



Seminar zum Praktikum „Quantitative Analysen“





Zusammenfassung der letzten Stunde

- Instrumentelle Methoden
- Farbe, Farbstoffklassen
- Photometrie und das Lambert-Beer Gesetz

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \log \frac{1}{T} = \varepsilon \cdot c \cdot d$$

- Elektrogravimetrie und die Nernst-Gleichung

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a(\text{Ox})}{a(\text{Red})}$$



Wiederholung zum Thema Titration:

- Einstellung einer Maßlösung

$$f = \frac{m(\text{Urtiter})}{M(\text{Urtiter}) \cdot c(\text{Säure}) \cdot V(\text{Säure})}$$

- Urtitersubstanzen
- Voraussetzungen für die Durchführbarkeit einer Titration
- Prinzipielle Verfahren der Maßanalyse



Fällungstitrationen

Prinzip: Analysesubstanz + Maßlösung → Niederschlag

z = Ionenladung, Ausnahme: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$

Bedingung: Bildung eines schwerlöslichen Niederschlages

Beispiele:

1. Fällung von Zn^{2+} als $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$

$z = 2$ für Zn^{2+}

$z = 3$ für $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

Maßlösung: $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, angesetzt nach dem direkten Verfahren



2. Argentometrie

Verfahren nach Fajans (KBr), Gay-Lussac (KBr, NaCl), Liebig (KCN), Mohr (KBr) und Volhard (NH₄SCN)

Prinzip: Fällung von Ag⁺ sowie Cl⁻, Br⁻, I⁻, SCN⁻

$$K_L(\text{AgCl}) = 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{L}^2$$

$$K_L(\text{AgBr}) = 10^{-12} \text{ mol}^2/\text{L}^2$$

$$K_L(\text{AgI}) = 10^{-16} \text{ mol}^2/\text{L}^2$$

$$K_L(\text{AgSCN}) = 10^{-12} \text{ mol}^2/\text{L}^2$$

Maßlösungen:

AgNO₃

NaCl, KBr und KI

KSCN, (NH₄)SCN

angesetzt nach dem direkten Verfahren

angesetzt nach dem direkten Verfahren

angesetzt nach dem indirekten Verfahren,

Urtitersubstanz: AgNO₃ oder Ag



Titration curves for precipitation titrations

Logarithmic plotting of the concentration of the precipitated ion ($-\log c(A) = pA$) in dependence of the amount of the added standard solution \rightarrow Titration curve with a concentration jump at the equivalence point.

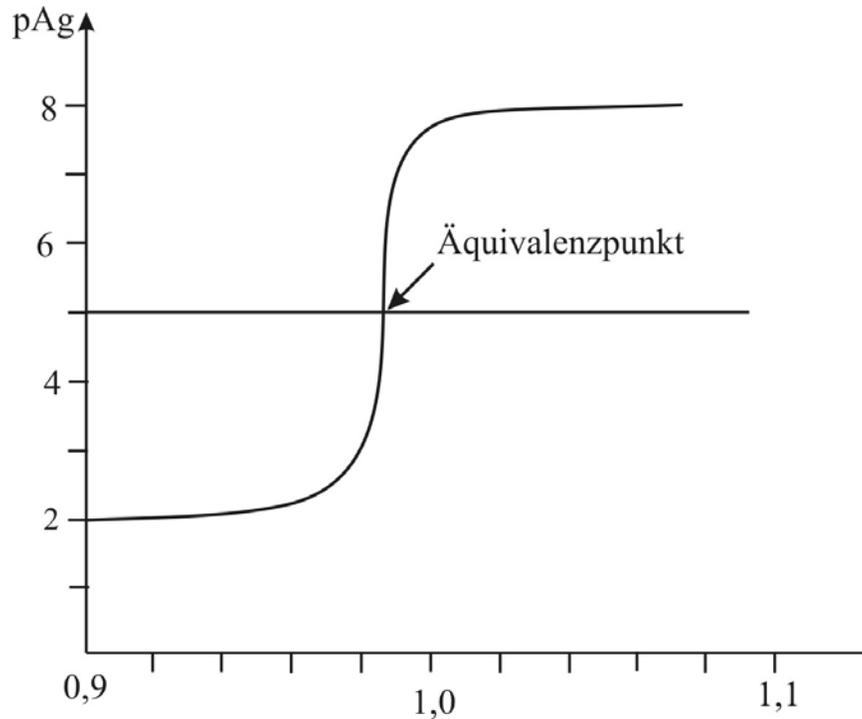
$$\text{Es gilt } \left. \begin{array}{l} p \text{ Ag}^+_{\text{Äquivalenzpunkt}} \\ p \text{ X}^-_{\text{Äquivalenzpunkt}} \end{array} \right\} = \sqrt{K_L(\text{AgX})}$$

Je kleiner das Löslichkeitsprodukt (K_L) und größer die Anfangskonzentration (c_0), umso größer und schärfer der Sprung.

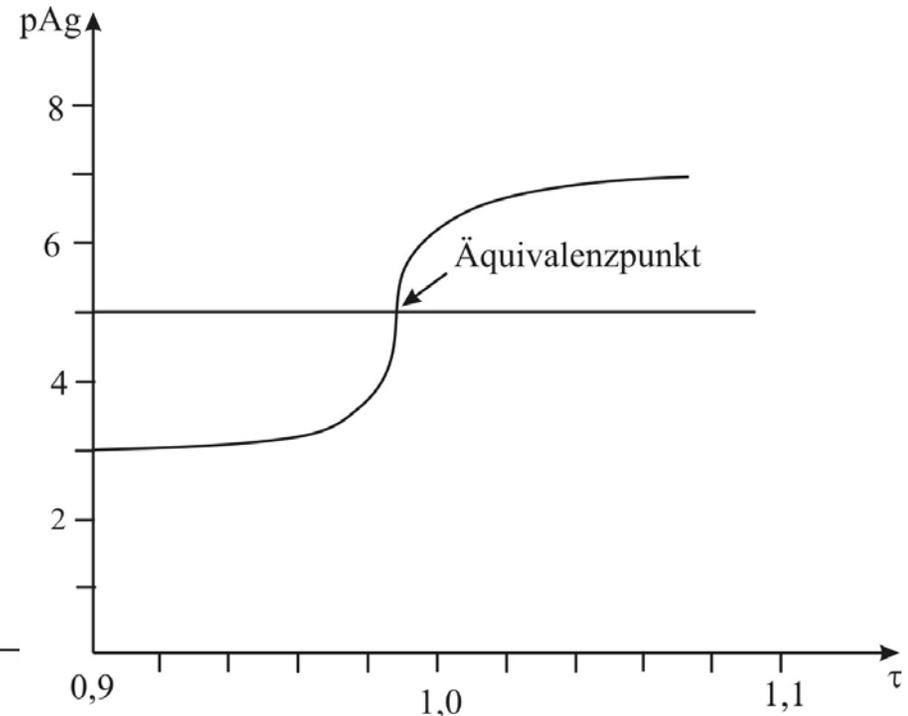
Fällung von mehreren Ionen mit der gleichen Maßlösung:
getrennte Sprünge nur bei starken Unterschieden zwischen den K_L -Werte der betreffenden Niederschläge.



Titration curves for precipitation titrations



Titration von 0,1 M AgNO_3 -Lösung
mit 10 M NaCl -Lösung
 $\text{pAg} = -\log c(\text{Ag}^+)$



Titration von 0,01 M AgNO_3 -Lösung
mit 10 M NaCl -Lösung
 $\text{pAg} = -\log c(\text{Ag}^+)$



Auswertung einer Titration

$$c_0(\text{Ag}^+) = 0,1 \text{ mol/L}$$
$$V(\text{AgNO}_3) = 100 \text{ mL}$$

$$c(\text{Cl}^-) = 10 \text{ mol/L}$$
$$K_L(\text{AgCl}) = 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{L}^2$$

$$V_1 = 0,9 \text{ mL NaCl-Lösung}$$
$$+ V_2 = 0,09 \text{ mL NaCl-Lösung}$$
$$+ V_3 = 0,009 \text{ mL NaCl-Lösung}$$

$$c_1(\text{Ag}^+) = 0,01 \text{ mol/L}$$
$$c_2(\text{Ag}^+) = 0,001 \text{ mol/L}$$
$$c_3(\text{Ag}^+) = 0,0001 \text{ mol/L}$$

Bei $c(\text{Ag}^+) = c(\text{Cl}^-) = 10^{-5} \text{ mol/L}$ wird der Äquivalenzpunkt erreicht.



0,1 % Überschuss NaCl erhöht die $c(\text{Cl}^-)$ auf 10^{-4} mol/L

$$c(\text{Ag}^+) = \frac{K_L}{c(\text{Cl}^-)} = \frac{10^{-10} \frac{\text{mol}^2}{\text{L}^2}}{10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}}} = 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

1 % Überschuss $\Rightarrow c(\text{Ag}^+) = 10^{-7}$ mol/L

10 % Überschuss $\Rightarrow c(\text{Ag}^+) = 10^{-8}$ mol/L

100 % Überschuss $\Rightarrow c(\text{Ag}^+) = 10^{-9}$ mol/L

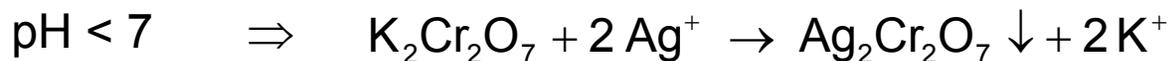
Der Wendepunkt ist gut erkennbar, wenn die Konzentration der Silber-Ionen hinreichend groß und das Löslichkeitsprodukt K_L hinreichend klein ist.



Äquivalenzpunktbestimmung bei Fällungstitrationen

1. **Klarpunktmethode** nach Gay-Lussac (1832)
Ag⁺-Bestimmung mit NaCl-Maßlösung
Messung mit Nephelometer
2. Bildung eines **zweiten Niederschlages anderer Farbe**
Cl⁻-Bestimmung nach Mohr
Indikator: K₂CrO₄, K_L = 2 · 10⁻¹² mol³ · L⁻³

$$c(\text{CrO}_4^{2-})_{\text{nötig}} = \frac{K_L(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{c^2(\text{Ag}^+)} = \frac{2 \cdot 10^{-12} \frac{\text{mol}^3}{\text{L}^3}}{(10^{-5})^2 \frac{\text{mol}^2}{\text{L}^2}} = 2 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$





3. Bildung einer **löslichen Verbindung anderer Farbe**

a) Ag^+ -Bestimmung nach Volhard:

Prinzip: Zugabe von AgNO_3 -Lösung im Überschuss mit anschließender Rücktitration

Maßlösung: KSCN oder $(\text{NH}_4)\text{SCN}$

Anwendung: Bestimmung von Cl^- , Br^- , I^- und SCN^-

Indikator: Fe^{3+} aus $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$

$[\text{Fe}(\text{SCN})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+} \Rightarrow$ geringer Überschuss an SCN^-

$[\text{Fe}(\text{SCN})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$

$[\text{Fe}(\text{SCN})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$

b) Zn^{2+} -Bestimmung mit $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Maßlösung

Indikator: Diphenylamin durch wenig $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ oxidiert (violett); überschüssiges $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ reduziert den Indikator (farblos).



4. **Adsorptionsindikator (Eosin und Fluorescein, nach Fajans)**

- AgX adsorbiert entweder Ag^+ bzw. Cl^- , Br^- , I^- oder SCN^- aus der Maßlösung
- Adsorption des Anions des Indikators Na^+In^- bzw. des Kation des Indikators In^+Cl^- am AgX-Niederschlag.

Störung: hohe Fremdsalzkonzentration bzw. Protonen.

Bestimmung von Anionen: Na-Salz des Fluorescein oder des Eosins

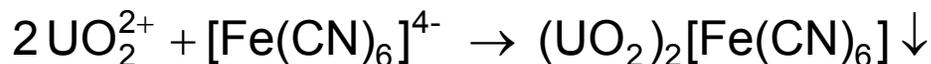
Bestimmung des Ag^+ -Kations: Chlorid eines Indikators, z.B. Rhodamin 6 G

5. **Externe Indizierung - Tüpfeln**

Zn^{2+} -Bestimmung nach Galletti:

Maßlösung: $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

Indikator: $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$





Komplexometrie bzw. Chelatometrie

Prinzip: Analysesubstanz + Maßlösung \rightarrow Komplex

Bedingung: eindeutige und vollständige Komplexbildung bei Zugabe der äquivalenten Menge des Komplexbildners

Chelatliganden: mehrzählige gegenüber einzähligen bevorzugt

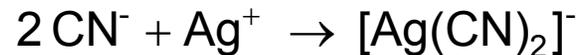


1. Komplexometrie: Bestimmung von Cyanid nach Liebig (1851)

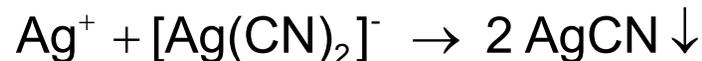
Fällung von CN^- als AgCN

Maßlösung: AgNO_3 , angesetzt nach dem direkten Verfahren
aus AgNO_3 oder Ag

Reaktionsgleichung:



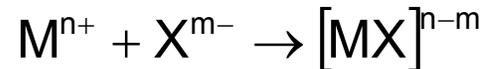
Äquivalenzpunkt: Trübung der Lösung durch einen weißen Niederschlag





2. Chelatometrie

Prinzip: Komplexierung von Kationen mit Chelatbildnern im stöchiometrischen Verhältnis



Maßlösung: H_4EDTA bzw. Na_2H_2EDTA (Titriplex III, Komplexon III)

Reaktionsgleichung:



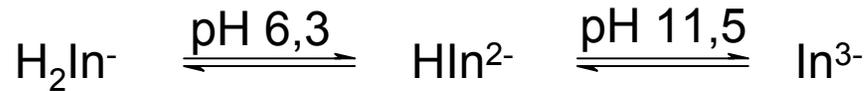
Indikator: farbiges Chelatligand, Erio-T (Eriochromschwarz T)





Äquivalenzpunkt bei der Chelatometrie

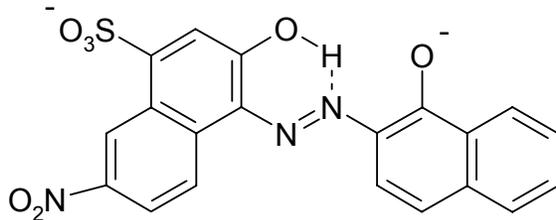
Die Farbe des Indikators ist abhängig vom pH-Wert der Lösung



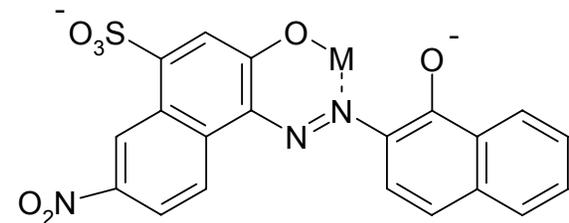
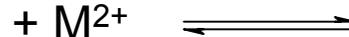
weinrot

tiefblau

orange



HIn²⁻ tiefblau



MIn⁻ weinrot

Indikator-Puffer-Tablette enthält:

- Erio-T (bei pH 10 → blau)
- Methylrot (bei pH 10 → gelb)
- NH₄Cl (mit 1 mL NH₄OH ⇒ pH 10)



Redox-Titrationen

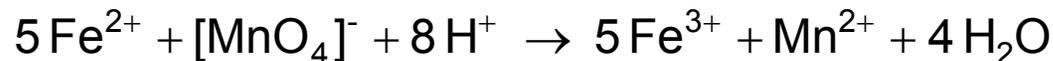
Prinzip: Kombination von korrespondierenden Redox-Paaren

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a(\text{Ox})}{a(\text{Red})}$$



Fe^{2+} lässt sich mit KMnO_4 -Maßlösung titrieren, aber **nicht** umgekehrt!

Die Reaktionsgleichung lautet:



Durch Vergleich der Potentiale E_0 lassen sich die mögliche Redox-Reaktionen vorhersagen.



Maßlösungen:

- oxidierende Wirkung:
 - KMnO_4 – Manganometrie
 - $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ – Cerimetrie
 - KBrO_3 – Bromometrie
 - I_2 – Iodometrie

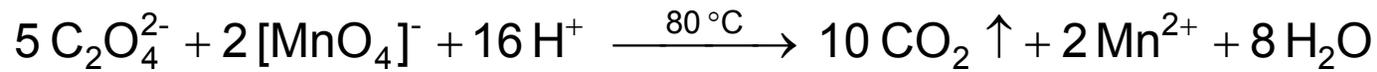
- reduzierende Wirkung:
 - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ – Iodometrie
 - TiCl_3 - Titanometrie



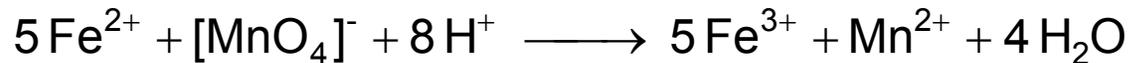
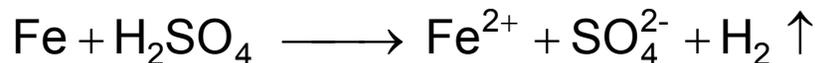
Manganometrie

Maßlösung: indirektes Verfahren, Titerbestimmung mit Ur-titersubstanzen:

1. $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ oder $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$:



2. chemisch reines Eisen, gelöst in verdünnter H_2SO_4 :



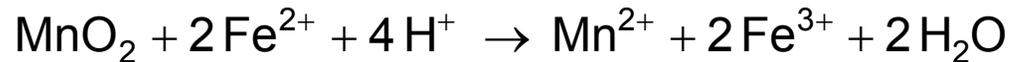


Direkte Titration mit KMnO_4 -Maßlösung

1. Fe^{2+} -Bestimmung
⇒ Methode nach Reinhardt-Zimmermann
2. H_2O_2 -Bestimmung $\rightarrow \text{O}_2 \uparrow$
3. Mn^{2+} -Bestimmung $\xrightarrow{\text{pH} \cong 6} \text{MnO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$

Indirekte Titration über eine Fe^{2+} -Titration

1. Braunsteinbestimmung



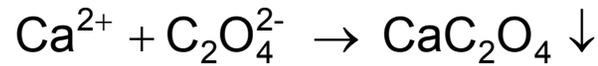
2. Hydroxylamin-Bestimmung



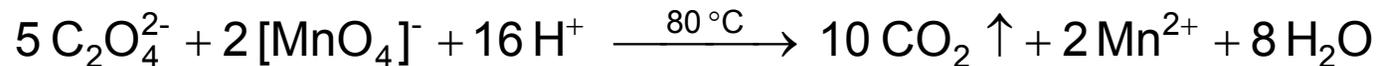
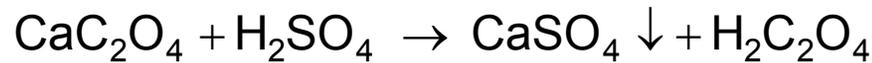


Indirekte Titration über eine $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -Titration

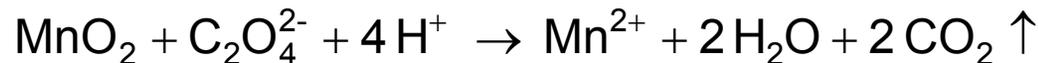
1. Calcium-Bestimmung



⇒ Ca-Oxalat in HCl oder H_2SO_4 lösen und die freigesetzte Oxalsäure kann mit KMnO_4 -Maßlösung titriert werden



2. Braunstein-Bestimmung



⇒ MnO_2 in überschüssiger Oxalsäure wird mit KMnO_4 -Maßlösung zurücktitriert



Iodometrie

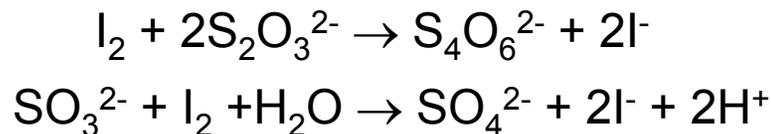
Prinzip: Gleichgewicht der Umwandlung von Iod zu Iodid



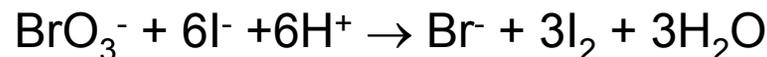
Maßlösung: I_2 in KI bzw. Komproportionierungsreaktion von KIO_3 mit KI, angesetzt nach indirektem Verfahren, Ursubstanzen: AsO_3^{3-} , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Verfahren:

1. Bestimmung von Reduktionsmitteln (mit I_2 -Maßlösung)



2. Bestimmung von Oxidationsmitteln (mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Maßlösung)



Indikator: Stärke