\text{HA}) = 0,1 - 0,01 = 0,09 \text{ mol}$$

$$n(A^-) = 0,01 \text{ mol}$$

$$\text{oder } \text{pH} = \text{p}K_S + \lg \tau / (1-\tau)$$

$$\text{pH} = \text{p}K_S + \lg \frac{[A^-]}{[\text{HA}]} = 4,75 + \lg \frac{0,01}{0,09} = 4,75 - 0,95 = 3,80$$

b) 0,5 ml NaOH 50%ige Titration

Das Verhältnis $[A^-]$ zu $[HA]$ ist gerade 1 $\Rightarrow \lg 1 = 0 \Rightarrow \text{pH} = \text{pK}_S = 4,75$

c) 0,9 ml NaOH, 90%ige Titration

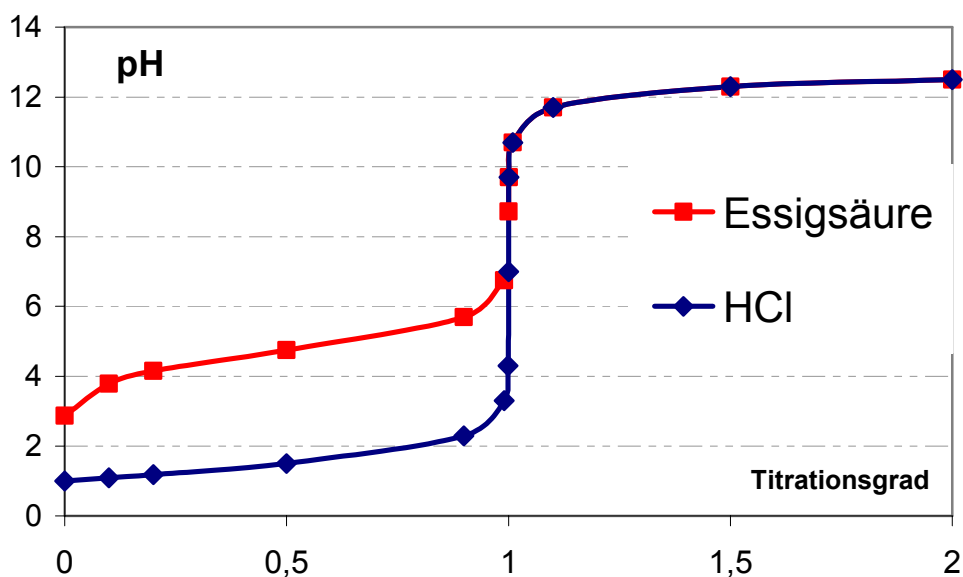
$$n(\text{HA}) = 0,1 - 0,09 = 0,01 \text{ mol}$$

$$n(A^-) = 0,09 \text{ mol}$$

$$\text{pH} = \text{pK}_S + \lg \frac{[A^-]}{[HA]} = 4,75 + \lg \frac{0,09}{0,01} = 4,75 + 0,95 = 5,70$$

oder $\text{pH} = \text{pK}_S + \lg \tau / (1-\tau)$

V (NaOH)	Titrationgrad	pH
ml	%	
0,0	0	2,88
0,1	10	3,80
0,2	20	4,15
0,3	30	4,38
0,4	40	4,57
0,5	50	4,75
0,6	60	4,93
0,7	70	5,12
0,8	80	5,35
0,9	90	5,70
0,99	99	6,75
0,999	99,9	7,75
1	100	8,88
1,001	100,1	10
1,01	101	11
1,1	110	12
1,2	120	12,3
1,3	130	12,48
1,4	140	12,60
1,5	150	12,70
2	200	13



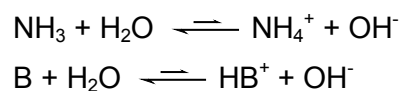
- Die resultierende Kurve besitzt 2 Wendepunkte

- Der Äquivalenzpunkt liegt nicht beim Neutralpunkt (pH 7) sondern im alkalischen Bereich.
- Der pH-Sprung in der Gegend des Äquivalenzpunktes ist kleiner als im Falle der Titration einer starken Säure.
- Bei 50% Umsatz ist der pH = pK_S

Je schwächer die Säure ist, desto ausgeprägter treten diese Punkte auf (Verschiebung des ÄP in den alkalischen Bereich, kleinerer pH-Sprung) und desto stärker ist der kleine Anstieg der Kurve zu Beginn.

Titration einer schwachen Base mit einer starken Säure

Die Berechnung erfolgt analog wie im Falle der schwachen Säure. Hier als Beispiel Ammoniak.



$$K_B = \frac{[\text{HB}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$$

MWG:

Bei einer reinen Base in Wasser ist wieder anzusetzen $[\text{HB}^+] = [\text{OH}^-]$. Gemäß der schwachen Dissoziation gilt ferner $[\text{B}]_{\text{GGW}} = [\text{B}]_0 - [\text{OH}^-] \approx [\text{B}]_0$

$$K_B = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{B}]_0 - [\text{OH}^-]} \quad \Rightarrow \quad [\text{OH}^-]^2 = K_B \cdot [\text{B}]_0$$

Was zu der vereinfachten Formel führt:

$$\text{pOH} = \frac{1}{2} [\text{p}K_B - \lg c(\text{Base})] \Rightarrow \text{pH} = 14 - \frac{1}{2} [\text{p}K_B - \lg c(\text{Base})]$$

Beispiel NH₃-Lösung mit c(NH₃) = 0,1 mol/l $K_B = 10^{-4,75}$

$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} [4,75 - \lg 0,1] = 14 - \frac{1}{2} 5,75 = \underline{\underline{11,12}}$$

Als nächstes wollen wir den **pH-Wert am ÄP** berechnen. Dort liegt eine wässrige Lösung des Salzes der Base vor, z.B. bei der Titration von Ammoniak mit Salzsäure NH₄Cl. Dies reagiert nicht neutral, sondern sauer, weil das Ammoniumion hydrolysiert, NH₄⁺ ist eine Kationensäure die in Wasser protolysiert. Es ist also eine schwache Säure und folglich muss der pH-Wert auch über die Formel einer schwachen Säure berechnet werden.

$$\text{pH} = \frac{1}{2} [\text{p}K_S - \lg c(\text{Säure})]$$

Der pK_S-Wert ergibt sich aus der Beziehung pK_S + pK_B = 14, die wir schon abgeleitet hatten. Demnach ist pK_S = 14 - 4,75 = 9,25

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (9,25 - \lg 0,1) = \frac{1}{2} 10,25 = \underline{\underline{5,125}}$$

Mit Hilfe der Pufferformel kann man dann wieder den pH-Wert im Pufferbereich berechnen. Auch hier sind wieder die entsprechenden pK_S-Werte des Ammoniums einzusetzen. Wir wählen wieder 10% , 50 % und 90% Titrationsumsatz.

$$10\% : \quad \text{pH} = \text{p}K_S + \lg \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = 9,25 + \lg \frac{0,09}{0,01} = 9,25 + 0,95 = 10,2$$

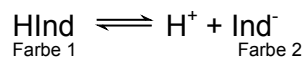
50 %: $\text{pH} = \text{pK}_s = 9,25$

90%: $\text{pH} = \text{pK}_s + \lg \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = 9,25 + \lg \frac{0,01}{0,09} = 9,25 - 0,95 = 8,3$

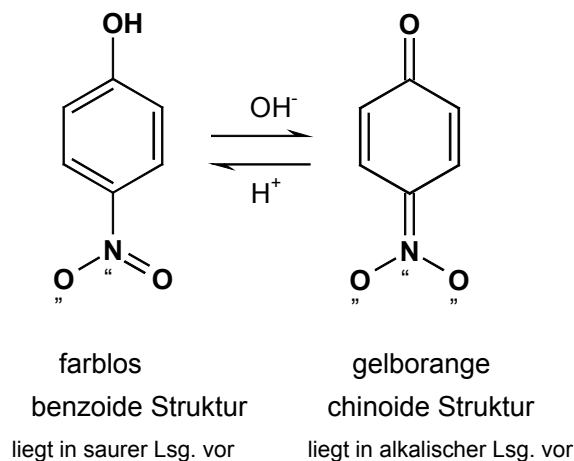
Da $\text{pK}_B(\text{NH}_3)$ und $\text{pK}_S(\text{HOAc})$ zufällig identisch sind, ergibt sich ein identischer Kurvenverlauf für Ammoniak wie für die Essigsäure nur an der Achse $\text{pH} = 7$ gespiegelt. Alle Werte der Wertetabelle ergeben sich aus $14 - \text{Wert für Essigsäure}$.

pH-Indikatoren

Indikatoren sind organische Farbstoffe. Sie besitzen den Charakter schwacher Säuren oder Basen und zeichnen sich dadurch aus, dass die Säure eine andere Farbe hat als die korrespondierende Base. Damit ist die Farbe des Indikators also pH-abhängig.



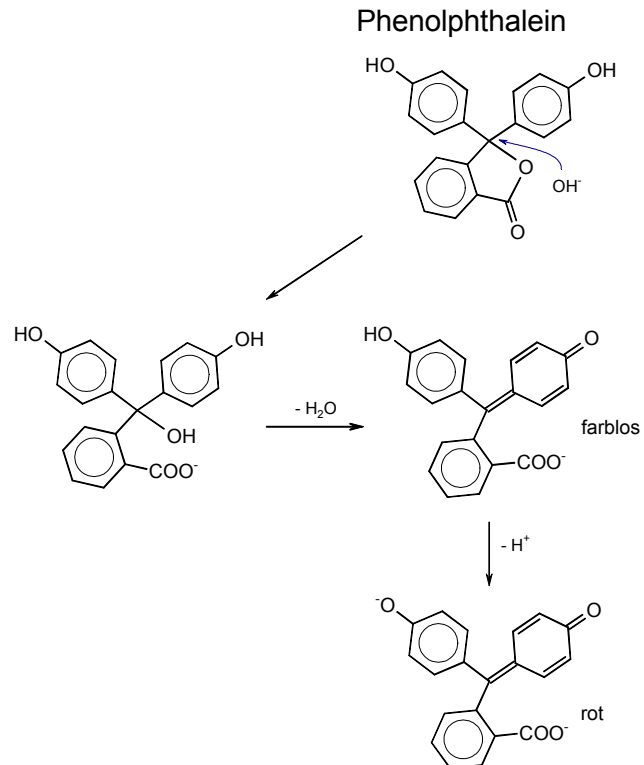
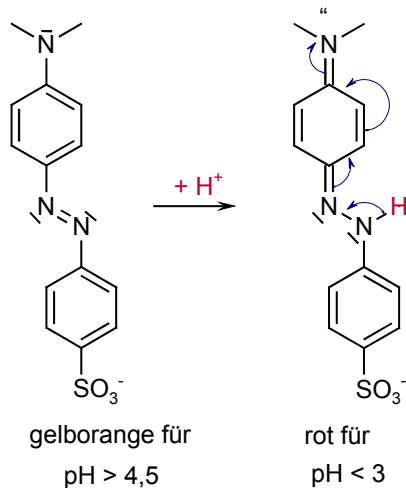
Die Farbänderung ist auf eine Konstitutionsänderung im Farbstoffmolekül zurückzuführen. Im Allgemeinen handelt es sich um die Verschiebung eines „tautomeren“ Gleichgewichtes, wobei die π -Elektronen verschoben werden. Beispiel p-Nitrophenol



In saurer Lösung liegt das GGW auf der Seite der benzoiden undissoziierten Indikatorsäure, im basischen auf der Seite des chinoiden Anions.

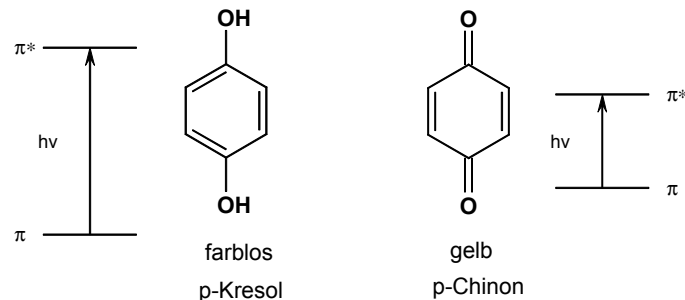
Der Übergang benzoid = chinoid, der stets mit einem Farbwechsel verbunden ist, ist für viele pH-Indikatoren charakteristisch.

Weiteres Beispiele: Methylorange



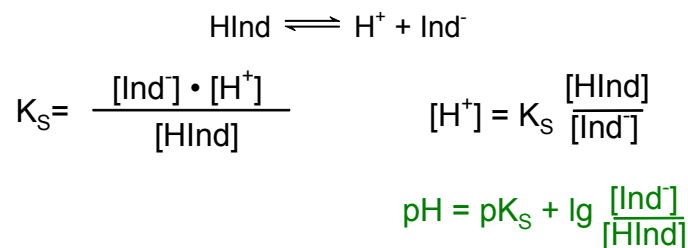
Einschub für Interessierte:

Die Lichtabsorption dieser Indikatoren beruht auf einem $n \rightarrow \pi^*$ oder $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang, das heißt, einem Übergang eines Elektrons vom höchsten besetzten zu niedrigsten unbesetzten MO des Moleküls. Die damit verbundene Energiedifferenz ist beim stabileren (besser resonanzstabilisierten) benzoiden System größer als beim weniger stabilen chinoiden System. Somit ist die Wellenlänge beim chinoiden System langwelliger. Einfaches Beispiel:



Umschlagspunkt und Umschlagsintervall

Für den Indikator kann man ebenfalls wieder die GGW-Reaktion für die Dissoziation aufstellen und K_S formulieren.



Im Sauren überwiegt die Farbe von HInd, im basischen die von Ind⁻.

Das Auge ist nur in der Lage, eine Farbe als Mischfarbe zu erkennen, wenn das Verhältnis zweier farbiger Stoffe < als 1:10 bzw. 10:1 ist, ansonsten erkennt es nur eine Reifarbe.

Ist das Verhältnis gerade 1:10 bedeutet dies für den pH-Wert $\text{pH} = \text{pK}_s - 1$.

Bei weiterer Zugabe von Base steigt der pH-Wert und auch das Verhältnis $[\text{Ind}^-]/[\text{HInd}]$. Liegen beide Formen in gleichen Verhältnissen vor, ist also $[\text{Ind}^-]/[\text{HInd}] = 1$ gilt $\text{pH} = \text{pK}_s$

Steigt der pH-Wert weiter, so steigt die Konzentration der basischen Form. Im Verhältnis 10:1 ist gerade noch die saure Farbe visuell erkennbar, dann ist $\text{pH} = \text{pK}_s + 1$.

Für den Indikator bedeutet dies, dass er einen Umschlagbereich von ± 1 um seinen pK_s -Wert hat.

Umschlagbereich: $\text{pH} = \text{pK}_s \pm 1$

Das Umschlagintervall ist also etwa 2 pH-Einheiten breit, seine Lage wird durch den pK_s -Wert bestimmt. Außerhalb dieses Intervalls ist nur die saure oder basische Farbe erkennbar. Manche Indikatoren zeigen größere, manche kleinere Bereiche. Dabei muss der pK_s -Wert nicht im Zentrum des Umschlagbereiches liegen, was an der unterschiedlichen Empfindlichkeit des Auges für verschiedene Farben liegt.

Indikator	Umschlagsbereich pH	Farbe der Indikatorsäure	Farbe der Indikatorbase
Methylorange	3,1 - 4,4	rot	gelb-orange
Methylrot	4,4 - 6,2	rot	gelb
Bromthymolblau	6,0 – 7,6	Gelb	Blau
Lackmus	5,0 - 8,0	rot	Blau
Phenolphthalein	8,0 - 9,8	farblos	Rot
Thymolphthalein	9,3 – 10,6	Farblos	blau

Es gibt auch Indikatoren die mehrere Umschlagbereiche haben, weil sie mehrbasige Säuren sind. Z.B. Thymolblau: 1,2 – 2,8 (rot – gelb) und 8,0 – 9,6 (gelb – blau).

Mischindikatoren / Kontrastindikatoren

Gestatten das Erkennen des Umschlages in einem sehr schmalen pH-Bereich. Im Zentrum des Umschlagintervalls sollte eine bestimmte Mischfarbe auftreten, z.B.

Methylorange: rot – gold – gelb
3,1 3,7 4,4

Die goldene Farbe ist jedoch oft schwer zu treffen, im blauen Licht wäre er jedoch gut zu treffen, denn es entsteht eine Mischfarbe, man setzt Methylenblau zu:

Methylorange: rot – gold – gelb
Methylenblau blau – blau – blau
Mischindikator violett – grau – grün

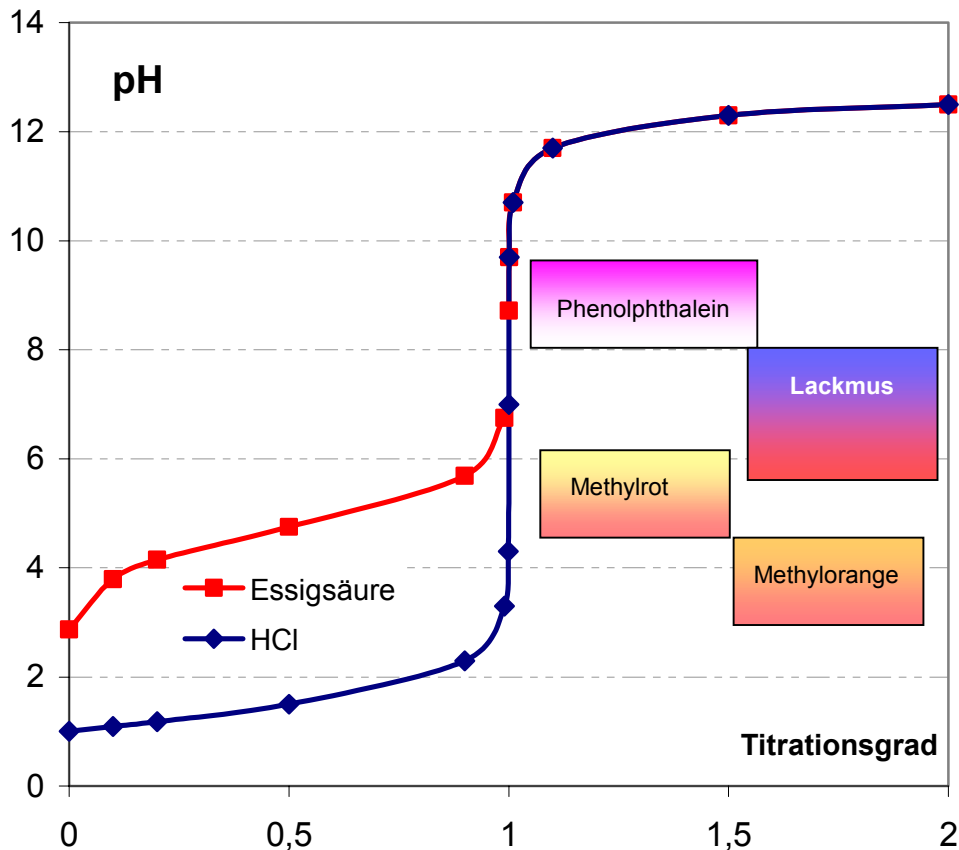
Dies ist ein Beispiel für einen sogenannten Kontrastindikator, da Methylenblau kein pH-Indikator ist.

Methylrot: rot (4,2) – orange (5,8) – gelb(6,3)
Bromkresolgrün gelb(3,8) – grün(4,7) – blau(5,4)
Mischindikator orange – grau – grün

Indikatorwahl

Für eine Titration muss man also einen Indikator wählen, der seinen Umschlagsbereich in dem Bereich hat, wo der Äquivalenzpunkt der Titration liegt. Bei der Titration von Essigsäure liegt der ÄP bei pH 8,8, also ist Phenolphthalein geeignet, das zwischen 8 und 9,8 umschlägt. Andere Indikatoren sind nicht geeignet, weil die Mischfarbe viel zu früh auftreten würde und der Indikator nicht schlagartig umschlagen würde. Für die Titration von HCl ist hingegen jeder Indikator geeignet, da der pH-Sprung sehr groß ist.

Als Faustregel gilt $pK_S(\text{Indikator}) = \text{Titrirexponent (pH am Äquivalenzpunkt)}$



Für Ammoniak liegt der Äquivalenzpunkt bei 5,12: Methylrot ist der geeignete Indikator.

Da der Indikator auch Maßlösung verbraucht soll möglichst wenig Indikator verwendet werden.

Titration mehrerer Säuren

In einer Lösung sollten gleichzeitig 2 Säuren vorhanden sein. Dann lassen sich 2 Fälle unterscheiden:

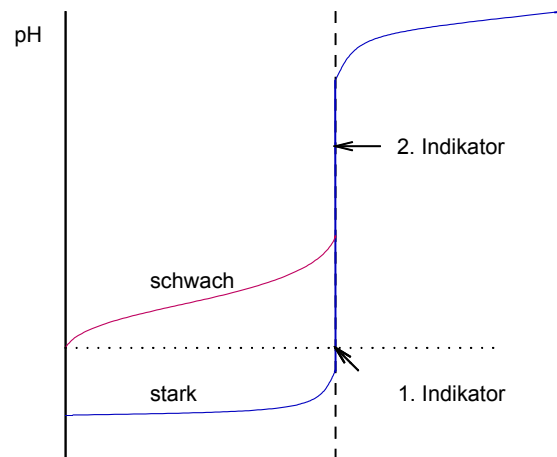
- 1) beide Säuren sind gleich stark
- 2) beide Säuren besitzen unterschiedliche Säurestärken

zu 1) Es kann sich um 2 starke oder 2 schwache Säuren handeln. Dann beobachten wir jeweils nur einen pH-Sprung, d.h. wir können nur die *Summe* beider Säuren titrieren (Wahl des richtigen Indikators).

Zu2) aus diesem Diagramm können wir z.B. ablesen, dass sich die starke Säure praktisch zu 100 % titrieren lässt, bevor die schwache Säure merklich reagiert. Wir müssen jedoch mit 2 Indikatoren arbeiten.

Mit dem 1. Indikator erfassen wir nur die starke Säure, mit dem 2. Indikator die Summe aus der starken und der schwachen Säure. Der pK_S -Wert des 2. Indikators sollte beim Titrertexponenten der schwachen Säure liegen.

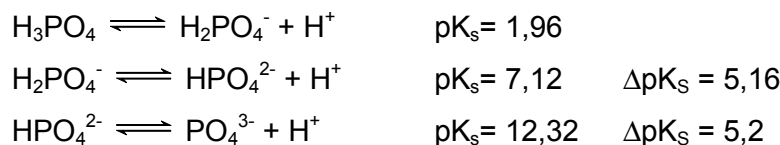
Je schwächer die 2. Säure ist, desto besser lassen sich die beiden Säuren nebeneinander titrieren. Ihre pK_S -Werte sollten sich mind. um 4 unterscheiden, dann kann auf 1 % genau titriert werden. $\Delta pK_S > 4$



Titration mehrbasiger Säuren

Will man eine mehrbasige Säure titrieren, so kann man von der Überlegung ausgehen, dass sie sich wie ein Gemisch mehrerer Säuren mit unterschiedlichen pK_S -Werten verhält. Daraus folgt: Sind die Differenzen der pK_S -Werte der einzelnen stufen der Säure größer als 4, so können die Stufen nacheinander titriert werden.

Beispiel H_3PO_4



Die 3 Stufen müssen also nacheinander titrierbar sein.

Indikatorauswahl

Für die Titrerexponenten (=pH-Wert der Lösung der Anionenbasen) gilt allgemein:

$$pOH = \frac{1}{2} (pK_B - \lg[A^-])$$

Durch Ersetzen von $pOH = 14 - pH$ und $pK_B = 14 - pK_S$ ergibt sich

$$14 - pH = \frac{1}{2} (14 - pK_S - \lg[A^-])$$

$$14 - pH = 7 - \frac{1}{2} pK_S - \frac{1}{2} \lg[A^-]$$

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_S + \frac{1}{2} \lg[A^-]$$

Um die 1. Stufe zu 100 % zu titrieren, müssten wir also folgenden pH-Wert erreichen ($[A^-]$ sei 0,1 mol/l)

$$pH = 7 + \frac{1}{2} 1,96 + \frac{1}{2} \lg 0,1 = 7,48$$

Wir betrachten gleichzeitig die 2. Stufe der Phosphorsäure $H_2PO_4^-$ bei gleicher Anfangskonzentration von 0,1 mol/l:

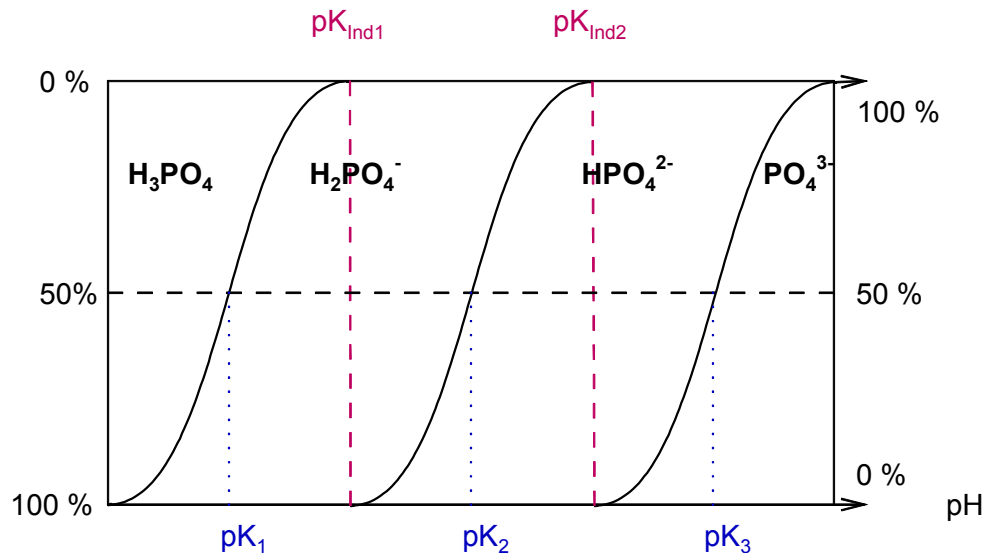
$$pH = \frac{1}{2} pK_S - \frac{1}{2} \lg [Säure]$$

$$pH = \frac{1}{2} 7,12 + \frac{1}{2} \lg 0,1 = 3,56 + 0,5 = 4,06$$

Bei einem pH von 7,48 wäre jedoch bereits die 2. Stufe merklich mittitriert. Wir müssen etwas anders vorgehen.

Wir betrachten wieder den Ausdruck $[H^+] = K_S \frac{[HA]}{[A^-]}$ bzw. $pH = pK_S - \lg \frac{[HA]}{[A^-]}$

Trägt man den pH-Wert gegen das Verhältnis $[HA]/[A^-]$ oder besser gegen den Stoffmengengehalt HA bzw. A^- auf, so erhält man die bekannte s-Kurve für das „Puffergemisch“ (vgl. z.B. den Kurvenverlauf der Titration von Essigsäure bis zum Äquivalenzpunkt). Macht man das Selbe für alle beteiligten Spezies einer 3-basisigen Säure, so resultiert folgendes Diagramm:



Die Wendepunkte der Kurven liegen jeweils bei $\frac{[HA]}{[A^-]} = 1$, d.h. bei $pH = pK_S$.

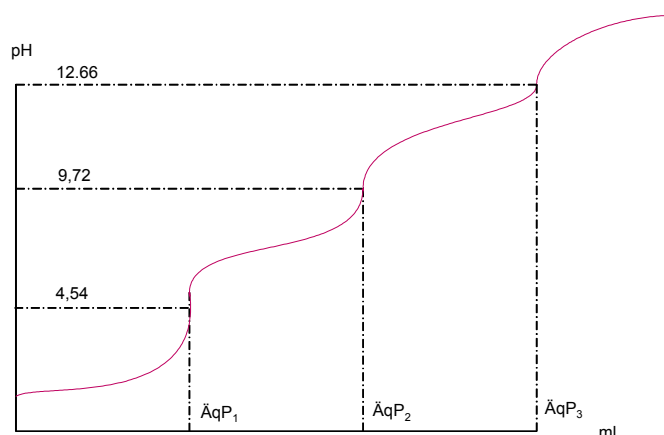
Aus dem Bild sehen wir, dass man die Umschlagsbereiche der Indikatoren am besten so wählt, dass sie genau in der Mitte zwischen pK_1 und pK_2 bzw. pK_2 und pK_3 liegen.

$$pK_{\text{Ind1}} = \frac{1}{2} (pK_1 + pK_2) \qquad pK_{\text{Ind2}} = \frac{1}{2} (pK_2 + pK_3) \qquad \text{Allgemeine Regel!!!}$$

$$pK_{\text{Ind1}} = \frac{1}{2} (1,96 + 7,12) = 4,54 \qquad pK_{\text{Ind2}} = \frac{1}{2} (7,12 + 12,32) = 9,72$$

Bromkresolgrün (4,67) \qquad Thymolphthalein (10,0)

Die gesamte Titrationskurve zeigt ungefähr folgenden Verlauf:



Die pH-Sprünge sind weder groß noch sind die Wendetangenten sonderlich steil; der Farbumschlag der Indikatoren erfolgt also schleppend. Man kann ggf. Vergleichslösungen verwenden, indem man H_3PO_4 mit 1 bzw. 2 Äquivalenten NaOH umsetzt und Indikator zugibt. (oder NaH_2PO_4 bzw. Na_2HPO_4 in Wasser mit Indikator versetzt). Mit den genannten Indikatoren muss man natürlich die Titration der 1. und der 2. Stufe getrennt durchführen.

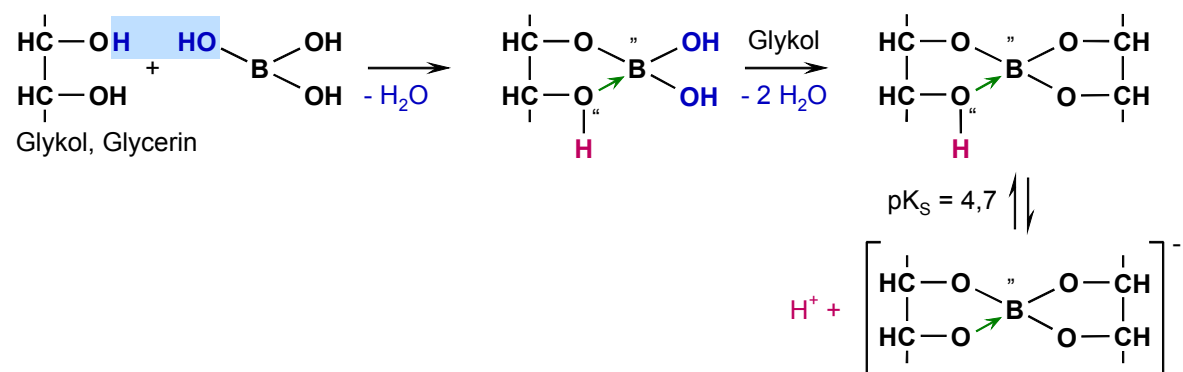
Die Titration der 3. Stufe ist nicht mehr möglich, da der Titrerexponent bei 12,66 liegt und in diesem Bereich kein Indikator mehr zur Verfügung steht.

Titration sehr schwacher Säuren und Basen

Wir hatten gesehen, dass je kleiner K_s bzw. K_B ist, desto geringer ist der pH-Sprung und desto flacher die Wendetangente und desto schleppender auch der Indikatorumschlag. Es gibt verschiedene Möglichkeiten, schwache Protolyte trotzdem hinreichend genau zu titrieren.

Beispiel Borsäure

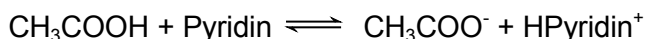
Umsetzung mit einem mehrwertigen Alkohol (z.B. Glycerin, Dulcitol, Sorbit, Manitol, Glucose) gibt Veresterung mit cis-ständigen OH-Gruppen zu 1:1 oder 1:2 Verbindungen in relativ rascher Reaktion. Polyalkohol im Überschuss einsetzen.



Die entstehende Säure hat etwa die Stärke der Essigsäure ($\text{p}K_s$ ca 4,7), während H_3BO_3 allein einen $\text{p}K_s$ von 9,24 hat.

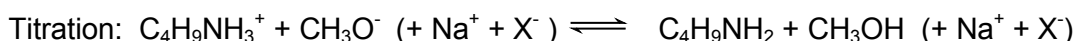
Dies ist jedoch ein spezielles Verfahren und auf Borsäure beschränkt. Generell besteht jedoch die Möglichkeit auf nicht wässrige Systeme überzugehen. **Die Größe der Dissoziationskonstanten einer Säure oder Base wird von den Eigenschaften des Solvens bestimmt.**

Das GGW $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ liegt weitgehend links, denn Essigsäure ist eine schwache Säure, Wasser als Protonenakzeptor eine schwache Base ($\text{p}K_B=15,74$). Verwendet man nun als Solvens eine stärkere Base, z.B. Pyridin ($\text{p}K_B=8,9$), so liegt das GGW bereits viel weiter rechts.

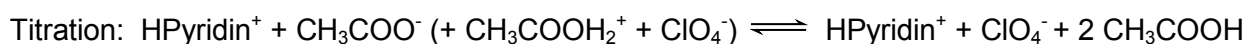
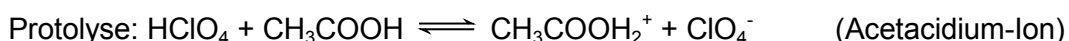


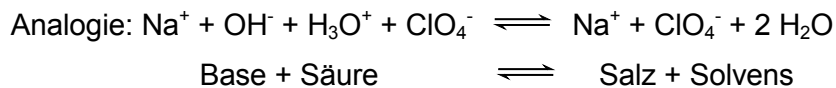
Essigsäure ist also in Pyridin eine stärkere Säure als in Wasser. Zur Titration von Essigsäure in Pyridin muss man natürlich eine Base verwenden, die wesentlich stärker ist als Pyridin, sie muss überdies auch in Pyridin löslich sein.

Schwache Säuren kann man z.B. auch in n-Butylamin ($\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$, $\text{p}K_B=3,3$) mit Na-Methylat (=Methanolat $\text{p}K_B=-2$) als starke Base titrieren.



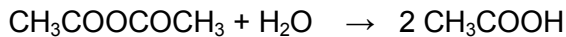
Entsprechend werden *schwache Basen* in Lösungsmitteln titriert, die stärkere Säuren sind als Wasser, z.B. in Eisessig. So lässt sich Pyridin in Eisessig mit HClO_4 titrieren.





Herstellung einer 0,1 mol/l HClO₄ in Eisessig:

Man versetzt eine entsprechende Menge käuflicher wässriger 70%iger HClO₄ mit soviel Acetanhydrid in Eisessig, dass das gesamte Wasser mit dem Anhydrid zu Essigsäure reagiert hat nach:



Für das Arbeiten in nichtwässrigen Lösungsmitteln muss man spezielle Indikatoren verwenden.

Verdrängungstitation

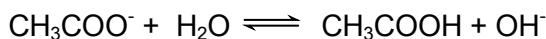
Bisher wurden Titrations von Säuren und Basen betrachtet. Nun wollen wir uns der Titration von Salzen zuwenden, speziell von Salzen schwacher Säuren oder schwacher Basen.

Bei der Verdrängungstitation verdrängt man durch Zusatz eine starke Säure bzw. Base den schwachen Partner aus dem Salz. Es verbleibt entweder nahezu undissoziiert in der Lösung oder wird, wenn er leicht flüchtig ist, durch Erhitzen aus der Lösung vertrieben.

In Wahrheit handelt es sich bei der Verdrängungstitation um eine Untergruppe der Neutralisationstitionen; das Salz einer schwachen Base reagiert in Wasser durch Protolyse sauer.



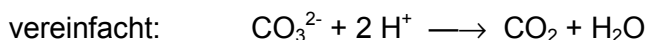
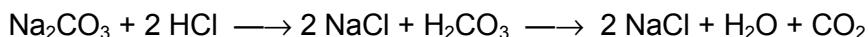
Das Salz einer schwachen Säure reagiert entsprechend basisch:



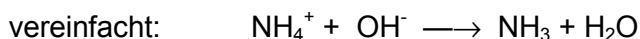
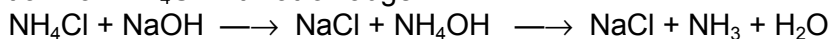
Damit wird die Titration durch eine Neutralisation bestimmt.

Kann der schwache Partner infolge seiner Flüchtigkeit aus der Lösung vertrieben werden, so sind zur Erkennung des Endpunktes die gleichen Indikatoren geeignet, die bei Bestimmung der freien Säure oder Base verwendet werden. Verbleibt dagegen der schwache Partner in der Lösung, so bestimmt er den Endpunkt der Titration. Dazu 2 typische Beispiele:

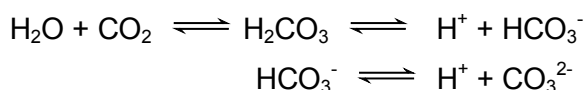
1) Titration von Soda mit HCl



2) Titration von NH₄Cl mit Natronlauge



Am Äquivalenzpunkt enthält die Lösung neutrales NaCl und gelöstes CO₂ bzw. NH₃. Wird CO₂ durch Erhitzen vertrieben, können die gleichen Indikatoren verwendet werden wie bei der Titration von Natronlauge mit HCl. Andernfalls wird der pH am ÄqP. Durch gelöstes CO₂ bestimmt (2 basige Säure):



$$\text{MWG: } K_1 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]} = 10^{-6,5}$$

scheinbare Dissoziationskonstante der Kohlensäure, mit der in praxi zu rechnen ist.

Für die wahren Konstanten gilt:

$$K'_1 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 10^{-3,3}$$

Die Kohlensäure ist also in Wahrheit eine mittelschwache Säure wie HNO_2

Für die 2. Stufe gilt

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 10^{-10,4}$$

Für die Gesamtdissoziation gilt demnach:

$$K_1 \cdot K_2 = \frac{[\text{H}^+]^2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]} = 10^{-16,9}$$

Titriert man bis zur 1. Dissoziationsstufe, liegt am Äquivalenzpunkt HCO_3^- vor. Der Titrationsexponent ergibt sich näherungsweise aus der abgeleiteten Formel (vgl. H_3PO_4):

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_1 + \text{p}K_2) = \frac{1}{2} (6,5 + 10,4) = 8,45$$

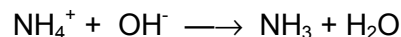
Als Indikator empfiehlt sich Phenolphthalein oder Thymolblau. Der Endpunkt ist nicht sehr scharf. Bei lokalem HCl -Überschuss entsteht $\text{CO}_2 \Rightarrow$ falscher Wert, eventuell bei 0°C arbeiten, da sich Gase dann besser lösen und gut rühren.

Für die Titration bis zur 2. Stufe ergeben sich insofern undefinierte Verhältnisse, als dass CO_2 teilweise entweicht, und die CO_2 -Konzentration somit von den Titrationsbedingungen abhängt. Daher greift man zu folgender Arbeitsvorschrift:

Man titriert gegen Methylorange ($\text{p}K_s=3,4$) bis zum Auftreten des Goldtones. Dann wird aufgekocht, um CO_2 restlos zu verjagen, und erneut nach Abkühlen auf den Goldton titriert.

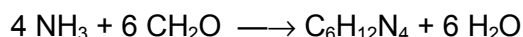
Verdrängungstitration von Ammoniumsalzen

Bei der Verdrängung von Ammoniak durch eine starke Base würde ein pH von 11 entstehen. Hier fehlt es geeigneten Indikatoren.

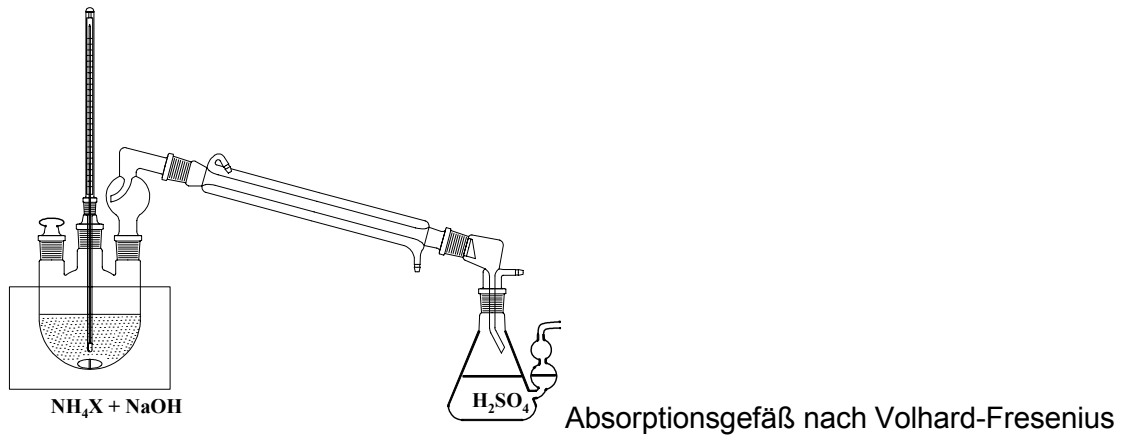


Es gibt 2 Möglichkeiten:

a) *Zusatz von Formaldehyd*: Es entsteht Urotropin, welches eine schwache Base ist ($\text{p}K_B=9$). Man kann mit Phenolphthalein titrieren.

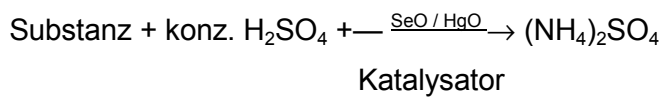


b) *Wasserdampfdestillation von NH_3* : Ammoniumsalz mit Lauge versetzt, Ammoniak in Vorlage überdestilliert, die abgemessene Menge H_2SO_4 enthält (Bildung von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$). Die nicht verbrauchte Schwefelsäure solange mit $0,1 \text{ mol/l}$ NaOH zurücktitrieren.



Nitrate lassen sich leicht zu NH_3 reduzieren, z.B. mit Devarda-Legierung (50% Cu, 45 % Al, 5 % Zn) in alkalischer Lösung. Der entstehende NH_3 verflüchtigt sich bereits bei pH 6. Verwendung obiger Apparatur.

Stickstoff in organischen Substanzen werden nach Kjeldahl aufgeschlossen:



Dann wird in einer speziellen Apparatur mit NaOH versetzt und wasserdampfdestilliert.

Ionenaustauscher

Das Phänomen des Ionenaustauschs wurde zunächst an Zeolithen untersucht, also Silikatmineralien mit speziellen Aufbau.

Beispiele: Gmelinit: $(\text{Na}_2, \text{Ca})[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ oder

Nathrolit: $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

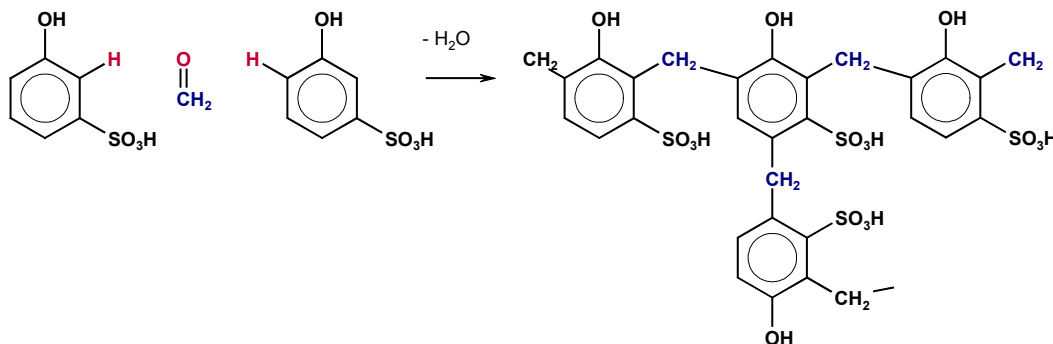
Das Gitterskelett der Alumosilikatgerüste enthält Hohlräume, die es in Form von Kanälen durchziehen. In diesen Kanälen sitzen die Na^+ -Ionen und die Wassermoleküle. Die Na^+ -Ionen sind locker gebunden und können gegen andere Kationen, z.B. Mg^{2+} ausgetauscht werden. Gleichgewichtsreaktion!!

Später wurden Silikat-Ionenaustauscher künstlich erzeugt, z.B. durch Zusammenschmelzen von Quarz, Kaolin und Soda im Verhältnis 1:2:4 => glasiges Produkt, nach Zermahlen kann dieses Na^+ gegen Mg^{2+} und Ca^{2+} austauschen: Permutit. Es dient zum Enthärten von Wasser.

Heute stellt man zahlreiche organische Harze durch Polymerisation oder Kondensation her, die Ionenaustauschereigenschaften in definiert abgestufter Weise besitzen und mannigfaltiger einsetzbar sind als die anorganischen Austauscher.

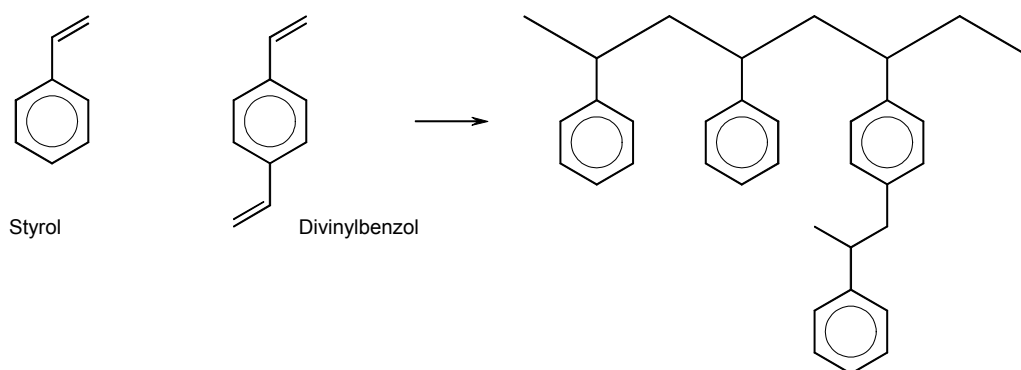
Beispiele:

1) Kondensation von Metasulfophenol und Formaldehyd:



Es resultieren räumlich vernetzte Polymere. Der Austausch findet an den Sulfonsäuregruppen statt.

2)Kopolymerisation von Styrol und Divinylbenzol



Je höher der Anteil von Divinylbenzol, desto stärker ist der Vernetzungsgrad. Anschließend wird das Harz sulfoniert (Einführung von SO_3H -Gruppen mittels konz. Schwefelsäure). Durch Sieben bringt man solche Harze auf einheitliche Korngrößen von 0,3 – 0,5 mm.

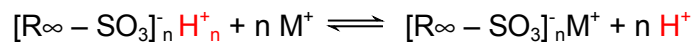
2 Eigenschaften sind vorrangig von Bedeutung:

a) das Harz ist in Wasser zwar unlöslich, jedoch quellbar, d.h. es kann größere Wassermengen (30-50%) reversibel in seinen Hohlräumen aufnehmen, es entsteht ein

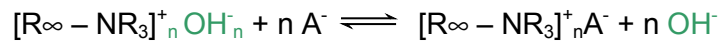
Gelkörper. Der Wassergehalt hängt vom der Wasser-Aktivität im umgebenden Medium ab, d.h. ein Anionentauscher in reinem Wasser zieht sich bei HCl-Zugabe zusammen.

b) Das Harz enthält austauschfähige funktionelle Anker-Gruppen, nämlich z.B.

Kationenaustauscher: SO_3^- , oder COO^-



Anionenaustauscher: quartäre Ammoniumgruppen, $-\text{NH}_3^+$, NR_3^+



Für die Austauschbarkeit sind u.a. zwei Betrachtungen wichtig:

- Je höher die Ionenladung, desto fester ist die Bindung an das Austauscherharz
 H^+ , Na^+ , ersetzbar durch Ca^{2+} , Mg^{2+} , ersetzbar durch Fe^{3+} , Cr^{3+}
 Cl^- ersetzbar durch SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , ersetzbar durch PO_4^{3-}
- Bei gleicher Ladungszahl bilden sich Gleichgewichte aus. Um die Adsorptionsstärke zu beschreiben, wählt man zunächst ein Bezugsion aus (z.B. NH_4^+). Der Quotient aus den Konzentrationsverhältnissen Bezugsion: Ion im Wasser und am Tauscherharz bezeichnet man als Trennfaktor K. Je größer K desto besser wird das Ion an AT gebunden.

$$K = \frac{([\text{NH}_4^+]/[\text{M}^+])_{\text{H}_2\text{O}}}{([\text{NH}_4^+]/[\text{M}^+])_{\text{AT}}} \quad \text{bzw.} \quad K = \frac{([\text{NH}_4^+]^2/[\text{M}^{2+}])_{\text{H}_2\text{O}}}{([\text{NH}_4^+]^2/[\text{M}^{2+}])_{\text{AT}}}$$

für 2-wertige Ionen

einige Werte für K:

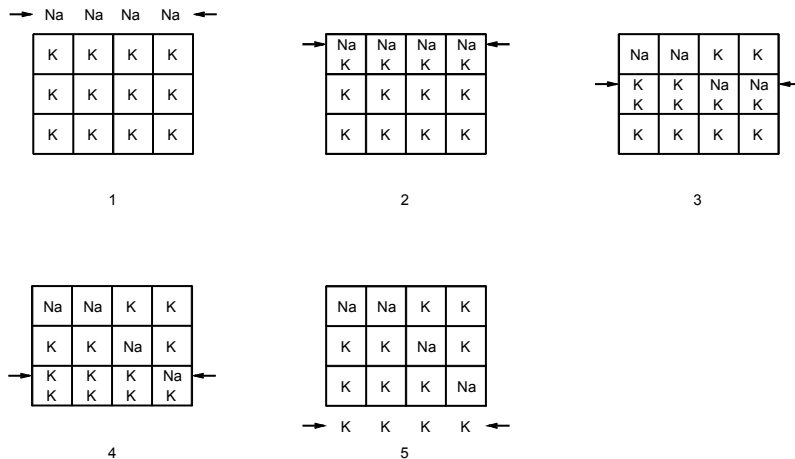
Li^+	0,4	Na^+	0,67	K^+	1,05	Cs^+	2,4
H^+	0,47	NH_4^+	1 Bezugssystem	Rb^+	1,7	Ag^+	3,2

Allgemeine Regel: Bei gleicher Ladung und gleicher Elektronenkonfiguration wird ein Ion umso stärker adsorbiert, je kleiner der Radius des hydratisierten Ions ist (= je größer der Radius des „Nackten“ Ions ist). Bei d-Elementen treten jedoch Unregelmäßigkeiten auf.

Die erwähnten Gleichgewichte stellen sich ein, wenn wir etwa das AT-Harz in einer Lösung mit versch. Ionen gleichmäßig suspendieren. In der Praxis arbeitet man nun mit einer AT-Säule(30-60 cm).

Schema des Austausches (siehe extra Blatt)

Wir denken uns die Säule in horizontale und vertikale Zellen untergliedert; der Austauscher liege als K^+ -Form vor; Eine Lösungsfront mit Na^+ durchwandere die Zellen. Na^+ und K^+ seien gleich stark gebunden. Dann ist die Wahrscheinlichkeit des Austausches 50% in einer Zelle. Die Wahrscheinlichkeit, dass Na^+ -Ionen n mit K^+ belegte Zellen durchwandern (ohne auszutauschen, ist dann $(0,5)^n$. Bei entsprechender Länge der Säule ist es also sehr unwahrscheinlich, dass ein oben aufgegebenes Na^+ -Ion die Säule unten wieder verlässt.



Allgemein ist die Wahrscheinlichkeit des Austritts eines Ions aus einer Zelle = w ($w < 1$).

$W < 0,5$ Na^+ stärker gebunden als K^+ $w = K_1 / (K_1 + K_2)$

$W > 0,5$ Na^+ schwächer gebunden als K^+

Wahrscheinlichkeit, dass Na^+ n mit K^+ belegte Zellen durchwandert: w^n

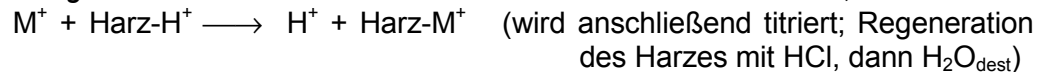
Da $w < 1$, ist w^n für große n sehr klein, d.h. Austausch von K^+ gegen Na^+ auch dann möglich, wenn K in Austauscherharz stärker gebunden ist als Na^+ . Man braucht nur eine entsprechend lange Säule.

Eine weitere charakteristische Größe für einen Austauscher ist die **Belegkapazität** = Anzahl Äquivalente eines Ions, welche von 1 kg trockener Austauschsubstanz maximal zurückgehalten werden. Größenordnung: 1-10 mol/kg

Wichtig für die Praxis: Austauschende Lösung *langsam durchlaufen lassen*, damit sich in jeder „Stufe“ das Gleichgewicht einstellen kann.

Ionenaustauscher lassen sich für sehr verschiedene Zwecke verwenden.

1) *Bestimmung von Kationen oder Anionen über Neutralisationstitrationen*, z.B.

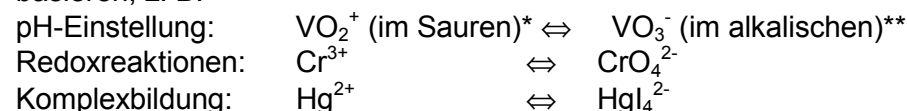


2) *Herstellung von Maßlösungen*, z.B. NaOH mit $c = 0,01$ mol/l

Urtitersubstanz NaCl einwiegen, konz. Lösung über Austauscherharz in OH^- -Form leiten, mit dest. Wasser nachwaschen (Messkolben als Vorlage).

3) *Trennung von Ionen*

z.B. Abtrennung störender Kationen bei der Bestimmung von Anionen oder umgekehrt. Manche Trennungen lassen sich durch zusätzliche Operationen bewerkstelligen, die häufig auf gegenseitigen Umwandlungen Kation \leftrightarrow Anion basieren, z. B.



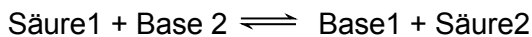
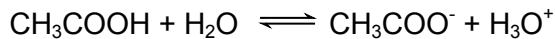
*Oxovanadium ** Metavanadat

Redox titrationen

Sein eine ähnlich wichtige Untergruppe der titrimetrischen Verfahren wie die Säure-Base-Titrationen. Zwischen den theoretischen Grundlagen beider Verfahren bestehen formal enge Zusammenhänge, denn Redoxgleichgewichte lassen sich prinzipiell in analoge Weise behandeln wie Protolysegleichgewichte.

Säure-Base-Reaktionen

Übergang von Protonen



Starke und schwache Säuren und Basen

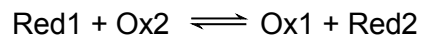
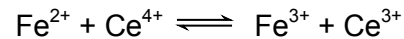
Protolysegleichgewicht pK_s

Stets reversibel

Schnelle Reaktion

Redoxreaktionen

Übergang von Elektronen



Starke und schwache Ox und Red.

Redoxgleichgewicht: E

Häufig irreversibel

Häufig langsame Reaktion (Hemmung)

Die bei der Protonenabgabe einer Säure entstehenden korrespondierenden Base entspricht in den Redoxsystemen die bei der Elektronenabgabe aus einer reduzierten Form des Stoffes entstehenden oxidierten Form.

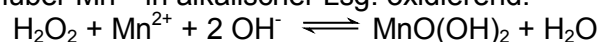
Da Protonen in Lösung ebenso wie Elektronen unter üblichen Bedingungen nicht frei existieren können, muss immer ein zweiter Partner vorhanden sein, der das Proton oder Elektron aufnimmt. (2 Säure-Base -Paare oder 2 Redoxpaare)

Ähnlich wie es starke und schwache Säuren und Basen gibt, gibt es starke und schwache Oxidations- bzw. Reduktionsmittel. Ist in einem korrespondierenden Redoxpaar die oxidierte Form ein starkes Oxidationsmittel, so muss die reduzierte Form ein schwaches Reduktionsmittel sein und umgekehrt. (Fe^{2+} starkes Red-mittel, Fe^{3+} schwaches Ox-mittel; Ce^{4+} starkes Ox-mittel, Ce^{3+} schwaches Red-mittel)

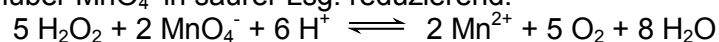
Die Lage des Gesamtgleichgewichtes einer Redoxreaktion wird durch die Lage der Teilgleichgewichte der an der Reaktion beteiligten beiden Redoxpaare relativ zueinander bestimmt. Je nach Reaktionspartner kann ein Stoff sowohl als Ox.- wie auch als Red.-mittel fungieren.

Beispiel H_2O_2 :

a) wirkt gegenüber Mn^{2+} in alkalischer Lsg. oxidierend:



b) wirkt gegenüber MnO_4^- in saurer Lsg. reduzierend:



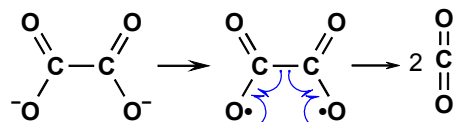
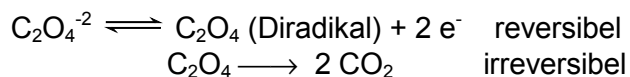
Die Lage eines Protolyse-GGW kennzeichnet man durch seinen pK -Wert. Die Lage eines Redox-GGW wird dagegen durch das Redoxpotential der Lösung charakterisiert.

Protonenübertragungen sind stets reversibel, viele Redoxreaktionen sind dagegen nicht reversibel. Ursache: ein Molekül oder Ion wird durch H^+ -Aufnahme oder Abgabe nicht so stark verändert, wie durch einen Oxidations- oder Reduktionsvorgang, der häufig nicht nur in einer einfachen Elektronenübertragung besteht. Redoxreaktionen sind deshalb häufig langsamer als Protolysen.

a) bei einfachem e^- -Übergang reversibler Prozess:



b) auf reversible e^- -Übertragung folgt irreversible sekundäre Umwandlung:



Zu beobachtende typische Reaktionshemmung: Oxidation der Oxalsäure setzt erst in der Wärme ein und verläuft erst dann mit großer Geschwindigkeit, wenn sich genügend Mn^{2+} (aus MnO_4^- Maßlösung) gebildet hat, das als Katalysator wirkt.

Redoxgleichgewichte

Grundlage ist wieder die uns bereits bekannte Nernst'sche Gleichung:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} = E^0 + \frac{0,059 \text{ V}}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

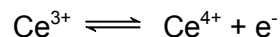
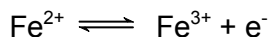
Der Bruch $[\text{Ox}]/[\text{Red}]$ ist der **Massenwirkungsquotient** des Redoxpaares.

Bei der Elektrogravimetrie vereinfachte sich die Gleichung insofern, als die reduzierte Form entweder ein reines Metall war (Metallelektrode) z.B. im System Zn^{2+}/Zn oder ein Gas (Gaselektrode) z.B. im System H^+/H_2 . Da Metall- bzw. Gaskonzentration entweder als verschwindend klein oder als konstant angesetzt werden konnte, konnten wir sie in E^0 mit einbeziehen.

Zur Messung des Potentials E einer Metall- oder Gaselektrode benötigt man eine Elektrode, die aus dem Metall oder Gas besteht, das sich in Kontakt mit einer Lösung seiner Gegenionen befindet, sowie eine geeignete Bezugselektrode.

Wie misst man nun das Potential eines Redoxpaares, dessen beide Partner in Ionenform vorliegen (z.B. $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ oder $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$)?

Die betreffenden Redoxprozesse lauten:



Wir wenden *formal* das MWG an:

$$\frac{[\text{Fe}^{3+}][e^-]}{[\text{Fe}^{2+}]} = K_1$$

$$\frac{[\text{Ce}^{4+}][e^-]}{[\text{Ce}^{3+}]} = K_2$$

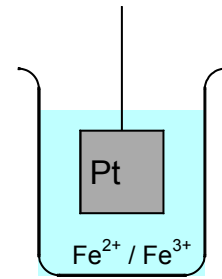
Auflösen nach der verbindenden Größe $[e^-]$:

$$\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} K_1 = [e^-]$$

$$\frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]} K_2 = [e^-]$$

d.h. dass eine Lösung, die Fe^{2+} und Fe^{3+} -Ionen enthält einen latenten Elektronenvorrat repräsentiert, der umso größer ist, je größer $[\text{Fe}^{2+}]$ ist, umso stärker reduzierend wirkt die Lösung. Analoges gilt für das 2. System. Der latente e^- -Vorrat ist umso kleiner, die Lösung wirkt also umso stärker oxidierend, je größer $[\text{Ce}^{4+}]$ ist. Den latenten Elektronenvorrat können wir nun mit einer Sonde messen, nämlich mit einer **indifferenten Edelmetall-Elektrode**:

Mechanistische Vorstellung: Aufgrund der thermischen Bewegung prallen Fe^{2+} -Ionen gegen die Elektrode, können dort ein Elektron an das Pt abgeben, Fe^{3+} -Ionen können entsprechend ein Elektron aufnehmen. Je nach Verhältnis $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ und nach Größe von K_1 lad sich im Bruttoeffekt das Pt-Blech mehr oder weniger stark negativ gegen die Lösung auf. Wie bereits früher behandelt, können wir das Potential nun gegen eine Bezugselektrode messen (Stromlos!). Auf diese Weise erhalten wir die Größe E.



Je größer oder positiver E, desto stärker ist die Oxidationskraft der Lösung.

Je kleiner oder negativer E, desto größer ist die Reduktionskraft der Lösung

Die E^0 -Werte sind ebenso wie die der Systeme Element/Ion in einer Spannungsreihe tabelliert.

Graphische Darstellung der Nernstschen Gleichung

Wir fragen nach dem Verlauf der Funktion $E=f([\text{Ox}]/[\text{Red}])$.

Ein Punkt ist sofort angebar:

$$[\text{Ox}] = [\text{Red}] \Rightarrow \text{Quotient } [\text{Ox}]/[\text{Red}]=1 \Rightarrow \lg 1 = 0 \text{ das heißt: } E = E^0$$

Die Steigung der Kurven in diesem Punkt lässt sich nach den Regeln der Differentialrechnung bestimmen:

$$E = E^0 + \frac{0,059 \text{ V}}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

Differentiationsregel: $f(x) = a + b \lg x \Rightarrow f'(x) = 0 + b \cdot 1/x \lg e$ folglich:

$$E' = \frac{dE}{d \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}} = \frac{0,059 \text{ V}}{n} \cdot \frac{1}{\frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}} \lg e \quad \text{mit } \lg e = 0,4343$$

Im Punkt $[\text{Ox}] = [\text{Red}]$ ergibt sich $E' = 0,059 \text{ V} / n \cdot \lg e = 1/n \cdot 0,0256 \text{ V}$

Unter der Annahme, dass $n = 1$ ist ist die Steigung mit 0,0256 sehr gering, fast horizontaler Verlauf. Bei größeren Werten für n wird die Kurve noch flacher.

Wie groß ist E am „linken und rechten Ende“?

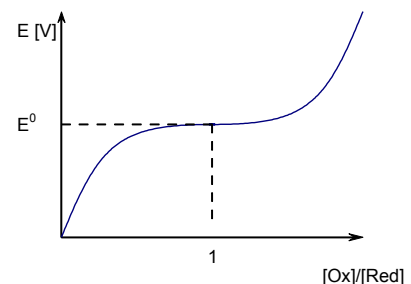
1) „Links“ liegt nur die reduzierte Form vor: $[\text{Ox}] = 0$. Dann wird $\lg \{[\text{Ox}] / [\text{Red}]\}$ zu $\lg 0 = -\infty$

$E = E^0 - \infty = -\infty$ Das Potential einer reinen Fe^{2+} -Lsg. in der kein Fe^{3+} vorliegt ist $-\infty$!!!

2) „Rechts“ liegt nur die oxidierte Form vor: $[\text{Red}] = 0$.

Dann wird $\lg \{[\text{Ox}] / [\text{Red}]\}$ zu $\lg [\text{Ox}]/0 = \lg \infty = +\infty$

Somit ergibt sich ein folgender Kurvenverlauf:



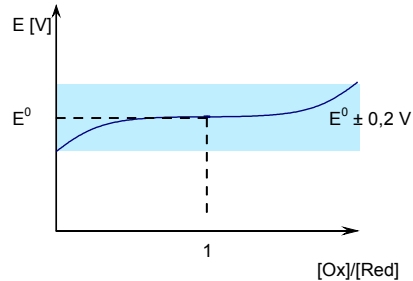
Dies gilt natürlich nur theoretisch. In der Praxis findet man für eine „reine“ Fe^{3+} -Lsg nicht das Potential $+\infty$, da es gar keine reine Fe^{3+} -Lsg gibt, die nicht wenigstens Spuren an Fe^{2+} enthielte. So kann z.B. „analysenreines“ Fe^{2+} etwa als FeSO_4 ohne weiteres 1% Fe^{3+} enthalten. Das Potential wäre dann mit $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}] = 1 / 1000 = 10^{-3}$:

$$E = 0,77 \text{ V} + 0,059 \text{ V} \lg 10^{-3} = 0,77 \text{ V} - 0,18 \text{ V} = \underline{0,59 \text{ V}} \quad (\text{und nicht } -\infty)$$

Der Wert des Potentials von $-\infty$ allein würde verhindern, dass reines Fe^{2+} existenzfähig ist.

In der Praxis werden die Kurven anders aussehen, Wir betrachten die Werte von E in Abhängigkeit von Verhältnis $[\text{Ox}] / [\text{Red}]$ von 1/1000 bis 1000/1 für $n=1$ und $n=2$:

$[\text{Ox}] / [\text{Red}]$	$E(n = 1)$	$E(n = 2)$
1:1000	$E^0 - 0,18$	$E^0 - 0,09$
1:100	$E^0 - 0,12$	$E^0 - 0,06$
1:10	$E^0 - 0,06$	$E^0 - 0,03$
1:1	E^0	E^0
10:1	$E^0 + 0,06$	$E^0 + 0,03$
100:1	$E^0 + 0,12$	$E^0 + 0,06$
1000:1	$E^0 + 0,18$	$E^0 + 0,09$



Wir erhalten damit eine flache s-förmige Kurve, deren Wertebereich insgesamt nur $E^0 \pm 0,2$ bzw. $\pm 0,1 \text{ V}$ umfasst.

Wir sehen daraus: **Das Potential eines Redoxpaares wird im Wesentlichen durch E^0 bestimmt**, die Änderung des $[\text{Ox}]/[\text{Red}]$ -Verhältnisses wirkt sich nur relativ schwach aus, bedingt durch den kleinen Faktor $0,059 / n$.

In Abwandlung der zuvor erwähnten Regel können wir also sagen:

Ein Redoxpaar wirkt umso stärker oxidierend, je größer (positiver) E^0 ist.

Ein Redoxpaar wirkt umso stärker reduzierend, je kleiner (negativer) E^0 ist.

Redoxtitrationskurve

Bislang haben wir lediglich die Potentialänderung eines Redoxpaares in Abhängigkeit von dem Konzentrationsverhältnis betrachtet. An einer Redoxtitration sind jedoch 2 Redoxpaare beteiligt. Aus dem bisher gesagten können wir jedoch den ungefähren Verlauf der Titrationskurve qualitativ leicht abschätzen. Hierzu betrachten wir das System:

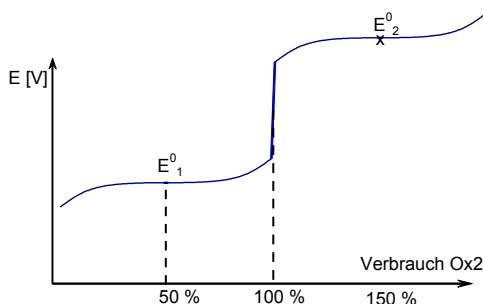
Titrand: $\text{Red1}/\text{Ox1}$ (z.B. $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$)

Titratoren: $\text{Ox2}/\text{Red2}$ (z.B. $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$)

Reaktion: $\text{Red1} + \text{Ox2} \longrightarrow \text{Ox1} + \text{Red2}$

1. Kurventeil bis zum Äquivalenzpunkt: es liegt nur vor Red1 , Ox1 ; Ox2 wird quantitativ verbraucht, Red2 steigt allmählich an. Maßgebend ist im wesentlichen das System $\text{Red1}/\text{Ox1}$.

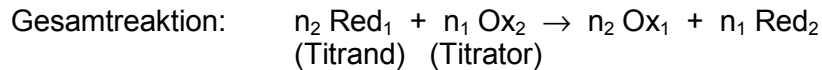
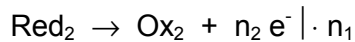
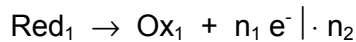
2. Kurventeil nach dem Äquivalenzpunkt: es liegt nun vor Ox2 und Red2 sowie Ox1 . Maßgebend ist im Wesentlichen das System $\text{Ox2}/\text{Red2}$.



Im Äquivalenzpunkt springen wir vom Potential des Paares $\text{Red1}/\text{Ox1}$ auf das des Paares $\text{Ox2}/\text{Red2}$ über.

Redox-Titrationskurve

Wir betrachten 2 Redoxsysteme und verknüpfen sie über eine Reaktionsgleichung:



Die Gesamtkonzentrationen der beiden Redoxsysteme seien

$$c_1 = [\text{Red}_1] + [\text{Ox}_1] \quad c_2 = [\text{Red}_2] + [\text{Ox}_2]$$

Die quantitative Umsetzung erfolgt im Verhältnis

$$\frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_1]} = \frac{n_1}{n_2} = \frac{c_2}{c_1} = \frac{[\text{Red}_2]}{[\text{Ox}_1]}$$

Lässt man eine beliebige Menge Titratorlösung zufließen, so kann man nach Einstellung des Gleichgewichts das Verhältnis $[\text{Ox}]/[\text{Red}]$ der beiden Systeme durch das Redoxpotential E darstellen.

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{n_1} \lg \frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]} \quad E = E^\circ + \frac{0,059}{n_2} \lg \frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_2]}$$

Das System 2 soll das System 1 oxidieren; folglich muss gelten:

$$E_2^\circ > E_1^\circ$$

Wir lösen die Gleichungen nach den Logarithmen der Konzentrationsverhältnisse auf:

$$\lg \frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]} = \frac{n_1}{0,059} (E - E_1^\circ) = x \quad \lg \frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_2]} = \frac{n_2}{0,059} (E - E_2^\circ) = y \text{ Entlogarit}$$

hmieren \rightarrow Exponentialfunktionen:

$$\frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]} = 10^x \quad \frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_2]} = 10^y$$

Vom ersten Ausdruck bilden wir den reziproken Wert, damit das, was zu Beginn der Titration vorhanden ist (Red_1), in den Zähler gelangt:

$$\frac{[\text{Red}_1]}{[\text{Ox}_1]} = 10^{-x}$$

Um auf die Gesamtkonzentrationen c_1 bzw. c_2 zu kommen, wird zu jeder Gleichung 1 addiert:

$$1 + 10^{-x} = \frac{[\text{Red}_1] + [\text{Ox}_1]}{[\text{Ox}_1]} = \frac{c_1}{[\text{Ox}_1]}$$

$$1 + 10^y = \frac{[\text{Red}_2] + [\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_2]} = \frac{c_2}{[\text{Red}_2]}$$

Division beider Gleichungen liefert:

$$\frac{1 + 10^{-x}}{1 + 10^y} = \frac{c_1}{c_2} \cdot \frac{[\text{Red}_2]}{[\text{Ox}_1]} = \frac{c_1}{c_2} \cdot \frac{n_1}{n_2} \quad \text{(allgemeine Beziehung)}$$

$[\text{Red}_2]/[\text{Ox}_1] = n_1/n_2$, da die entstandene Red_2 - und die entstandene Ox_1 -Menge zueinander im entsprechenden Äquivalenzverhältnis stehen.

Wir berechnen zunächst den Äquivalenzpunkt.

Für die quantitative Umsetzung muss gelten (s. o.):

$$\frac{c_2}{c_1} = \frac{n_1}{n_2} \quad \text{bzw.} \quad c_2 n_2 = c_1 n_1$$

Daraus folgt: $1 + 10^{-x} = 1 + 10^y$ bzw. $-x = y$

Einsetzen der Ausdrücke für x und y:

$$-\frac{n_1}{0,059}(E_{\text{Äq}} - E_1^\circ) = \frac{n_2}{0,059}(E_{\text{Äq}} - E_2^\circ)$$

Auflösen nach $E_{\text{Äq}}$ liefert schließlich:
$$E_{\text{Äq}} = \frac{n_1 E_1^\circ + n_2 E_2^\circ}{n_1 + n_2}$$

Das Potential im Äquivalenzpunkt ist also konzentrationsunabhängig.

Die Berechnung der anderen Punkte der Titrationskurve ist umständlich, da E sowohl in x als auch in y enthalten ist. Es lassen sich jedoch aus der allgemeinen Beziehung Näherungsformeln ableiten.

Vor Erreichen des Äq. ist $[\text{Ox}_2]$ sehr klein gegen $[\text{Red}_2]$, damit wird y stark negativ und 10^y sehr klein gegen 1. Unsere allgemeine Gleichung vereinfacht sich also zu:

$$1 + 10^{-x} = \frac{n_1 \cdot c_1}{n_2 \cdot c_2} \quad 10^{-x} = \frac{n_1 \cdot c_1 - n_2 \cdot c_2}{n_2 \cdot c_2} \quad 10^x = \frac{n_2 \cdot c_2}{n_1 \cdot c_1 - n_2 \cdot c_2}$$

$$x = \lg \frac{n_2 \cdot c_2}{n_1 \cdot c_1 - n_2 \cdot c_2} = \frac{n_1}{0,059} (E - E_1^\circ)$$

$$E = E_1^\circ + \frac{0,059}{n_1} \lg \frac{n_2 \cdot c_2}{n_1 \cdot c_1 - n_2 \cdot c_2}$$

Jenseits des Äq. wird $[\text{Ox}_1]$ sehr groß gegen $[\text{Red}_1]$, d. h. x wird sehr groß und positiv, so dass 10^{-x} gegen 1 zu vernachlässigen ist. Dann gilt:

$$1 + 10^y = \frac{n_2 \cdot c_2}{n_1 \cdot c_1} \quad 10^y = \frac{n_2 \cdot c_2 - n_1 \cdot c_1}{n_1 \cdot c_1}$$

$$y = \lg \frac{n_2 \cdot c_2 - n_1 \cdot c_1}{n_1 \cdot c_1} = \frac{n_2}{0,059} (E - E_2^\circ)$$

$$E = E_2^\circ + \frac{0,059}{n_2} \lg \frac{n_2 \cdot c_2 - n_1 \cdot c_1}{n_1 \cdot c_1}$$

Ein Vergleich der nach der Näherungs- und der exakten Formel berechneten Werte zeigt, dass zwar Unterschiede vorhanden sind, doch sind diese selbst in der Nähe des Äquivalenzpunktes sehr klein!

Beispiel: Berechnung der Titrationskurve für die Reaktion $\text{Sn}^{2+} + 2 \text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Sn}^{4+} + 2 \text{Fe}^{2+}$



$$\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+} \quad E^{\circ} = 0,154 \text{ V}, \quad n_1 = 2 \quad c_{\text{Sn}} = 0,1 \text{ mol/l}$$

$$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} \quad E^{\circ} = 0,771 \text{ V}, \quad n_2 = 1 \quad c_{\text{Fe}} = 0,1 \text{ mol/l}$$

$$\text{Äquivalenzpunkt: } E_{\text{Äq}} = \frac{n_1 E_1^{\circ} + n_2 E_2^{\circ}}{n_1 + n_2} = \frac{2 \cdot 0,154 + 1 \cdot 0,771}{3} = 0,360 \text{ V}$$

50 % Umsetzung: $c_{\text{Fe}} = 0,1 \text{ mol/l}$

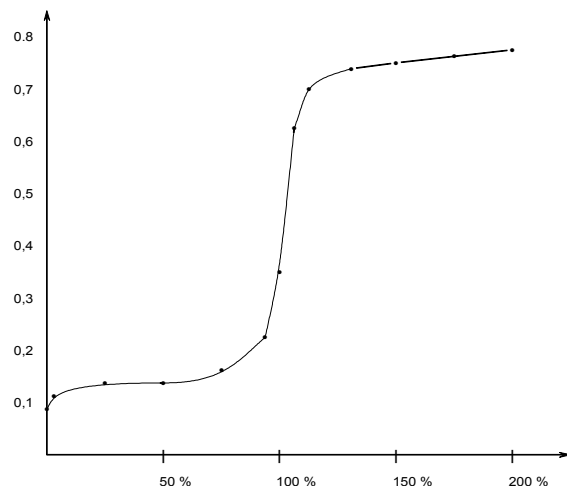
$$E = E^{\circ}_1 + \frac{0,059 \text{ V}}{n_1} \lg \frac{n_2 c_2}{n_1 c_1 - n_2 c_2} = 0,154 + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \lg \frac{0,1}{2 \cdot 0,1 - 0,1} = 0,154 \text{ V} (= E^{\circ}_{\text{Sn}})$$

150% Umsetzung: $c_{\text{Fe}} = 0,3 \text{ mol/l}$

$$E = E^{\circ}_2 + \frac{0,059 \text{ V}}{n_2} \lg \frac{n_2 c_2 - n_1 c_1}{n_1 c_1} = 0,771 + \frac{0,059 \text{ V}}{1} \lg \frac{1 \cdot 0,3 - 2 \cdot 0,1}{2 \cdot 0,1} = 0,753 \text{ V}$$

Analog werden weitere Punkte berechnet die Ergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengefasst.

C_{Fe}	Umsatz in %	E in V
0,001	0,5	0,086
0,01	5	0,116
0,05	25	0,140
0,1	50	0,154
0,15	75	0,168
0,199	99,5	0,222
0,2	100	0,360
0,201	100,5	0,635
0,21	105	0,694
0,25	125	0,736
0,3	150	0,753
0,35	175	0,764
0,4	200	0,771



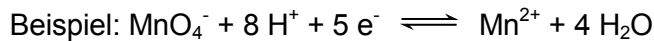
Die Konstruktion der Kurve zeigt, dass die Höhe des Sprunges am Äquivalenzpunkt fast ausschließlich von der Differenz der E° -Werte der beiden Systeme bestimmt wird. Je größer diese Differenz, desto kleiner wird auch der Titrationsfehler. Ebenso wie man eine schwache Säure mit einer starken Base titrieren muss, soll man auch ein schwaches Reduktionsmittel mit einem starken Oxidationsmittel titrieren und umgekehrt.

Es ergibt sich nun folgende wichtige Frage: *Wie groß muss die Differenz der E° -Werte und damit letztlich die Höhe des Sprunges sein, um eine Redoxreaktion als quantitativ ablaufende Titration noch durchführen zu können?*

Es hat sich gezeigt, dass ein Redoxprozess immer noch maßanalytisch verwertbar ist, wenn $\Delta E = 0,22 \text{ V}$ beträgt.

pH-Abhängigkeit des Redoxpotentials

Sein an einer Redoxreaktion auch Protonen beteiligt, so ist das Potential pH-abhängig.



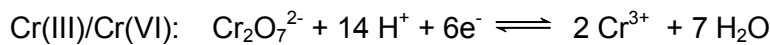
$$E = 1,52 + \frac{0,059 \text{ V}}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

$$E = 1,52 + \frac{0,059 \text{ V}}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} + \frac{0,059 \text{ V} \cdot 8}{5} \lg [\text{H}^+]$$

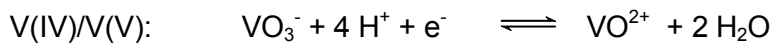
$$E = 1,52 + \frac{0,059 \text{ V}}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} - 0,094 \text{ pH}$$

Wird die Lösung um 1 pH saurer, so steigt das Potential um ca. 0,1 V.

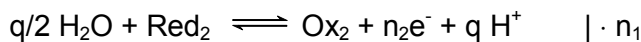
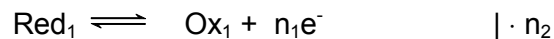
Andere Beispiele:



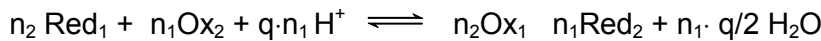
$$E = 1,36 + \frac{0,059 \text{ V}}{6} \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \cdot [\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2} \quad E = 1,36 + \frac{0,059 \text{ V}}{6} \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{Cr}^{3+}]^2} - 0,138 \text{ pH}$$



Berechnung von $E_{\text{Äq}}$ für pH-abhängige Systeme.



Die Gesamtgleichung lautet:



Für das erste System gilt:

$$E = E_1^0 + \frac{0,059 \text{ V}}{n_1} \lg \frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]} \Leftrightarrow \lg \frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]} = \frac{n_1}{0,059} (E - E_1^0) = x$$

Für das zweite System gilt:

$$E = E_2^0 + \frac{0,059 \text{ V}}{n_2} \left(\lg \frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_2]} - q \cdot \text{pH} \right) \Leftrightarrow \lg \frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_2]} = \frac{n_2}{0,059} (E - E_2^0) + q \cdot \text{pH} = y$$
 Der

pH-abhängige Teil ist jetzt vom Konzentrationsausdruck getrennt, da der pH während einer Titration praktisch unverändert bleibt.

Am Äquivalenzpunkt gilt: $-x = y$

Einsetzen:

$$\frac{n_1}{0,059} (E_{\text{Äq}} - E_1^0) = \frac{n_2}{0,059} (E_{\text{Äq}} - E_2^0) + q \cdot \text{pH}$$

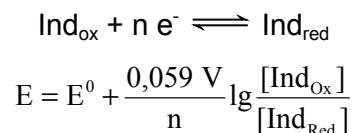
Auflösen nach $E_{\text{Äq}}$ liefert schließlich :

$$E_{\text{Äq}} = \frac{n_1 E_1^0 + n_2 E_2^0}{n_1 + n_2} - \frac{0,059 \text{ V}}{n_1 + n_2} \cdot q \cdot \text{pH}$$

Induzierung von Redox titrationen

Hierzu existieren mehrere Möglichkeiten:

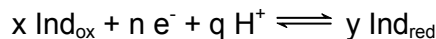
- 1) Messung des Potentials während der Titration mit Pt- und Bezugs elektrode (Potentiometrie), d.h. Aufnahme der Titrationskurve E gegen ml Maßlösung, Punkt für Punkt oder mit Schreiber.
- 2) Man verfährt ähnlich wie bei 1., führt die Titration jedoch nur bis zum Potential des Äquivalenzpunktes $E_{\text{Äq}}$ durch. Geht etwas mit automatischen Geräten, man gibt $E_{\text{Äq}}$ (konzentrationsabhängig!) vor und lässt den Zufluss aus der Burette stoppen, wenn $E_{\text{Äq}}$ erreicht ist.
- 3) Redoxindikatoren: Hier gelten formal ganz analoge Überlegungen wie bei pH-Indikatoren. Generell gilt: Indikatoren müssen von gleichen Typ sein wie die Titriersysteme, d.h. die Farbänderung muss durch den gleichen Reaktionstyp hervorgerufen werden. Redoxindikatoren sind also Farbstoffe, die in der reduzierten und oxidierten Form unterschiedliche Farben aufweisen.



Wie bei pH-Indikatoren definiert man auch hier ein Halbstufenpotential, bei dem 50% des Indikators in der oxidierten und 50 % in der reduzierten Form vorliegen, d.h.

$$E_{1/2} = E^0 \quad \text{für } [\text{Ind}_{\text{ox}}] / [\text{Ind}_{\text{red}}] = 1$$

Die Potentiale mancher Redoxindikatoren sind auch pH-abhängig:



Redoxindikatoren sprechen also auf das Redoxpotential einer Lösung an. Auch hier existiert ein Umschlagsintervall für den Konzentrationsbereich 1:10 bis 10:1. Das heißt:

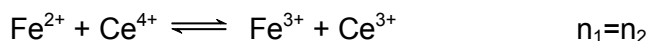
$$\Delta E = \frac{0,059 \text{ V}}{n} (\lg 10 - \lg 0,1) = \frac{0,059 \text{ V}}{n} \cdot 2$$

$$\Delta E = \frac{1}{n} \cdot 0,118 \text{ V}$$

Je kleiner n, desto kleiner das Umschlagsintervall!

Beispiele:

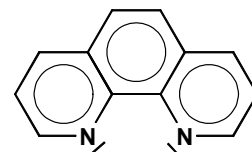
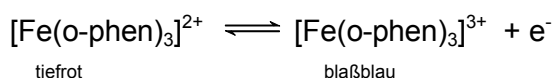
Für cerimetrische Bestimmung von Eisen setzt man Ferroin als Indikator zu.



$$E^0(\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}) = 0,77 \text{ V}, \quad E^0(\text{Ce}^{\text{III}}/\text{Ce}^{\text{IV}}) = 1,44 \text{ V}$$

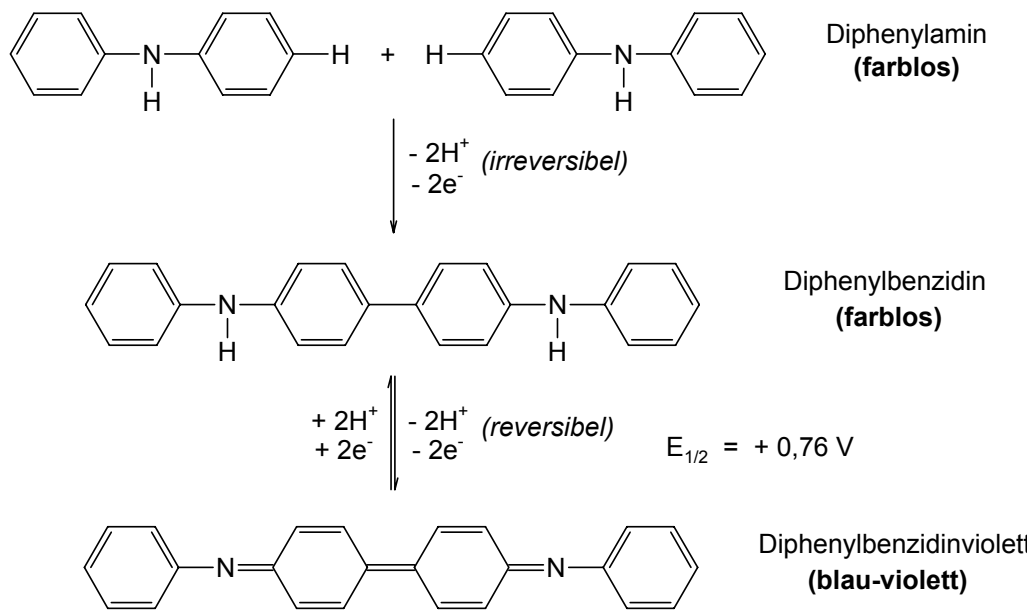
$$E_{\text{Äq}} = \frac{1}{2} (1,44 + 0,77) = 1,11$$

Ferroin ist Tris-o-phenanthrolin-Eisen: $E^0 = 1,14 \text{ V}$

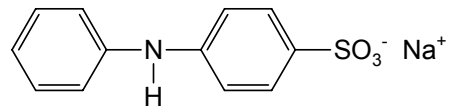


Andere bekannte Redoxindikatoren: Diphenylamin. Wird in saurer Lösung in 1. Stufe irreversibel zu farblosem Diphenylbenzidin oxidiert, dieses lässt sich nun reversibel zu blauem Diphenylbenzidin violett oxidieren.

Auch hier beruht der Farbumschlag wieder auf dem Übergang $\text{benzoid} \rightleftharpoons \text{chinoid}$



Wegen ihrer besseren Löslichkeit wird folgende Verbindung eingesetzt:

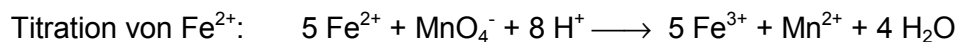


Es gibt auch irreversible Redoxindikatoren, meist Farbstoffe, die bei Erreichen eines best. Redoxpotentials irreversibel zerstört und dabei entfärbt werden. Beispiele später!

Hat der Titrator eine intensive Eigenfarbe (KMnO_4) so kann man auf einen gesonderten Indikator verzichten.

Manganometrie

Titratoren sind KMnO_4 -Maßlösungen als starkes Oxidationsmittel. Indikator entfällt wegen der intensiven Eigenfarbe.



Ist in schwefelsaurer Lösung problemlos möglich. In salzsaurer Lösung treten Störungen auf.

$$E^\circ(\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-) = 1,52 \text{ V}$$

$$E^\circ(2 \text{Cl}^-/\text{Cl}_2) = 1,36 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}) = 0,77 \text{ V} \quad (\text{real in } 1 \text{ n HCl } 0,67 \text{ V})$$

Chlorid würde ebenfalls oxidiert werden und dafür Maßlösung verbrauchen. Die Chloridoxidation ist gehemmt (pures MnO_4^- reagiert nicht mit Cl^-). Bei Anwesenheit von Fe^{2+} läuft jedoch die Reaktion ab, es spielt eine Vermittlerrolle und induziert die Oxidation von Chlorid.

Abhilfe durch Reinhardt-Zimmermann-Lösung. Diese besteht aus

$$1 \text{ l H}_3\text{PO}_4 \text{ (50\%ig, } d = 1,3)$$

$$0,4 \text{ l konz. H}_2\text{SO}_4 \text{ (} d = 1,84)$$

0,6 l Wasser

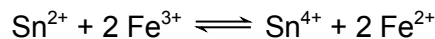
200 g MnSO₄ in 1 l Wasser

=> 3 l Lösung

Mn²⁺ senkt das Potential von MnO₄⁻ unter den Wert des Chlor-Systems.

Das Potential des Eisens würde während der Titration ansteigen, da die Bildung von Fe³⁺ den konzentrationsabhängigen Teil vergrößert. PO₄³⁻ fängt die Fe³⁺-Ionen durch Komplexbildung ab, so dass die Potentialsteigerung nicht ins Gewicht fällt. Zudem ist der Komplex farblos, Fe³⁺ hingegen ist gelb, daher ist dann der Endpunkt der Titration (Rosafärbung) besser erkennbar.

Bei Bestimmung von Fe³⁺ ist die Reduktion zu Fe²⁺ erforderlich, die mit Sn²⁺ im Überschuss erfolgt:



Der störende Sn²⁺-Überschuss wird durch HgCl₂-Zusatz beseitigt:



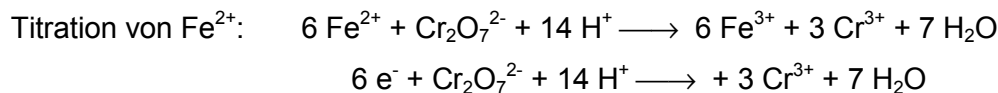
Das ausfallende Hg₂Cl₂ erteilt der Lösung den bekannten „Seidenglanz“. Dann wird R.Z.-Lsg. zugesetzt und mit KMnO₄ titriert.

Dichromatometrie

Beruhrt auf der Oxidation mit Dichromat in saurer Lösung. Bessere Titrationsbeständigkeit als KMnO₄.

$$E^\circ(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 1,36 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}) = 0,77 \text{ V}$$



$$E_{\text{Äq}} = \frac{n_1 E^\circ_1 + n_2 E^\circ_2}{n_1 + n_2} - \frac{0,059 \text{ V}}{n_1 + n_2} \cdot q \cdot \text{pH} = \frac{0,77 + 6 \cdot 1,36}{7} - \frac{14}{7} \cdot 0,059 \cdot \text{pH}$$

$$E_{\text{Äq}} = 1,28 - 0,118 \text{ pH} \approx 1,28 - 0,12 \text{ pH}$$

$$\text{für pH} = 1 \quad E_{\text{Äq}} = 1,16 \text{ V}$$

$$\text{für pH} = 2 \quad E_{\text{Äq}} = 1,04 \text{ V}$$

Indikator Diphenylamin-SO₃Na $E^\circ = 0,76 \text{ V}$

Deshalb H₃PO₄ zufügen, um das Eisenpotential durch Komplexbildung von Fe³⁺ abzusenken. Ferroin ($E^\circ = 1,14 \text{ V}$) ist ungeeignet, da Umschlag bei zu hohem Potential erfolgt.

Weitere Redox titrationen

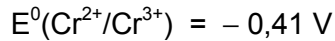
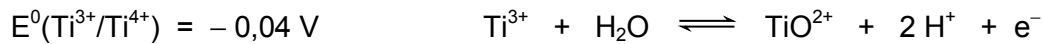
Titanometrie einige Redoxsysteme sind bereits starke Reduktionsmittel, haben also niedere (negative) E⁰-Werte.



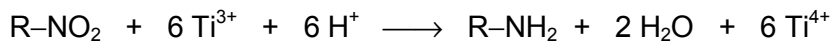
Diese energischen Reduktionsmittel haben den Nachteil, dass sie bereits an Luft sehr leicht oxidiert werden. Man muss sie also unter Inertgas (z.B. CO₂) aufbewahren und auch unter Luftausschluss mit automatischen Büretten titrieren.

Titrationen mit starken Reduktionsmitteln

Ti³⁺ und Cr²⁺ sind starke Reduktionsmittel, die bereits an Luft sehr leicht oxidiert werden. Man muss sie unter Inertgas (meist CO₂) aufbewahren und auch unter Luftausschluss mit automatischen Büretten titrieren.



Die Titanometrie eignet sich z. B. zur Bestimmung organischer Nitroverbindungen RNO₂, die zu Aminen RNH₂ reduziert werden:

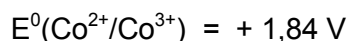


Endpunktserkennung mit Redoxindikatoren mit sehr niederem Standardpotential oder mit solchen, die irreversibel reduziert werden (Malachitgrün, Methylenblau).

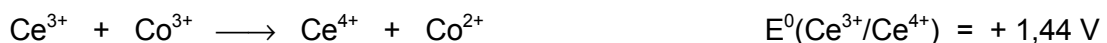
Titrationen mit sehr starken Oxidationsmitteln

Cobaltimetrie:

Co³⁺ in nicht komplexierender Lösung ist ein Beispiel für ein sehr starkes Oxidationsmittel.



Damit lässt sich sogar Ce³⁺ titrieren:



Man verwendet Co₂(SO₄)₃, darstellbar durch anodische Oxidation von Co²⁺.

Da Co³⁺ bereits Wasser oxidiert gemäß



müssen Co³⁺-Lösungen stark sauer sein. Ein konstanter Titer lässt sich nur beim Aufbewahren bei 0° C in stark schwefelsaurer Lösung erreichen.

Redoxsysteme im Vergleich

Redoxpaar	E°
Co ²⁺ / Co ³⁺	1,84
Mn ²⁺ / MnO ₄ ⁻	1,52
Ce ³⁺ / Ce ⁴⁺	1,44
Cr ³⁺ / Cr ₂ O ₇ ²⁻	1,36
Fe ²⁺ / Fe ³⁺	0,77
I ⁻ / I ₂	0,53
Ti ³⁺ / Ti ⁴⁺	-0,04
Cr ²⁺ / Cr ³⁺	-0,41
S ²⁻ / S	-0,51

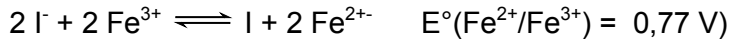
Iodometrie

Das System Iod/Iodid hat einen E° von 0,53 V und liegt damit in der Mitte zwischen den ausgeprägten Oxidations- und Reduktionsmitteln. Dem entsprechend kann es sowohl als Reduktionsmittel wie auch als Oxidationsmittel eingesetzt werden. Die Iodometrie besitzt also 2 Anwendungsformen:

a) I₂ als Oxidationsmittel:



b) I^- als Reduktionsmittel:



Grenzen der Anwendbarkeit:

a) in alkal. Medium ($pH > 8$) disproportioniert Iod: $I_2 + 2 OH^- \rightleftharpoons I^- + IO^- + H_2O$
mit der Alkalität verschiebt sich das GGW zugunsten des Hypoiodids.

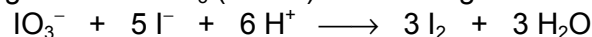
b) In neutraler vor allem aber in saurer Lösung kann Iodid durch Luftsauerstoff oxidiert werden: $2 I^- + \frac{1}{2} O_2 + 2 H^+ \rightleftharpoons I_2 + H_2O$

Dieser „Sauerstoff-Fehler“ kann durch die Zugabe von $NaHCO_3$ (bildet CO_2 als Atmosphäre) verhindert werden.

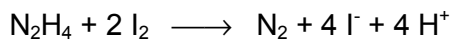
Arbeiten mit Iod-Lösung:

Da Iod in Wasser schlecht löslich ist, benutzt man eine I_2/KI -Lösung, wobei sich KI_3 bildet, das gut löslich ist. Überdies ist der I_2 -Dampfdruck von KI_3 viel tiefer als der von Iod allein. So dass keine Titeränderung eintritt.

Die Maßlösung wird aus KIO_3 (Urtiter) und KI hergestellt:



Titrationbeispiel: Bestimmung von Hydrazin (H_2N-NH_2) gemäß:

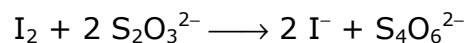
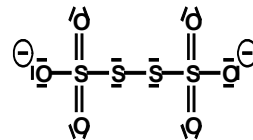


Die gebildeten Protonen werden durch Zugabe von Hydrogencarbonat weggefangen und das GGW nach rechts verschoben. $H^+ + HCO_3^- \longrightarrow H_2O + CO_2$

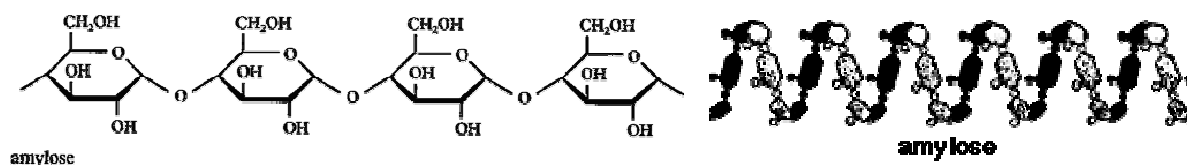
Der Endpunkt ist durch eine Blaufärbung zu erkennen, die den Überschuss an Iod anzeigt.

(siehe Extrablatt).

Es wird dann mit Thiosulfatlösung titriert. Dient also zur Einstellung von Thiosulfat. Thiosulfatlösung muss vor Sonnenlicht und Thiobakterien ($pH 8-9$) geschützt werden.

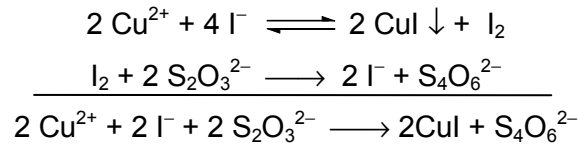


Der Vorteil der Iodometrie besteht in der sehr empfindlichen Selbstindikation des Endpunktes durch Stärkelösung. Stärke (Amylose) bildet mit Iod eine tiefblau gefärbte Verbindung, wobei sich die Iodmoleküle I_3^- in die kanalartigen Hohlräume der schraubenförmigen Amyloseketten einlagern. Man nennt derartige Einschubverbindungen Clathrate. Die veränderte Lichtabsorption ist auf Charge-Transfer-Übergänge zurückzuführen. (Stärkelösung: 0,5 g Stärke in 100 ml Wasser aufkochen und filtrieren.)



Bestimmung von Cu^{2+}

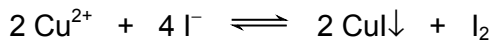
Kupfer(II)-Salze werden durch Iodid zu weißem Kupfer(I)-Iodid reduziert, welches schwerlöslich ist. Das dabei entstehende braune Iod wird mit Thiosulfat zurück titriert.



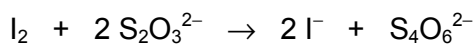
Das Gleichgewicht der ersten Gleichung muss auf die rechte Seite verschoben werden, dazu ist ein Überschuss an Iodid notwendig. Außerdem wird das entstehende Iod durch Titration aus dem Gleichgewicht entfernt.

Da das entstehende CuI durch Luftsauerstoff oxidiert werden kann, muss ausgekochtes Wasser zum Auffüllen der Lösung verwendet werden.

Titrationsexemplar: Bestimmung von Cu^{2+} gemäß



Man versetzt Cu^{2+} -Lösung mit überschüssiger KI-Lösung und titriert das entstandene I_2 mit Thiosulfat-Maßlösung ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) zurück, wobei Tetrathionat ($\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$) entsteht:



Endpunkt: Verschwinden der blauen Farbe in Gegenwart von Stärkelösung.

Vergleich der Potentiale: $E^0(\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}) = +0,17 \text{ V}$

$E^0(\text{I}^-/\text{I}_2) = +0,53 \text{ V}$

Danach sollte das Iodsystem das oxidierende sein. Durch die Schwerlöslichkeit des CuI und die nachfolgende Rücktitration des entstandenen I_2 wird die Reaktion genügend weit nach rechts verschoben.

$$K_L(\text{CuI}) = c(\text{Cu}^+) \cdot c(\text{I}^-) = 10^{-11,3} \text{ mol}^2/\text{l}^2$$

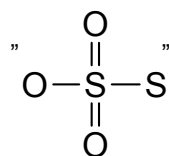
Bei I^- -Überschuss von 0,1 mol/l ergibt sich für die $c(\text{Cu}^+)$

$$c(\text{Cu}^+) = 10^{-11,3} / 10^{-1} \approx 10^{-10} \text{ mol/l}$$

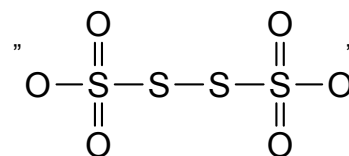
$$E_{\text{Cu}} = 0,17 + 0,059 \lg \{c(\text{Cu}^{2+}) \cdot 10^{+10}\}$$

Für $c(\text{Cu}^{2+}) = 0,1 \text{ mol/l}$ ergibt sich $E = 0,17 + 0,53 = 0,70 \text{ V}$

Dieser Wert ist deutlich höher als $E^0(\text{I}^-/\text{I}_2)$.



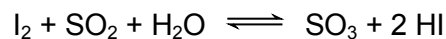
Thiosulfat



Tetrathionat

Wasserbestimmung nach Karl Fischer 1935

Ist eine interessante Anwendung der Iodometrie. Sie beruht auf der Oxidation von SO_2 zu SO_3 durch Iod, die nur in Gegenwart von Wasser möglich ist.

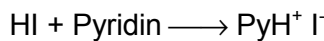
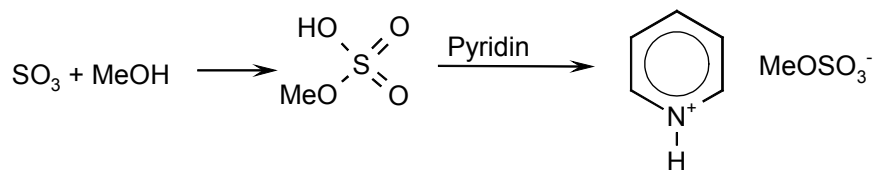


Der Iodverbrauch richtet sich nach der vorhandenen, zu bestimmenden Wassermenge.

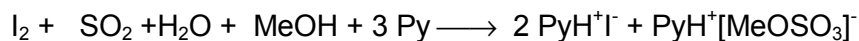
Das verwendete Karl-Fischer-Reagenz enthält folgende Komponenten:

- I_2 (gelöst in wasserfreiem Methanol)
- Pyridin- SO_2 -Addukt (Lewis-Säure-Base-Addukt) gelöst in Methanol

Die Produkte SO_3 und HI werden auf folgende Weise aus dem GGW entfernt:



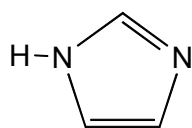
Gesamtgleichung:



Bei der Titration muss unter Luftausschluss gearbeitet werden, um Luftfeuchtigkeit fernzuhalten.

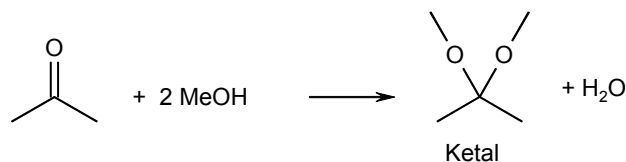
Die braune I_2 -Lsg. wird gelb, erst bei Iodüberschuss wird die Probelösung braun. Da dieser Farbumschlag schlecht sichtbar ist, arbeitet man mit elektrischer Indikation nach dem „dead-Stop“-Verfahren.

Großer Anwendungsbereich: Wasser in org. Lösungsmitteln, in Kristallen und Präparaten. Auch zur Bestimmung von Oxiden, z.B. ZnO in Zn . Man löst dazu die Probe im Eisessig/ HCl -Gemisch: $\text{ZnO} + 2 \text{HCl} \longrightarrow \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ Das entstandene Wasser wird nach Karl-Fischer titriert.



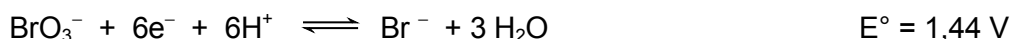
Heute (seit 1980) werden anstelle des übelriechenden und giftigen Pyridins Imidazol oder primäre Amine verwendet.

Probleme bestehen eventuell bei Ketonen, da durch Ketalbildung zusätzlich Wasser gebildet wird:



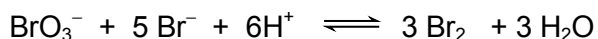
Bromatometrie

KBrO₃ als oxidierende Maßlösung (Urtiter)



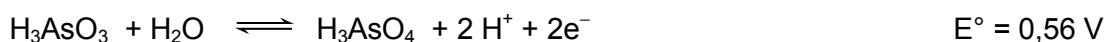
Die Titration erfolgt in saurer Lösung.

Der erste überschüssige BrO₃⁻-Lösungstropfen komproportioniert mit dem gebildeten Br⁻ zu Br₂:

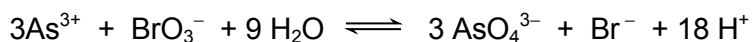


Im Gegensatz zu BrO₃⁻ vermag das entstehende Brom org. Farbstoffe irreversibel zu oxidieren und damit zu entfärben. Man verwendet z.B. Methylorange, Indigocarmin u.a.

Bestimmung von As(III) und Sb(III)



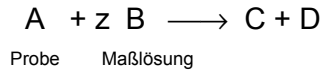
In saurer Lösung liegt das GGW $\text{As}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{AsO}_3^{3-} + 6\text{H}^+$ auf der linken Seite, also muss die Reaktionsgleichung folgendermaßen formuliert werden:



Es empfiehlt sich eine langsame Titration bei leicht erwärmter Lösung.

Einschub Rechenbeispiele zu Titrationsen

Jeder Titration liegt eine Reaktionsgleichung zu Grunde. Die linke Seite der Gleichung ist für die Stöchiometrie der Berechnung fundamental. Man kann diese ganz allgemein so formulieren:



Aus der Gleichung folgt das Stöchiometrieverhältnis von A zu B: $z \cdot n(A) = n(B)$

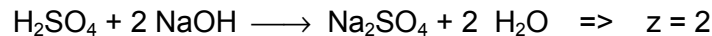
Weiterhin substituieren wir: $n(A) = m(A)/M(A)$ und $n(B) = c \cdot V_{\text{Maßlösung}}$

Daraus ergibt sich durch Auflösen nach der Masse $m(A)$:

$$m(A) = 1/z \cdot M(A) \cdot c \cdot V_{\text{Maßlösung}}$$

$$m(A) = 1/z \cdot M(A) \cdot c_{\text{soll}} \cdot F \cdot V_{\text{Maßlösung}}$$

1. Beispiel: Acidimetrie, Bestimmung von Schwefelsäure



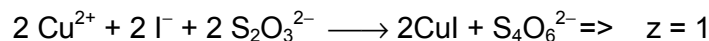
Probe: H_2SO_4

Maßlösung: NaOH $c = 0,1 \text{ mol/l}$ $F = 1,013$, $V = 14,3 \text{ ml}$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2} \cdot 98 \text{ g/mol} \cdot 14,3 \text{ ml} \cdot 1,013 \cdot 0,1 \text{ mol/l} = 70,98 \text{ mg}$$

Da nur 20 ml Probe aus ursprünglich 100 ml Maßkolben titriert wurden muss dieser Wert noch mal 5 genommen werden $\Rightarrow 354,9 \text{ mg}$ Schwefelsäure

2. Beispiel: Iodometrie, Bestimmung von Kupfer



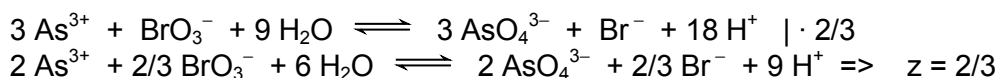
Probe: Cu^{2+}

Maßlösung: $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ $c = 0,1 \text{ mol/l}$ $F = 0,997$, $V = 18,1 \text{ ml}$

$$m(\text{Cu}) = 1 \cdot 63,5 \text{ g/mol} \cdot 18,1 \text{ ml} \cdot 0,997 \cdot 0,1 \text{ mol/l} = 114,6 \text{ mg}$$

Da nur 20 ml Probe aus ursprünglich 100 ml Maßkolben titriert wurden muss dieser Wert noch mal 5 genommen werden $\Rightarrow 572,9 \text{ mg}$ Kupfer

3. Beispiel: Bromatometrie, Bestimmung von As_2O_3



Probe: As_2O_3

Maßlösung: BrO_3^- $c = 0,1 \text{ mol/l}$ $F = 1,01$, $V = 15,0 \text{ ml}$

$$m(\text{As}_2\text{O}_3) = 3/2 \cdot 197,8 \text{ g/mol} \cdot 15,0 \text{ ml} \cdot 1,01 \cdot 0,1 \text{ mol/l} = 449,5 \text{ mg}$$

Da nur 20 ml Probe aus ursprünglich 100 ml Maßkolben titriert wurden muss dieser Wert noch mal 5 genommen werden $\Rightarrow 2247,5 \text{ mg}$ As_2O_3

Fällungstitrationsen

Prinzip: Der zu bestimmende Stoff befindet sich in der vorgelegten Lösung. Er wird durch Hinzufügen eines zweiten Stoffes in Form einer Maßlösung als schwerlösliche Verbindung ausgefällt. Titrationsendpunkt ist erreicht, wenn beide Stoffe in äquivalenten Mengen vorliegen.

Wichtigste Gruppe der Fällungstitrationsen ist die *Argentometrie* mit AgNO_3 -Lsg. Als Maßlösung. Bestimmt werden die Halogenid-Ionen außer Fluorid, sowie die Pseudohalogenid-Ionen z.B. SCN^- . Man kann natürlich auch umgekehrt verfahren und z.B. mit NaCl -Maßlösung Ag^+ bestimmen. Verwendet man hierzu SCN^- -Maßlösung spricht man von *Rhodanometrie*.

Die Titrationskurve

Grundlage für die theoretische Behandlung des Verlaufes der Titrationskurve ist das Löslichkeitsprodukt. Gelingt es uns, eine logarithmische Abhängigkeit zwischen einer Konzentrationsgröße und der zugegebenen Reagenzlösung zu finden, so steht zu erwarten, dass das Kurvenbild wieder durch einen Sprung gekennzeichnet ist und dass im Wendepunkt der Äquivalenzpunkt zu finden ist.

Wir betrachten die Reaktion: $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl} \downarrow$

Ag^+ -Lsg. werde mit NaCl -Maßlösung titriert. Aus Gründen der Zweckmäßigkeit verwenden wir wieder den Metallionenexponenten: $\text{pAg} = -\lg [\text{Ag}^+]$

Beispiel: **Siehe Umdruck**

(I) 100 ml AgNO_3 $c = 0,1 \text{ mol/l} \Rightarrow n = 10 \text{ mmol}$
 NaCl $c = 1 \text{ mol/l} \Rightarrow 10 \text{ ml bis zum ÄP}$

Die Volumenvermehrung bleibe außer acht, die Ausfällung sei jeweils vollständig.

Vor Beginn: $[\text{Ag}^+] = 0,1 \text{ mol/l} \Rightarrow \text{pAg} = 1$

Am ÄP: $[\text{Ag}^+] = \sqrt{K_L} = \sqrt{10^{-10}} = 10^{-5} \Rightarrow \text{pAg} = 5$

Punkt vor ÄP: 90 % titriert = 10 % ist noch in Lösung, Konzentration ist auf 1/10 der Anfangsmenge abgesunken $\Rightarrow \text{pAg} = 2$ usw.

Punkt nach ÄP: (1 ml $\text{NaCl} \cong 1 \text{ mmol}$)
 0,01 ml Cl^- -Überschuss 10^{-5} mol in 100 ml der Lösung = 10^{-4} mol/l ;
 $[\text{Ag}^+] = 10^{-10} / 10^{-4} = 10^{-6} \text{ mol/l} \Rightarrow \text{pAg} = 6$

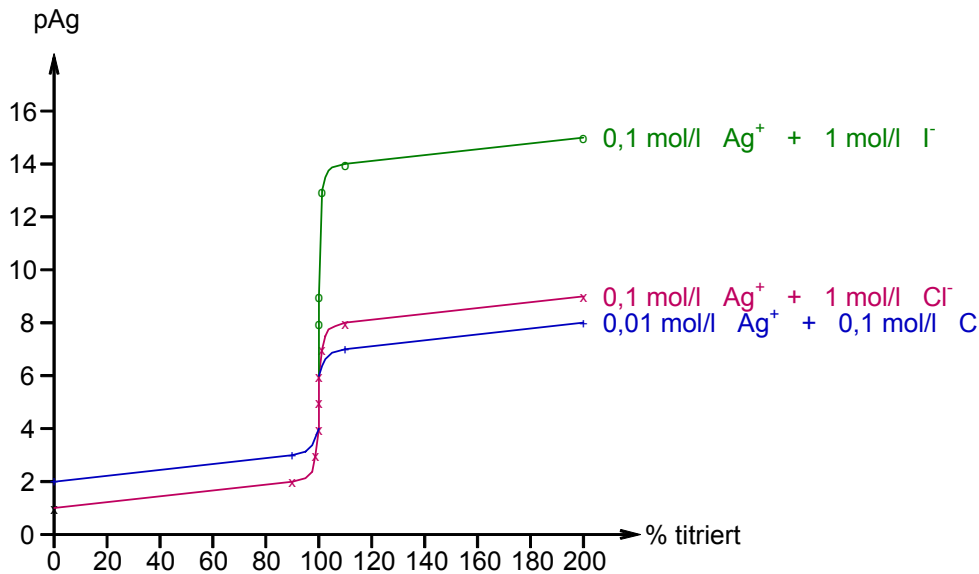
ml Cl^- -Lsg.	0	9	9,9	9,99	10	10,01	10,1	11	20
$[\text{Ag}^+]$	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	10^{-9}
pAg	1	2	3	4	5	6	7	8	9

(II) Titriert man eine Lösung mit $[\text{Ag}^+] = 10^{-2}$ ist, pAg zu Beginn = 2 und am ÄP = 5 Bei 100% Überschuss pAg = 8

(III) wie (I) aber Iodid ($K_L = 10^{-16} \text{ mol}^2/\text{l}^2$)

pAg zu Beginn = 1; pAg im Äquivalenzpunkt = $\frac{1}{2} \text{p}K_L = 8$.

Bei 100 % Iodid-Überschuss: $c(\text{Ag}^+) = 10^{-16}/c(\text{I}^-) = 10^{-16}/10^{-1} = 10^{-15} \text{ mol/l}$; pAg = 15.



Der Sprung im Äquivalenzpunkt ist umso größer, je größer pK_L und je größer die Ausgangskonzentration. Für ein 1:1-Salz sollte der pK_L -Wert mind. 8 betragen!

Endpunktsanzeige

1. **Klarpunkttitration:** Nach dieser Methode arbeitete Gay-Lussac um 1830. Verweis auf Adsorptionerscheinungen an Niederschlägen.

Ag^+ wird mit Cl^- titriert.

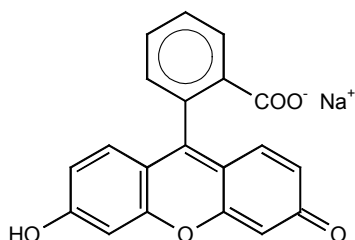
Vor dem ÄP: Ag^+ im Überschuss, $AgCl$ absorbiert Silberionen => gleichsinnige Oberflächenaufladung bedingt elektrostatische Abstoßung der Teilchen => trübe kolloiddisperse Lösung.

Nach dem ÄP: Cl^- im Überschuss, $AgCl$ absorbiert Chloridionen => ebenfalls kolloiddisperse Lösung.

Am ÄP: Weder genügend Ag^+ noch Cl^- für nennenswerte Adsorption vorhanden, keine Oberflächenaufladung => Kolloid koaguliert und flockt aus, die Lsg. wird klar. Man bezeichnet diesen Punkt als **isoelektrischen Punkt**, da die Oberflächenladungen quasi neutralisiert sind.

Um den Klarpunkt zu erkennen, muss sehr langsam und unter kräftigem Schütteln titriert werden.

2. **Chloridbestimmung nach Fajans:**



Man arbeitet in *essigsaurer* Lösung und setzt Fluorescein als Adsorptionsindikator zu.

Nach Indikatorzusatz zeigt die Probelösung eine *gelbgrüne* Fluoreszenzfarbe, am ÄP schlägt sie nach *Rosa* um.

Erklärung wie bei Klarpunkttitration: vor ÄP ist Nd. Durch Adsorption von Cl^- negativ aufgeladen, Fluorescein-Anion wird nicht adsorbiert. Nach dem ÄP ist der Nd. durch adsorbierte Ag^+ -Ionen positiv aufgeladen, daran wird nun Fluorescein adsorbiert, da $Ag-$

Fluorescein schwerer löslich ist als AgNO_3 . Durch die Adsorption werden die großen Fluoresceinmoleküle durch die kleinen Ag-Ionen polarisiert, was sich durch die Farbänderung bemerkbar macht.

3. **Indikatorzusatz:** Hier gibt es verschiedene Möglichkeiten. Bei der ersten ist der Indikator vom gleichen Typ wie das Titrationssystem, d.h. wir geben einen Stoff zu, der mit dem Überschuss an Maßlösung ebenfalls einen schwerlöslichen Niederschlag bildet, der jedoch eine andere Farbe hat und dadurch visuell erkennbar wird.

Chloridbestimmung nach Mohr. Indikator ist Chromat (gelb), er bildet mit überschüssigen Silberionen einen rotbraunen Nd. : $2 \text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-} \longrightarrow \text{Ag}_2\text{CrO}_4$
rotbraun

Vergleich der K_L -Werte:

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{l}^2 \qquad [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = 10^{-11,7} \text{ mol}^3/\text{l}^3$$

Danach würde man vermuten, dass Silberchromat eher ausfällt als AgCl. Ist jedoch ein Trugschluss, wir müssen die Löslichkeiten betrachten.

Allgem. Formel
$$L = \sqrt[a+b]{\frac{K_L}{a^a \cdot b^b}}$$

$$L(\text{AgCl}) = 10^{-5} \qquad L(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = \sqrt[3]{\frac{10^{-11,7}}{4}} = 10^{-4,1}$$

Die Löslichkeit von Silberchromat ist also größer als die von AgCl. Wie für einen solchen Indikator zu fordern, ist sie jedoch nur wenig größer als die des eigentlichen Titrationssystems. Andernfalls wäre ein zu großer Überschuss an Fällungsreagenz erforderlich, um den Indikatorniederschlag zu bilden.

? In welcher Konzentration dürfen wir den Indikator maximal zusetzen, ohne dass ein merklicher Mehrverbrauch an Maßlösung zu befürchten ist?

$$[\text{Ag}^+] = \frac{10^{-10}}{[\text{Cl}^-]} \xrightarrow{\text{quadrieren}} [\text{Ag}^+]^2 = \frac{10^{-20}}{[\text{Cl}^-]^2} \Leftrightarrow [\text{Ag}^+]^2 = \frac{10^{-11,7}}{[\text{CrO}_4^{2-}]}$$

$$\frac{10^{-20}}{[\text{Cl}^-]^2} = \frac{10^{-11,7}}{[\text{CrO}_4^{2-}]} \Rightarrow [\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{10^{-11,7}}{10^{-20}} \cdot [\text{Cl}^-]^2 = 10^{8,3} [\text{Cl}^-]^2$$

Am ÄP beträgt die Chloridkonzentration $[\text{Cl}^-] = 10^{-5} \text{ mol/l}$, also sollte die $[\text{CrO}_4^{2-}] = 10^{8,3} \cdot 10^{-10} = 10^{-1,7} \text{ mol/l}$ betragen.

Ist $[\text{CrO}_4^{2-}] = 10^{-1,7} \text{ mol/l}$ dann beginnt am ÄP auch Ag_2CrO_4 auszufallen,

Ist $[\text{CrO}_4^{2-}] > 10^{-1,7} \text{ mol/l}$ dann würde schon vor dem ÄP Ag_2CrO_4 ausfallen,

Ist $[\text{CrO}_4^{2-}] < 10^{-1,7} \text{ mol/l}$ dann würde Ag_2CrO_4 zu spät ausfallen, (Überbefund!)

Demnach darf die $[\text{CrO}_4^{2-}]$ nicht größer sein als $10^{-1,7} \text{ mol/l} = 0,02 \text{ mol/l}$

Beim Verfahren nach Mohr muss die **Lösung neutral** sein, im Sauren bildet sich nämlich Dichromat: $2 \text{CrO}_4^{2-} + 2 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$

Dadurch verringert sich $[\text{CrO}_4^{2-}]$.

Im Alkalischen würde Ag_2O ausfallen.

Chlorid nach Volhard (1834 – 1910):

Hier wird ein Indikator verwendet, der mit überschüssiger Maßlösung wie beim Verfahren nach Mohr keine unlösliche, sondern eine *lösliche gefärbte Verbindung* liefert. Es handelt sich um ein Beispiel für eine *rhodometrische* Bestimmung.

Chlorid wird zunächst mit überschüssiger Ag-Maßlösung als AgCl gefällt, dann wird überschüssiges Ag^+ mit KSCN-Maßlösung zurücktitriert. Indikator: Eisenalaun $\text{NH}_4\text{Fe}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$

Um Hydrolyse des Fe^{3+} zu unterbinden, arbeitet man in HNO_3 . Fe^{3+} bildet mit überschüssigem SCN^- tiefrotes $\text{Fe}(\text{SCN})_3$.

Auch hier lässt sich rechnerisch beweisen, dass die Färbung bei einem ganz bestimmten Verhältnis von $[\text{Ag}^+]$ zu $[\text{Fe}^{3+}]$ auftritt. Die erforderliche Indikatormenge lässt sich ebenfalls berechnen.

Störung: Farbe der umgeschlagenen Lsg. verblasst beim Stehen, da Reaktion mit dem Bodenkörper eintritt: $3 \text{AgCl} \downarrow + \text{Fe}(\text{SCN})_3 \longrightarrow 3 \text{AgSCN} \downarrow + \text{FeCl}_3$

AgSCN ist nämlich etwas schwerer löslich als AgCl .

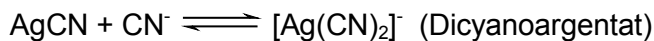
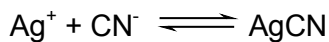
Abhilfe: Entweder AgCl nach der Fällung abfiltrieren oder *Nitrobenzol* zusetzen, welches AgCl mit Schutzfilm überzieht und so die Reaktion mit SCN^- verhindert.

Bei Bromid tritt die Störung nicht auf, weil dieses schwerer löslich ist.

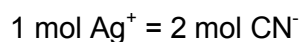
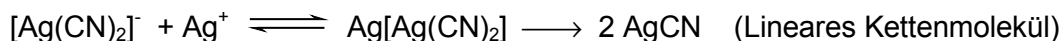
CN-Bestimmung nach Liebig

Hier liegt ein Beispiel vor, wo ein ND. erst am ÄP einer Fällungstiteration auftritt.

Eine schwach alkalische Cyanid-Lsg. wird mit AgNO_3 titriert. An der Eintropfstelle bildet sich AgCN , das sich jedoch unter Komplexbildung wieder auflöst



Nachdem alle Cyanidionen gebunden sind, erzeugt erstes überschüssiges Ag^+ der Maßlösung $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$, das sich in AgCN umwandelt.

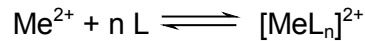


Der Endpunkt ist noch etwas schärfer, wenn man NH_3 und KI zusetzt.

Komplexometrie

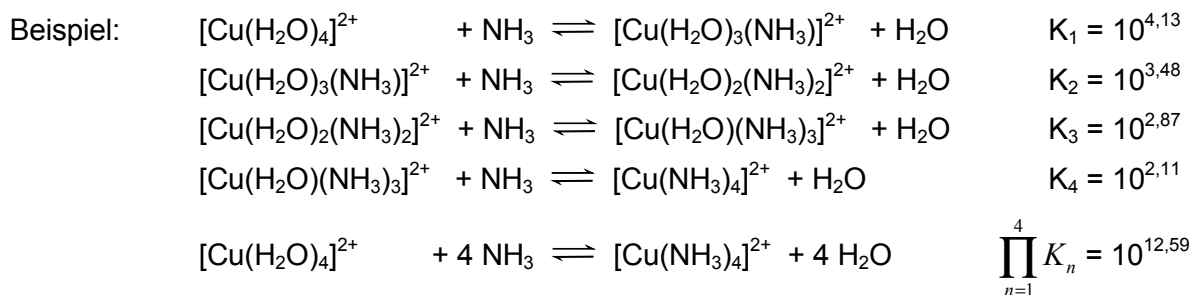
Außer den Verfahren der Neutralisation, Oxidation und Reduktion sowie der Fällung lässt sich bei titrimetrischen Analysen auch die Komplexbildung heranziehen. Die direkten Komplexbildungsverfahren dienen ausschließlich zur Bestimmung von Metallionen.

Damit eine Komplexbildungsreaktion titrimetrisch brauchbar ist, muss sich die Metallionenkonzentration im Gebiet um den ÄP stark ändern.

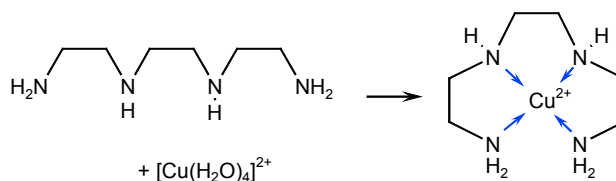


Die Me^{2+} -Konzentration muss am ÄP stark abnehmen, der pMe-Wert also stark zunehmen.

Einzähnige Liganden sind für die Komplexometrie *ungeeignet*, da der Austausch von mehreren Liganden stufenweise erfolgt, was eine schleichende Farbänderung bedingt.



Es gelten die gleichen Verhältnisse wie bei der Titration einer mehrbasigen Säure. Die Differenzen der pK-Werte sind <4 , damit ist in keiner Stufe eine Titration der Cu^{2+} mit NH_3 möglich. Ein scharfer Sprung tritt dagegen aus, wenn wir alle 4 N-Atome zugleich in Form eines *Chelatliganden* anbieten, z.B. in Form von Triethylentetraamin (trien)

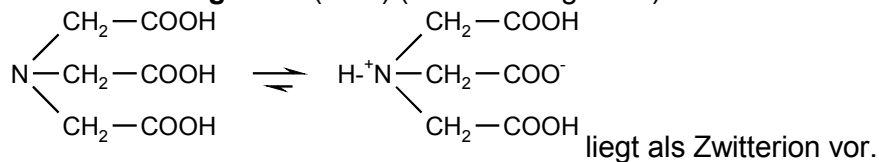


χηλη (Griech.) = Schere

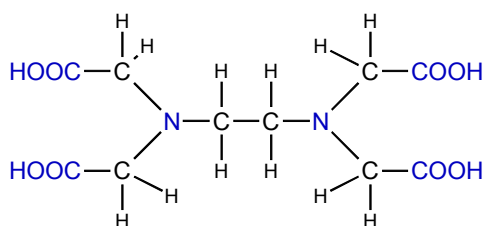
Darüber hinaus wurden verschiedene andere Titrationsmittel bekannt, Sammelname Komplexe. Enthalten alle gleichzeitig ein oder mehrere N-Atome (Aminfunktionen) und eine oder mehrere negative Sauerstoffgruppen. Dabei bindet fast immer ein derartiges organisches Reagenzmolekül ein Metallion \Rightarrow 1:1-Komplexe.

Neben zahlreichen anderen Derivaten sind vor allen 2 Amino-carbonsäuren als Chelatliganden zu großer Bedeutung gelangt:

- 1) **Nitridotriessigsäure (NTE) (Uranitriessigsäure)**



- 2) **Ethylendiamintetraessigsäure (Versensäure) EDTE**



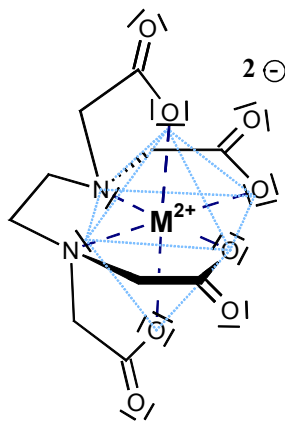
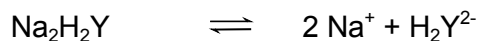
In wässr. Lösung liegt das Molekül als Zwitterion vor. Die Löslichkeit der reinen EDTE in Wasser ist sehr gering. Die Löslichkeit steigt sowohl in saurem Medium, bedingt durch Aminogruppen, als auch im basischen Medium durch Salzbildung. Da das Tetra-Na-Salz infolge von Hydrolyse stark basisch reagiert verwendet man das Di-Na-Salz: $\text{Na}_2\text{H}_2\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

Handelsnamen: NTE = Komplexon I oder Titrplex I

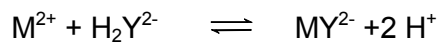
EDTE = Komplexon II oder Titrplex II

EDTA-Di-Na-Salz = Komplexon III oder Titrplex III

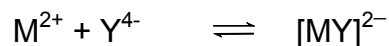
EDTA wird häufig auch mit H_2Y^{2-} abgekürzt; die zwei H's stellen die aciden Protonen der Essigsäure-Gruppe dar, Y den organischen Rest des Moleküls. Das Dinatriumsalz $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ (EDTA) dissoziiert in wässriger Lösung nach:



Sofern die Lösung neutral oder alkalisch ist, können in Gegenwart zweifach positiv geladenen Ionen M^{2+} die beiden verbliebenen Protonen abgespalten werden (werden vom Puffer aufgenommen) und es entsteht ein äußerst stabiler 1:1-Komplex.



Die Koordinationszahl des Liganden Y^{4-} beträgt 6 (oktaedrische Umgebung des Metallions. Es bilden sich insgesamt 5 fünfgliedrige Chelatringe aus).



$$\frac{[\text{MY}^{2-}]}{[\text{M}^{2+}] \cdot [\text{Y}^{4-}]} = K_B \quad \text{Bildungs- oder Stabilitätskonstante}$$

K_B hat große Werte, d.h. das GGW liegt weit rechts. Beispiele:

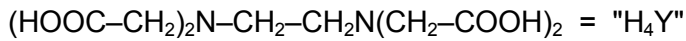


Wegen dieser hohen K_B -Werte ist die Konz. an freien Metallionen in der Lösung häufig geringer als die Konzentration über schwerlöslichen Niederschlägen. So können auch schwerlösliche Salze titriert werden.

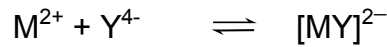
Einflüsse auf die Stabilitätskonstanten

- 1) **Temperatur:** Bei T-Erhöhung nimmt die Stabilität ab, macht sich in der Praxis erst oberhalb von 50°C bemerkbar.
- 2) **Neutralsalze:** allg. Effekt: mit steigender Konz. an Neutralsalzen nimmt die Ionenstärke der Lsg. zu und die Aktivitäten nehmen entsprechend ab. Damit sinkt K_B .
- 3) **Lösungsmittel:** In Konkurrenz zur Komplexbildung eines Metallions mit Komplexonen steht die Bildung von Hydratkomplexen. Durch Zugabe geeigneter org. Lösungsmittel wird letztere zurückgedrängt und dadurch K_B erhöht. Es bieten sich Wasser/Ethanol oder Wasser/Aceton an. In reinen org. Lösungsmitteln sind jedoch die Komplexe sehr schlecht löslich.
- 4) **pH-Wert:** siehe nächste 2 Seiten

Abhängigkeit der Bildungskonstanten der Metall-EDTA-Komplexe vom pH-Wert

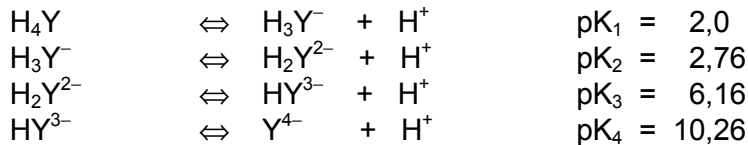


Der Komplexligand ist Y^{4-} . Anwendung des MWG auf das Komplexbildungs-Gleichgewicht:



$$\frac{[\text{MY}^{2-}]}{[\text{M}^{2+}] \cdot [\text{Y}^{4-}]} = K_B \quad \text{Bildungs- oder Stabilitätskonstante}$$

Nun ist H_4Y eine 4-basige Säure mit folgenden Dissoziationsgleichgewichten:



$$\text{p}K_{\text{gesamt}} = 21,18$$

In realen Lösungen sind je nach pH-Wert alle Dissoziationsstufen in wechselnden Konzentrationen vorhanden.

"Scheinbare Komplexbildungskonstante" nach **Schwarzenbach**:

$$\frac{[\text{MY}^{2-}]}{[\text{M}^{2+}] \cdot [\text{Y}^{4-}]_{\text{gesamt}}} = K'_B$$

$[\text{Y}^{4-}]_{\text{gesamt}}$ gibt die Konzentrationen aller nicht komplex gebundenen EDTA-Formen an:

$$[\text{Y}^{4-}]_{\text{gesamt}} = [\text{Y}^{4-}] + [\text{HY}^{3-}] + [\text{H}_2\text{Y}^{2-}] + [\text{H}_3\text{Y}^-] + [\text{H}_4\text{Y}]$$

Die einzelnen Konzentrationen auf der rechten Seite lassen sich mittels der Dissoziationsgleichgewichte durch $[\text{Y}^{4-}]$, $[\text{H}^+]$ und die entsprechenden Konstanten K_i ausdrücken:

$$[\text{HY}^{3-}] = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{Y}^{4-}]}{K_4}$$

$$[\text{H}_2\text{Y}^{2-}] = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HY}^{3-}]}{K_3} = \frac{[\text{H}^+]^2 \cdot [\text{Y}^{4-}]}{K_3 \cdot K_4}$$

$$[\text{H}_3\text{Y}^-] = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{H}_2\text{Y}^{2-}]}{K_2} = \frac{[\text{H}^+]^3 \cdot [\text{Y}^{4-}]}{K_2 \cdot K_3 \cdot K_4}$$

$$[\text{H}_4\text{Y}] = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{H}_3\text{Y}^-]}{K_1} = \frac{[\text{H}^+]^4 \cdot [\text{Y}^{4-}]}{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4}$$

Einsetzen:

$$[\text{Y}^{4-}]_{\text{gesamt}} = [\text{Y}^{4-}] + \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{Y}^{4-}]}{K_4} + \frac{[\text{H}^+]^2 \cdot [\text{Y}^{4-}]}{K_3 \cdot K_4} + \frac{[\text{H}^+]^3 \cdot [\text{Y}^{4-}]}{K_2 \cdot K_3 \cdot K_4} + \frac{[\text{H}^+]^4 \cdot [\text{Y}^{4-}]}{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4}$$

$$[\text{Y}^{4-}]_{\text{gesamt}} = [\text{Y}^{4-}] \cdot \left\{ 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_4} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_3 \cdot K_4} + \frac{[\text{H}^+]^3}{K_2 \cdot K_3 \cdot K_4} + \frac{[\text{H}^+]^4}{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4} \right\}$$

Der Ausdruck in der Klammer $\{ \}$ lässt sich für jeden pH-Wert berechnen. Er gibt die Abhängigkeit der scheinbaren Bildungskonstante K'_B vom pH-Wert der Lösung an und wird α_{H} -Funktion genannt:

$$[\text{Y}^{4-}]_{\text{gesamt}} = [\text{Y}^{4-}] \cdot \alpha_{\text{H}}$$

$$\frac{[MY^{2-}]}{[M^{2+}] \cdot [Y^{4-}] \cdot \alpha_H} = K'_B = \frac{K_B}{\alpha_H} \qquad \lg K'_B = \lg K_B - \lg \alpha_H$$

Die Werte $\lg \alpha_H$ sind in Abhängigkeit vom pH-Wert tabelliert.

Mit steigendem pH-Wert nimmt $[H^+]$ und damit α_H ab, entsprechend einer Zunahme der scheinbaren Bildungskonstante K'_B ; ab $pH = 12$ wird $\alpha_H \approx 1$, d. h. dann wird $K'_B \approx K_B$. Folgerung für die Praxis: Titration möglichst bei hohem pH-Wert vornehmen.

Für die komplexometrische Bestimmung zweier Elemente nebeneinander ist die Kenntnis des minimalen pH-Wertes wichtig, bei dem die Beständigkeit eines Komplexes gerade noch ausreicht. Hier gilt nun folgende Regel: **$pM + 6 \geq pK'_B$**

Ist die Ausgangskonzentration c_A der Titrationspartner = 0,1 mol/l, so muss

$$\lg K'_B \geq 7$$

sein, um die Titration noch durchführen zu können. Für $c_A = 0,01$ mol/l resultiert entsprechend ein Minimalwert von 8.

Beispiel: Berechnung von α_H bei $pH = 6$

$$\alpha_H = 1 + \frac{10^{-6}}{10^{-10,26}} + \frac{10^{-12}}{10^{-10,26} \cdot 10^{-6,16}} + \frac{10^{-18}}{10^{-10,26} \cdot 10^{-6,16} \cdot 10^{-2,76}} + \frac{10^{-24}}{10^{-10,26} \cdot 10^{-6,16} \cdot 10^{-2,76} \cdot 10^{-2}} = 1 + \frac{K_4}{10^{4,26}} + \frac{K_4 \cdot K_3}{10^{4,42}} + \frac{K_4 \cdot K_3 \cdot K_2}{10^{1,18}} + \frac{K_4 \cdot K_3 \cdot K_2 \cdot K_1}{10^{-2,82}} = 1 + 18\,197 + 26\,303 + 15 = 44\,516$$

$$\lg \alpha_H = 4,65$$

Lässt sich Mn^{2+} mit $[Mn^{2+}] = 0,01$ mol/l noch bei $pH=6$ titrieren? $K_B = 10^{13,79}$

$$\lg K'_B = \lg K_B - \lg \alpha_H = 13,79 - 4,65 = 9,14 > 8$$

Titration möglich!!!

Die Werte für $\lg \alpha_H$ lassen sich unabhängig berechnen und in einer Tabelle gegenüberstellen.

pH	$\lg \alpha_H$		Ion	pK_B	
12	0,03	Allgemein sollte für eine Titration gelten: $pK'_B > 7$	Li^+	2,79	
11	0,07		Na^+	1,66	
10,5	0,2		Mg^{2+}	8,69	
10	0,45		Ca^{2+}	10,7	
9,5	0,83		Sr^{2+}	8,63	
9	1,28		Ionen mit $pK'_B < 3$ stören allgemein die Titration nicht.	Ba^{2+}	7,76
8,5	1,77			Al^{3+}	16,13
8	2,27			Sc^{3+}	23,1
7,5	2,78			Ce^{3+}	16,0
7	3,32			Mn^{2+}	13,8
6,5	3,92	Fe^{2+}		14,33	
6	4,65	Fe^{3+}		25,1	
5,5	5,51	Co^{2+}		16,31	
5	6,45	Ni^{2+}		18,62	
4	8,44	Cu^{2+}		18,8	
3	10,6	Zn^{2+}	16,5		
2	13,44	Cd^{2+}	16,46		
1	17,13	Pb^{2+}	18,4		
0	21,09	Hg^{2+}	21,8		

Beispiel: Barium $pK'_B=7,76$ oberhalb welchen pH-Werts ist eine Titration möglich?

$$7,76 - 7 = 0,76 > \lg \alpha_H \quad \Rightarrow \quad \text{pH } 10$$

Zink $pK'_B=16,5$ oberhalb welchen pH-Werts ist eine Titration möglich?

$$16,5 - 7 = 9,5 > \lg \alpha_H \quad \Rightarrow \quad \text{pH } 3,5$$

Endpunktsbestimmung

1) mit pH-Indikatoren (Keine große Bedeutung)

Der Vorgang : $M^{2+} + H_2Y^{2-} \rightleftharpoons MY^{2-} + 2 H^+$ verläuft umso vollständiger nach rechts, je größer die Beständigkeit des Komplexes im Vergleich zur Dissoziationskonstante der Säure H_2Y^{2-} ist. Häufig ist nun K_B so groß, dass die Konzentration der Metallionen durch Titration der verdrängten Protonen mittels eines pH-Indikators bestimmt werden kann (besser: Mischindikator Bromkresolgrün + Methylrot scharfer Umschlag zwischen pH 4-6)

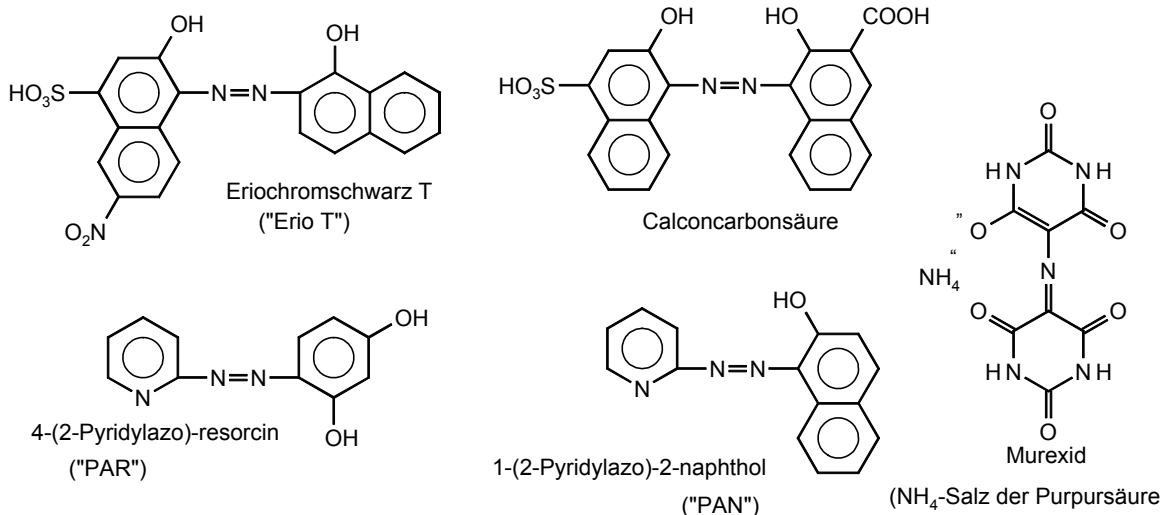
Methode eignet sich gut zur Schnelltitration zweiwertiger Metallionen (Erdalkali, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg und Pb).

Dreiwertige Kationen (Fe, Al, Cr, La) sind so nicht bestimmbar, da sie während der Titration hydrolysieren und so die Acidität der Lsg. unkontrolliert verändern. Deshalb dürfen auch keine schwachen Säuren oder deren Salze in er Lsg. vorhanden sein.

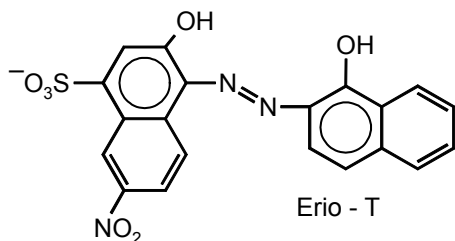
2) Mit Metallindikatoren

Es handelt sich um Farbstoffe, die mit Metallionen ebenfalls Komplexe bilden und dabei ihre Farbe ändern. Die Komplexe sind hinreichend stabil, aber nicht so beständig wie EDTA-Komplexe. Die meisten sind Azofarbstoffe.

Metallindikatoren



Erio T (H_3X) ist eine 3-basige Säure. Wird mit der 100-fachen Menge an NaCl verrieben und der Lsg. direkt vor der Titration zugesetzt. Erio T -Lösungen sind luftempfindlich (bräunliches Produkt). Einigermaßen stabil ist die Lösung im pH-Bereich 8 bis 11.



Je nach pH-Bereich treten bevorzugte Farbstoffionen auf:

H_2X^-	rot	pH <6
HX^{2-}	blau	pH7-11 NH_3 -Puffer pH = 9
X^{3-}	gelborange	pH>12

Komplexbildung in ammoniakalischer Lösung: $M^{2+} + HX^{2-} \rightleftharpoons MX^- + H^+$
Blau weinrot

Nach dem ÄP (EDTA-Überschuss) tritt die blaue Farbe des freien Indikators wieder auf.

PAN: Umschlag rot – blau (Cu, Zn, Cd u.a.)

PAR: Umschlag rot – blau (bes. für Pb) als Na-Ind.-Salz.

Indikator-Puffertabletten= Erio T + NH_4Cl , es muss nur noch NH_3 zugesetzt werden.

Titrationen in der Komplexometrie

1. Direkte Titration

Die Lösung mit dem zu bestimmenden Metallion wird auf den gewünschten pH-Wert abgepuffert und nach Indikatorzusatz mit EDTA-Maßlösung titriert, bis eine deutliche Farbänderung erkennbar zu werden beginnt; letztere entspricht der des freien Indikators.

Beispiele: Mg, Zn, Cd, Sc, Y, La,

2. Rücktitration (indirekte Titration)

Direkte Titrations nicht anwendbar, wenn a) für das zu best. Ion kein direkter Indikator verfügbar ist, oder b) das zu best. Ion bei dem für die Titration günstigen pH-Wert bereits schwerlösliche Hydroxide bildet, die sich bei EDTA-Zusatz nur langsam auflösen (schleppender Indikatorumschlag)

Probelösung **mit Überschuss an EDTA Maßlösung** versetzt (quant. Komplexbildung), dann abgepuffert und überschüssiges EDTA mit geeigneter Metallsalz-Maßlösung zurücktitrieren (meist Mg oder Zn).

Voraussetzung für Rücktitrationen: Die EDTA-Komplexe des zu gesetzten Metallions darf nicht stabiler sein als der des zu bestimmenden Metallions. Sonst kommt am ÄP zur Verdrängungsreaktion: $MY^{2-} + Mg^{2+} \rightleftharpoons MgY^{2-} + M^{2+}$

Folge: Da das M^{2+} keinen Indikator-Komplex bildet wohl aber Mg^{2+} , kehrt kurz nach Erreichen des ÄP die ursprüngliche Farbe des freien Indikators zurück.

3. Substitutions- oder Verdrängungstitrationen

Wird z.B. ebenfalls angewandt, wenn das zu best. Ion keine Indikatorreaktion zeigt. Man macht von der zuvor geschilderten Verdrängungsreaktion gebrauch, indem man im **Überschuss MgY^{2-}** (als K-Salz) zusetzt und das durch Verdrängung freigesetzte Mg^{2+} direkt mit EDTA titriert.



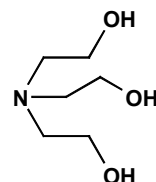
$K_B (MgY^{2-}) = 10^{8,69}$ Mg und Zn geben mit Erio T scharfen Umschlag.

Wird verwendet bei Pb^{2+} , Mn^{2+} , Hg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} und Ba^{2+} .

Viele zweiwertige Metallionen stören die Ca oder Mg-Bestimmung, da sie viel stabilere EDTA-Komplexe bilden. Diese kann man aber **Maskieren** und in relativ stabile Komplexe überführen, so dass dann die Mg bzw. Ca-Komplexe zuerst gebildet werden. Das ist aber nur möglich, wenn die störenden Metallionen nicht in zu hoher Konzentration vorliegen.

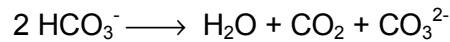
Zugabe von KCN => Cyanokomplexe (Zn, Cu, Cd, Hg, Fe, Ni)

Zugabe von Triethanolamin => Ti, Zr, Mn, Al



Komplexometrische Bestimmung der Wasserhärte

Die Härte des Wassers wird hervorgerufen durch Ca^{2+} und Mg^{2+} -Ionen die im Wesentlichen als Chlorid, Sulfat (permanente Härte) und Hydrogencarbonate (temporäre Härte) vorliegen. Hydrogencarbonate liefern beim Erhitzen schwerlösliche Carbonate (Kalkstein) die ausfallen.



Die **Gesamthärte** = $\Sigma \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$ i.a. 70 – 85% Ca^{2+} und 30 – 15% Mg^{2+}

1°dH (deutsche Härte) = 10 mg CaO bzw. 7,18 mg MgO / l

Heute wird es oft in mmol/l angegeben.

Bereiche	°dH	mmol/l
Weich	<7	<1,3
Mittel	7 – 14	1,3 – 2,5
Hart	14 – 21	2,5 – 3,8
Sehr hart	>21	>3,8

$$K_B(\text{Ca}) = 10^{10,7}$$

$$K_B(\text{Mg}) = 10^{8,69}$$

Zur Bestimmung der **Gesamthärte** wird bei pH = 10,3 – 10,5 direkt mit EDTA titriert (Indikator Erio T) Umschlag von rot nach blau. Ca spricht weniger gut auf ErioT an als Mg.

Die Kalkhärte wird durch Titration bei pH>13 mit EDTA unter Verwendung von Calconcarbonsäure (CC) titriert. Bei diesem pH-Wert bildet nur Ca Komplexe mit CC, Mg reagiert nicht mehr mit EDTA, sondern bildet Hydroxid. Umschlag rot - blau. Der Umschlag gewinnt mit Mg-Gegenwart an Schärfe, da Ca-CC-Komplex an $\text{Mg}(\text{OH})_2$ adsorbiert wird = stärkere rote Färbung.

Übungsfragen: *Löst sich festes CaCO_3 mit EDTA auf?*

$$K_L(\text{CaCO}_3) = 8 \cdot 10^{-9} \text{ mol}^2/\text{l}^2 \quad \Rightarrow [\text{Ca}^{2+}] = (K_L)^{1/2} = 8,94 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

$$K_B = \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}][\text{Y}^{4-}]} = 10^{10,7} \quad \Rightarrow \quad \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{[\text{Y}^{4-}]} = 10^{10,7} \cdot 8,94 \cdot 10^{-5} = 4,48 \cdot 10^6$$

GW der Komplexbildung liegt weit auf der Produktseite. Sobald etwas EDTA zugegeben wird, reagiert es zum Ca-Komplex. => CaCO_3 wird sich auflösen und kann titriert werden.

Reagiert $\text{Mg}(\text{OH})_2$ mit EDTA bei pH = 13?

$$K_L[\text{Mg}(\text{OH})_2] = 10^{-11} \text{ mol}^3/\text{l}^3 \quad \text{pH} = 13 \quad \Rightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-1} \text{ mol/l}$$

$$\lg K_B(\text{Mg}) = 8,7$$

$$[\text{Mg}^{2+}] = K_L / [\text{OH}^-]^2 = 10^{-11} / 10^{-2} = 10^{-9} \text{ mol/l}$$

$$K_B = \frac{[\text{MgY}^{2-}]}{[\text{Mg}^{2+}][\text{Y}^{4-}]} = 10^{8,7} \quad \Rightarrow \quad \frac{[\text{MgY}^{2-}]}{[\text{Y}^{4-}]} = 10^{8,7} \cdot 10^{-9} = 10^{-0,3} = 0,5$$