

## Zusammenfassung:

### **Titration, Maßanalyse, Volumetrie:**

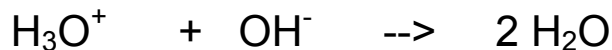
Bestimmung der Stoffmenge eines gelösten Stoffes mit Hilfe einer Lösung bekannter Konzentration (Titer, Maßlösung).

Bei der Titration lässt man so lange Titrierflüssigkeit zu der Probe zutropfen, bis sämtliche Ionen der Probe durch Reaktion mit Ionen der Titrierflüssigkeit verbraucht wurden (= Äquivalenzpunkt). Aus dem Verbrauch an Titrierflüssigkeit bekannter Konzentration lässt sich der Gehalt der Probe berechnen. Die Reaktion muss schnell und quantitativ erfolgen.

### **Säure Base Titration:**

Bei der Titration einer Lauge (Säure) lässt man zu der Probe so lange eine Säure (Lauge) bekannter Konzentration zutropfen, bis am Äquivalenzpunkt (praktisch) alle  $\text{OH}^-$ -Ionen ( $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen) von  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen ( $\text{OH}^-$ -Ionen) zu Wasser gebunden sind.

Der Äquivalenzpunkt ist am Farbumschlag eines zugesetzten Indikators (mit geeignetem Umschlagsbereich) zu erkennen.



Oxoniumionen Hydroxidionen

### **Titration einer starken Base mit einer starken Säure**

Starke Basen sind z. B. Alkali- und Erdalkalihydroxidlösungen. Sie können z.B. mit Salz-, Schwefel- oder Salpetersäure titriert werden.

Beispiel:

Titration von Natronlauge unbekannter Konzentration mit Salzsäure

Reaktionsgleichung:



Am Äquivalenzpunkt liegt eine neutral reagierende Natriumchloridlösung vor. Zur Erkennung des Äquivalenzpunkts verwendet man daher einen Indikator, der seinen Umschlagspunkt im Neutralen, d. h. bei (oder nahe bei)  $\text{pH} = 7$ , wie z. B. Bromthymolblau hat.

## Neutralisation einer starken Base mit einer schwachen Säure

Schwache Säuren sind meistens organische Säuren.

Beispiel:

Neutralisation von Natronlauge mit Ethansäure (Essigsäure) Reaktionsgleichung:



Am Äquivalenzpunkt reagiert die Lösung schwach basisch. Die Ethanoationen sind **Anionbasen** und können Wassermolekülen Protonen entreißen.



Bei der Titration findet deshalb ein Indikator mit einem Umschlagspunkt im Basischen, z. B. Phenolphthalein, Anwendung.

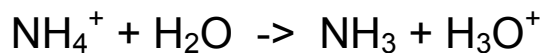
## Neutralisation einer schwachen Base mit einer starken Säure

Beispiel:

Neutralisation von Ammoniakwasser mit Salzsäure Reaktionsgleichung:



Am Äquivalenzpunkt reagiert die Lösung schwach sauer. Ammoniumionen sind Kationsäuren und können an Wassermoleküle Protonen abgeben:



Der bei der Titration verwendete Indikator muss daher seinen Umschlagspunkt im schwach Sauren haben (z.B. Methylorange)

### **Aufgaben:**

- 1) 20,0 ml Speiseessig werden in einen 100 ml Messkolben gegeben. Dieser wird mit destilliertem Wasser aufgefüllt. Eine 10,0 ml Probe dieser Lösung wird mit Natronlauge  $c = 0,100 \text{ mol/l}$  titriert. Verbrauch an Natronlauge: 4,00 ml. Wie viel Gramm reine Essigsäure sind in 100 ml Speiseessig enthalten?



$$M(\text{CH}_3\text{-COOH}) = 60 \text{ g/mol}$$

$$n(\text{HAc}) = n(\text{NaOH})$$

$$\frac{m(\text{HAc})}{M(\text{HAc})} = c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})$$

$$M(\text{HAc})$$

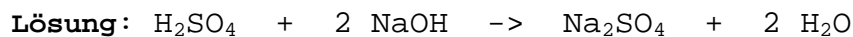
$$m(\text{HAc}) = c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) \cdot M(\text{HAc})$$

$$m(\text{Hac}) = 0,1 \text{ mol/l} * 4,00 * 10^{-3} \text{ l} * 60 \text{ g/mol}$$

$$m(\text{Hac}) = 0,024 \text{ g (in 2ml Essig)}$$

$$m(\text{Hac}) = 1,2 \text{ g (in 100ml Essig)}$$

- 2) Um die Konzentration von 50 ml einer Schwefelsäure zu ermitteln, neutralisierte man diese mit einer Natronlauge, die zuvor aus 40 g festem Natriumhydroxid durch Auffüllen mit Wasser auf 1 l hergestellt wurde. Berechne die Konzentration der Schwefelsäure, wenn zur Neutralisation 61,0 ml Natronlauge (hergestellt wie oben angegeben) benötigt wurden.



$$M(\text{NaOH}) = 40 \text{ g/mol} \Rightarrow c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/l}$$

$$\frac{n(\text{H}_2\text{SO}_4)}{n(\text{NaOH})} = \frac{1}{2}$$

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2} * n(\text{NaOH})$$

$$c(\text{H}_2\text{SO}_4) * V(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2} * c(\text{NaOH}) * V(\text{NaOH})$$

$$c(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{c(\text{NaOH}) * V(\text{NaOH})}{2 * V(\text{H}_2\text{SO}_4)}$$

$$c(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1 \frac{\text{mol}}{\text{l}} * 0,061 \text{ l}}{2 * 0,05 \text{ l}}$$

$$c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,6 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

## Oxidimetrie:

Die Oxidimetrie, als Methode der Maßanalyse, ist eine Titration, bei der der Übergang von einem oder mehreren Elektronen von einem Donator-Ion oder -Molekül (dem Reduktionsmittel)

auf einen Akzeptor (das Oxidationsmittel) erfolgt. Diese nutzt vollständig und glatt ablaufende Oxidations- oder Reduktionsreaktionen für die quantitative Bestimmung aus, wobei

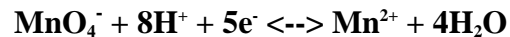
entweder direkt titriert oder ein vorgelegtes, überschüssiges Reagenz zurücktitriert wird.

Der Endpunkt wird visuell, elektrochemisch oder mit Hilfe eines Redoxindikators festgestellt.

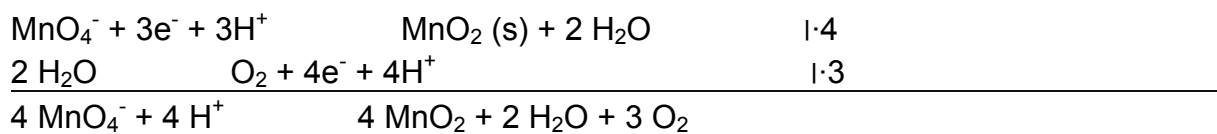
## Manganometrie:

Die Manganometrie gehört zur Oxidimetrie und ist, mit Permanganat-Ionen als Reagenz, Bestandteil der quantitativen anorganischen Analyse. Sie kann zur Bestimmung von Ca, Fe,

Mn<sup>2+</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Nitrit, Oxalat und Phosphat angewendet werden. Die Manganometrie wird als Titration durchgeführt. Die Reagenzlösung Kaliumpermanganat reagiert dabei wie folgt:



Die Manganometrie ist eine sehr häufig genutzte Methode der Redox Titration. Sie beruht auf der starken oxidierenden Wirkung des Kaliumpermanganat ( $\epsilon_0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = +1,49\text{V}$ ). Der Vorteil dieser Methode ist, dass kein separater Indikator benötigt wird. Man nutzt dabei die intensive Eigenfärbung des Kaliumpermanganats. Dabei wird stets bis zur ersten schwachen Rosafärbung der Lösung gewartet (die Färbung muss für mehr als 60sec. zu sehen sein). Der rosa Farbton wird jedoch nach einigen Minuten wieder verschwinden. Der Grund dafür ist die langsame Zersetzung des Kaliumpermanganats zu Mangandioxid (Braunstein).

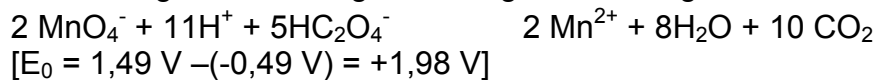


Dieser Vorgang wird durch folgende Bedingungen katalysiert: saure Lösung, Licht, Staub, Fett, entstandenes MnO<sub>2</sub>.

### Beispiele:

1)

Ein Beispiel für die Manganometrie ist quantitative *Bestimmung von Oxalat*. Oxalat ist ein Reduktionsmittel ( $\epsilon(\text{CO}_2/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = -0,49\text{V}$ ). In schwefelsaurer Lösung liegt das Oxalat als HC<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>-</sup> vor und kann mit KMnO<sub>4</sub>-Lösung direkt titriert werden. Da die Umsetzung nur sehr langsam erfolgt, ist es nötig die Titration bei etwa 70°C:



2)

Mit dem heutigen Versuch wurde der unbekannte Oxalsäuregehalt einer Analysenlösung per Manganometrie bestimmt. Zunächst wird der Titer der KMnO<sub>4</sub>-Lsg. mit der Ursubstanz Oxalsäure H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> bestimmt. Die KMnO<sub>4</sub>- Maßlösung wird hinterher zur Bestimmung des Oxalsäuregehalts der Analysenlösung verwendet:

1. 10 ml der 0,1N Oxalsäurelsg. werden in einen 300 ml Erlenmeyerkolben gegeben und mit dest. Wasser auf 150 ml verdünnt und mit 10 ml einer verdünnten H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. (3 Wasser : 1 Schwefelsäurelsg.) angesäuert.  
Dann wird auf ca. 80°C erhitzt und die KMnO<sub>4</sub>-Lsg. aus einer Bürette unter ständigem Umrühren (Rührfisch) bis zum Endpunkt (Lsg. bleibt leicht rosa, keine Entfärbung mehr) dazugetropft. Dann wird der titrimetrische Faktor bestimmt (siehe Auswertung).
2. Die Titration der AL wird mit jeweils 25 ml der Analysenlösung wie oben beschrieben drei mal durchgeführt

### Beobachtung:

Bei jedem Tropfen  $\text{KMnO}_4$ -Lsg., der in den Erlenmeyerkolben tropft ist eine kurze Färbung der Lsg. zu beobachten, die sich schnell wieder auflöst (Kaliumpermanganat wird durch die Oxalsäure zu  $\text{Mn}^{2+}$  reduziert) Deutlich war zu Beginn der Titration die Induktionsperiode zu beobachten, die dadurch zustande kommt, daß die (autokatalytische!) Reaktion zu Anfang wenig  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen enthält, die die Reaktion beschleunigen. Gegen Ende war ebenfalls eine Verlangsamung der Reaktion zu beobachten (Oxalsäuregehalt ist niedriger), bis beim Endpunkt die Lsg. leicht rosa bleibt, die Oxalsäure ist vollständig oxidiert.

### Auswertung:

Bestimmung des titrimetrischen Faktors:

Der titrimetrische Faktor wird vor der eigentlichen Titration aus dem Urtiler berechnet und gibt die wahre Konzentration des Titors ( $\text{MnO}_4^-$ ) an:  $c(\text{MnO}_4^-) = c(\text{Oxalsäure}) * V(\text{Oxalsäure}) / V(\text{MnO}_4^-)$

Die Konzentration der Oxalsäure betrug 0,1 N und es wurden 10 ml titriert. Dazu wurden 10,6 ml benötigt. Also folgt:

$$c(\text{MnO}_4^-) = 0,1 \text{ mol/l} * 0,01 \text{ l} / 0,0106 \text{ l} = 0,943 \text{ und } f = 0,943.$$

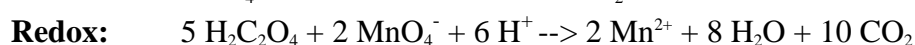
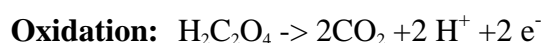
Folgende Mengen an  $\text{MnO}_4^-$  wurden bei Titration der AL bis zum Äquivalenzpunkt verbraucht:

1. Titration: **16,8 ml**
2. Titration: **16,4 ml**
3. Titration: **16,9 ml**

Die Stoffmenge des Titors  $\text{MnO}_4^-$  ergibt sich nun aus dem Produkt der Konzentration bzw. des verbrauchten Volumens :  $n = c * V$

Titration	$n = c * V$	=Stoffmenge $\text{MnO}_4^-$
1.	$n = (0,943 * 0,1 \text{ mol/l}) * 0,0168 \text{ l}$	0,001585 mol
2.	$n = (0,943 * 0,1 \text{ mol/l}) * 0,0164 \text{ l}$	0,001547 mol
3.	$n = (0,943 * 0,1 \text{ mol/l}) * 0,0169 \text{ l}$	0,001594 mol

Die Reaktion ist eine Redoxreaktion nach folgendem Muster:



Daraus folgt:  $n(\text{MnO}_4^-) = 2/5n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$

Es werden also für jedes Mol  $\text{MnO}_4^-$  2/5 mol Oxalsäure benötigt, damit die Reaktion abläuft. Der Oxalsäuregehalt entspricht also 2/5 mal der Stoffmenge an  $\text{MnO}_4^-$ . Daraus ergibt sich:

Titration	Stoffmenge $\text{MnO}_4^-$	Stoffmenge $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$
1.	0,001585 mol	0,000634 mol
2.	0,001547 mol	0,0006188 mol
3.	0,001594 mol	0,0006376 mol

Nimmt man den Mittelwert aus allen drei Titrationen, so sind dies **(0,000634 + 0,0006188 + 0,0006376)/3 = 0,0006301333 mol**. In 25 ml Analysenlösung sind also 0,0006301333 mol Oxalsäure. Das entspricht einer Konzentration von **0,00252 mol/l**.

und:

$$M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 90 \text{ g/mol}$$

$$m = n \cdot M$$

$$m = 0,00252 \text{ mol/l} \cdot 90 \text{ g/l} = 0,2268 \text{ g}$$

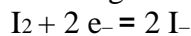
In einem Liter der Analysenlösung sind 0,2268 g oder 226,8 mg Oxalsäure enthalten.

## Iodometrie:

Die Iodometrie ist eine der vielseitigsten Methoden der Redoxtitration. Diese Vielseitigkeit beruht einerseits auf der oxidierenden Wirkung des Iods und andererseits auf der

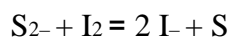
reduzierenden

Wirkung der Iodid-Ionen. Der zugrundeliegende Vorgang ist völlig umkehrbar.

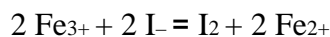


Grundsätzlich ergeben sich daraus zwei Möglichkeiten für den Einsatz der Iodometrie:

**1. Reduktionsmittel** können mit Iod-Lösung direkt titriert werden. Sie werden dabei unter Reduktion des Iods zu Iodid oxidiert, z.B.



**2. Oxidationsmittel** werden mit angesäuerter Kaliumiodid-Lösung im Überschuß reduziert, wobei das Iodid zum elementaren Iod oxidiert wird, z.B.



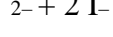
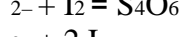
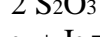
Das entstandene Iod wird anschließend mit der Maßlösung eines geeigneten

Reduktionsmittels titriert. Hierzu eignen sich Natriumsulfit, arsenige Säure oder

Natriumthiosulfat. Nur in stärker alkalischen Lösungen benutzt man arsenige Säure. Bei der

Titration des Iods mit Natriumthiosulfat wird in neutraler bis schwach saurer Lösung das

Thiosulfat zu Tetrathionat oxidiert:



Ob die Reaktion  $I_2 + 2 e^- = 2 I^-$  nach der linken oder rechten Seite der Gleichung abläuft, hängt vom Redoxpotential des zu bestimmenden Stoffes ab. Die Iodlösung wirkt oxidierend, wenn das Redoxpotential des Reaktionspartners niedriger ist als die des Iods. Iodid wirkt als Reduktionsmittel, wenn umgekehrt das Redoxpotential des Partners höher liegt als das des Iodids.

**Endpunkterkennung:** Der Endpunkt der iodometrischen Titration ist durch das Auftreten oder durch das Verschwindendes Iods gekennzeichnet. Die in der Iodometrie verwendeten Iodlösungen enthalten stets außer Iod auch Kaliumiodid und damit das **tiefbraune** komplexe Triiodid-Ion,  $I_3^-$ . Die Lösungen sind daher auch in starker Verdünnung (bis etwa  $10^{-5}$  mol/L Iod) noch **gelb** gefärbt, so daß die Eigenfarbe als Indikator genügen könnte. Zur besseren Erkennung des Iods setzt man aber als Indikator etwas Stärkelösung zu. Stärke bildet mit Iod eine **tiefblaue** Verbindung, anhand der sich noch Iodkonzentrationen von  $10^{-5}$  mol/L erkennen lassen. Die Farbstärke der **blauen** Iod-Stärke-Verbindung übertrifft die des freien Iods erheblich. Wichtig für die analytische Praxis ist die Tatsache, daß die hohe Empfindlichkeit der Iod-Stärke-Reaktion an das Vorhandensein von Iod-Ionen gebunden ist.

Die Konstitution der **blauen** Iod-Stärke-Verbindung ist nach Untersuchungen wie folgt zu beschreiben: Der lösliche Bestandteil der Stärke besteht aus Amylose (rechts). Mit ihr bildet Iod eine **blaue** Einschlußverbindung.

Darunter versteht man Verbindungen, deren Aufbau weitgehend durch räumliche Verhältnisse und nicht durch Bindungsverhältnisse bestimmt werden. In diesen kanalartigen Hohlräumen ist das Iod eingelagert, und zwar in Form linearer Polyiodidketten, z.B. mit  $I_5^-$ -Einheiten, in denen die Iodatome einen mittleren I-I Abstand von 310 pm aufweisen. Die Einheiten sind durch die Bindungen miteinander verknüpft, wodurch eine Elektronendelokalisierung entlang der Kette erleichtert wird, und sich das Auftreten der **blauen** Farbe erklären läßt. Auf der linken Abbildung ist der Iod-Stärke-Komplex zu sehen. Faktoren, die die Empfindlichkeit der Iod-Stärke-Reaktion beeinflussen, sind z.B.: Alkohol, Glycerin, Zucker, Temperatur, Iodidkonzentration und Säuren

## **Anleitung zur Entsorgung von Schwermetallen**

### **Die Lösungen werden basisch abgegeben**

**1.** pH-Wert kontrollieren ( $>10$ ), wenn nötig mit technischer NaOH-Lösung basisch stellen.

*Erklärung: Im basischen Bereich fallen schon diverse Hydroxide aus.*

**2.** Filtrat vorsichtig mit  $Na_2S$  (Pulver) versetzen, bis sich das Bleiacetat-Papier braun-schwarz verfärbt.

*Erklärung:*

a) Die Lösung muss basisch sein, damit aus  $Na_2S$  kein  $H_2S$  (giftiges Gas) entsteht!

b) Die meisten Schwermetalle fallen mit  $S^{2-}$  aus.

c) Sobald ein Überschuss an  $S^{2-}$  vorhanden ist, bildet sich auf dem Indikatorpapier  $PbS$ , welches braun-schwarz ist.

**3.** Niederschlag absetzen lassen und abfiltrieren

**4.** Das Filtrat mit Bleiacetatpapier erneut prüfen. Verfärbt es sich braunschwarz und entsteht bei weiterer Zugabe von  $Na_2S$  kein Niederschlag mehr, verfähre nach Punkt 5 und 6.

- verfärbt sich das Bleiacetatpapier nicht, mehr  $Na_2S$  zugeben bis eine Verfärbung erreicht wird. Den Niederschlag absetzen lassen und erneut filtrieren. (Das Filtrat muss Bleiacetatpapier verfärben und bei Zugabe von  $Na_2S$  darf kein Niederschlag mehr entstehen.)

**5.** Das Filtrat vorsichtig mit Javell-Wasser versetzen bis das Bleiacetatpapier wieder weiss bleibt. *Erklärung: Javell-Wasser oxidiert  $S^{2-}$  zu Sulfat. Dabei entsteht  $Cl_2$*

*(giftiges Gas). Unbedingt in der Kapelle arbeiten!!!*

**6.** Die Lösung wird mit Wasser verdünnt und in der Kapelle ausgegossen.  
Der Niederschlag im Filterpapier wird gesammelt.