

Praktische Übungen

Versuch 4:

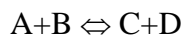
Maßanalyse

Versuch 4:

1. Grundlagen und Zielstellung Maßanalyse

Das Prinzip der Maßanalyse besteht darin, dass man zu einem bekannten Volumen einer Lösung des zu bestimmenden Stoffes gerade so viel einer Lösung bekannter Konzentration einer Reagenzlösung zusetzt, wie zur vollständigen und möglichst rasch verlaufenden Umsetzung erforderlich ist. Bei einer Maßanalyse ist stets die Konzentration des Stoffes A in einer Lösung I zu bestimmen, die durch eine Pipette genau abgemessen in einen Weithals-Erlenmeyerkolben gegeben wird. Man mißt dabei das Volumen einer Lösung II, deren Konzentration bekannt ist (gelöst sei der Stoff B), in dem durch tropfenweise Zugabe dieser Maßlösung dieser Äquivalenzpunkt der Reaktion bestimmt wird.

Der Äquivalenzpunkt ist der Endpunkt der Reaktion. Der Endpunkt der Reaktion muß dabei deutlich erkennbar sein; er kann mit Hilfe eines Indikators oder durch elektrochemische oder physikalische Methoden sichtbar gemacht werden. Somit ist der Äquivalenzpunkt bei der Titration derjenige Punkt, an dem die Menge der zugefügten Titer-Flüssigkeit derjenigen der titrierten Substanz chemisch äquivalent ist. Der Stoff A muß quantitativ mit dem Stoff B reagiert haben. Die beiden Reaktionspartner liegen somit im äquivalenten Verhältnis vor, das jeweils durch die Reaktionsgleichung gegeben ist.



Die Durchführung der maßanalytischen Bestimmung bezeichnet man als Titration, den Gehalt der Reagenzlösung (Titrierflüssigkeit = Titrant) als Titer. Das Volumen der zu analysierenden Lösung wird in der Regel wie bereits beschrieben mit einer Pipette bzw. automatischen Pipette festgelegt, die Reagenzlösung – im Allgemeinen eine normale Lösung (Maßlösung) – läßt man aus einer Bürette (automatischer Titrator) zufließen. Da das Volumen der Reagenzlösung gemessen wird, bezeichnet man die Maßanalyse auch als volumetrische Analyse oder Volumetrie. Bei der Herstellung der Titrierflüssigkeit muß deren Wirkwert durch genaue Einstellung (Bestimmung des Faktors) ermittelt werden, d.h., der Gehalt an reagierender Substanz wird durch Titration einer bestimmten Menge an Ur-titer-Substanz bestimmt. Meistens verwendet man jedoch käuflich erhältliche, gebrauchsfertige Normallösungen, wie z.B. eine normale KOH, häufiger noch „1/10 normale Lösungen (1/10 Normallösung, n/10 oder 0,1 normal). Es sei darauf hingewiesen, dass die Bezeichnung „Normallösung“ und „Normalität“ nicht SI- und DIN konform ist, aus praktischen Gründen aber beibehalten wird.

Die maßanalytischen Verfahren werden wie folgt unterteilt:

- Neutralisationstitation (Acidimetrie, Alkalimetrie)
- Redox-titrationen
- Fällungs- und Komplextitrationen

Gegenstand der praktischen Übung ist die Neutralisationstitation. Titrationen sind für alle Reaktionen möglich, die folgende Bedingungen erfüllen:

- Die Reaktion muß quantitativ verlaufen. Das Gleichgewicht muß nahezu vollständig nach der Seite des Endstoffs verschoben sein.
- Die Reaktion muß augenblicklich verlaufen.

- Der Äquivalenzpunkt der Reaktion muß eindeutig erkennbar sein, meist tritt eine Farbänderung der Lösung auf, die entweder durch die Bildung eines farbigen Endstoffes (Eigenindikation) oder durch Farbänderung eines zugesetzten Indikators hervorgerufen wird.

Neutralisation

Wenn eine Säure mit einer Base reagiert, dann läuft eine Neutralisation ab. Für die Neutralisation einer Natriumhydroxidlösung mit Chlorwasserstoffsäure gilt folgende chemische Gleichung:



Aus der chemischen Gleichung in Ionenschreibweise ist ersichtlich, dass bei der Neutralisation Wasser aus Hydronium-Ionen und Hydroxid-Ionen entsteht: $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \Leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

In wässriger Lösung ist die Neutralisation die Umkehrung der Autoprotolyse des Wassers. Bei beiden Reaktionen stellt sich in der Lösung das Autoprotolysegleichgewicht des Wassers ein.

Die Neutralisation ist eine Säure-Basen-Reaktion, bei der Hydronium-Ionen mit Hydroxid-Ionen unter Bildung von Wasser reagieren.

Wird eine Natriumhydroxidlösung mit Chlorwasserstoffsäure neutralisiert, entsteht eine wässrige Natriumchloridlösung. Die Natriumionen und die Chloridionen ergeben mit Wasser keine Protolyse. Im Ergebnisse der Neutralisation liegt deshalb eine Lösung mit dem pH-Wert 7 vor.

Auswertung einer Neutralisationsanalyse

Reagiert bei einer Neutralisationsanalyse eine einwertige Säure mit einer einwertigen Base, so ist bei vollständiger Umsetzung die Stoffmenge n_1 der in der Analysenlösung vorhandenen Säure oder Base gleich der Stoffmenge n_2 der in der Maßlösung vorliegenden Base beziehungsweise Säure:

$n_1 = n_2.$	n_1	Stoffmenge der zu bestimmenden Säure oder Base
	n_2	Stoffmenge der Säure oder Base im zur Titration verbrauchten Volumen der Maßlösung

- *Am Äquivalenzpunkt der Neutralisation ist die Stoffmenge der zu bestimmenden Säure (Base) gleich der Stoffmenge der in der verbrauchten Maßlösung enthaltenen Base (Säure).*

Nach der Definitionsgleichung für die Stoffmengenkonzentration

$$c = \frac{n}{V}$$

ist die Stoffmenge das Produkt aus der Stoffmengenkonzentration und dem Volumen der Lösung

$$n = c \cdot V.$$

Für den Äquivalenzpunkt der Neutralisation einer einwertigen Säure durch einwertige Base gilt dann

$$c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2.$$

c_1	Stoffmengenkonzentration der Analysenlösung
c_2	Stoffmengenkonzentration der Maßlösung
V_1	Volumen der Analysenlösung
V_2	Volumen der zur Titration verbrauchten Maßlösung

Für die Stoffmengenkonzentration der Analysenlösung ergibt sich

$$c_1 = \frac{c_2 \cdot V_2}{V_1}$$

und für die Stoffmenge der zu bestimmenden Säure oder Base

$$n_1 = c_2 \cdot V_2.$$

- *Bei einer Neutralisationsanalyse kann die Stoffmenge der in der Analysenlösung vorhandenen Säure beziehungsweise Base oder die Stoffmengenkonzentration der Analysenlösung berechnet werden. Die Berechnung erfolgt für die Neutralisation einer einwertigen Säure durch eine einwertige Base nach folgenden Größengleichungen:*

$$n_1 = c_2 \cdot V_2$$

$$c_1 = \frac{c_2 \cdot V_2}{V_1}.$$

Unter Berücksichtigung des Zusammenhanges zwischen Stoffmenge und Masse

$$m = n \cdot M$$

ergibt sich für die Masse m_1 der zu bestimmenden Säure oder Base

$$m_1 = M_1 \cdot c_2 \cdot V_2.$$

m_1	Masse der zu bestimmenden Säure oder Base
M_1	Molare Masse der zu bestimmenden Säure oder Base

Verlauf der Neutralisationsanalyse

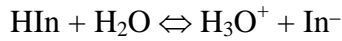
Die Genauigkeit der Neutralisationsanalyse hängt von der sicheren Ermittlung des Äquivalenzpunktes der Neutralisation ab.

Dazu dienen **Farbindikatoren**.

Bei der Neutralisation einer sehr starken Säure durch eine sehr starke Base verändert sich trotz kontinuierlicher Zugabe von Basenlösung der pH-Wert der Analysenlösung zunächst wenig. Erst in der Nähe des Äquivalenzpunktes erfolgt bei geringfügiger Zugabe von Basenlösung eine sprunghafte Änderung des pH-Wertes der Analysenlösung. Diese sprunghafte pH-Wert-Änderung ermöglicht die genaue Bestimmung des Äquivalenzpunktes.

Indikatoren für Neutralisationsanalysen sind Farbstoffe mit sauren oder basischen Eigenschaften. Ein derartiger Farbstoff ist dann als Indikator geeignet, wenn bei seiner Protolyse eine Farbänderung auftritt, die Säure also eine andere Farbe hat als die korrespondierende Base, und der Farbstoff wasserlöslich ist.

Das Protolysegleichgewicht einer Indikatorsäure HIn



hängt vom pH-Wert der Lösung ab.

Aus der Säurekonstanten der Indikatorsäure HIn

$$\frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{In}^-}}{c_{\text{HIn}}} = K_s$$

ergibt sich für die Konzentration der Hydronium-Ionen

$$c_{\text{H}_3\text{O}^+} = K_s \cdot \frac{c_{\text{HIn}}}{c_{\text{In}^-}}$$

und für den pH-Wert

$$\text{pH} = -\lg \frac{K_s}{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}} - \lg \frac{c_{\text{HIn}}}{c_{\text{In}^-}}$$

Ist die Konzentration der Indikatorsäure gleich der Konzentration ihrer korrespondierenden Base

$$c_{\text{HIn}} = c_{\text{In}^-}$$

dann gilt folgende Gleichung:

$$\text{pH} = -\lg \frac{K_s}{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}}$$

Dieser pH-Wert ist der **Umschlagpunkt des Indikators**. Da verschiedene Indikatoren unterschiedliche Säurekonstanten haben, sind auch die Umschlagpunkte der einzelnen Indikatoren verschieden.

Am Umschlagpunkt des Indikators ist die Konzentration der Indikatorsäure gleich der Konzentration der entsprechenden korrespondierenden Base. Der Indikator hat deshalb am Umschlagpunkt eine Mischfarbe. Bei Methylrot ist die Mischfarbe orange, bei Bromthymolblau grün. Der Übergang von der Farbe der Indikatorsäure beziehungsweise der Indikatorbase zur Mischfarbe am Umschlagpunkt ist vielfach schlecht erkennbar. Der Farbumschlag kann erst dann wahrgenommen werden, wenn die Konzentration der entstehenden Farbe zehnmal so groß geworden ist wie die Konzentration der verschwindenden Farbe.

Ist der Indikator in einer sauren Lösung enthalten, liegt er in dieser Lösung als Indikatorsäure vor, die Lösung hat die Farbe der Indikatorsäure, bei Methylrot rot. Bei Zusatz einer Base zu dieser Lösung wird auch die Indikatorsäure neutralisiert. Sie geht damit in ihre korrespondierende Base über, die Lösung hat nun die Farbe der Indikatorbase, bei Methylrot gelb. Bei Methylrot verschwindet also die rote Farbe, die gelbe Farbe entsteht. Der Umschlag wird erkannt, wenn die Konzentration der Base In^- zehnmal so groß geworden ist wie die Konzentration der Säure HIn (Abb. 1):

$$\text{pH} = -\lg \frac{K_s}{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}} - \lg \frac{1}{10}$$

Für die Neutralisation einer Base durch eine Säure gilt völlig analog:

$$\text{pH} = -\lg \frac{K_s}{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}} - \lg \frac{10}{1}$$

Für die einzelnen Indikatoren ergibt sich somit ein Umschlagbereich (Tab. 1). Der Umschlagbereich eines Farbindikators liegt bei

$$\text{pH} = -\lg \frac{K_s}{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}} \pm 1$$

Tabelle 1: Umschlagbereiche einiger Farbindikatoren

Indikator	Farbe der Indikator-säure Hin	Farbe der Indikator-base In	Umschlagbereich pH-Wert
Methylorange	orange	gelb	3,0 ... 4,4
Methylrot	rot	gelb	4,4 ... 6,2
Bromthymolblau	gelb	blau	6,0 ... 7,6
Phenolphthalein	farblos	rot	8,0 ... 9,8

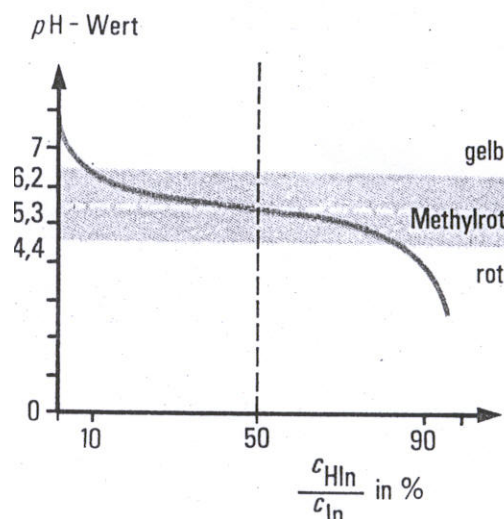


Abb.1: Umschlagbereich von Methylrot

- Farbindikatoren sind schwache organische Säuren oder Basen, die bei einem bestimmten pH-Wert ihre Farbe ändern. Der Umschlagbereich eines Indikators liegt bei

$$\text{pH} = -\lg \frac{K_s}{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}} \pm 1$$

Neutralisationskurven

Der Verlauf einer Neutralisationsanalyse ist am besten aus der Veränderung des pH-Wertes der Analysenlösung in Abhängigkeit vom wachsenden Zusatz der Maßlösung erkennbar. Die grafische Darstellung dieses funktionalen Zusammenhangs ist die **Neutralisationskurve**.

Zur Ermittlung der Neutralisationskurve für die Neutralisation einer sehr starken Säure mit einer sehr starken Base soll ein Volumen von 100 ml einer 0,1 M Chlorwasserstoffsäure mit einer 1 M Natriumhydroxidlösung neutralisiert werden. Die 0,1 M Chlorwasserstoffsäure hat vor Beginn des Zusatzes an Maßlösung den pH-Wert $\text{pH} = 1$.

$$c_{\text{H}_3\text{O}^+} = 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}.$$

Nach Zugabe von 9 ml der 1 M Natriumhydroxidlösung sind 90% der ursprünglich in der Analysenlösung vorhandenen Hydronium-Ionen neutralisiert. Die Konzentration der Hydronium-Ionen beträgt nur noch ein zehntel der ursprünglichen Konzentration, der pH-Wert ist demnach $\text{pH} = 2$.

$$c_{\text{H}_3\text{O}^+} = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}.$$

Eine Zugabe von 9,9 ml Maßlösung entspricht einer Neutralisation von 99% und $\text{pH} = 3$, ein Zusatz von 99,9 ml Maßlösung einer Neutralisation von 99,9% und $\text{pH} = 4$. Nach weiterem Zusatz von 0,01 ml Maßlösung, das ist der Bruchteil eines Tropfens, wird der Äquivalenzpunkt erreicht. Die ursprünglich vorhandenen Hydronium-Ionen in der Analysenlösung sind jetzt vollständig neutralisiert, die Neutralisation ist also zu 100% erfolgt, der pH-Wert beträgt $\text{pH} = 7$. Eine Zugabe von Natriumhydroxidlösung im Überschuß führt zu weiteren Veränderung des pH-Wertes (Tab. 2).

Volumen 1 M Natrium- hydroxidlösung in ml	Neutralisation in %	Konzentration der Hydronium-Ionen $c_{\text{H}_3\text{O}^+}$ in $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	pH-Wert
0	0	10^{-1}	1
9	90	10^{-2}	2
9,9	99	10^{-3}	3
9,99	99,9	10^{-4}	4
10,0	100 Äquivalenz- punkt	10^{-7}	7
10,1	101 Über- schuß an	10^{-11}	11
11	110	10^{-12}	12
20	200 Base	10^{-13}	13

Tabelle 2: Verlauf der Neutralisation von 100 ml einer 0,1 M Chlorwasserstoffsäure mit einer 1 M Natriumhydroxidlösung

Bei einer Zugabe von 0,1 ml 1 M Natriumhydroxidlösung wird diese auf etwa das 10^3 fache verdünnt. Die Konzentration der Hydroxid-Ionen in der Lösung ist etwa

$$c_{\text{OH}^-} = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}.$$

Der pH-Wert beträgt dann $\text{pH} = 11$, die Neutralisation ist zu 101% erfolgt. Aus diesem Zusammenhängen ergibt sich die Neutralisationskurve für die Neutralisation einer sehr starken Säure durch eine sehr starke Base (Abb. 2).

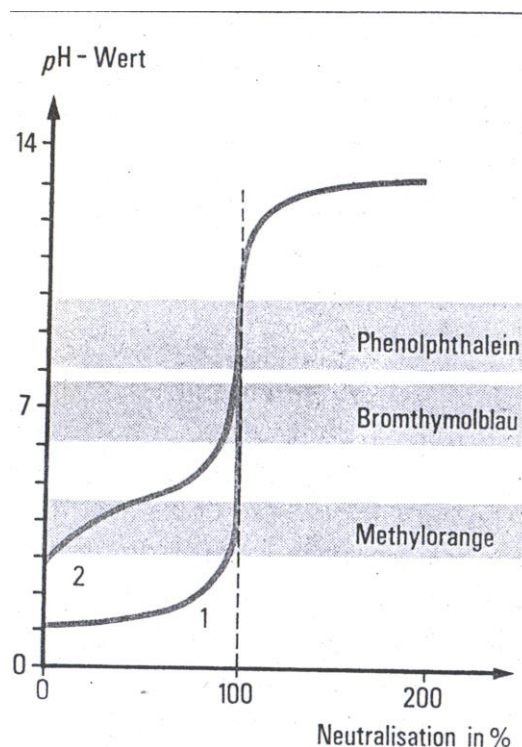


Abb. 2: Am Äquivalenzpunkt einer Neutralisation ändert sich der pH-Wert der Lösung sprunghaft.

- Die Veränderung des pH-Wertes der Analysenlösung in Abhängigkeit vom Zusatz der Maßlösung ist aus der Neutralisationskurve ersichtlich. In der Nähe des Äquivalenzpunktes verändert sich der pH-Wert der Lösung sprunghaft. Der pH-Sprung ist bei der Neutralisation einer sehr starken Säure durch eine sehr starke Base besonders groß.

Für die genaue Ermittlung des Äquivalenzpunktes einer Neutralisationsanalyse muß der Umschlagbereich des Indikators im Sprunggebiet der Neutralisationskurve liegen. Das ist dann gegeben, wenn der Umschlagpunkt des Indikators mit dem Äquivalenzpunkt der Neutralisation weitgehend übereinstimmt. Für die Neutralisationsanalyse einer sehr starken Säure oder sehr starken Base sind zum Beispiel die Indikatoren Methylorange, Methylrot, Bromthymolblau oder Phenolphthalein gut geeignet.

Ein starkes Verdünnen der Analysenlösung führt zu einer Verkleinerung des pH-Sprunges am Äquivalenzpunkt. Der Verlauf der Neutralisationskurve ändert sich auch, wenn eine schwache Säure oder eine schwache Base neutralisiert wird, zum Beispiel bei der Neutralisation von Essigsäure mit Natriumhydroxidlösung.

2. Versuchsdurchführung

Notwendige Chemikalien

Versuch 1:	HCl	/	NaOH
	0,5 l		0,1 n HCl
	0,5 l		0,1 n NaOH
	Methylorange		
Versuch 2:	NaOH	/	H ₂ SO ₄
	0,5 l		0,1 n NaOH
	0,5 l		0,1 n H ₂ SO ₄
	Methylorange		

Notwendige Geräte:

2 Stück Titratoren

Versuch 1:

Zu 10 ml 0,1 n Chlorwasserstoffsäure werden 2 Tropfen mit Methylorange gegeben (Rotfärbung). Durch Titration mit 0,1 n Natronlauge muß die Lösung nach 10 ml Verbrauch Zwiebelrot sein. Bis zu diesem Farbumschlag wird stets titriert, falls der Indikator Methylorange verwendet wird.

Versuch 2:

Bestimmen Sie durch Titration mit 0,1 n Natronlauge und Rechnung in der jeweils vorliegenden Schwefelsäure den Gehalt von H₂SO₄ in Milligramm! Es sind jeweils Dreifachbestimmungen durchzuführen und der Mittelwert zu ermitteln. Vorgegeben sind 3 Schwefelsäurelösungen mit unterschiedlichem Gehalt.

Begründen Sie die Wahl mit dem eingesetzten Indikators!

3. Verständnisfragen

1. Bei der Titration einer Schwefelsäure werden 5 ml 0,1 n Natronlauge verbraucht, wieviel Milligramm Schwefelsäure enthält die Lösung?
2. Begründen Sie, weshalb durch Neutralisation von gleichen Volumen ein molarer Chlorwasserstoffsäure und ein molarer Natriumhydroxidlösung eine 0,5 molare Natriumchloridlösung entsteht!
3. Welche Masse Natriumhydroxid ist in 2 l einer 0,1 molaren Natriumhydroxidlösung enthalten?
4. Für die Neutralisation von 25 ml einer Natriumhydroxidlösung werden 23,48 ml 0,1 molare Chlorwasserstoffsäure verbraucht. Wie groß sind die Stoffmenge und die Masse des Natriumhydroxids in der Analysenlösung?
5. Aus einer Chlorwasserstoffsäure werden 10,00 ml entnommen und in einem 100 ml Maßkolben mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. 4 Proben der Analysenlösung zu je 20 ml werden mit 0,1 molarer Natriumhydroxidlösung neutralisiert. Der jeweilige Verbrauch am Maßlö-

sung beträgt 21,22 ml, 21,18 ml, 21,30 ml, 21,26 ml. Wie groß sind die Masse und die Stoffmenge der Chlorwasserstoffsäure in der 10 ml Probe?

6. Bei welchen Neutralisationen liegt der Äquivalenzpunkt nicht bei dem pH-Wert = 7?

Anhang **Literatur**

- Autorenkollektiv: „Elektrolytgleichgewichte und Elektrochemie“ (Lehrwerk Chemie AB 5), Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig
- Fluck, E.; Mahr, C.: Anorganisches Grundpraktikum, Verlag Chemie Weinheim
- Messprotokoll