

Maßanalytische Bestimmungen von Säuren und Basen (Säure-Base-Titrations. Einstellen einer Schwefelsäure und quantitative Bestimmung von NaOH in einer wässrigen Lösung)*Einführung:*

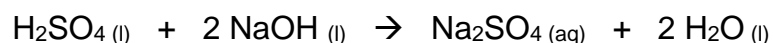
Die Titration ist eine klassische chemische Analysemethode oder quantitativen Bestimmung (wie viel Analyt ist enthalten?). Eine weit verbreitete Form ist die Säure-Base-Titration. Diese passiert auf der Neutralisationsreaktion einer Säure mit einer Base. Während der Reaktion ändert sich der pH-Wert der Lösung, dies kann durch einen Indikator (Farbstoff, der je nach pH-Wert seine Farbe ändert) sichtbar gemacht werden. Der Punkt, an dem Säure und Base im Verhältnis 1:1 reagiert haben (sich gegenseitig neutralisiert haben) wird als Äquivalenzpunkt bezeichnet. Je nach Stärke der verwendeten Säuren und Basen kann dieser Äquivalenzpunkt bei $\text{pH} = 7$, im sauren oder basischen Milieu liegen. Je nach Lage des Äquivalenzpunktes ist ein passender Indikator zu wählen.

Testatfragen:

1. Wie sind Säuren und Basen nach Brönstedt definiert? Welche anderen Definitionen gibt es?
2. Was sind starke und schwache Säuren? Definieren sie den pK_s -Wert!
3. Was bedeutet Wertigkeit von Säuren und Basen?
4. Wie funktioniert ein Säure-Base-Indikator? Welchen Indikator verwenden Sie und woran erkennen sie den Umschlagspunkt?
5. Was ist ein Titer? Wie wird er bestimmt?
6. Wie berechnen Sie Verdünnungen? Wie wird das Ergebnis der Titration berechnet?

Aufgabe:

Von einer verdünnten Natronlauge unbekannter Konzentration soll die enthaltene Masse an NaOH in mg bestimmt werden, indem sie mit einer selbst hergestellten H_2SO_4 -Maßlösung ($c \approx 0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) titriert wird:

*Durchführung:*

Beim Titrieren müssen alle Glasgeräte gründlich mit VE-Wasser gespült werden. Die Pipetten und Büretten sind auch mit wenig der jeweiligen Lösung zu spülen, die anschließend in diesen Glasgeräten aufgenommen werden soll. Die Bürette wird mit der Maßlösung (Lösung bekannter Konzentration) gefüllt, dabei wird ein Trichter auf die Bürette gesetzt. Dieser ist nach dem Füllen unbedingt wieder abzunehmen. Die Füllhöhe sollte erst nach einigen Minuten abgelesen werden, da noch Maßlösung von der Wandung zusammenlaufen kann. Das Ablesen wird durch den Schellbachstreifen erleichtert. Beim Arbeiten mit der Pipette ist zu beachten, dass der Pelletball mit äußerster Vorsicht auf die Pipetten aufzusetzen ist.

Nach Abschluss der Arbeiten sind alle Geräte gründlich mit VE-Wasser zu spülen.

a) Herstellen der Schwefelsäure für die Bestimmung der NaOH

Als Maßlösung wird bei der Bestimmung der NaOH unter Punkt c) Schwefelsäure verwendet, deren Konzentration ca. 0,05 mol/L betragen soll. Für das maßanalytische Arbeiten wird jedoch eine exakte Konzentrationsangabe für die Maßlösung benötigt. Deshalb wird die Konzentration der Schwefelsäure durch Titration gegen eine Natronlauge exakt bekannter Konzentration, die im Labor aussteht, ermittelt. Dieses Verfahren wird als Einstellen der Maßlösung oder Titerbestimmung bezeichnet.

Die Dichte der jeweils ausgegebenen H_2SO_4 wird durch Spindeln ermittelt, bzw. die Dichte wird von den Vorratsbehältern abgelesen. Die Berechnung der entsprechenden Konzentration erfolgt unter Hinzuziehung eines Tafelwerkes. Durch Verdünnung mit VL-Wasser auf 250 mL wird eine H_2SO_4 -Lösung mit einer Stoffmengenkonzentration von ca. 0,05 mol/L hergestellt.

Beispiel:

Die Dichte der ausstehenden H_2SO_4 beträgt $\rho = 1,076 \text{ g/cm}^3$.

 $\alpha)$ Wie groß ist die Stoffmengenkonzentration an H_2SO_4 ?

% H_2SO_4	Dichte ρ bei 20°C	g H_2SO_4 /L	mol H_2SO_4 bzw. SO_3 /L	% SO_3	g SO_3 /L
1	1,0051	10,05	0,103	0,82	8,20
2	1,0118	20,24	0,206	1,63	16,52
3	1,0184	30,55	0,312	2,45	24,94
4	1,0250	41,00	0,418	3,27	33,47
5	1,0317	51,59	0,526	4,08	42,11
6	1,0385	62,31	0,635	4,90	50,86
7	1,0453	73,17	0,746	5,71	59,73
8	1,0522	84,18	0,858	6,53	68,71
9	1,0591	95,32	0,972	7,35	77,81
10	1,0661	106,6	1,087	8,16	87,03
11	1,0731	118,0	1,203	8,98	96,36
12	1,0802	129,6	1,321	9,80	105,8
13	1,0874	141,4	1,442	10,61	115,4
14	1,0947	153,3	1,563	11,43	125,1
15	1,1020	165,3	1,685	12,24	134,9
16	1,1094	177,5	1,810	13,06	144,9
17	1,1168	189,9	1,936	13,88	155,0
18	1,1234	202,4	2,063	14,69	165,2
19	1,1318	215,0	2,192	15,51	175,5
20	1,1394	227,9	2,324	16,33	186,0
21	1,1471	240,9	2,456	17,14	196,6
22	1,1548	254,1	2,591	17,96	207,4
23	1,1626	267,4	2,726	18,77	218,3
24	1,1704	280,9	2,864	19,59	229,3

25	1,1783	294,6	3,004	20,41	240,5
26	1,1862	308,4	3,144	21,22	251,8
27	1,1942	322,4	3,287	22,04	263,2
28	1,2023	336,6	3,432	22,86	274,8
29	1,2104	351,0	3,579	23,67	286,5
30	1,2185	365,6	3,728	24,49	298,4
31	1,2267	380,3	3,878	25,31	310,5
32	1,2349	395,2	4,029	26,12	322,6
33	1,2432	410,3	4,183	26,94	334,9
34	1,2515	425,5	4,338	27,75	347,3
35	1,2599	441,0	4,496	28,57	360,0
36	1,2684	456,6	4,656	29,39	372,8
37	1,2769	472,5	4,818	30,20	385,6
38	1,2855	488,5	4,981	31,02	398,8
39	1,2941	504,7	5,146	31,84	412,0
40	1,3028	521,1	5,313	32,65	425,4
41	1,3116	537,8	5,483	33,47	439,0
42	1,3205	554,6	5,655	34,28	452,7
43	1,3294	571,6	5,828	35,10	466,6

Mit Hilfe folgender Wertepaare aus der obigen Tabelle kann die Stoffmengenkonzentration für eine H_2SO_4 der Dichte = $1,076 \text{ g/cm}^3$ extrapoliert werden:

Dichte [g/cm^3]	$c(\text{H}_2\text{SO}_4)$ [mol/l]
1,0731	1,203
1,0802	1,321

$$1,0802 - 1,0731 = 0,0071 \text{ g/cm}^3$$

$$1,0760 - 1,0731 = 0,0029 \text{ g/cm}^3$$

$$1,321 - 1,203 = 0,118 \text{ mol/L}$$

$$0,0029 \text{ g/cm}^3 : 0,0071 \text{ g/cm}^3 = x : 0,118 \text{ mol/L}$$

$$x = \frac{0,0029 \text{ g/cm}^3 \cdot 0,118 \text{ mol/L}}{0,0071 \text{ g/cm}^3}$$

$$\underline{x = 0,0482 \text{ mol/L}}$$

$$c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,203 \text{ mol/L} + 0,0482 \text{ mol/L}$$

$$\underline{c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,2512 \text{ mol/L}}$$

Eine Schwefelsäure mit der Dichte $\rho = 1,076 \text{ g/cm}^3$ hat eine Stoffmengenkonzentration von $c = 1,2512 \text{ mol/L}$.

β) Wieviel mL der H₂SO₄-Lösung mit einer Stoffmengenkonzentration von $c = 1,2512 \text{ mol/L}$ werden benötigt, um 250 mL einer H₂SO₄-Lösung mit einer Stoffmengenkonzentration von ca. $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,05 \text{ mol/L}$ zu erhalten?

$$c_1(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,05 \text{ mol/L}$$

$$c_2(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,2512 \text{ mol/L}$$

$$V_1 = 250 \text{ mL}$$

$$V_2 = x \text{ mL}$$

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

$$V_2 = \frac{c_1 \cdot V_1}{c_2} = \frac{0,05 \text{ mol/L} \cdot 0,25 \text{ L}}{1,2512 \text{ mol/L}}$$

$$\underline{\underline{V_2 = 9,99 \text{ mL}}}$$

Um 250 mL einer H₂SO₄-Lösung mit einer Stoffmengenkonzentration von ca. $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,05 \text{ mol/L}$ herzustellen werden 9,99 mL einer H₂SO₄-Lösung mit $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,2512 \text{ mol/L}$ benötigt.

In einen 250 mL Maßkolben wird die benötigte Menge Schwefelsäure direkt aus der Bürette eingefüllt. Anschließend wird mit VE-Wasser bis zur Markierung aufgefüllt und gut geschüttelt (über Kopf, 30 bis 40-Mal).

b) Einstellen der Maßlösung

Zur Feststellung der exakten Stoffmengenkonzentration der hergestellten H₂SO₄-Lösung wird mit einer NaOH-Lösung mit exakt bekannter Stoffmengenkonzentration $\{ \bar{c}(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/L}, t \text{ wird dem Etikett entnommen} \}$ titriert.

Füllen Sie die Bürette mit der von Ihnen hergestellten Schwefelsäure.

Pipettieren Sie dann mit einer Vollpipette 20 mL der Natronlauge $\{ \bar{c}(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/L}, t \text{ wird dem Etikett entnommen} \}$ in einen Erlenmeyerkolben und verdünnen Sie mit ca. 100 mL VE-Wasser. Nach Zugabe von 3 Tropfen des Indikators Bromthymolblau (Lösung färbt sich blau) wird langsam unter gleichmäßigen Schwenken des Erlenmeyerkolbens die Maßlösung zugetropft. Sobald an der Eintropfstelle eine Gelb- oder Grünfärbung beobachtet wird, muss die weitere Zugabe von Schwefelsäure sehr langsam erfolgen. Wenn eine bleibende Farbänderung nach Grün erzielt ist, ist der Verbrauch an Schwefelsäure festzustellen. Verfärbt die Lösung sich Gelb, ist die Analyse übertitriert.

Wenn die hergestellte H₂SO₄-Lösung eine Stoffmengenkonzentration von genau 0,05 mol/L hätte, dann müssten zur Neutralisation von 20 mL Natronlauge $\{ c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/L}, t = 1,0000 \}$ genau 20 mL H₂SO₄-Lösung notwendig sein. Der Verbrauch der H₂SO₄-Lösung, wird aber in den meisten Fällen von 20 mL abweichen, da die *angestrebte Stoffmengenkonzentration* der H₂SO₄ von 0,05 mol/L bei obiger Arbeitsweise nicht exakt erreicht werden kann. Die *tatsächlich vorliegende Stoffmengenkonzentration* der H₂SO₄-Lösung wird also von der angestrebten Stoffmengenkonzentration abweichen.

angestrebte Stoffmengenkonzentration

$$\bar{c}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,05 \text{ mol/L}$$

tatsächlich vorliegende Stoffmengenkonzentration $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = x$

Der Quotient aus der tatsächlich vorliegenden Stoffmengenkonzentration und der angestrebten Stoffmengenkonzentration ist der Titer t (von franz.: titre = Feingehalt)

$$t \text{ (der hergestellten H}_2\text{SO}_4\text{-Lösung)} = \frac{c(\text{H}_2\text{SO}_4)}{\bar{c}(\text{H}_2\text{SO}_4)}$$

$$c(\text{H}_2\text{SO}_4) = t \cdot \bar{c}(\text{H}_2\text{SO}_4)$$

$$c(\text{H}_2\text{SO}_4) = t \cdot 0,05 \text{ mol/L}$$

Der Titer t ist somit ein *Faktor*, der multipliziert mit der angestrebten Stoffmengenkonzentration die tatsächliche Stoffmengenkonzentration ergibt.

Ergebnisse der Titration zur Faktorbestimmung:

Verbrauch an H_2SO_4 $\{\bar{c}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,05 \text{ mol/L}\}$ [mL]
Titration 1
Titration 2
Titration 3
Titration 4
Mittlerer Verbrauch an H_2SO_4 $\{\bar{c}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,05 \text{ mol/L}\}$ [mL] =

$$t = \frac{20 \text{ mL } \{\text{Soll-Verbrauch an H}_2\text{SO}_4 \text{ bei } \bar{c}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,05 \text{ mol/L}\} \cdot t \text{ (Titer NaOH mit } \bar{c} = 0,1 \text{ mol/L)}}{\text{mittlerer Verbrauch an H}_2\text{SO}_4 \text{ [mL]}}$$

Die hergestellte H_2SO_4 -Lösung hat einen Titer von $t =$
Der Titer muss zwischen 0,9500 und 1,0500 liegen!

c) *Quantitative Bestimmung der NaOH, mit der zuvor eingestellten H_2SO_4*

Die Analyselösung der zu bestimmenden Natronlauge befindet sich in einem 100 mL-Maßkolben. Dieser wird zunächst mit VE-Wasser bis zur Markierung gefüllt und anschließend gut geschüttelt (über Kopf, 30 bis 40-Mal). Mit einer 20 mL Vollpipette, die vorher mit etwas Analyselösung ausgespült worden ist, werden jeweils 4 x 20 mL

der Probe (Aliquoter Teil, 1/5 der Gesamtprobe) entnommen und in je einen 300 mL Erlenmeyerkolben überführt, mit etwa 100 mL VE-Wasser und 3 Tropfen Indikator (Bromthymolblau) gemischt. In der Bürette befindet sich weiterhin die zuvor her- und eingestellt Maßlösung H_2SO_4 . Die Analysenlösung wird solange unter ständigem Schwenken titriert, bis eine Farbänderung von blau nach grün bestehen bleibt. Eine Verfärbung nach gelb zeigt eine Übertitration an. Aus dem verbrauchten Volumen an H_2SO_4 wird die Masse an NaOH in der Analysenlösung berechnet.

Ergebnisse der Titration:

Verbrauch an H_2SO_4 $\{ \bar{c}(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot t \} [\text{mL}]$
Titration 1
Titration 2
Titration 3
Titration 4
Mittlerer Verbrauch an H_2SO_4 $\{ \bar{c}(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot t \} [\text{mL}] =$

$$m(\text{NaOH}) = x \text{ mL (mittlerer Verbrauch } \text{H}_2\text{SO}_4) \cdot \bar{c}(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot t(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot 2 \text{ (ein Äquivalent } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ neutralisiert 2 Äquivalente NaOH)} \cdot M(\text{NaOH}) \cdot 5 \text{ (Zahl der Aliquote)}$$