



Titrierpraxis (Maßanalyse - Titrimetrische Analyse)

Grundlagen und praktische Anwendung

Inhalt	0	Zum Thema
	1	Art der Volumenzugabe
	1.1	Die gute alte "zu Fuß- Methode" mit herkömmlicher Bürette
	1.2	Zulauf portionsweise
	1.2.1	Normale Bürette Vorgabe durch Tastendruck
	1.2.2	Benutzung großer Spritzen (Medizintechnik)
	1.2.3	Benutzung normaler Spritzen (Medizintechnik)
	1.2.4	Variable portionsweise Zugabe mit Multipette (Eppendorf)
	1.2.5	Variable portionsweise Zugabe mit EDOS (Eppendorf)
	1.3	Zulauf kontinuierlich
	1.3.1	Zulauf kontinuierlich Vorgabe durch Tastendruck
	1.3.2	Zulauf kontinuierlich Vorgabe durch Zeit
	1.3.3	Gleichlaufbürette
	1.3.3.1	Gleichlaufbürette nach Jacob
	1.3.3.2	Gleichlaufbürette nach Domke
	1.3.3.3	Gleichlaufbürette nach Steiner
	1.3.3.4	AK- LowCost- Gleichlaufbürette (Bauvorschlag)
	1.3.3.5	AK- Motorspritzenbürette
	1.4	Spezielle Methoden
	1.4.1	Verwendung eines Tropfenzählers
	1.4.1.1	Tropfenzähler (IBK)
	1.4.1.2	AK- LowCost- Fotometer 04 als Tropfenzähler
	1.4.2	Verwendung einer Waage
	1.4.2.1	Normale elektronische Waage
	1.4.2.2	AK- Waagenbürette (Bauvorschlag)
	1.4.2.3	Elektronische Waage mit eingebautem Rührer
	1.5	Titrierstand Motorkolbenbürette
	2	Indikation des Äquivalenzpunktes
	2.1	Visuelle Endpunkterkennung
	2.2	Gehaltsberechnungen
	2.3	Neutralisations - (Säure-Base-)- Titrationen
	2.3.1	pH-Wert
	2.3.2	elektrische Leitfähigkeit
	2.3.3	Temperatur
	2.3.4	Transmissionsmessung
	2.4	Fällungstitrationen
	2.4.1	Spannungsmessung
	2.5	Redox - Reaktionen
	2.5.1	Manganometrie
	2.5.2	Iodometrie
	2.6	Komplexometrie
	3	Literatur



0 Einleitung Copy von Wikipedia Seite

Von einer Titration spricht man, wenn die Teilchenzahl (Konzentration oder die Masse) eines gelösten Stoffes durch allmähliches Hinzutropfen einer Lösung bekannter Konzentration bestimmt wird. Wichtig dabei ist, dass die Stoffe eindeutig, ohne Nebenreaktionen und vollständig miteinander reagieren. Eine Analyse, die durch Titration durchgeführt wird, heißt titrimetrische Analyse oder Maßanalyse.

Bei einer Titration bietet der Einsatz des Computers zur Messwerterfassung Vorteile. Auf dem Bildschirm kann dabei sofort die gemessene Größe (Leitwert, pH-Wert, Transmission, Temperatur etc.) gegen das Volumen graphisch dargestellt werden. Die Titratoren-(Volumen-) Zugabe kann auf verschiedene Weise erfolgen. Dabei kann die Äquivalenzpunkterkennung auch unter schwierigen Bedingungen (farbige Lösung, unklarer Farbumschlag) einfach bestimmt werden.

1. Art der Volumenzugabe

1.0 Herkömmliche Bürette

1.1 Die gute alte "zu Fuß- Methode" mit herkömmlicher Bürette

Diese Methode bietet Kollegen und Schülern wegen der Vertrautheit kaum Schwierigkeiten. Allerdings treten bei der Einführung die gewohnten Probleme auf.

1. Öffnen und Schließen des Hahnes
2. Ablesen des Titratorenverbrauchs
3. Notieren der Wertepaare (im einfachsten Fall: nur Indikatorfarbe)
 - 3 a) evtl. erkennen eines Umschlagpunktes
4. Konstruktion der Kurve



1.2 Zulauf portionsweise

1.2.1 Zulauf portionsweise - Vorgabe durch Tastendruck

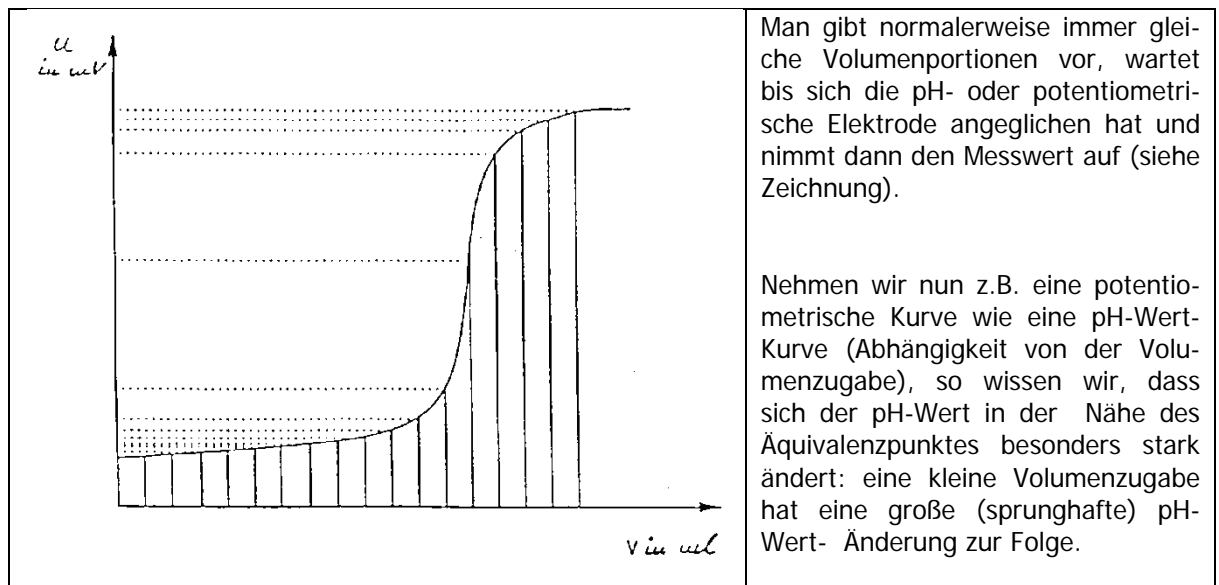
Im Prinzip lässt man eine gewisse Volumenportion aus der Bürette laufen und wartet, bis sich der Messwert stabilisiert hat. Dabei muss die Bürette genau abgelesen werden. Die eigentliche Messwertübernahme erfolgt beim Computer auf Tastendruck.

Will man nicht jedes Mal die zugeflossene Menge eintippen, muss die Volumenmenge immer gleich sein und es dem Computer vorher mitgeteilt werden, wie groß die einzelnen Volumenportionen sind. Bei Tastendruck addiert er jedes Mal die Differenz auf.

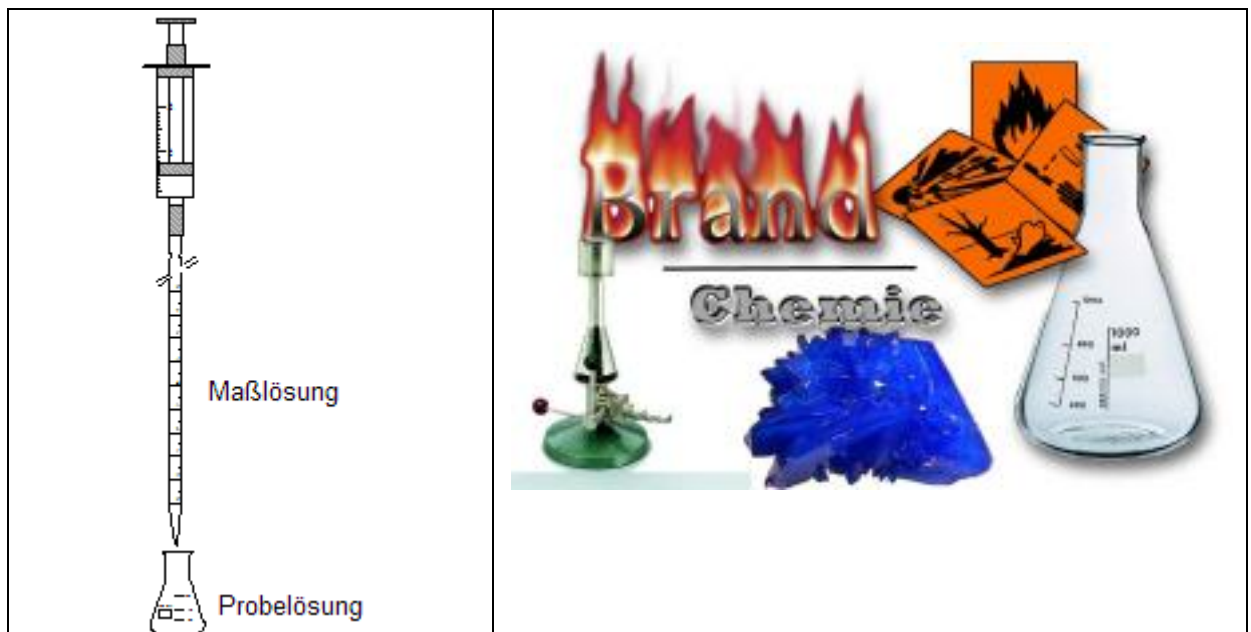
Nachteile:

Beim Experimentator ist eine große Konzentration erforderlich: Öffnen und Schließen des Hahnes, Ablesen

(Hier evtl: Hinweise auf verschiedene Büretten und Hähne.)



1.2.2 Portionsweise Zugabe mit Pipette / großen Spritzen (Medizintechnik) nach Brand





1.2.3 Portionsweise Zugabe mit normalen Spritzen (Medizintechnik)

		<p>Becherglas</p>
<p>Trasferpetten mit Festvolumen je nach Spitze von 1 μL bis 10 mL</p>	<p>Dispensetten auch verstellbar (ein Hub - eine Zugabe) man kann Sie auch gut als Ausgabe für die Vorlagen nehmen</p>	<p>Die für schülle billigste Methode: Eine Spritze, die man immer voll benutzt und nur die Anzahl der "Hübe" zählt.</p>

Das Vorgehen ist ganz einfach: Man hat den Titrator im Becherglas, holt sich eine bestimmte Portion und gibt sie dann mit einen Hieb in die Titrationslösung.

Nachteile:

Durch ständig gleiche Aktionen wird der Experimentator evtl. Gleichgültiger - bei zu vielen Schritten wird es schnell langweilig

	<p>Eine andere Möglichkeit wäre es allerdings, wenn die Volumenzugabe so geregelt würde, dass die erzielten pH- Differenzen immer in etwa gleicher Größenordnung wären. Man spricht von dynamischer Volumenzugabe.</p> <p>Angedeutet ist hier, dass man die wichtigen beiden Intervalle noch in jeweils 5 kleinere Intervalle unterteilt</p>
--	--

1.2.4 Variable portionsweise Zugabe mit Multipipette (Eppendorf)



Sehr exakte Dosierung der immer gleichen Volumenportion
(evtl. noch Tabelle mit Dosiermöglichkeiten) Vorteile: Während der Titration ist das Volumen verstellbar

1.2.5 Variable portionsweise Zugabe mit EDOS (Eppendorf)



Die Vorstufe zum Titrierstand: Der Computer kann die Volumenportion je nach Titrationsverlauf variieren

Bemerkung

Statt durch den experimentellen Aufwand eine möglichst genaue Annäherung an den Äquivalenzpunkt zu erreichen, lässt sich dieser auch mit hinreichender Genauigkeit mathematisch ermitteln. (später)



1.3 Zulauf kontinuierlich

1.3.1 Zulauf kontinuierlich - Vorgabe durch Tastendruck

Bei dieser Methode lässt man den Titrator langsam aus der Bürette tropfen. Man beobachtet die Bürette ständig und immer, wenn ein bestimmtes Volumen herausgelaufen ist, drückt man zur Messwertübernahme eine Taste. Auch hier muss dem Computer das Volumenintervall bekannt sein.

Nachteile:

- Möglicherweise könnte die Reaktionszeit (insbesondere bei langsam reagierenden Elektroden) nicht ganz ausreichen, da ständig neuer Titrator zutropft.
- Der Experimentator wird unaufmerksam und drückt zur falschen Zeit

1.3.2 Zulauf kontinuierlich - Vorgabe durch Zeit

Hier wird der Computer aufgefordert, nach bestimmten **Zeit- (nicht Volumen-) intervallen** einen Messwert aufzunehmen. Soll auf der x-Achse das Volumen linear aufgetragen sein, genau wie beim Anschluss eines y/t- Schreibers, so muss bei der zeitlichen Volumenzugabe eine wichtige Voraussetzung erfüllt sein:

Nachteil

Der Zulauf der Maßlösung muss zeitlich konstant erfolgen.

Bei einer normalen Bürette ist dies wegen des geringer werdenden hydrostatischen Druckes nicht der Fall, d.h. das pro Zeiteinheit ausfließende Volumen der Maßlösung wird immer kleiner. Da andererseits ein Schreiber mit zeitlich konstantem Papiervorschub und ein Computer mit konstanter Messfrequenz arbeitet, erhält man eine nichtlineare Volumenachse, wenn das Volumen einfach proportional aus der Zeit berechnet wird.

Mit einem einfachen Versuch ist dieser Effekt deutlich nachzuweisen. Dazu lässt man eine Bürette in ein Becherglas auslaufen, das auf einer Waage (3 Nachkommastellen) mit einer Computerschnittstelle steht. Die gemessene zeitliche Massenzunahme entspricht dabei der Massen bzw. Volumenabnahme in der Bürette.

1. Es wurde für diesen und alle weiteren Versuche ein ungewöhnlich großes Volumen gewählt: 50 mL
2. Der Höhenunterschied für 50 mL betrug in der "normalen" Bürette 52,5 cm.

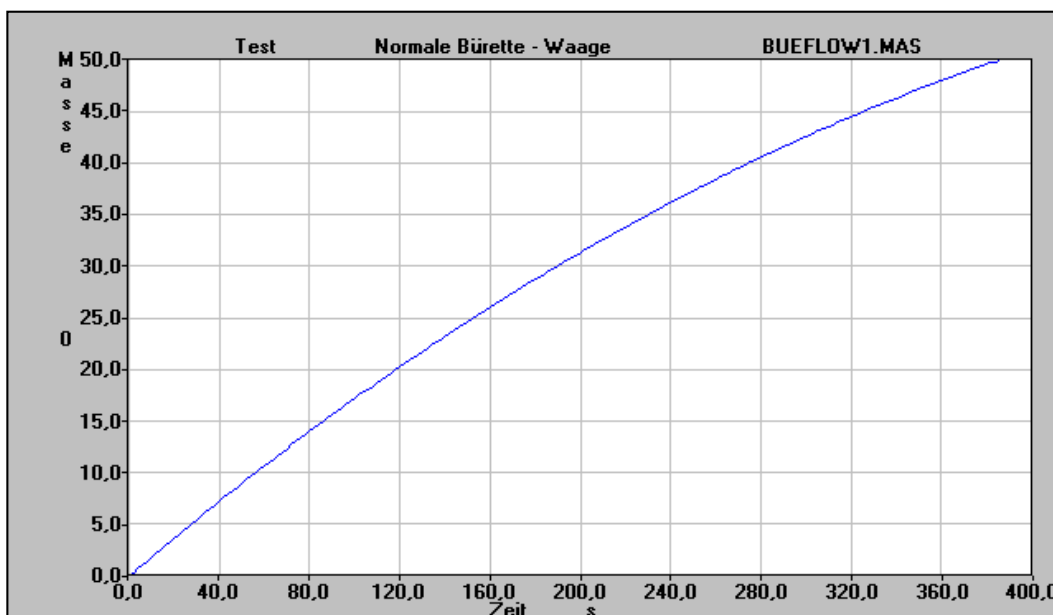


Abb. 2 Volumen- (Massen-) änderung beim "Leerlaufen Lassen" einer Bürette

In der Abbildung ist das Ergebnis einer solchen Messung graphisch dargestellt (aufgezeichnet mit Hilfe einer Waage mit Computerausgang). Zu erkennen ist der nichtlineare Verlauf der zeitlichen Mas-



senzunahme, die anfangs größer ist als gegen Ende. Zur Ermittlung der Steigung wurden jeweils drei Wertepaare gemittelt:

Steigung zu Beginn: 0,187 mL / s

Steigung gegen Ende: 0,075 mL / s Es ergibt sich eine relative Abweichung von - 59,9 %.

Entsprechend ist die Massen- /Volumenabnahme des Büretteninhaltes zu Beginn einer Titration wie erwartet größer als am Ende, wenn die Bürette überwiegend geleert ist.

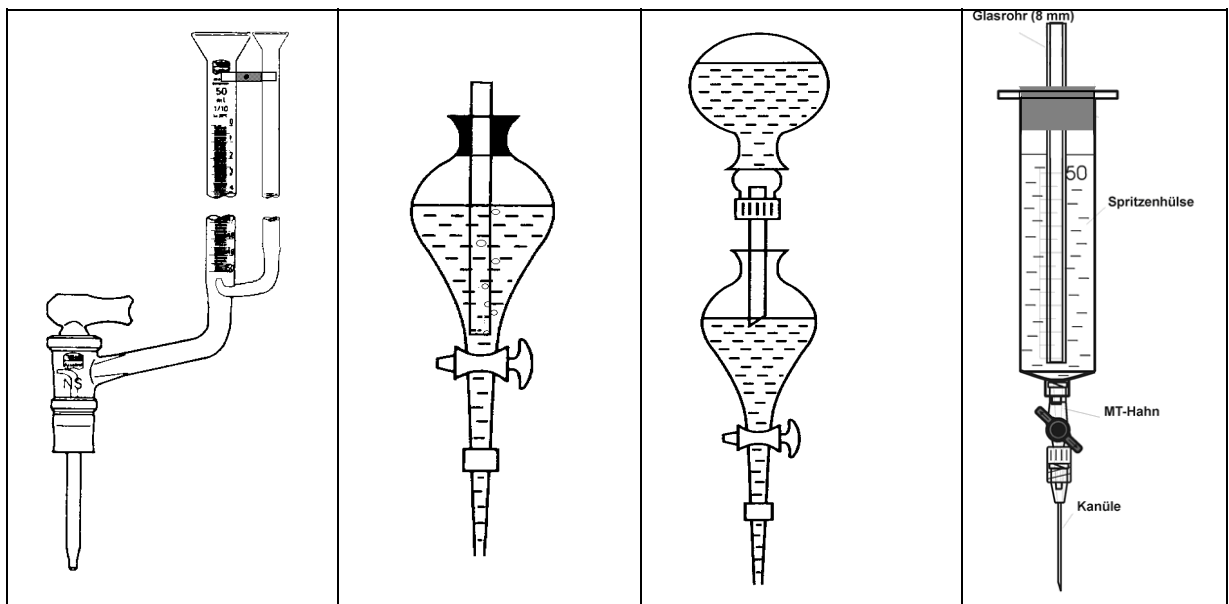
Zur Vermeidung dieses Fehlers bei zeitlicher Vorgabe gibt es mehrere Möglichkeiten, die sich im experimentellen wie auch im finanziellen Aufwand sehr unterscheiden:

Abhilfe:

1.3.3 Verwendung einer Gleichlaufbürette:

Diese Bürette besitzt eine konstante Auslaufgeschwindigkeit. Im Gegensatz zu Motorbüretten kommt sie ohne Antrieb aus. Durch geringfügige Abänderungen kann ein solches Gerät aus einer "normalen" Bürette hergestellt werden (Glasbläserarbeit). In der Literatur existieren mehrere Vorschläge.

Die konstant auslaufende Bürette unterscheidet sich von einer normalen Bürette dadurch, dass unabhängig von der Füllhöhe in der Nähe der Austrittsöffnung immer der gleiche Druck (Atmosphärendruck) herrscht.



.Abb. 3 "Einfache Gleichlaufbürette"

Abb. 4 Gleichlaufbürette aus Tropftrichter

Abb. 5 Einfache Gleichlaufbürette mit Nachfüllung [2]

AK-Gleichlaufbürette

1.3.3.1 Auslaufbürette frei nach H. Jakob -

Gebrauchsmusterschutz durch Fa. Petry (Saarbrücken) angemeldet?

Der Glasbläser arbeitet unten in eine normale Bürette einen Luftenlass ein. Ein Glasrohr oder Schlauch führt dann bis zum oberen Ende der Bürette. Nach dem Füllen wird dann das eigentliche Bürettenrohr mit einem Stopfen verschlossen und durch "Nullstellen" (Ablaufen lassen) die Flüssigkeit aus dem Rohr für die Luftzufuhr durch Luft ersetzt. Während der Titration wird nun jeder austretende Flüssigkeitstropfen durch eine entsprechende Luftblase ersetzt. In der Nähe der Austrittsöffnung herrscht Atmosphärendruck.

Nachteil

Man während der Titration durch die aufsteigenden Luftblasen den Verbrauch nicht richtig ablesen kann.

Vorteil gegenüber den noch folgenden Methoden:



Das Volumen kann am Ende der Titration direkt abgelesen werden, ohne dass eine Waage etc. zur Hilfe genommen werden muss.

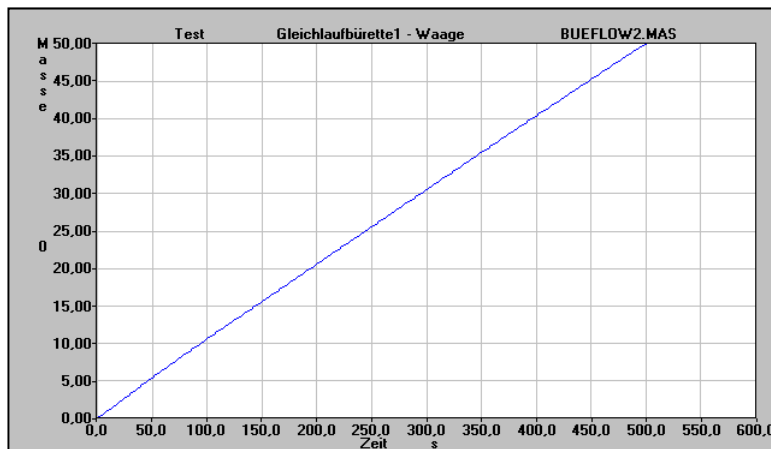


Abb. 6 Masse/ Zeit-Kurve nach Variante 1

Wie die Abbildung zeigt, ist die Maßnahme des Druckausgleichs von Erfolg gekrönt: Es ergibt sich eine Gerade.

1.3.3.2 Auslaufbürette (evtl. nach B. Domke)

Durch ein einfaches Glasrohr oder eine Kapillare, welches in einen Scheidetrichter hineinragt, der oben mit einem durchbohrten Stopfen verschlossen ist, wird dafür gesorgt, dass unabhängig von der Füllhöhe in der Nähe der Austrittsöffnung immer der gleiche Druck herrscht. Diese Bürette verfügt für den Einsatz im Unterricht über ausreichende Gleichlaufeigenschaften. Sie besticht durch ihren einfachen Bau. Die Kosten, die zu ihrer Herstellung aufzuwenden sind, fallen nicht ins Gewicht.

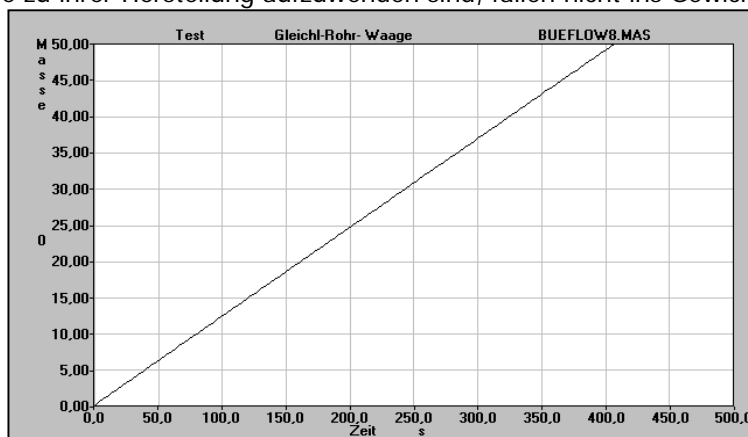


Abb. 7 Masse/ Zeit-Kurve Variante 2

Achtung: Auch hier ist die Gleichlaufeigenschaft nur dann gegeben, wenn im "Luftrohr" keine Flüssigkeit mehr steht. Wie auch die folgende Abbildung zeigt, ist die Maßnahme des Druckausgleichs von Erfolg gekrönt: Es ergibt sich eine Gerade.

Nachteil

Kein Ablesen des Volumens möglich

1.3.3.3 "constant flow"-Bürette (nach D. Steiner)

Auch diese Variante ermöglicht, ein größeres Volumen konstant zuzutropfen. Aus einem Scheidetrichter (100 mL), einem Schliffkolben (100 mL, NS 19) und einer Schliffdichtung mit Glasrohr lässt sich eine konstant-flow-Bürette so zusammenbauen, dass das abgeschrägte Glasrohr bei 2/3 der Scheidetrichterhöhe endet, wie skizziert. Vor dem Zusammenstecken wird der umgekehrt aufgesetzte Kolben vollständig und der Scheidetrichter zur Hälfte mit Titrator gefüllt; die Flüssigkeitshöhe im Scheidetrichter



ter schwankt so beim Titrieren nur um die Höhe der Schräge am unteren Ende des Glasrohres, und das zugetropfte Volumen ist der Zeit proportional.

Probleme: Ob es allerdings sinnvoll ist, Luft (Kohlenstoffdioxid) z.B. durch Natronlauge perlen zu lassen, ist etwas zweifelhaft.

Da nun die Zeit ein Maß für das Volumen wird, ist es ganz wichtig, das Volumen, welches in einer gewissen Zeit ausströmt, genau zu kennen. Im Computerprogramm muss die Auslaufzeit für 10 mL eingegeben werden. Dieses kann vorher durch eine Messung mit einem Messzylinder bestimmt werden. Möglich ist aber auch, die Volumenzunahme durch Wägung vorher und nachher zu bestimmen.

Nachteil

Ebenfalls kein Ablesen des Volumens möglich

1.3.3.4 "AK- LowCost - Gleichlaufbürette

Der Arbeitskreis ist immer bemüht, den Aufwand für chemische Experimente zu reduzieren um Schülerübungen zu ermöglichen. Hier könnte den Schülern der Hauch einer "Automation" vermittelt werden und zwar mit billigster Medizintechnik. Man benötigt nur ein Blasenspritze einen Hahn, einen Gummistopfen und ein Stück Glasrohr. Der Nachbau ist auf den Internetseiten des AK zu finden.

Nachteil 1

Die Auslaufgeschwindigkeit lässt sich nur in gewissen Grenzen einstellen

Abhilfetipp 1

Wenn man am Auslauf das Ende einer 1-2 mL Plastikspritze (mit LUER-LOCK-Verschluss) anbringt. Durch leichtes Auswechseln der Nadeln (Durchmesser: 0.6, 0.7, 0.8 und 0.9 mm lässt sich dann die Titriergeschwindigkeit bestimmen. Die Ausflussgeschwindigkeit wird dann über die Tropfengröße (den Durchmesser des Kapillarrandes) bzw. direkt durch den Durchmesser des Kapillare gesteuert. Der Hahn dient dann nur noch zum Öffnen und Schließen.

Nachteil 2:

Man muss genau wissen, welches Volumen in welcher Zeit ausfließt

Abhilfe-Tipp

Achtung Zeit Stellt man vor der Messung das Becherglas auf die Waage und tariert und bestimmt nach der Titration die Masse erneut, so kann man die Volumenachse auf einfachste Weise nachkalibrieren.

1.3.3.5 AK-MotorSpritzenbürette

zum Nachbau mit Fischertechnikteilen



Im Prinzip benutzt die AK- Spritze Medizintechnik und zwar die Combitips (schon erwähnt) nur befüllt und entleert werden Sie über einen kleinen Motor, der an eine Zahnstange treibt.

Dis ist alle mit eine paar Fischertechnik-Teilen zu realisieren. Die Fischertechnik-Teile müssen nicht als Komplettkasten gekauft werden, sondern können bei bezogen werden.

Kosten:

Zusätzlich benötigt man ein (evtl. geregeltes) Gleichspannungsnetzteil zum Betrieb des Motors.

Lässt man nun das ganze über einen "All-Chem-Misst" oder ein anderes Messgerät mit Relaisausgang schalten, so kann man schon fast von einer automatischen Titration sprechen.

Bei einer solchen Anordnung sind auch Portionierte Dosierungen möglich

Nachteil: Man muss genau wissen, welches Volumen in welcher Zeit ausfließt

Abhilfe

Tipp **Achtung Zeit** Stellt man vor der Messung das Becherglas auf die Waage und tariert und bestimmt nach der Titration die Masse erneut, so kann man die Volumenachse auf einfachste Weise nachkalibrieren..



1.4. Verwendung weiterer Volumenbestimmungsmethoden

1.4.1 Verwendung eines Tropfenzählers

1.4.1 Normale Bürette und Tropfenzähler (IBK)

Prinzip:

Dieses experimentell nicht sehr aufwendige Verfahren wurde für den Einsatz mit einem Computer- pH- Meter vorgeschlagen. (z.B. Fa. Phywe oder System CHEMEX). Die vom Tropfenzähler (Lichtschranke) abgegebenen Impulse steuern die Messrate des Computers. Durch Umrechnung kann so der Computer eine lineare Volumenskala realisieren. Früher war der "Bastelaufwand" hierbei erheblich, inzwischen sind Fertigeräte auf dem Markt erhältlich.

Problem: Das Volumen des Tropfens muss genügend konstant und bekannt sein. Eine Eichung ist hier unbedingt erforderlich. Dennoch erscheinen erhebliche Abweichungen

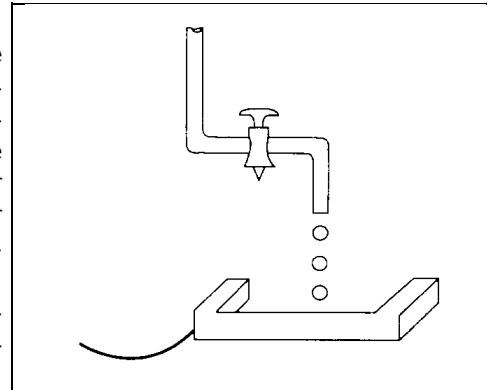
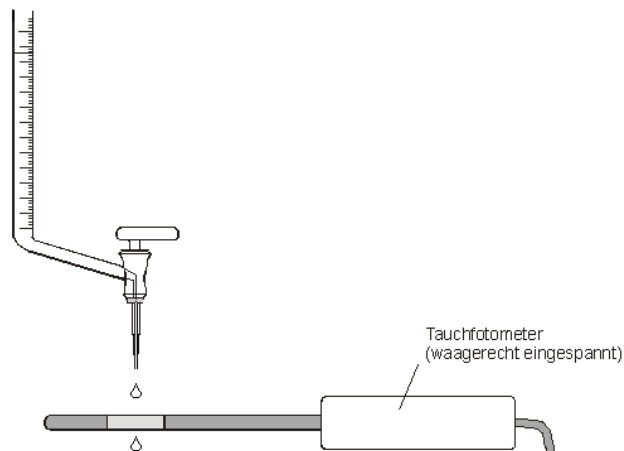


Abb. 9 Tropfenzähler [2]

1.4.1.1 Verwendung des AK LowCost Fotometer 04 als Tropfenzähler

Das Tauchfotometer als Tropfenzähler



Nachteil:

Das Ausmessen des Flüssigkeitsvolumens ist zeitaufwendig. evtl. Programm verbessern

1.4.2 Verwendung einer Waage

1.4.2.1 Verwendung einer elektronische Waage

Prinzip:

Eine elektronische Waage mit Analogausgang (Schreiberanschluss) oder einer Schnittstelle (z. B. RS 232/V.24) wird zur Bestimmung der Masse der zulaufenden Maßlösung benutzt. Da näherungsweise bei verdünnten Lösungen die Dichte etwa 1 g/mL ist, kann sogar ohne Umrechnung statt der Masse das Volumen gesetzt werden.

Probleme:

1. Problem bei dieser Methode ist das gleichmäßige Durchmischen des Reaktionsgefäßes (Rühren), da Turbulenzen die Bestimmung der Masse beeinträchtigen können. Abhilfe wird auf zwei Arten vorgeschlagen.

a) Um den Einfluss des Auftriebs auszuschließen, sollten alle in das Becherglas tauchenden Teile, wie z. B. Elektroden am Becherglasrand starr befestigt werden.

b) Einsatz eines Rührmotors, dessen Rührwerk von oben in die Lösung taucht (langsame Drehgeschwindigkeit).

c) Benutzung eines leichten Mini- Magnetrührers, der mit auf die Waagschale gestellt wird.

Achtung

so ein Rührer wiegt ca. 250 g. Der Wägebereich kann überschritten werden.

2.

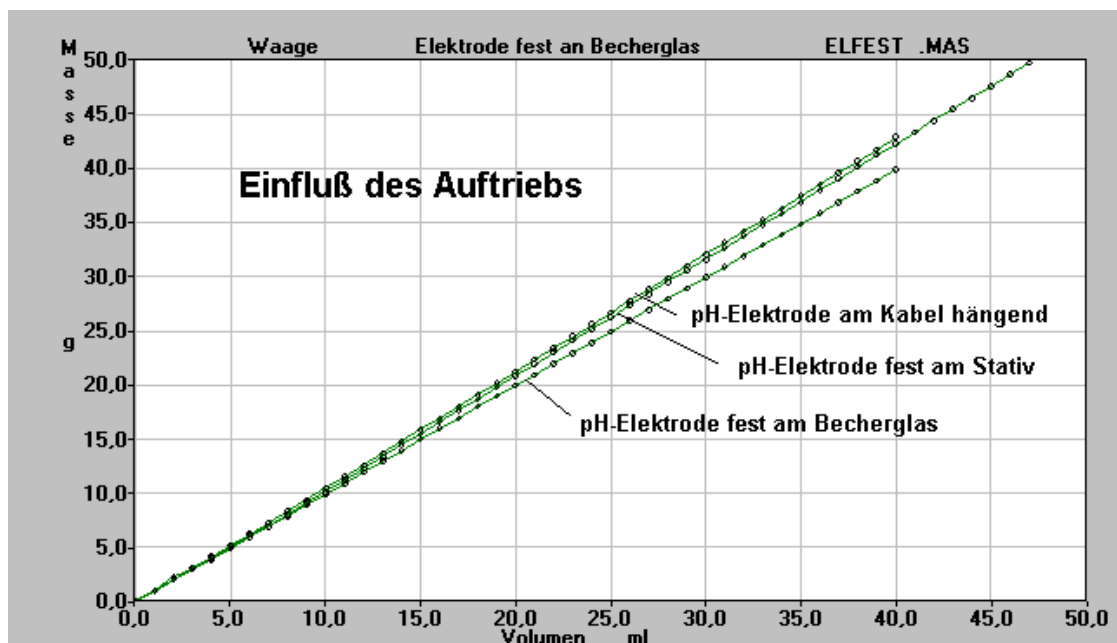
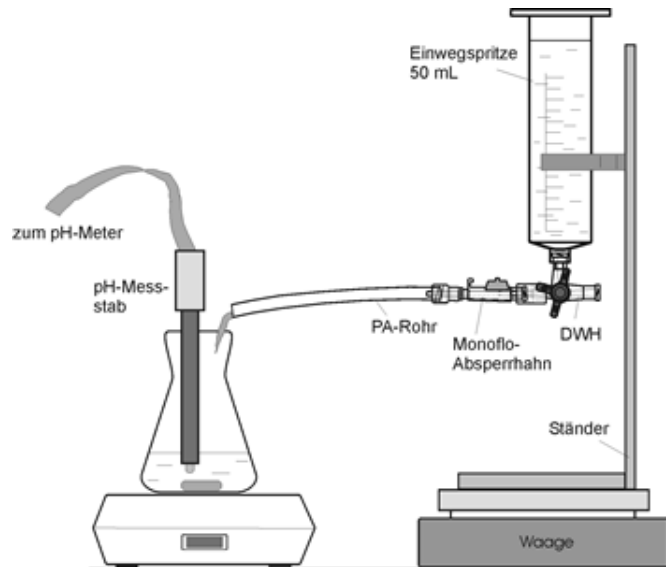


Abb. 10 Einfluss des Auftriebs bei der Volumenmessung mit Hilfe der Waage

1.4.2.2 Verwendung der AK-Waagenbürette frei nach Hartmann



Nachteil:

Voraussetzung für diese Methode ist ein Zweikanal - Interface (bei Benutzung des Analogausgangs der Waage) oder eine entsprechende Schnittstelle mit Zugriffsmöglichkeit am Computer, da gleichzeitig die Masse und der eigentlich aufzunehmende Wert (z.B. pH-Wert) gemessen werden muss. Serienmäßig verfügen die Rechner nur über 1 Schnittstellen.

1.4.2.3

Verwendung einer "elektronischen Waage mit eingebautem Rührer"

Einige Schulen mit viel Geld können sich evtl. sogar eine Waage mit eingebautem Rührer leisten z.B. von der Fa. **gibt es vielleicht gar nicht mehr?**

Dann entfallen einige Probleme

1.5 Verwendung eines Titrierstandes (im einfachsten Fall einer steuerbaren Motorkolbenbürette (Station 10 mit 4-fach- Messung)

Mit einer Motorkolbenbürette erreicht man eine garantiert konstante Zulaufgeschwindigkeit der Maßlösung. Zusätzlich ist dies die einzige Methode für eine vollautomatische Analyse, da die Volumenzugabe nicht nur gestoppt, sondern auch variiert werden kann.

Problem:

Dieses Methode ist nach den Ausführungen sicher die eleganteste. Hier liegt das Problem eher im Preis (1.500 - 30.000 DM)

(Wird allerdings ein "ALL-CHEM-MISST" zur Ansteuerung der Motorkolbenbürette benutzt, reduziert sich die Anzahl der benötigten Schnittstellen).

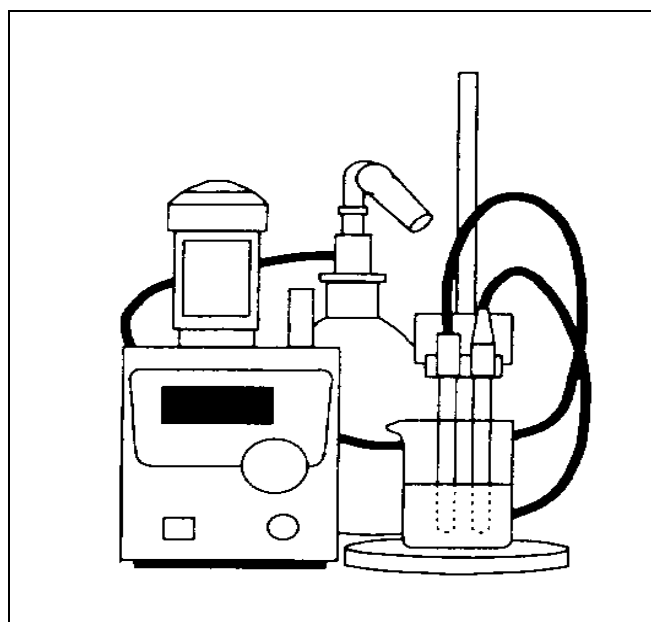


Abb. 11 Motorkolbenbürette [2]



2. Endpunkterkennung

2.1 Visuelle Endpunkterkennung

Das Problem der Maßanalyse ist die exakte Feststellung des Äquivalenzpunktes, des Augenblickes im Ablauf der Titration, an dem die Stoffe quantitativ miteinander reagiert haben (die Stoffmengen äquivalent sind). Die Bestimmung dieses Endpunktes der Titration gelingt leicht, wenn sich die Farbe der Lösung oder die eines zugesetzter Indikator deutlich ändert.

2.2 Gehaltsberechnungen:

Für die stöchiometrische Reaktion der Stoffe $x\text{A}$ und $y\text{B}$ gilt bei Äquivalenz

$$\frac{n(\text{A})}{x} = \frac{n(\text{B})}{y}$$

$$\frac{c(\text{A}) \cdot V(\text{A})}{x} = \frac{c(\text{B}) \cdot V(\text{B})}{y}$$

c = Konzentration V = Volumen n = Stoffmenge x, y = stöchiometrische Faktoren

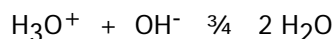
Hieraus lässt sich durch Umformen leicht die gewünschte Größe berechnen.

Für einfache stöchiometrische Reaktionen ($x = y$) vereinfacht sich die Gleichung bei Äquivalenz

$$c(\text{A}) \cdot V(\text{A}) = c(\text{B}) \cdot V(\text{B})$$

2.3 Neutralisations- (Säure-Base-)-Titrationsen

Die bekannteste Titrationsart ist wohl die Neutralisationstirration, bei der man ein bestimmtes Volumen z.B. einer Säure vorlegt und aus einer Bürette solange Lauge zutropfen lässt, bis genau äquivalente Mengen sich umgesetzt haben. Im Grunde sind alle Reaktionen dieser Art zurückzuführen auf die Reaktion:



Häufig eingesetzte Indikatoren sind z.B. Bromthymolblau, Methylorange oder Phenolphthalein.

Tabelle 2.4.1. Säure-Base-Indikatoren

Indikator	Säure bzw. Base	Umschlagsintervall in pH-Einheiten	Farbwechsel $\text{pH}_1 < \text{pH}_2$	
Thymolblau	S	1,2 ... 2,8	rot	gelb
Dimethylgelb	B	2,9 ... 4,0	rot	gelb
Methylorange	B	3,1 ... 4,4	rot	orange
Bromphenolblau	S	3,0 ... 4,6	gelb	violett
Bromkresolgrün	S	4,0 ... 5,6	gelb	blau
Methylrot	S	4,4 ... 6,2	rot	gelb
Bromkresolpurpur	S	5,2 ... 8,8	gelb	violett
Bromthymolblau	S	6,2 ... 7,6	gelb	blau
Neutralrot	B	6,8 ... 8,0	rot	gelb
Kresolrot	S	7,2 ... 8,8	gelb	rot
Thymolblau	S	8,0 ... 9,6	gelb	blau
Phenolphthalein	S	8,0 ... 10,0	farblos	rot
Thymolphthalein	S	9,4 ... 10,6	farblos	blau
Alizarin gelb	S	10,0 ... 12,0	gelb	rot
Tropäolin	B	11,0 ... 13,0	gelb	gelbbraun
Trinitrobenzoesäure (sym.)	S	12,0 ... 13,4	farblos	orangerot

Der Name Neutralisation führt leicht zu Verwirrungen, da der pH-Wert im Äquivalenzpunkt nicht unbedingt mit dem pH- Neutralpunkt ($\text{pH}=7$) übereinstimmen muss. In der Regel wird Bromthymolblau für

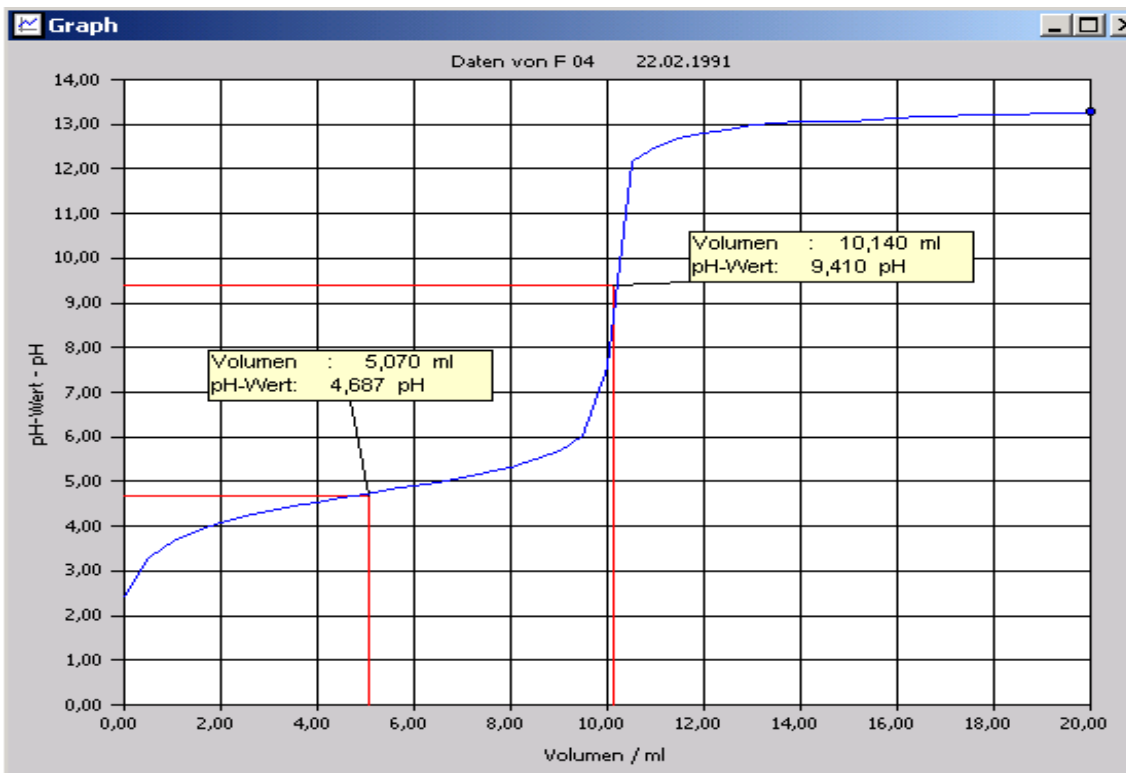


Standardreaktionen eingesetzt, da dieser Stoff drei Farbstufen besitzt : Im sauren Bereich gelb-orange, im alkalischen blau und im Neutralbereich grün.

Für die Titration von schwachen Säuren mit starken Basen benutzt man Phenolphthalein (Umschlag von farblos nach violett) - für die Titration von schwachen Basen mit starken Säuren Methylorange (Umschlag von gelborange nach rotorange) als Indikator.

2.3.1. Verfolgung der pH-Wertänderung - Auswertung mit der Dreigeraden-Methode

Die Koordinaten der Punkte können nach bestimmten mathematischen Methoden ermittelt werden, wie z.B. der Punkt mit der höchsten Steigung. Er kann mit Hilfe des Computers nach der "Drei- Geraden - Methode" oder durch Bildung der 1. Ableitung der Kurve ermittelt werden.

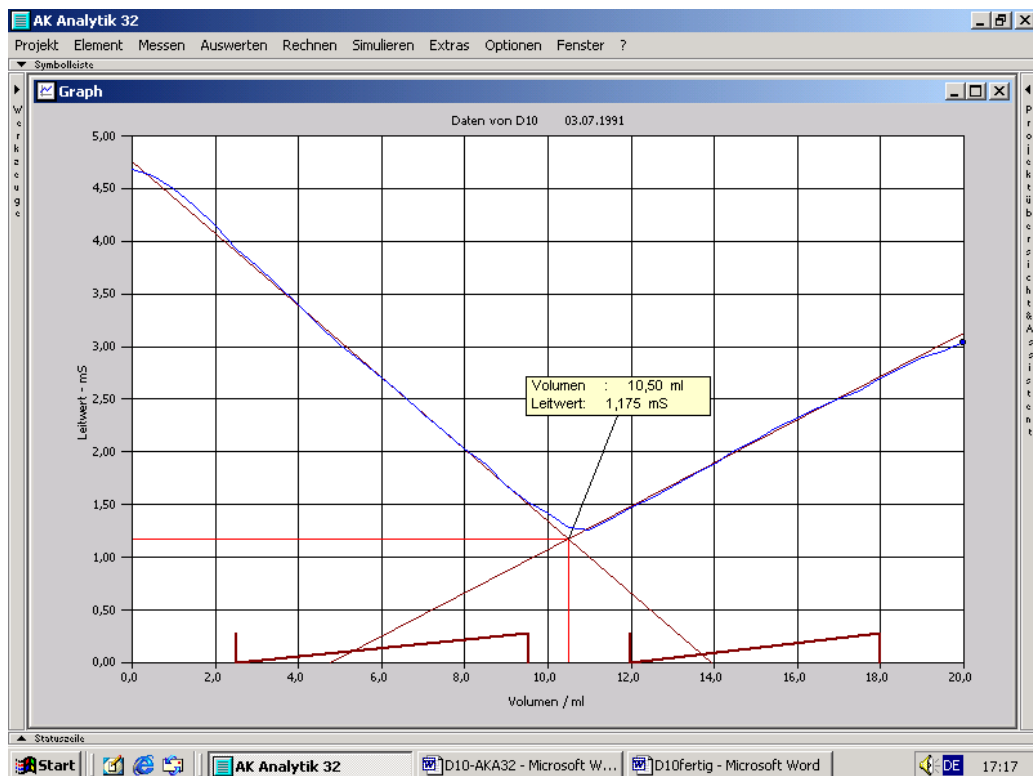


Beispiel: Essigsäure mit Natronlauge:

Die Vorteile der Ermittlung des Endpunktes mit Hilfe des Computers, liegen auch darin, dass bei kleinen Probenmengen bei der visuellen Endpunkterkennung ein Tropfen zuviel zur "Übertitration" führt, bei den elektrischen Methoden aber der Äquivalenzpunkt nachträglich ohne Probleme ermittelt werden kann.

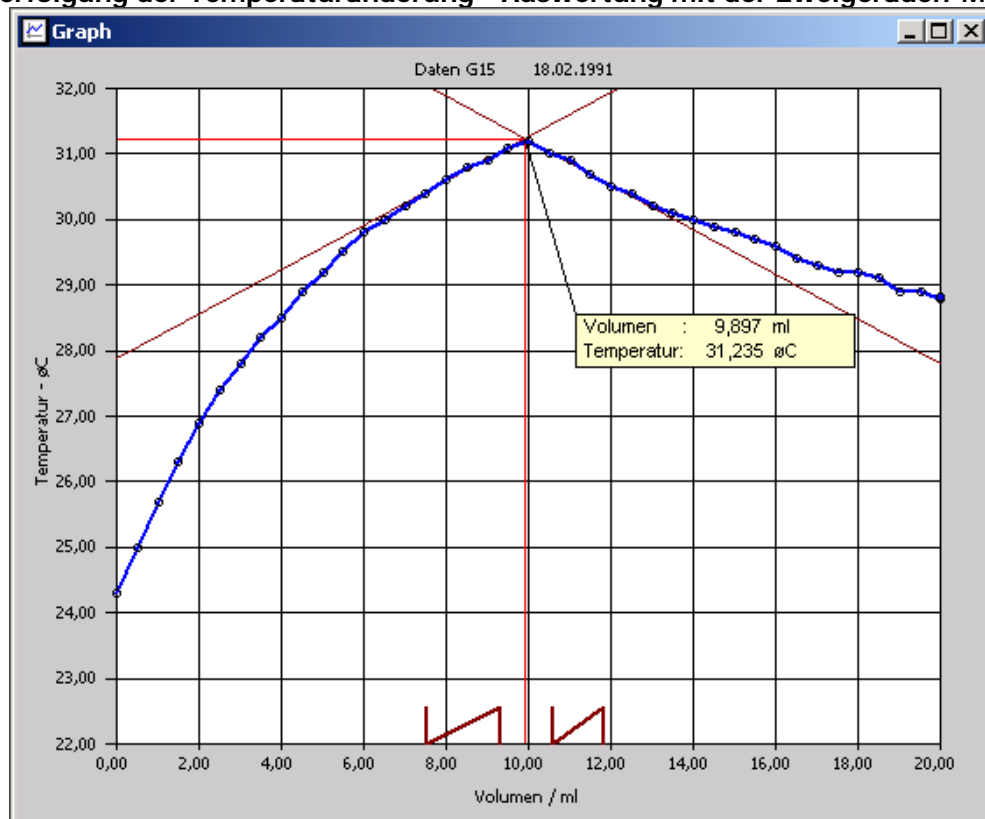


2.3.2 Verfolgung der Änderung der elektrischen Leitfähigkeit- Auswertung mit der Zweigeraden-Methode



Beispiel: Salzsäure mit Natronlauge

2.3.3. Verfolgung der Temperaturänderung - Auswertung mit der Zweigeraden-Methode

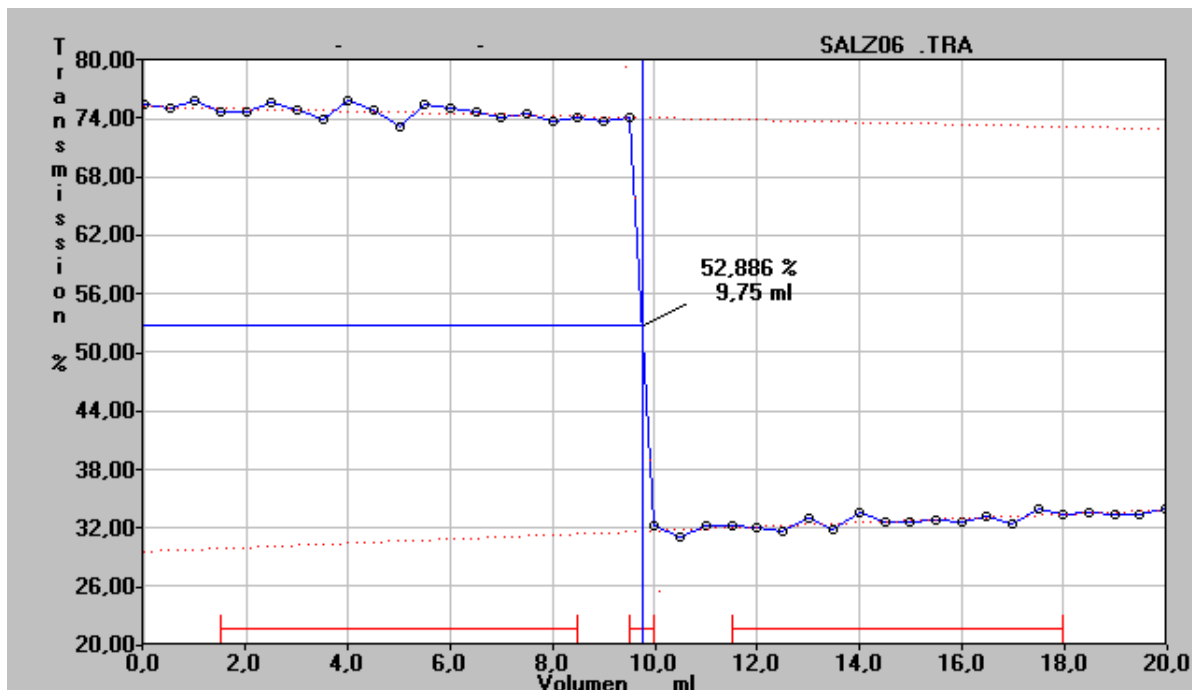
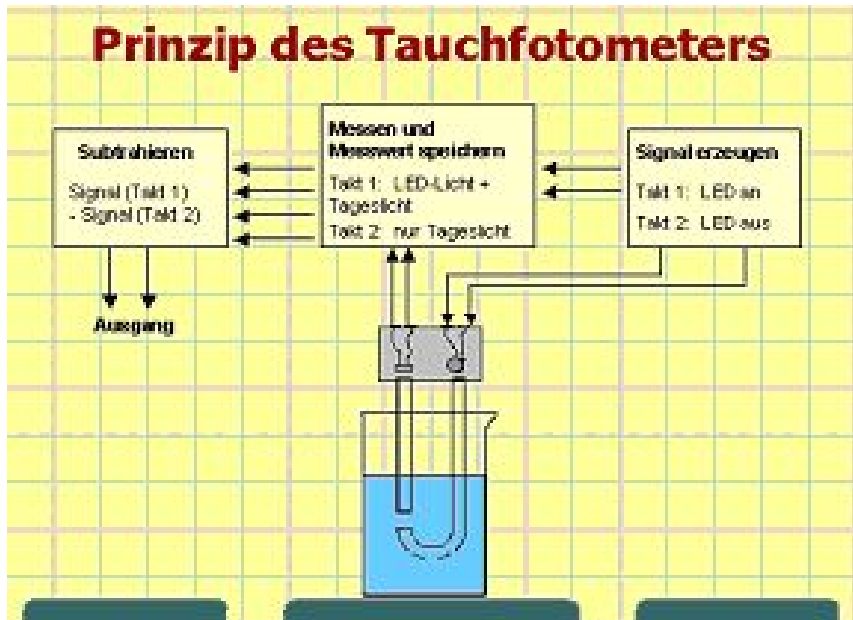


Beispiel Salzsäure mit Natronlauge / (Achtung Lösungen mit $c = 1 \text{ mol/L}$)



2.3.4. Verfolgung der Änderung der Transmission (der Indikatorfarbe) - Auswertung mit der Dreigeraden-Methode

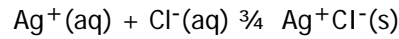
Weil vielleicht nicht so bekannt hier erst noch einmal das Prinzip der Messung (Das Umgebungslicht wird subtrahiert)



Beispiel- Salzsäure mit Natronlauge

2.4 Fällungstitrationsen

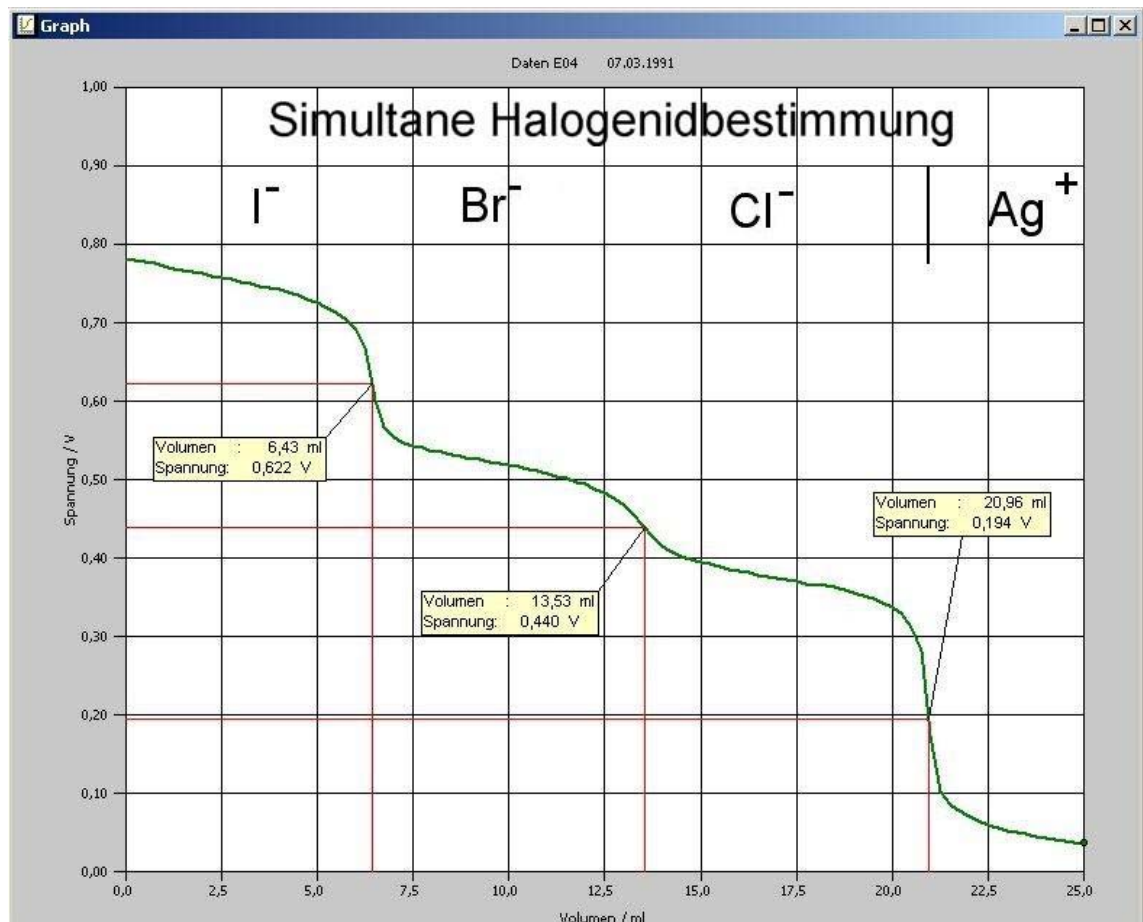
Die Aufgabe sei z.B. die Bestimmung der Chloridkonzentration in einer Wasserprobe. Als Nachweisreaktion wird die Ausfällung von Silberchlorid benutzt:



Für die Maßanalyse verwenden wir als Titrierflüssigkeit eine Silbernitratlösung bekannter Konzentration (meist $c = 0.1 \text{ mol/L}$). Man benutzt aber auch Lösungen, die die Angaben des Analyseergebnisses erleichtern und äquimolare Mengen enthalten (siehe Arbeitsblatt C02)

Lässt man diese Lösung aus einer Bürette zu einer chloridhaltigen Probe tropfen, so fällt weißes Silberchlorid aus, das Löslichkeitsprodukt ($L_{\text{AgCl}} = 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{L}^2$) wird überschritten. Solange (genügend) Chlorid-Ionen im Wasser sind, fällt bei weiterer Zugabe von Silberionen weiter Niederschlag aus. Die Erkennung des Äquivalenzpunktes bei dieser Titration erfordert etwas Übung. Nach MOHR benutzt man eine Kaliumchromatlösung als Indikator. Die Chromationen reagieren zu schwer löslichem braunen Silberchromat - welches aber (insgesamt) leichter löslich ist als Silberchlorid. Es fällt daher nicht direkt aus sondern erst dann, wenn die Chloridionenkonzentration verschwindend klein geworden ist.

Verfolgung der Spannungsänderung - Auswertung mit der Dreigeraden-Methode (3x)



Beispiel: Bestimmung der Halogenidionen nebeneinander

2.5 Redox-Reaktionen

Neben dem maßanalytischen Verfahren der Säure-Base-Titration eignen sich auch Redox-Reaktionen zur maßanalytischen Bestimmung. Hierbei wird die unbekannte Konzentration eines Oxidationsmittels durch Titration mit einer Maßlösung eines Reduktionsmittels bestimmt. Zwei der Verfahren zur Be-



stimmung des Umschlagpunktes, die sich in der Praxis bewährt haben, sollen im folgenden vorgestellt werden.

2.5.1 MANGANOMETRIE

Wird die Reaktion in stark saurem Milieu durchgeführt, so kann auf einen Indikator verzichtet werden. Denn das violette Permanganat-Ion geht bei der Titration in das farblose (leicht rosa) Mangan(II)-Ion über; der erste überschüssige Tropfen Permanganat führt zu einer schwachen Rosafärbung der Lösung. In der Praxis wird die Manganometrie u.a. zur Bestimmung von Fe^{2+} , Ca^{2+} , H_2O_2 , Nitrit, Oxalat und Phosphat eingesetzt.

2.5.2 IODOMETRIE

Die Iodometrie ist eines der vielseitigsten maßanalytischen Verfahren. Die Vielseitigkeit beruht auf einer Art Mittelstellung des Redox-Paares Iod -Iodid in der Spannungsreihe (Standard-Elektrodenpotential : 0,62 V). Deswegen eignet sich das Iodidion zur Bestimmung vieler Reduktionsmittel und das elementare Iod zur Bestimmung vieler Oxidationsmittel.

Zur Endpunktbestimmung ist nicht unbedingt ein Indikator notwendig, da das erste überschüssige Iod durch dessen Braunfärbung angezeigt wird. Diese Endpunktsanzeige lässt sich durch Zugabe von Stärkelösung, die mit Iod einen tiefblauen Komplex bildet, verbessern.

Oxidationsmittel werden mit einem Überschuss an Iodid-Lösung versetzt. Das entstehende Iod wird dann mit einer Maßlösung von Natriumthiosulfat titriert (Rücktitration):

2.6 Komplexometrie

Die Komplexometrie ist ein maßanalytisches Bestimmungsverfahren, bei dem die zu bestimmenden Ionenarten mit Hilfe von Komplexbildnern in stabile Chelatkomplexe überführt werden. Es ist die Titration mit oder von einer Substanz unter Bildung eines schwach dissoziierten löslichen Komplexes. Voraussetzung für die Brauchbarkeit einer Komplexbildungsreaktion ist, dass sich mit großer Geschwindigkeit in einem Reaktionsschritt stabile und lösliche Komplexe bilden.

Die für die Chelatometrie am häufigsten verwendete Substanz ist Dinatriummethyldiamintetraacetat (EDTA / pH=4,8), welche alle Bedingungen, die an einen chelatometrischen "Titrant" gestellt werden erfüllt. Bei der komplexometrischen Titration sind verschiedene Ausführungsformen möglich:

- 1) direkte Titration (die Metallionen werden direkt mit dem Titrant titriert.),
- 2) Substitutionstitration (diese Methode nutzt die unterschiedliche Stabilität von Komplexen aus),
- 3) Rücktitration (dieses Verfahren wird angewandt, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit zu klein ist oder sich das Metall nicht in Lösung halten lässt),
- 4) Indirekte Titration (Anionen und Kationen, die selber keine Chelatkomplexe bilden, können manchmal indirekt chelatometrisch bestimmt werden).

Beispiel: Bestimmung des Magnesiums und des Calciums. Um die Bildung eines stärkeren Komplexes zu erreichen, setzt man in diesem Falle der zu titrierenden Lösung Magnesiumkomplexonat zu, wobei das Magnesium das Calcium, das hier einen stabileren Komplex bildet, verdrängt. Der Äquivalenzpunkt wird durch die Blaufärbung des Indikaturs sichtbar, da der gebildete rot gefärbte Magnesium-Erio-T-Indikator-Komplex mit der Zeit zerfällt.

3. Literatur

1. Latscha, Klein, Analytische Chemie (Chemie-Basiswissen III), Springer-Verlag
2. D. Steiner, COLA-Untersuchung mit dem PC, Computer und Unterricht, 7 / 1992 S.40 - 47
3. W. Asselborn, H.Jacob u. K.D.Zils, Messen mit dem Computer im Chemieunterricht, Aulis - Verlag Deubner und Co., Köln 1989
4. N. Hübner, Vortragsscript, MNU-Tagung, Berlin
5. Jander, Jahr, Knoll, Maßanalyse, Sammlung Göschen
6. K. Dehnert et. al, Allgemeine Chemie, Schroedel Schulbuchverlag, Hannover 1982
7. G. Wrobel u. H. Daniels, Chemieexperimente mit dem Computer, Dümmlers Verlag, Bonn 1989
8. H.G. Henning, Praktische Chemie, VEB Volk und Gesundheit, Berlin 1982