

Chemisches Praktikum: Energietechnik

Komplex: Säure-Base-Titration

1 Aufgabenstellung

Die Bestimmung des Gehalts an Säure bzw. Base in Lösungen, technischen Wässern bzw. Abwässern und Grundwässern ist eine zentrale Aufgabenstellung technisch und ökologisch wichtiger Problemfelder wie der Wasseranalytik, dem Korrosionsschutz, der Textilfärberei oder der Lebensmittelhygiene. Im Rahmen dieses Praktikumskomplexes soll die **Neutralisationstiteration** als Methode der Volumetrie kennengelernt und die zugrunde liegende Neutralisationsreaktion verfolgt werden.

1a) **Alkalimetrische Bestimmung von Salzsäure**

1b) **Alkalimetrische Bestimmung von Essigsäure**

1c) **Acidimetrische Bestimmung von Natronlauge**

2 Theoretische Grundlagen

Die analytischen Methoden zur Erfassung der Wasserinhaltsstoffe wurden - infolge der kontinuierlichen Weiterentwicklung auf dem Gebiet der Optik und Elektronik - im Laufe der letzten Jahre ständig verbessert und verfeinert. So kommen heute neben den klassischen Methoden der Volumetrie und Gravimetrie auch photometrische und elektrochemische Messmethoden zum Einsatz. Trotzdem besitzen die traditionellen maßanalytischen Methoden nach wie vor für Routineuntersuchungen etwa im Rahmen des Gewässer- oder des Korrosionsschutzes eine erhebliche praktische Bedeutung.

Beispielsweise werden durch Korrosion jährlich Werte in Milliardenhöhe vernichtet. Ursache für die elektrochemische Korrosion ist - neben dem Vorhandensein metallischer Werkstoffe - die Anwesenheit eines Elektrolyten. Die Funktion des Elektrolyten kann das Niederschlagswasser übernehmen, das wegen der gelösten Gase Kohlendioxid CO₂ und Schwefeldioxid SO₂ (vor allem in Ballungsgebieten!) H⁺-Ionen enthält (Gl.1, 2), die als Oxidationsmittel reagieren können (s. Wasserstoffkorrosion).



Die quantitative Bestimmung der Hydroniumionen (**Säuregehalt**) einer Lösung bzw. eines Wassers stellt insofern eine wichtige Aufgabenstellung der Praxis dar.

Als eine Bestimmungsmethode bietet sich die Säure-Base-Titration an. Bei der **Maßanalyse** (Volumetrie, Titration) lässt man die Lösung des zu untersuchenden Stoffes (**Titrand**) mit einer Maßlösung genau bekannter Konzentration (**Titration**) quantitativ reagieren. Aus dem Volumen der zugesetzten Maßlösung kann nach den Gesetzen der Stöchiometrie die Menge bzw. die Masse des umgesetzten Stoffes berechnet werden.

Zur Durchführung maßanalytischer Bestimmungen müssen folgende Voraussetzungen erfüllt sein:

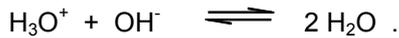
- Die der Titration zugrunde liegende Reaktion muss quantitativ und mit großer Reaktionsgeschwindigkeit ablaufen. Sie muss durch eindeutige stöchiometrische Verhältnisse charakterisiert sein, damit das Analysenergebnis genau berechnet werden kann.
- Es müssen sich haltbare Maßlösungen mit genau bekannter Konzentration (**Titer**) herstellen lassen.
- Der Endpunkt der Titration (**Äquivalenzpunkt**), an dem sich äquivalente Mengen des zu bestimmenden Stoffes (Titrand) und des Titrators umgesetzt haben, muss deutlich erkennbar sein

(Farbumschlag eines Indikators, Eigenindikation, Endpunktsbestimmung mittels physikalisch-chemischer Methoden).

Zur **Volumetrie** gehören:

- die Säure-Base-Titrationen (Acidimetrie und Alkalimetrie)
- die Redox-titrationen (z.B. Manganometrie)
- die Fällungstitrationen (z.B. Argentometrie) und
- die komplexometrischen Titrationen (Komplexometrie, Chelatometrie).

Den **Säure-Base-Titrationen** liegt die Neutralisationsreaktion zugrunde:



Als Teilgebiete der Säure-Base-Titrationen können die **Alkalimetrie** (Bestimmung von Säuren durch Titration mit starken Basen) und die **Acidimetrie** (Bestimmung von Basen durch Titration mit starken Säuren) unterschieden werden. Die gebräuchlichsten Maßlösungen für diese Titrationen sind:

Titration-Säuren HCl, H₂SO₄
 Titration-Basen NaOH, KOH

Acidimetrie
Alkalimetrie

Die Messgröße in der Maßanalyse ist das bis zum Äquivalenzpunkt verbrauchte Volumen v der Maßlösung, das man an der Bürette abliest.

Erfolgt bei der Maßanalyse die Umsetzung zwischen Titrator A und dem zu bestimmenden Stoff B nach der Gleichung



so ist bei äquivalenter Umsetzung (Endpunkt der Titration!) das Verhältnis der umgesetzten Stoffmengen n gleich dem Verhältnis der Stöchiometriezahlen in der Reaktionsgleichung:

$$n_A/n_B = a/b \quad (4)$$

Führt man nun das verbrauchte Volumen v_A und die bekannte Konzentration c_A der Maßlösung über $c_A = n_A / v_A$ in Gleichung (4) ein und ersetzt darin außerdem n_B gemäß

$$n_B = m_B/M_B \quad (5)$$

mit M_B = molare Masse des Titranten und m_B = zu bestimmende Masse, so errechnet sich die in der vorgelegten Lösung befindliche Masse m_B entsprechend

$$\boxed{m_B = b/a \cdot c_A \cdot M_B \cdot v_A} \quad \left[\frac{\text{mol} \cdot \text{g} \cdot \text{ml}}{1000 \text{ ml} \cdot \text{mol}} = \text{mg} \right] \quad (6)$$

Da die Maßlösung üblicherweise eine genau bekannte Konzentration c_A aufweist, steht auf der rechten Seite von Gleichung (6) als einzige Variable der Verbrauch v_A (in ml) und das Verhältnis der stöchiometrischen Faktoren (siehe Kontrollfrage 4.1).

Die Endpunkterkennung einer Säure-Base-Titration erfolgt mit Hilfe von **Farbindikatoren**. Hierbei handelt es sich um Farbstoffe, die selbst schwache Säuren oder Basen darstellen und bei denen sich jeweils korrespondierende Säure (HInd) und Base (Ind⁻) in ihrer Farbe unterscheiden:



Farbe der
Indikatorsäure

Farbe der korrespondierenden
Indikatorbase

Anwendung des MWG ergibt: $K_S = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{Ind}^-)}{c(\text{HInd})}$ oder $\frac{K_S}{c(\text{H}^+)} = \frac{c(\text{Ind}^-)}{c(\text{HInd})}$ (8)

Umformen und logarithmieren von Gl. (8) führt zur Beziehung (9).

$$\boxed{\text{pH} = \text{pK}_S + \lg \frac{c(\text{Ind}^-)}{c(\text{HInd})}} \quad (9)$$

Aus Gl. (9) folgt, dass das Konzentrationsverhältnis von Indikatoranion und undissoziierter Indikatorsäure und damit die Farbe des Indikators vom pH-Wert der Lösung abhängt. Für $\text{pH} = \text{pK}_S$ gilt, dass Indikatoranion und Indikatorsäure in gleichen Konzentrationen vorliegen. Für $\text{pH} < \text{pK}_S$ ist das Protolysegleichgewicht zugunsten der Indikatorsäure HInd verschoben und umgekehrt überwiegt für $\text{pH} > \text{pK}_S$ die Konzentration der Indikatorbase Ind^- . Entsprechend werden unterschiedliche Farbtöne wahrnehmbar.

Das menschliche Auge hat die Eigenschaft, eine Farbe dann als rein wahrzunehmen, wenn das Konzentrationsverhältnis in bezug auf eine zweite farbige Komponente den Wert 10:1 nicht unterschreitet. Ist die Konzentration der Indikatorsäure zehnmal so hoch wie die der Indikatorbase: $c(\text{Ind}^-)/c(\text{HInd}) = 1/10$, d.h. gilt $\text{pH} = \text{pK}_S - 1$, so nimmt das Auge praktisch nur die Farbe der Indikatorsäure wahr. Beträgt umgekehrt die Konzentration der Indikatorbase das 10-fache der Konzentration der Indikatorsäure: $c(\text{Ind}^-)/c(\text{HInd}) = 10$, d.h. gilt $\text{pH} = \text{pK}_S + 1$, so registriert man die Farbe der Indikatorbase.

Ein *zweifarbiger* pH-Indikator ändert demnach seine Farbe über eine Breite von zwei pH-Einheiten (**Umschlagsbereich** oder **Umschlagsintervall**). Es gilt: **$\text{pH} = \text{pK}_S \pm 1$** . Methylrot ist ein zweifarbiger Indikator (*sauer*: rot, *basisch*: gelb), Phenolphthalein dagegen ein einfarbiger Indikator (*sauer*: farblos, *basisch*: rot).

3 Hinweise zur Versuchsdurchführung

3.1 Alkalimetrische Bestimmung von starken und schwachen Säuren

3.1.1 Titration einer Salzsäure mit 0,1 M NaOH

a) Übung:

Vorlegen von genau 10 ml 0,1 M Salzsäure in einen 200 ml Weithalslerlenmeyerkolben, mit dest. Wasser auf ca. 100 ml verdünnen, 3 Tropfen Phenolphthaleinlösung zugeben und mit 0,1 M NaOH-Maßlösung unter ständigem Durchmischen bis zum Umschlag von farblos nach rot titrieren. Als Ende der Titration ist die Rotfärbung anzusehen, die mindestens eine Minute erhalten bleibt. Die Titration ist 1 - 2 mal zu wiederholen!

Beachte: Bei dieser Übung muss das verbrauchte Volumen an NaOH-Maßlösung am Äquivalenzpunkt exakt dem Volumen an vorgelegter Salzsäure (10 ml!) entsprechen!

$$\text{Also gilt: } v_{\text{Säure}} (\text{vorgelegt}) = v_{\text{Base}} (\text{verbraucht})$$

b) Analyse:

Für die auszuführenden analytischen Bestimmungen (hier: alkalimetrische Bestimmung einer Salzsäure!) werden Ihnen die Untersuchungslösungen in einem 100 ml-Maßkolben ausgegeben. Der Maßkolben wird zunächst mit dest. Wasser bis zur Eichmarke aufgefüllt (Meniskus der Flüssigkeit liegt auf der Markierung auf!), verschlossen und **intensiv geschüttelt**, um eine gute Durchmischung der Lösung zu gewährleisten. Mit Hilfe einer 10ml-Pipette werden die Proben in Weithalslerlenmeyerkolben vorgegeben, mit etwa 100 ml dest. Wasser verdünnt und nach Indikatorzugabe analog 3.1.1 a) mit 0,1 M NaOH titriert. Auf diese Art und Weise lassen sich pro Untersuchungslösung maximal 9 Titrations durchzuführen. Um einen vernünftigen Mittelwert des verbrauchten Volumens v bilden zu können, sind mindestens 3 Titrations notwendig!

Hinweise zur Auswertung:

Als Grundlage für die Berechnung des Gehalts der Untersuchungslösung nehmen Sie den Mittelwert des für die durchgeführten Titrations verbrauchten Volumens v_A . Die *Berechnung* des Gehalts der Untersuchungslösung erfolgt *nach Gleichung (6)*.

Beachten Sie, dass der anzugebene Gehalt der Lösung 10 mal größer ist als der berechnete, da Sie für jede Bestimmung nur 10 ml der Untersuchungslösung verwendet haben.

3.1.2 Titration einer Essigsäure mit 0,1 M NaOH

a) Analyse:

Bestimmung des CH_3COOH -Gehaltes einer Essigsäure mit 0,1 mol/l NaOH; Durchführung und Auswertung s. 3.1.1 !

Achtung: In der Nähe des Äquivalenzpunktes für **gute Durchmischung** sorgen (Essigsäure ist ein schwacher Elektrolyt)!

3.2 Acidimetrische Bestimmung einer starken Base:

Titration einer NaOH mit 0,1 N Schwefelsäure

a) Übung:

Vorlegen von 10 ml 0,1 mol/l NaOH in einem 200 ml Weithals-erlenmeyerkolben; mit deionisiertem Wasser auf ca. 100 ml verdünnen, 3 Tropfen Methylrot zugeben und mit Schwefelsäure der **Normalität $c_n = 0,1 \text{ mol/l}$** unter ständigem Durchmischen bis zum Umschlag von gelb nach rot titrieren. Beobachten Sie genau die Farbänderung am Äquivalenzpunkt!

Hier muss wieder gelten: $v_{\text{Base}} (\text{vorgelegt}) = v_{\text{Säure}} (\text{verbraucht})$

b) Analyse:

Bestimmung des NaOH-Gehaltes einer Natronlauge mit 0,1 N H_2SO_4 ; Durchführung und Auswertung wie unter 3.1.1 !

4 Kontrollfragen

- 4.1 Formulieren Sie die Umsetzung von je 1 mol Salzsäure, Schwefelsäure bzw. Phosphorsäure mit Natronlauge und geben Sie die Verhältnisse der stöchiometrischen Faktoren an! Gehen Sie auf den Zusammenhang zwischen den Konzentrationsmaßen Molarität und Normalität ein und geben Sie die Berechnungsformeln an.
- 4.2 Warum zeigt Regenwasser eine schwach saure Reaktion? (Reaktionsgleichung formulieren) Wie ist das saure Verhalten nachweisbar? (2 Möglichkeiten angeben)
- 4.3 Kann man feuchtes Ammoniakgas mit konzentrierter Schwefelsäure vom Wasserdampf befreien? Geben Sie die Reaktionsgleichung an!
- 4.4 Erläutern Sie kurz Zusammensetzung und Wirkungsweise von Puffersystemen! Berechnen Sie mit Hilfe der Gleichung von Henderson-Hasselbalch den pH-Wert eines Acetatpuffers für identische Konzentrationen an Säure und Salz ($pK_s = 4,75$)! Nennen Sie Einsatzgebiete für Puffersysteme in der Technik!
- 4.5 Skizzieren Sie die Titrationskurven (pH-Wert = Ordinate, zugegebene ml NaOH = Abszisse) für die Titration von 100 ml 0,01N Salzsäure bzw. 100 ml 0,01N Essigsäure mit 20ml 0,1mol/l NaOH in **ein** Diagramm! Kennzeichnen Sie den Äquivalenz- und den Neutralpunkt! Warum unterscheiden sich beide Kurven?
- 4.6 Man mischt einen Liter Salzsäure der Konzentration $c = 1 \text{ mol/l}$ mit zwei Litern Natronlauge, die ebenfalls die Konzentration $c = 1 \text{ mol/l}$ besitzen. Welchen pH-Wert hat die entstehende Lösung?

- 4.7 Welche Farbe weisen die folgenden Indikatoren beim pH-Wert 3 und 10 auf: Lackmus, Methylrot, Phenolphthalein ?
- 4.8 Was versteht man unter der Protolyse in Salzlösungen? Reagiert eine wässrige Natriumacetatlösung sauer oder basisch? (Begründung mit Reaktionsgleichung)

5 Arbeitsschutz im chemischen Praktikum

Für die in diesem Versuchskomplex durchzuführenden Laborarbeiten, insbesondere den **Umgang mit Gefahrstoffen**, gelten die folgenden, in der Arbeitsschutzunterweisung erläuterten, *Betriebsanweisungen (BA) nach §20 Gefahrstoffverordnung*:

1. Arbeitsplatzbezogene BA (Allgemeine Laborordnung des Praktikumlabor)
2. Stoffbezogene BA für die laut Praktikumsvorschrift verwendeten Stoffe und Zubereitungen

Die Betriebsanweisungen sind Bestandteil der Versuchsvorschrift und hängen im Labor aus!

Erste Hilfe bei Unfällen wird durch das Lehrpersonal organisiert.

Ersthelfer: Frau Dipl.-Chem. U. Greif

Literatur:

- G.Jander, E.Blasius; Einführung in das anorganisch-chemische Praktikum, S.Hirzel Verlag, Stuttgart 1995.
- H.-G. Henning, W. Jugelt, G. Sauer; Praktische Chemie, Verlag Harri Deutsch, Thun und Frankfurt am Main, 1991.
- D.Flottmann, D.Forst, H.Roßwag; Chemie für Ingenieure, Springer Verlag 2003.
- R.Pfestorf, H.Kadner; Chemie – ein Lehrbuch für Fachhochschulen, Verlag Harri Deutsch, Thun und Frankfurt am Main 2000.