

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

Die Titration ist eine klassische chemische Analyseverfahren der quantitativen Bestimmung (wie viel Analyt ist enthalten?). Für die Analyse wird eine Maßlösung benötigt, dies ist eine Lösung mit exakt bekannter Konzentration. Üblicherweise werden die Sollkonzentration und ein Titer angegeben, als Titer wird der Korrekturfaktor bezeichnet, um von der Sollkonzentration auf die tatsächliche Konzentration zu kommen. Das Herstellen von Maßlösungen erfordert den Einsatz von präzisen Glasgeräten (Maßkolben) und sauberem Arbeiten. Die exakte Bestimmung von Volumina und der Einsatz sauberer Glasgeräte sind dabei unverzichtbar.

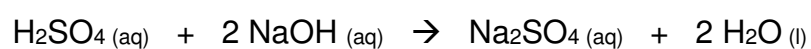
Eine weit verbreitete Form der Titration basiert auf einer Säure-Base-Reaktion. Dabei kommt es zu einer Neutralisationsreaktion von einer Säure mit einer Base. Während der Reaktion ändert sich der pH-Wert der Lösung, dies kann durch einen Indikator (organischer Farbstoff, der selbst eine schwache Säure ist und pH-Wertabhängig seine Struktur und damit 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?
7. Wie lautet die Reaktionsgleichung für die Neutralisation von Schwefelsäure mit Natronlauge in wässriger Lösung?

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 kurzem Warten 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 Pelletsball 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.

c(H ₂ SO ₄) [%]	Dichte ρ bei 20°C [g/mL]	c(H ₂ SO ₄) [mol/L]
1	1,0051	0,103
2	1,0118	0,206
3	1,0184	0,312
4	1,0250	0,418
5	1,0317	0,526
6	1,0385	0,635
7	1,0453	0,746
8	1,0522	0,858
9	1,0591	0,972
10	1,0661	1,087
11	1,0731	1,203
12	1,0802	1,321
13	1,0874	1,442
14	1,0947	1,563
15	1,1020	1,685
16	1,1094	1,810
17	1,1168	1,936
18	1,1234	2,063
19	1,1318	2,192
20	1,1394	2,324
21	1,1471	2,456
22	1,1548	2,591
23	1,1626	2,726
24	1,1704	2,864
25	1,1783	3,004
26	1,1862	3,144
27	1,1942	3,287
28	1,2023	3,432
29	1,2104	3,579
30	1,2185	3,728
31	1,2267	3,878
32	1,2349	4,029
33	1,2432	4,183
34	1,2515	4,338
35	1,2599	4,496
36	1,2684	4,656
37	1,2769	4,818
38	1,2855	4,981
39	1,2941	5,146
40	1,3028	5,313
41	1,3116	5,483
42	1,3205	5,655
43	1,3294	5,828

Beispiel:

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

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

Mit Hilfe folgender Wertepaare aus der obigen Tabelle kann die Stoffmengenkonzentration für eine H_2SO_4 der Dichte = $1,076 \text{ g/cm}^3$ interpoliert 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 H_2SO_4 -Lösung mit einer Stoffmengenkonzentration von $c = 1,2512 \text{ mol/L}$ werden benötigt, um 250 mL einer H_2SO_4 -Lösung mit einer Stoffmengenkonzentration von ca. $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,05 \text{ mol/L}$ zu erhalten?

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

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

$$\underline{\underline{=}}$$

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

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

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

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

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

Um 250 mL einer H_2SO_4 -Lösung mit einer Stoffmengenkonzentration von ca. $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,05 \text{ mol/L}$ herzustellen werden 9,99 mL einer H_2SO_4 -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 H_2SO_4 -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.

Entnehmen Sie mit einem sauberen und trockenem Becherglas etwa 100 mL einer Natronlauge-Maßlösung aus dem Vorratsbehälter. 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 wird langsam unter gleichmäßigen Schwenken des Erlenmeyerkolbens die Maßlösung zugetropft. Sobald an der Eintropfstelle eine Verfärbung beobachtet wird, muss die weitere Zugabe von Schwefelsäure sehr langsam erfolgen. Wenn eine bleibende Farbänderung erzielt ist, ist der Verbrauch an Schwefelsäure festzustellen.

Geeignete Indikatoren für die Titration sind Bromthymolblau und Methylrot. Bromthymolblau hat einen pKs-Wert von 7,1. Er zeigt im basischen Milieu eine blaue Farbe, im neutralen eine grüne und im Sauren eine gelbe Farbe. Die Titration erfolgt von Blau nach Grün, Gelb bedeutet übertitriert. Methylrot hat einen pKs-Wert von 5,1. Er zeigt im basischen Milieu eine gelbe Farbe, im neutralen eine orangene Farbe und im Sauren eine rote Farbe. Die Titration erfolgt von Gelb nach Orange, Rot bedeutet übertitriert.

Wenn die hergestellte H_2SO_4 -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 H_2SO_4 -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 Titerbestimmung:

Verbrauch an H ₂ SO ₄ [mL]
Titration 1
Titration 2
Titration 3
Titration 4
Mittlerer Verbrauch an H ₂ SO ₄ [mL] $x =$

$$t_{H_2SO_4} = \frac{20 \text{ mL} \cdot t_{NaOH}}{x}$$

20 mL ... Soll-Verbrauch an H₂SO₄

t_{NaOH} ... Titer der 0,1 mol/L Natronlauge (steht auf dem Etikett)

x ... mittlerer Verbrauch an H₂SO₄ [mL]

Die hergestellte H₂SO₄-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 H₂SO₄*

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 Analysenlösung 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 H₂SO₄. Die Analysenlösung wird solange unter ständigem Schwenken titriert, bis eine dauerhafte Farbänderung bestehen bleibt. Eine Verfärbung nach gelb zeigt eine Übertitration an. Aus dem verbrauchten Volumen an H₂SO₄ wird die Masse an NaOH in der Analysenlösung berechnet.

Ergebnisse der Titration:

Verbrauch an H ₂ SO ₄ [mL]
Titration 1
Titration 2
Titration 3
Titration 4
Mittlerer Verbrauch an H ₂ SO ₄ [mL] $x =$

$$m_{NaOH} = x_{H_2SO_4} \cdot c_{H_2SO_4} \cdot t_{H_2SO_4} \cdot n \cdot M_{NaOH} \cdot A$$

$x_{H_2SO_4}$... mittlerer Verbrauch an H₂SO₄ [mL]

$c_{H_2SO_4}$... Soll-Konzentration von H₂SO₄ [mol/L]

$t_{H_2SO_4}$... Titer der H₂SO₄

n ... Stöchiometrischer Faktor (1 mol H₂SO₄ neutralisiert 2 mol NaOH)

M_{NaOH} ... molare Masse von NaOH [g/mol]

A ... Anzahl der Aliquote