

Potentiometrische Titrationsen in Theorie und Praxis

v. Alfons Reichert

1. Inhaltsverzeichnis

1. Inhaltsverzeichnis	2
2. Einleitung	3
3. Säure/Base-Reaktionen	4
3.1 Versuchsaufbau	4
3.2 Beispiele	6
3.2.1 Salzsäure mit Natronlauge	6
3.2.2 Ammoniak mit Salzsäure	10
3.2.3 Essigsäure mit Natronlauge	15
3.2.4 Ammoniak mit Essigsäure	20
3.2.5 Maleinsäure mit Natronlauge	25
3.2.6 Fumarsäure mit Natronlauge	28
3.2.7 Glycin/Salzsäure mit Natronlauge	31
3.2.8 Säuregehalt von Rosewein	35
3.2.9 Säuregehalt von Weißwein	38
3.2.10 Säuregehalt von Rotwein	40
3.2.11 Säuregehalt von Apfelwein	42
3.2.12 Säuregehalt von Balsamico-Essig	44
3.2.13 Säuregehalt von Branntwein-Essig	47
3.2.14 Säuregehalt von Zitronensaft	49
4. Fällungsreaktionen	52
4.1 Versuchsaufbau	52
4.2 Beispiele	54
4.2.1 Silbernitratlösung mit Natriumchloridlösung	54
4.2.2 Silbernitratlösung mit Kaliumrhodanidlösung	58
5. Redoxreaktionen	60
5.1 Versuchsaufbau	60
5.2 Beispiele	61
5.2.1 Eisen(II)chlorid mit Cer(IV)sulfat	61

2. Einleitung

Potentiometrische Titrations stellen eine vom wissenschaftlichen Standpunkt aus betrachtet interessante und für die Praxis bedeutende Anwendung zweier grundlegender Gesetze der Chemie dar, des Massenwirkungsgesetzes MWG und der Nernstschen Gleichung. Daher ist es nicht verwunderlich, dass sie in der Chemie der Oberstufe einen breiten Raum einnehmen. Da das MWG für alle Arten von chemischen Reaktionen Gültigkeit besitzt, lässt sich das Verfahren der potentiometrischen Titration auf verschiedene chemische Reaktionen anwenden, sofern an der Reaktion Ionen beteiligt sind, deren Potential gemessen werden kann. Da das MWG außerdem erst bei mehr als zwei Reaktionspartnern mathematisch kompliziert wird, kann man den Verlauf für einfache Reaktionen auch mathematisch explizit beschreiben. In allen anderen Fällen ist eine Näherungslösung möglich. Die Versuche zur potentiometrischen Titration sind vom Aufbau her recht einfach, wenn man über eine pH- bzw. Redoxelektrode verfügt. Nur bei Fällungsreaktionen muss man etwas mehr Aufwand betreiben, da man dann eine externe Bezugselektrode benötigt. Weil moderne pH-Meter außerdem meist über einen analogen Ausgang verfügen, an den ein Schreiber oder ein Computer angeschlossen werden kann, lässt sich der Verlauf der Titration kontinuierlich verfolgen. So erhält man eine Messkurve, die die Schüler auswerten können. Potentiometrische Titrations ermöglichen den Schülern also eine Reihe praktischer und theoretischer wissenschaftlicher Tätigkeiten, die ein moderner Chemieunterricht vermitteln sollte. Sieben praktische Beispiele aus der Lebensmittelchemie runden das Skript ab.

3. Säure/Base-Reaktionen

3.1 Versuchsaufbau

Abb. 1 zeigt den erforderlichen Versuchsaufbau.

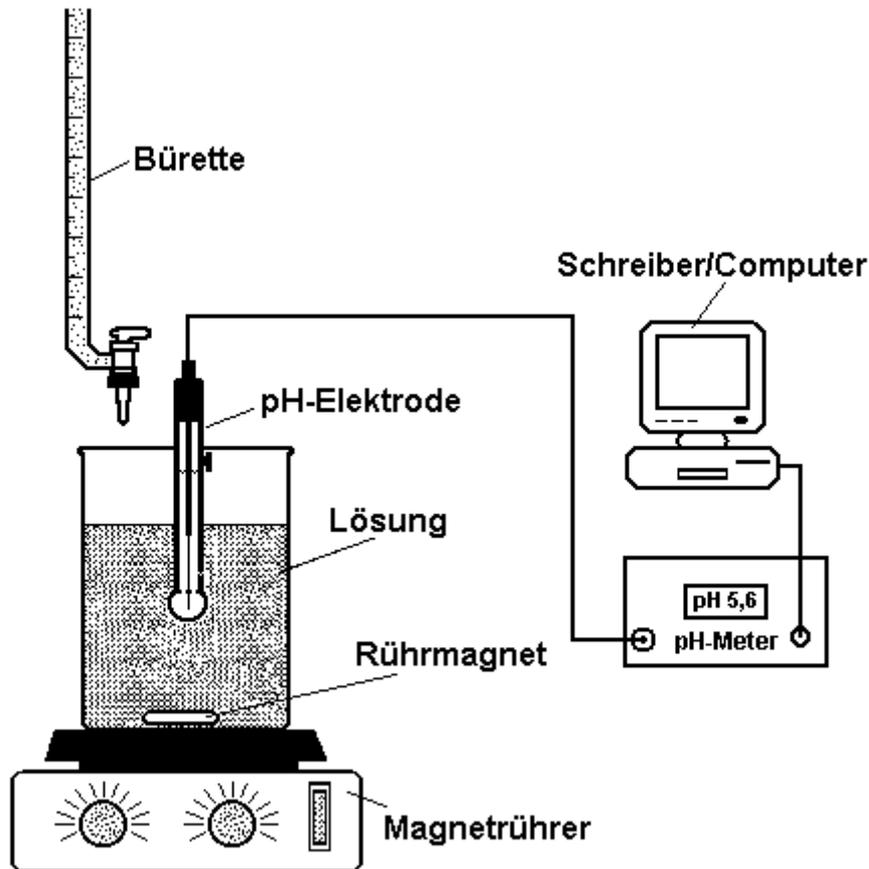


Abb.1 Versuchsaufbau für Säure/Base-Titrationen

Man benötigt also folgende Geräte:

- 1) ein Becherglas mit 250 ml Inhalt,
- 2) eine Bürette,
- 3) einen Magnetrührer,
- 4) eine pH-Elektrode,
- 5) ein pH-Meter mit analogem Schreiber Ausgang,
- 6) einen Schreiber oder Computer.

Diese Geräte sollten wohl in jeder einigermaßen gut sortierten Chemiesammlung zu finden sein. Statt eines Magnetrührers können sie natürlich auch einen mit Pressluft betriebenen Rührer benutzen. Er sollte nur gewährleisten, dass die pH-Elektrode beim Rühren stets ganz umspült wird.

Bei der Durchführung der Experimente sollte man folgende Punkte beachten. Man baut zunächst den Versuch gemäß Abb. 1 auf.

Dann ermittelt man mit zwei Eichlösungen die Spannung am Ausgang des pH-Meters pro pH-Wert. Diesen Werte benötigt man, damit man den Empfindlichkeitsbereich des Schreibers bzw. Computers entsprechend wählen kann. Bei manchen pH-Metern ist dieser Wert am Schreiber Ausgang bereits angegeben. Dann kann man sich die Eichung natürlich sparen. Da bei allen hier vorgestellten Säure/Base-Titrationsen ein pH-Bereich von maximal 12 Einheiten überstrichen wird, kann man sich die Spannungsdifferenz, die am Ausgang maximal auftreten kann, selbst ausrechnen und die Empfindlichkeit des Schreibers/Computers entsprechend einstellen. Auch die zeitliche Dauer der Titration sollte man vorher näherungsweise abschätzen. Hat man die Bürette so eingestellt, dass in 10 s 1 ml ausläuft, so benötigt man für die Zugabe von 20 ml Titer ca. 200 s. Damit die Kurve nicht zu stark auseinander gezogen wird, wäre dann ein Papiervorschub von 5 cm/min sinnvoll. Die Kurve wäre dann $200\text{s} \cdot 5\text{cm} / 60\text{s} = 16,7$ cm breit. Das entspricht in etwa dem Bereich, der auf einer DIN-A4-Seite normalerweise beschrieben wird.

Als nächstes füllt man die Bürette mit der Titerlösung und stellt sie so ein, dass in 10 s etwa 1 ml (s.o.) Lösung ausläuft. Die Bürette wird dann mit einem Stopfen verschlossen. Man pipettiert die zu titrierende Lösung ins Becherglas, bringt die Bürette mit dem Ausfluss über das Becherglas, schaltet den Rührer und sofern noch nicht geschehen das pH-Meter und den Schreiber/Computer ein und entfernt den Stopfen aus der Bürette. Nach Zufluss der gewünschten Titermenge schließt man den Hahn der Bürette, lässt den Schreiber bzw. Computer noch kurz laufen und stoppt dann den Papiervorschub bzw. die Messwertaufnahme durch den Computer.

Noch besser für die Versuche geeignet ist natürlich eine Steady-Flow-Bürette. Aber solche Büretten sind nach meiner Erfahrung nur in wenigen Sammlungen vorhanden.

In der beschriebenen Art und Weise habe ich die im folgenden Kapitel vorgestellten Messkurven aufgenommen. Die Originalkurven habe ich anschließend mit einem Scanner eingelesen und sie dann der besseren Übersichtlichkeit wegen mit Hilfe eines Grafikprogramms mit einem passenden Koordinatensystem versehen. Bei dieser Gelegenheit wurden auch die Spannungswerte der y-Achse wieder in pH-Einheiten und die Zeitwerte der x-Achse in Volumenangaben umgewandelt. So lassen sich die Kurven einfacher und schneller auswerten. Sie eignen sich hervorragend als Schülerübungsmaterial für Übungsaufgaben oder Klausuren.

3.2 Beispiele

3.2.1 Salzsäure mit Natronlauge

Vorlage: $V = 100 \text{ ml}$ Salzsäure ($c = 0,1 \text{ mol/l}$)

Titer: $V = 20 \text{ ml}$ Natronlauge ($c = 1 \text{ mol/l}$)

Ergebnis: s. Abb.1

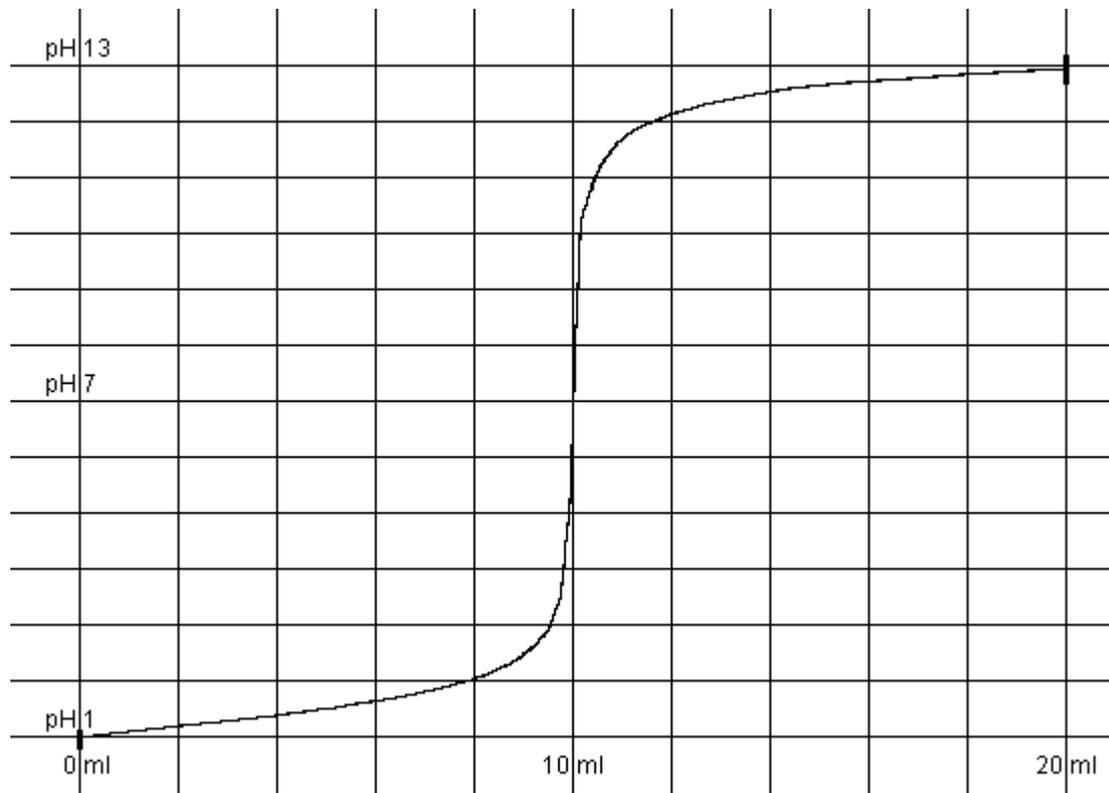


Abb.1: Experimentelle Kurve für die Titration von Salzsäure mit Natronlauge

Auswertung:

Der Kurvenverlauf lässt sich wie folgt qualitativ erklären. Salzsäure ist eine sehr starke Säure. Sie dissoziiert damit praktisch vollständig. Da sie zu Beginn in einer Konzentration von $c = 0,1 \text{ mol/l}$ vorliegt, beträgt der pH-Wert zu Beginn

$$\text{pH} = -\log(0,1) = 1.$$

Durch die Zugabe der Lauge werden die H^+ -Ionen der Säure durch die OH^- -Ionen der Lauge nach und nach zu Wasser neutralisiert. Ihre Konzentration sinkt. Der pH-Wert steigt daher relativ gleichmäßig an. Die aus der Dissoziation des Wassers freigesetzten H^+ -Ionen können dabei vernachlässigt werden, da ihre Menge im Vergleich zu den aus der Säure freigesetzten H^+ -Ionen viel zu klein ist. Erst in der Nähe des Äquivalenzpunktes kommen sie ins Spiel. Sind nämlich alle H^+ -Ionen der Säure neutralisiert, so werden H^+ -Ionen nur noch aus den Wassermolekülen freigesetzt. Die Konzentration der H^+ -Ionen sinkt daher in der Nähe des Äquivalenzpunktes schlagartig auf die H^+ Konzentration

in reinem Wasser, also auf $c = 1 \cdot 10^{-7}$ mol/l. Damit liegt am Äquivalenzpunkt ein pH-Wert von

$$\text{pH} = -\log(1 \cdot 10^{-7}) = 7$$

vor. Dabei spielt das im Wasser gelöste Kochsalz keine Rolle, da es in Wasser weder H^+ -Ionen noch OH^- -Ionen in nennenswerter Menge freisetzt. Die H^+ -Ionen des reinen Wassers geben jedoch nur für kurze Zeit den Ton an. Ein ml Lauge genügt, um eine sehr viel höhere Konzentration an OH^- -Ionen einzustellen als sie in reinem Wasser vorliegt. Darin beträgt sie nämlich genauso wie die H^+ Konzentration $c = 1 \cdot 10^{-7}$ mol/l. Diese erhöhte OH^- Konzentration drückt aufgrund des MWG's die H^+ Konzentration weit unter den Wert, der in reinem Wasser herrscht. Der pH-Wert steigt also weiter. Die weitere Zugabe an Lauge lässt die OH^- Konzentration weiter steigen und die H^+ Konzentration damit weiter fallen. Da das in etwa gleichmäßig vor sich geht, nimmt auch der pH-Wert kurz nach dem Äquivalenzpunkt relativ gleichmäßig zu, wenn auch nur langsam, da der pH-Wert nicht linear, sondern logarithmisch von der H^+ Konzentration abhängt.

Diese qualitative Deutung lässt sich mit Hilfe des MWG's auch quantitativ wie folgt beweisen. Da die Säure und die Lauge als sehr starke Säure bzw. Lauge praktisch vollständig dissoziieren, ist für die Beschreibung des Dissoziationsgleichgewichtes des Wassers von entscheidender Bedeutung, da sich die Konzentrationen der H^+ und OH^- -Ionen im Wasser gemäß dieses Gleichgewichtes einstellen. Setzt man darin die Gleichgewichtskonzentration der H^+ -Ionen gleich x , so gilt

$$[\text{H}^+] = x \text{ und}$$

$$[\text{OH}^-] = (c(\text{OH}^-) - (c(\text{H}^+) - x)).$$

Das Dissoziationsgleichgewicht lautet somit:

$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = x \cdot (c(\text{OH}^-) - (c(\text{H}^+) - x)) \quad (1).$$

Darin sind $c(\text{OH}^-)$ und $c(\text{H}^+)$ die Anfangskonzentrationen der betreffenden Ionen und $[\text{H}^+]$ und $[\text{OH}^-]$ jeweils die momentanen Gleichgewichtskonzentrationen. Dabei ändert sich $c(\text{OH}^-)$ durch die fortlaufende Zugabe von NaOH ständig. Von diesen zugegebenen OH^- -Ionen bleiben nach der Reaktion noch die übrig, die nicht mit H^+ -Ionen zu Wasser reagiert haben. Daher muss man von der Anfangskonzentration der OH^- -Ionen die Konzentration der H^+ -Ionen abziehen, die zu Wasser geworden sind, da die beiden Ionen im Verhältnis 1:1 miteinander reagieren. Die Konzentration der umgesetzten H^+ -Ionen ist aber gleich der anfänglichen Konzentration der H^+ -Ionen abzüglich der noch vorhandenen Gleichgewichtskonzentration. Löst man Gleichung 1 nach x auf, so erhält man:

$$x = (c(\text{H}^+) - c(\text{OH}^-))/2 + \text{sqr}(((c(\text{H}^+) - c(\text{OH}^-))/2)^2 + K_w)) \quad (2).$$

Die jeweilige Anfangskonzentration der OH^- -Ionen errechnet sich wie folgt:

$$\begin{aligned}c(\text{OH}^-) &= c_o(\text{OH}^-) \cdot V(\text{OH}^-) / V_{\text{ges}} \\ &= 1 \text{ mol/l} \cdot V(\text{OH}^-) / (0,1 \text{ l} + V(\text{OH}^-)).\end{aligned}$$

Darin ist V_{ges} das gesamte Volumen der Lösung, das man nach der Zugabe der OH^- -Ionen jeweils erhält und $c_o(\text{OH}^-)$ die ursprüngliche Konzentration der zugesetzten Natronlauge. Um Gleichung (2) lösen zu können, benötigt man noch die jeweilige Konzentration $c(\text{H}^+)$ der H^+ -Ionen. Zu Beginn beträgt sie

$$c_o(\text{H}^+) = 0,1 \text{ mol/l}.$$

Diese ursprüngliche Konzentration wird jedoch während der Titration durch die zugesetzte Natronlauge genauso wie die Natronlauge selbst verdünnt, so dass sie sich stetig ändert. Es gilt somit nach der Zugabe von $V(\text{OH}^-)$:

$$c(\text{H}^+) = 0,1 \text{ mol/l} \cdot 0,1 \text{ l} / (0,1 \text{ l} + V(\text{OH}^-))$$

Mit Hilfe der beiden Konzentrationsangaben $c(\text{H}^+)$ und $c(\text{OH}^-)$ und dem Wert für

$$K_w = 1 \cdot 10^{-14} \text{ (mol/l)}^2$$

kann man für jeden beliebigen Zeitpunkt gemäß Gleichung (2) x errechnen. Der Wert für x wird im letzten Rechenschritt benutzt, um den pH-Wert zu irgendeinem Zeitpunkt zu ermitteln. Es gilt:

$$\text{pH} = -\log([\text{H}^+]) = -\log(x)$$

Damit hat man alle Informationen zur Verfügung, um den Titrationsvorgang z. B. mit Excel rechnerisch und grafisch auswerten zu können. Man erhält so die Kurve in Abb. 2.

Die theoretische und die experimentelle Kurve ähneln sich in ihrem grundsätzlichen Verlauf sehr. Vergleicht man die experimentell bzw. theoretisch ermittelten pH-Werte für einige ausgewählte Punkte miteinander, so erhält man Tabelle 1.

Man erkennt, dass die theoretischen und experimentellen Wert recht gut übereinstimmen. Lediglich zu Beginn steigen die experimentellen Werte etwas schneller an. Einen Grund dafür konnte ich nicht finden.

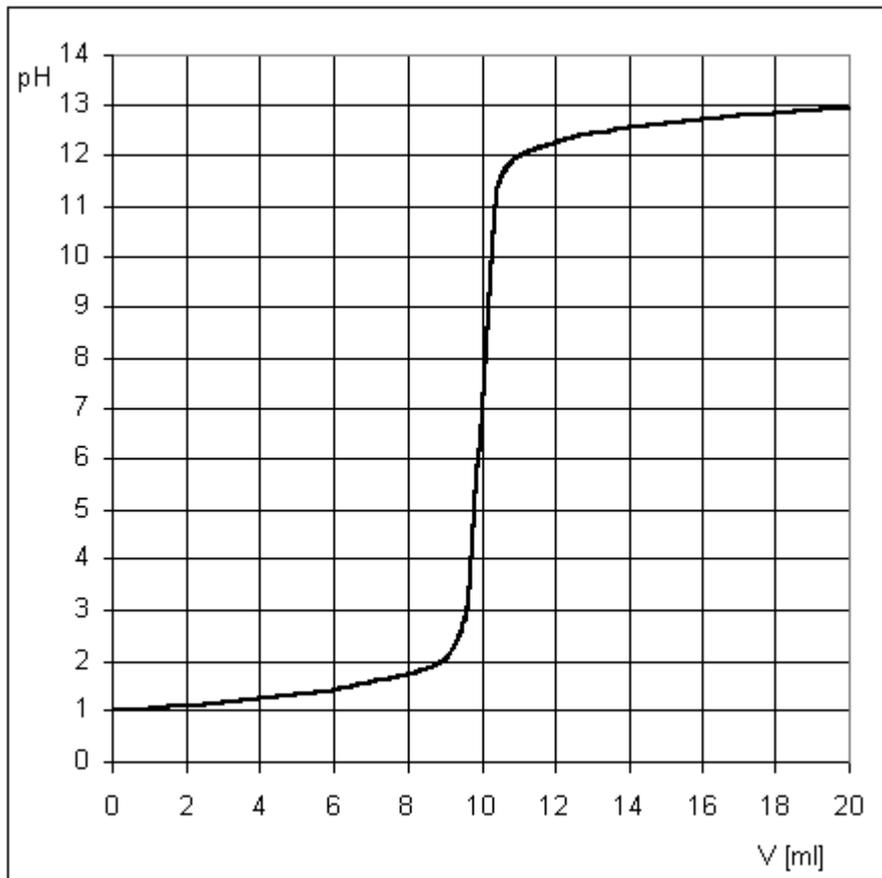


Abb.2: Theoretische Kurve für die Titration von Salzsäure mit Natronlauge

V[ml]	pH(th)	pH(exp)
0	1,0	1,0
2	1,1	1,2
4	1,2	1,3
6	1,5	1,6
8	1,8	2,0
10	7,0	7,0
12	12,2	12,1
14	12,6	12,5
16	12,8	12,8
18	12,9	12,9
20	12,95	12,95

Tabelle 1: Titration von Salzsäure mit Natronlauge

3.2.2 Ammoniak mit Salzsäure

Vorlage: V = 100 ml NH₃-Lösung (c = 0,1 mol/l)

Titer: V = 20 ml Salzsäure (c = 1 mol/l)

Ergebnis: s. Abb. 1

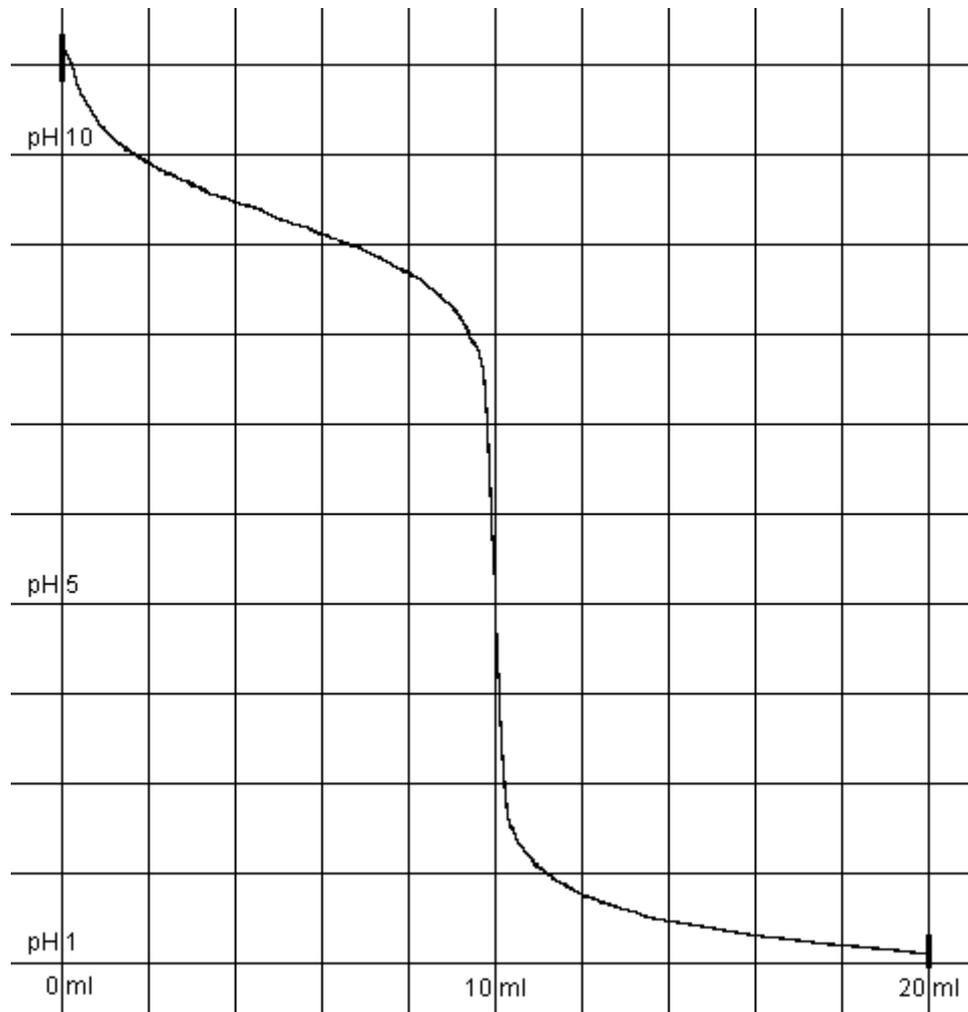
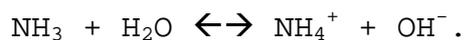


Abb.1: Experimentelle Kurve für die Titration von Ammoniak mit Salzsäure

Auswertung:

Der Kurvenverlauf lässt sich qualitativ wie folgt erklären. Ammoniak ist eine schwache Lauge. Sie dissoziiert in Wasser nur zu einem geringen Teil gemäß der folgenden Reaktionsgleichung



Das Massenwirkungsgesetz lautet also:

$$K_B = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

wobei die Konzentration des Wassers als konstant vorausgesetzt wird und damit in die MWG-Konstante K_B mit eingerechnet werden kann. Die Konzentration der OH^- -Ionen lässt sich daher bei bekanntem K_B -Wert leicht errechnen. Es gilt:

$$\begin{aligned}[\text{OH}^-] &= [\text{NH}_4^+] = (K_B \cdot [\text{NH}_3])^{1/2} = (1,78 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l} \cdot 0,1 \text{ mol/l})^{1/2} \\ &= 1,33 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l},\end{aligned}$$

wobei man näherungsweise annehmen darf, dass die Gleichgewichtskonzentration des Ammoniaks gleich der Ausgangskonzentration ist, weil Ammoniak nur wenig dissoziiert. Der pOH-Wert beträgt damit

$$\text{pOH} = -\log([\text{OH}^-]) = 2,9.$$

Für den pH-Wert gilt somit

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 11,1.$$

Da die Konzentration von NH_4^+ gleich der Konzentration von OH^- ist und beide zu Beginn nur $1,33 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ betragen, sind also in der Tat nur wenige Ammoniakmoleküle dissoziiert, so dass die obige Annahme näherungsweise gerechtfertigt ist. Wird jetzt Salzsäure zugegeben, so werden die OH^- -Ionen abgefangen und als Wassermoleküle gebunden. Dadurch sinkt ihre Konzentration und damit der pH-Wert schlagartig stark ab. Das hat zur Folge, dass Ammoniakmoleküle vermehrt mit Wassermolekülen reagieren, so dass die Konzentration an NH_4^+ -Ionen relativ zum Ausgangswert sehr rasch ansteigt. Gleichzeitig fällt die Konzentration an Ammoniak. Bei weiterer Zugabe von Salzsäure ändert sich das Verhältnis von NH_3 zu NH_4^+ nur wenig, da fast nur noch die von den H^+ -Ionen gebundenen OH^- -Ionen durch neue ersetzt werden. Somit sinkt auch der pH-Wert nur noch verhältnismäßig geringfügig. In der Nähe des Äquivalenzpunktes kommt dann wieder das Dissoziationsgleichgewicht des Wassers mit ins Spiel. Allerdings fällt der pH-Wert am Äquivalenzpunkt nicht auf $\text{pH} = 7$ ab, sondern nur auf $\text{pH} = 5$, da kein reines Wasser vorliegt, sondern eine wässrige Lösung von NH_4Cl . Dieses löst sich im Wasser in Form von Ionen, wobei die NH_4^+ -Ionen als konjugierte Säure der schwachen Lauge NH_3 ihrerseits ein wenig dissoziieren und dabei H^+ -Ionen freisetzen. Diese senken den pH-Wert unter $\text{pH} = 7$. Im weiteren Verlauf sind diese H^+ -Ionen jedoch von geringer Bedeutung, da der Überschuss an Salzsäure ungleich mehr H^+ -Ionen freisetzt und somit den pH-Wert drastisch absinken lässt. Für den pH-Wert sind also offensichtlich zwei Gleichgewichte verantwortlich, die sich in der Lösung während der Titration jeweils neu einstellen und zwar:

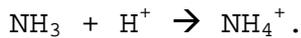
- 1) das Dissoziationsgleichgewicht des Wassers und
- 2) das Dissoziationsgleichgewicht des Ammoniaks.

Mit Hilfe dieser beiden Gleichgewichte lässt sich die Reaktion daher auch quantitativ beschreiben. Die betreffenden MWG's lauten:

$$K_W = [H^+] \cdot [OH^-] \quad (1) \text{ und}$$

$$K_B = \frac{[OH^-] \cdot [NH_4^+]}{[NH_3]} \quad (2)$$

Gesucht ist letztendlich natürlich die Gleichgewichtskonzentration an $[H^+]$, da sie für den pH-Wert der Lösung verantwortlich ist. Und der wird ja während der Reaktion ständig gemessen. Es ist daher sinnvoll, diese Konzentration gleich x zu setzen. Ferner ergibt sich aus der Reaktionsgleichung



dass die sich einstellende Gleichgewichtskonzentration der Ammoniumionen $[NH_4^+]$ gleich der verbrauchten Konzentration an H^+ -Ionen ist. Diese wiederum ergibt sich aus der ursprünglichen Konzentration $c(H^+)$ der H^+ -Ionen abzüglich ihrer Gleichgewichtskonzentration $[H^+]$. Ferner ist die Gleichgewichtskonzentration von Ammoniak $[NH_3]$ gleich seiner Anfangskonzentration $c(NH_3)$ minus der umgesetzten Menge an Ammoniak. Letztere wiederum ist identisch mit der Konzentration der gebildeten Ammoniumionen. Dabei wird jeweils die zusätzliche Eigendissoziation des Ammoniaks vernachlässigt, da sonst die Berechnungen zu kompliziert würden. Es gelten also insgesamt folgende Gleichungen:

$$\begin{aligned} [H^+] &= x \\ [NH_4^+] &= c(H^+) - [H^+] \\ [NH_3] &= c(NH_3) - [NH_4^+] \\ &= c(NH_3) - (c(H^+) - [H^+]) \end{aligned}$$

Aus Gleichung (1) folgt:

$$[OH^-] = K_W / [H^+].$$

Berücksichtigt man diese Überlegung in den obigen Konzentrationsangaben und setzt diese dann in Gleichung (2) ein, so folgt:

$$K_B = \frac{K_W \cdot (c(H^+) - x)}{x \cdot (c(NH_3) - (c(H^+) - x))} \quad (3)$$

Löst man Gleichung (3) nach x auf, so erhält man

$$x = \frac{(K_B \cdot (c(H^+) - c(NH_3)) - K_W) / (2 \cdot K_B)}{1 + \sqrt{\left(\frac{K_B \cdot (c(H^+) - c(NH_3)) - K_W}{2 \cdot K_B}\right)^2 + \frac{K_W \cdot c(H^+)}{K_B}}} \quad (4)$$

Um x zu jedem Zeitpunkt berechnen zu können, benötigt man noch die jeweiligen Anfangskonzentrationen $c(H^+)$ und $c(NH_3)$. Sie ändern sich während der Titration laufend, da ständig HCl zuge-

setzt wird, wodurch sich das Volumen der Lösung stetig erhöht. Die momentane Anfangskonzentration der H^+ -Ionen errechnet sich wie folgt:

$$c(H^+) = c_o(H^+) \cdot V(H^+) / V_{ges} \\ = 1 \text{ mol/l} \cdot V(H^+) / (0,1 \text{ l} + V(H^+)).$$

Darin ist V_{ges} das gesamte Volumen der Lösung, das man nach der Zugabe der H^+ -Ionen jeweils erhält und $c_o(H^+)$ die ursprüngliche Konzentration der zugesetzten Salzsäure. Es fehlt noch die jeweilige Anfangskonzentration $c(NH_3)$ des Ammoniaks, um Gleichung (4) lösen zu können. Zu Beginn beträgt sie jedenfalls

$$c_o(NH_3) = 0,1 \text{ mol/l}.$$

Diese ursprüngliche Konzentration wird jedoch während der Titration durch die zugesetzte Salzsäure genauso wie die Salzsäure selbst verdünnt, so dass sie sich stetig ändert. Es gilt somit nach der Zugabe von $V(H^+)$:

$$c(NH_3) = 0,1 \text{ mol/l} \cdot 0,1 \text{ l} / (0,1 \text{ l} + V(H^+))$$

Mit Hilfe der beiden Konzentrationsangaben $c(NH_3)$ und $c(H^+)$ und den Werten für

$$K_W = 1 \cdot 10^{-14} \text{ (mol/l)}^2 \text{ und}$$

$$K_B = 1,78 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

kann man für jeden beliebigen Zeitpunkt gemäß Gleichung (4) x errechnen. Der Wert für x wird im letzten Rechenschritt benutzt, um den pH-Wert zu ermitteln. Es gilt:

$$\text{pH} = -\log([H^+]) = -\log(x)$$

Damit hat man alle Informationen zur Verfügung, um den Titrationsvorgang z. B. mit Excel rechnerisch und grafisch auswerten zu können. Man erhält die Kurve in Abb.2. Dabei muss man noch beachten, dass die Gleichung (3) keinen Wert für den pH-Wert für den Zeitpunkt liefert, zu dem noch keine Salzsäure zugesetzt wurde. Dann ist nämlich $c(H^+) = 0 \text{ mol/l}$. Das hätte zur Folge, dass man in Gleichung (4) für x den Wert 0 erhielte. Diesen pH-Wert errechnet man daher näherungsweise mit Hilfe des Dissoziationsgleichgewichtes des Ammoniaks, wie weiter oben gezeigt wurde. Bei der Ableitung der Gleichung (4) wurde ja die Eigendissoziation des Ammoniaks außer acht gelassen, um sie nicht unnötig kompliziert zu machen. Daher kann sie zu Beginn der Titration auch keine sinnvolle Lösung liefern, da zu diesem Zeitpunkt der pH-Wert ja gerade durch diese Eigendissoziation verursacht wird.

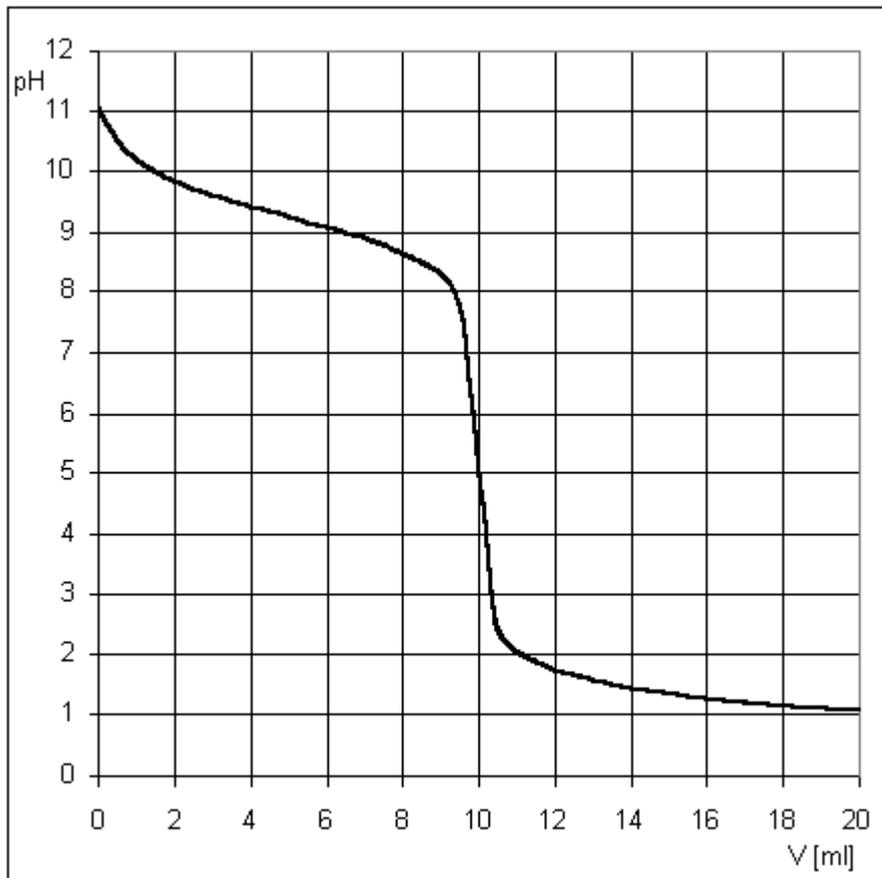


Abb.2: Theoretische Kurve für die Titration von Ammoniak mit Salzsäure

V[ml]	pH(th)	pH(exp)
0	11,05	11,1
2	9,9	9,9
4	9,5	9,5
6	9,1	9,1
8	8,7	8,7
10	5,0	5,0
12	1,8	1,8
14	1,5	1,5
16	1,2	1,3
18	1,1	1,2
20	1,05	1,1

Tabelle 1: Titration von Ammoniak mit Salzsäure

Beide Kurven ähneln sich in ihrem grundsätzlichen Verlauf sehr. Vergleicht man die experimentell bzw. theoretisch ermittelten pH-Werte für einige ausgewählte Punkte miteinander, so erhält man Tabelle 1. Man erkennt, dass die experimentellen und theoretischen Werte sehr gut übereinstimmen.

3.2.3 Essigsäure mit Natronlauge

Vorlage: V = 100 ml Essigsäure (c = 0,1 mol/l)

Titer: V = 20 ml Natronlauge (c = 1 mol/l)

Ergebnis: s. Abb.1

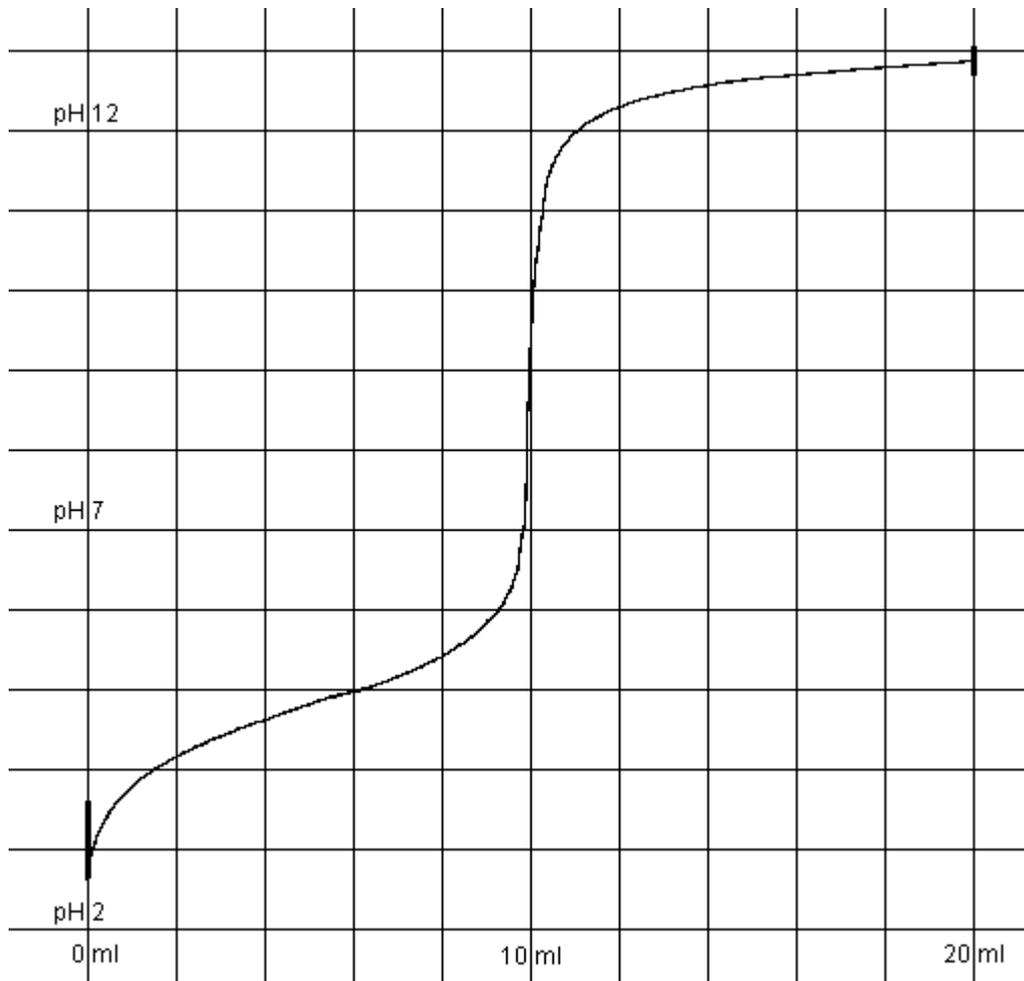
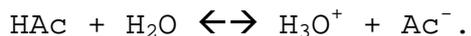


Abb.1: Experimentelle Kurve für die Titration von Essigsäure mit Natronlauge

Auswertung:

Der Kurvenverlauf lässt sich qualitativ ähnlich wie in Kapitel 2.3.2 erklären. Nur liegt hier zu Beginn die Essigsäure als eine schwache Säure vor. Sie dissoziiert in Wasser nur zu einem geringen Teil gemäß der folgenden Reaktionsgleichung



Das Massenwirkungsgesetz lautet also:

$$K_S = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]}$$

wobei die Konzentration des Wassers als konstant vorausgesetzt wird und damit in die MWG-Konstante K_S mit eingerechnet werden

kann. Außerdem schreibe ich in Zukunft der Einfachheit halber H^+ statt H_3O^+ . Die Konzentration der H^+ -Ionen lässt sich daher bei bekanntem K_S -Wert leicht errechnen. Es gilt:

$$\begin{aligned} [H^+] = [Ac^-] &= (K_S * [HAc])^{1/2} = (1,78 * 10^{-5} \text{ mol/l} * 0,1 \text{ mol/l})^{1/2} \\ &= 1,33 * 10^{-3} \text{ mol/l}, \end{aligned}$$

wobei man näherungsweise annehmen darf, dass die Gleichgewichtskonzentration der Essigsäure gleich der Ausgangskonzentration ist, weil Essigsäure nur wenig dissoziiert. Der pH-Wert beträgt damit

$$\text{pH} = -\log([H^+]) = 2,9.$$

Da die Konzentration von Ac^- gleich der Konzentration von H^+ ist und beide zu Beginn nur $1,33 * 10^{-3} \text{ mol/l}$ betragen, sind also in der Tat nur wenige Essigsäuremoleküle dissoziiert, so dass die obige Annahme näherungsweise gerechtfertigt ist. Wird jetzt Natronlauge zugegeben, so werden die H^+ -Ionen abgefangen und als Wassermoleküle gebunden. Dadurch sinkt ihre Konzentration und der pH-Wert steigt schlagartig stark ab. Das hat zur Folge, dass Essigsäuremoleküle vermehrt mit Wassermolekülen reagieren, so dass die Konzentration an Ac^- -Ionen relativ zum Ausgangswert sehr rasch ansteigt. Gleichzeitig fällt die Konzentrationen an Essigsäure. Bei weiterer Zugabe von Natronlauge ändert sich das Verhältnis von HAC zu Ac^- nur wenig, da fast nur noch die von den OH^- -Ionen gebundenen H^+ -Ionen durch neue ersetzt werden. Somit steigt auch der pH-Wert nur noch verhältnismäßig geringfügig. In der Nähe des Äquivalenzpunktes kommt dann wieder das Dissoziationsgleichgewicht des Wassers mit ins Spiel. Allerdings steigt der pH-Wert am Äquivalenzpunkt nicht nur auf $\text{pH} = 7$ an, sondern auf $\text{pH} = 9$, da kein reines Wasser vorliegt, sondern eine wässrige Lösung von Natriumacetat. Dieses löst sich im Wasser in Form von Ionen, wobei die Ac^- -Ionen als konjugierte Base der schwachen Säure HAC ihrerseits einwenig dissoziieren und dabei OH^- -Ionen freisetzen. Diese lassen den pH-Wert über $\text{pH} = 7$ steigen. Im weiteren Verlauf sind diese OH^- -Ionen jedoch von geringer Bedeutung, da der Überschuss an Natronlauge ungleich mehr OH^- -Ionen freisetzt und somit den pH-Wert drastisch steigen lässt. Für den pH-Wert sind also offensichtlich zwei Gleichgewichte verantwortlich, die sich in der Lösung während der Titration jeweils neu einstellen und zwar:

3) das Dissoziationsgleichgewicht des Wassers und

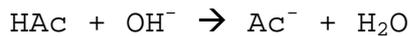
4) das Dissoziationsgleichgewicht der Essigsäure.

Mit Hilfe dieser beiden Gleichgewichte lässt sich die Reaktion daher auch quantitativ beschreiben. Die betreffenden MWG's lauten:

$$K_W = [H^+] * [OH^-] \quad (1) \text{ und}$$

$$K_S = \frac{[H^+][Ac^-]}{[HAc]} \quad (2)$$

Gesucht ist letztendlich natürlich die Gleichgewichtskonzentration an $[H^+]$, da sie für den pH-Wert der Lösung verantwortlich ist. Und der wird ja während der Reaktion ständig gemessen. Es ist daher sinnvoll, diese Konzentration gleich x zu setzen. Ferner ergibt sich aus der Reaktionsgleichung



dass die sich einstellende Gleichgewichtskonzentration der Acetationen $[Ac^-]$ gleich der verbrauchten Konzentration an OH^- -Ionen ist. Diese wiederum ergibt sich aus der ursprünglichen Konzentration $c(OH^-)$ der OH^- -Ionen abzüglich ihrer Gleichgewichtskonzentration $[OH^-]$. Ferner ist die Gleichgewichtskonzentration der Essigsäure $[HAc]$ gleich ihrer Anfangskonzentration $c(HAc)$ minus der umgesetzten Menge an Essigsäure. Letztere wiederum ist identisch mit der Konzentration der gebildeten Acetationen. Dabei wird jeweils die zusätzliche Eigendissoziation der Essigsäure vernachlässigt, da sonst die Berechnungen zu kompliziert würden. Es gelten also insgesamt folgende Gleichungen:

$$\begin{aligned} [H^+] &= x \\ [Ac^-] &= c(OH^-) - [OH^-] \\ [HAc] &= c(HAc) - [Ac^-] \\ &= c(HAc) - (c(OH^-) - [OH^-]) \end{aligned}$$

Aus Gleichung (1) folgt:

$$[OH^-] = K_W/[H^+].$$

Berücksichtigt man diese Überlegung in den obigen Konzentrationsangaben und setzt diese dann in Gleichung (2) ein, so folgt:

$$K_S = \frac{x \cdot (c(OH^-) - K_W/x)}{c(HAc) - (c(OH^-) - K_W/x)} \quad (3)$$

Löst man Gleichung (3) nach x auf, so erhält man

$$x = \frac{(K_W + K_S \cdot (c(HAc) - c(OH^-)))/(2 \cdot c(OH^-)) + \sqrt{((K_W + K_S \cdot (c(HAc) - c(OH^-)))/(2 \cdot c(OH^-)))^2 + K_S \cdot K_W/c(OH^-)}}{1} \quad (3)$$

Um x zu jedem Zeitpunkt berechnen zu können, benötigt man noch die jeweiligen Anfangskonzentrationen $c(OH^-)$ und $c(HAc)$. Sie ändern sich während der Titration laufend, da ständig NaOH zugeetzt wird, wodurch sich das Volumen der Lösung stetig er-

höht. Die momentane Anfangskonzentration der OH^- -Ionen errechnet sich wie folgt:

$$\begin{aligned}c(\text{OH}^-) &= c_o(\text{OH}^-) \cdot V(\text{OH}^-) / V_{\text{ges}} \\ &= 1 \text{ mol/l} \cdot V(\text{OH}^-) / (0,1 \text{ l} + V(\text{OH}^-)).\end{aligned}$$

Darin ist V_{ges} das gesamte Volumen der Lösung, das man nach der Zugabe der OH^- -Ionen jeweils erhält und $c_o(\text{OH}^-)$ die ursprüngliche Konzentration der zugesetzten Natronlauge. Es fehlt noch die jeweilige Anfangskonzentration $c(\text{HAc})$ der Essigsäure. Zu Beginn der Titration beträgt sie jedenfalls

$$c_o(\text{HAc}) = 0,1 \text{ mol/l}.$$

Diese ursprüngliche Konzentration wird jedoch während der Titration durch die zugesetzte Natronlauge genauso wie die Natronlauge selbst verdünnt, so dass sie sich stetig ändert. Es gilt somit nach der Zugabe von $V(\text{OH}^-)$:

$$c(\text{HAc}) = 0,1 \text{ mol/l} \cdot 0,1 \text{ l} / (0,1 \text{ l} + V(\text{OH}^-))$$

Mit Hilfe der beiden Konzentrationsangaben $c(\text{HAc})$ und $c(\text{OH}^-)$ und den Werten für

$$K_w = 1 \cdot 10^{-14} \text{ (mol/l)}^2 \text{ und}$$

$$K_s = 1,78 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

kann man für jeden beliebigen Zeitpunkt gemäß Gleichung (3) x errechnen. Der Wert für x wird im letzten Rechenschritt benutzt, um den pH-Wert zu irgendeinem Zeitpunkt zu ermitteln. Es gilt:

$$\text{pH} = -\log([\text{H}^+]) = -\log(x)$$

Damit hat man alle Informationen zur Verfügung, um den Titrationsvorgang z. B. mit Excel rechnerisch und grafisch auswerten zu können. Man erhält die Kurve in Abb.2. Dabei muss man noch beachten, dass die Gleichung (3) keinen Wert für den pH-Wert für den Zeitpunkt liefert, zu dem noch keine Natronlauge zugesetzt wurde. Dann ist nämlich $c(\text{OH}^-) = 0 \text{ mol/l}$. Das hätte zur Folge, dass man in Gleichung (3) durch 0 dividieren müsste, was mathematisch nicht definiert ist. Diesen pH-Wert errechnet man daher näherungsweise mit Hilfe des Dissoziationsgleichgewichtes der Essigsäure, wie weiter oben gezeigt wurde. Bei der Ableitung der Gleichung (3) wurde ja die Eigendissoziation der Essigsäure außer acht gelassen, um sie nicht unnötig kompliziert zu machen. Daher kann sie zu Beginn der Titration auch keine sinnvolle Lösung liefern, da zu diesem Zeitpunkt der pH-Wert ja gerade durch diese Eigendissoziation verursacht wird.

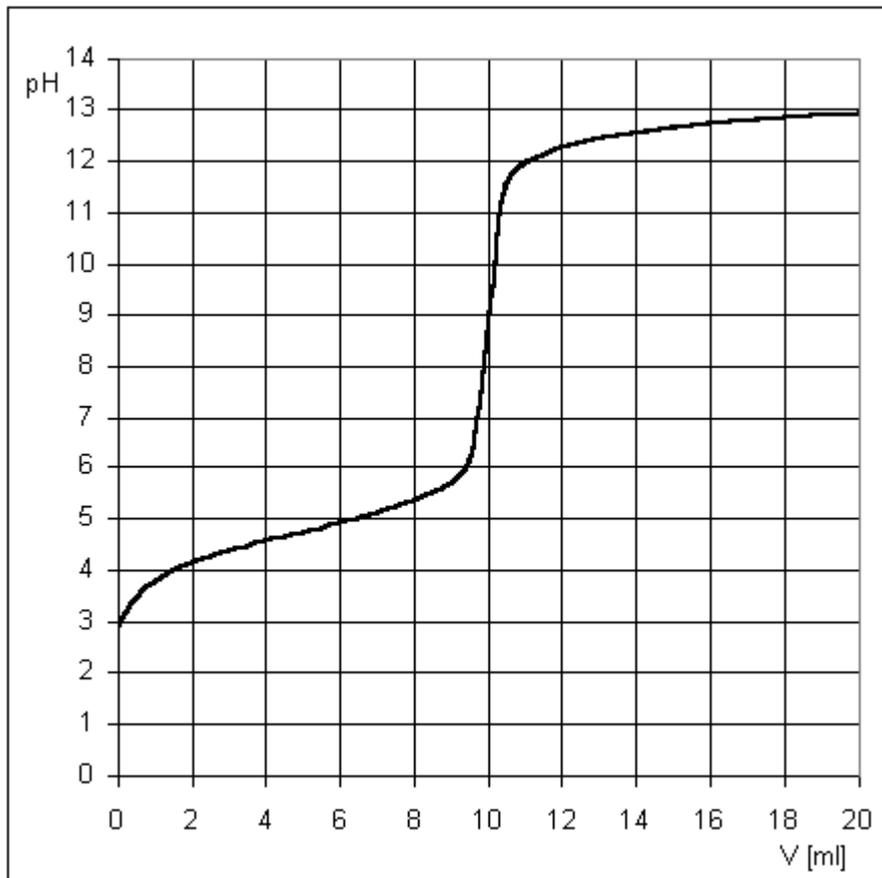


Abb.2: Theoretische Kurve für die Titration von Essigsäure mit Natronlauge

V[ml]	pH(th)	pH(exp)
0	2,95	2,9
2	4,1	4,2
4	4,6	4,7
6	4,95	5,0
8	5,3	5,4
10	9,0	9,0
12	12,2	12,3
14	12,6	12,7
16	12,8	12,8
18	12,9	12,85
20	12,95	12,9

Tabelle 1: Titration von Essigsäure mit Natronlauge

Beide Kurven ähneln sich in ihrem grundsätzlichen Verlauf sehr. Vergleicht man die experimentell bzw. theoretisch ermittelten pH-Werte für einige ausgewählte Punkte miteinander, so erhält man Tabelle 1. Man erkennt, dass die theoretischen und experimentellen Werte recht gut übereinstimmen.

3.2.4 Ammoniak mit Essigsäure

Vorlage: $V = 100 \text{ ml}$ Ammoniak ($c = 0,1 \text{ mol/l}$)

Titer: $V = 20 \text{ ml}$ Essigsäure ($c = 1 \text{ mol/l}$)

Ergebnis: s. Abb.1

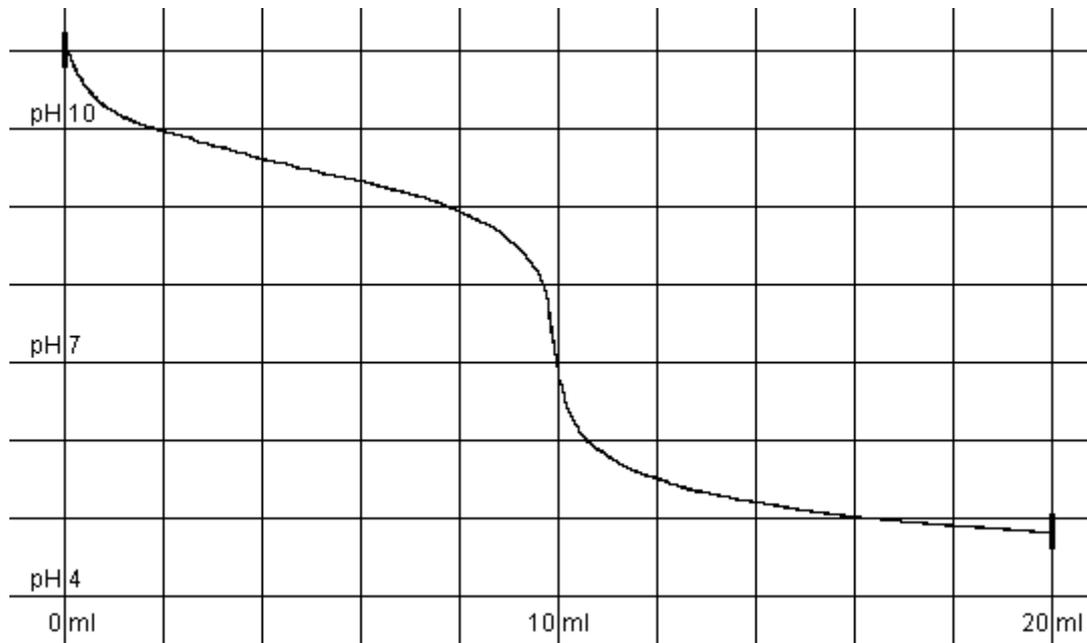


Abb.1: Experimentelle Kurve für die Titration von Ammoniak mit Essigsäure

Auswertung:

Der Kurvenverlauf lässt sich qualitativ mit den Überlegungen aus den Kapiteln 2.3.2 und 2.3.3 erklären. Vor dem Äquivalenzpunkt liefert das Dissoziationsgleichgewicht des Ammoniaks den entscheidenden Beitrag zum gemessenen pH-Wert, nach dem Äquivalenzpunkt ist es das Dissoziationsgleichgewicht der Essigsäure. Das erklärt auch, warum der Kurvenverlauf vor dem Äquivalenzpunkt identisch ist mit der Abb. 1 in Kapitel 3.2.2. Nach dem Äquivalenzpunkt sinkt der pH-Wert dagegen nicht so weit ab wie in der Abb.1 in Kapitel 3.2.2, da Essigsäure als schwache Säure im Gegensatz zur starken Salzsäure nur wenig dissoziiert. Interessant ist noch, dass der pH-Wert am Äquivalenzpunkt neutral ist, also $\text{pH} = 7$ beträgt. Am Äquivalenzpunkt liegt eine Lösung von $\text{NH}_4\text{COOCH}_3$ in einer Konzentration von $c = 0,1 \text{ mol/l}$ vor. Dieses Salz dissoziiert in Wasser in NH_4^+ -Ionen und CH_3COO^- -Ionen. NH_4^+ -Ionen stellen als konjugierte Säure zu der schwachen Base NH_3 eine schwache Säure dar, die in Wasser ein wenig H^+ -Ionen freisetzt. CH_3COO^- -Ionen sind als konjugierte Base zu der schwachen Essigsäure eine schwache Base. Sie reagieren ein wenig mit den Wassermolekülen zu OH^- -Ionen. Die H^+ -Ionen aus den NH_4^+ -Ionen und die OH^- -Ionen aus den CH_3COO^- -Ionen neutralisieren sich gegenseitig und zwar fast vollständig, da der pK_B -Wert der Acetationen fast identisch ist mit dem pK_S -Wert der Ammoniumionen. Somit liegt keine der beiden Ionenarten am Äquivalenzpunkt im Überschuss vor. Der pH-Wert

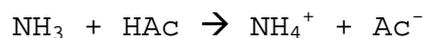
ist also neutral. Mit Hilfe der beiden Gleichgewichte des Ammoniaks und der Essigsäure und dem Dissoziationsgleichgewicht des Wassers kann man den Kurvenverlauf auch quantitativ erklären. Mit Hilfe der Überlegungen aus Kapitel 3.3.2 und 3.3.3 findet man daher folgende MWG's

$$K_B = \frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} \quad (1)$$

$$K_S = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} \quad (2)$$

$$K_W = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] \quad (3)$$

Da der pH-Wert zu jedem Zeitpunkt der Titration gesucht ist, setzt man in diesen MWG's sinnvoller Weise $[\text{H}^+]$ wiederum gleich x . Aus der Reaktionsgleichung ergeben sich weitere Beziehungen zwischen den Gleichgewichtskonzentrationen der beteiligten Stoffe. Sie lautet



Daraus folgt:

$$\begin{aligned} [\text{NH}_4^+] &= [\text{Ac}^-] \\ [\text{NH}_4^+] &= c(\text{HAc}) - [\text{HAc}] \end{aligned}$$

Dabei wurde die Eigendissoziation der beteiligten Stoffe wiederum außer acht gelassen, da sie wenig zur gesamten Bilanz der H^+ -Ionen beiträgt. Setzt man diese Gesetzmäßigkeiten zusammen mit Gleichung (3) in die beiden Gleichungen (1) und (2) ein, so findet man zunächst

$$K_B = \frac{K_W \cdot (c(\text{HAc}) - [\text{HAc}])}{x \cdot (c(\text{NH}_3) - c(\text{HAc}) + [\text{HAc}])} \quad (4)$$

$$K_S = \frac{x \cdot (c(\text{HAc}) - [\text{HAc}])}{[\text{HAc}]} \quad (5)$$

Löst man Gleichung (5) nach x auf und setzt den dabei erhaltenen Wert in Gleichung (4) ein, so erhält man letztendlich eine quadratische Gleichung in x . Aus ihr folgt für x nach Anwendung der pq-Formel

$$\begin{aligned} x = & K_B \cdot K_S \cdot (c(\text{HAc}) - c(\text{NH}_3)) / (2 \cdot K_B \cdot c(\text{NH}_3)) + \\ & \text{sqr}((K_B \cdot K_S \cdot (c(\text{HAc}) - c(\text{NH}_3)) / (2 \cdot K_B \cdot c(\text{NH}_3)))^2 \\ & + K_W \cdot K_S \cdot c(\text{HAc}) / (K_B \cdot c(\text{NH}_3))) \end{aligned} \quad (6)$$

Um mit dieser Gleichung x zu jedem beliebigen Zeitpunkt berechnen zu können, benötigt man noch die jeweiligen Anfangskonzentrationen $c(\text{NH}_3)$ und $c(\text{HAc})$. Sie ändern sich während der Titration laufend, da ständig Essigsäure zugesetzt wird, wodurch sich das Volumen der Lösung stetig erhöht. Die momentane Anfangskonzentration von Essigsäure errechnet sich wie folgt:

$$c(\text{HAc}) = c_0(\text{HAc}) \cdot V(\text{HAc}) / V_{\text{ges}}$$

$$= 1 \text{ mol/l} \cdot V(\text{HAc}) / (0,1 \text{ l} + V(\text{HAc})).$$

Darin ist V_{ges} das gesamte Volumen der Lösung, das man nach der Zugabe der Essigsäure jeweils erhält und $c_0(\text{HAc})$ die ursprüngliche Konzentration der zugesetzten Essigsäure. Um Gleichung (6) für jeden Zeitpunkt lösen zu können, fehlt noch die jeweilige Anfangskonzentration $c(\text{NH}_3)$ an Ammoniak. Zu Beginn ist sie jedenfalls

$$c_0(\text{NH}_3) = 0,1 \text{ mol/l}.$$

Diese ursprüngliche Konzentration wird jedoch während der Titration durch die zugesetzte Essigsäure genauso wie die Essigsäure selbst verdünnt, so dass sie sich stetig ändert. Es gilt somit nach der Zugabe von $V(\text{HAc})$:

$$c(\text{NH}_3) = 0,1 \text{ mol/l} \cdot 0,1 \text{ l} / (0,1 \text{ l} + V(\text{HAc}))$$

Mit Hilfe der beiden Konzentrationsangaben $c(\text{HAc})$ und $c(\text{NH}_3)$ und den Werten für die MWG-Konstanten

$$K_W = 1 \cdot 10^{-14} \text{ (mol/l)}^2 ,$$

$$K_S = 1,78 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l und}$$

$$K_B = 1,78 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

kann man für jeden beliebigen Zeitpunkt gemäß Gleichung (6) x errechnen. Der Wert für x wird im letzten Rechenschritt benutzt, um den pH-Wert zu irgendeinem Zeitpunkt zu ermitteln. Es gilt:

$$\text{pH} = -\log([\text{H}^+]) = -\log(x)$$

Damit hat man alle Informationen zur Verfügung, um den Titrationsvorgang z. B. mit Excel rechnerisch und grafisch auswerten zu können. Man erhält die Kurve in Abb.2. Dabei muss man noch beachten, dass die Gleichung (6) keinen Wert für den pH-Wert für den Zeitpunkt liefert, zu dem noch keine Essigsäure zugesetzt wurde. Dann ist nämlich $c(\text{HAc}) = 0 \text{ mol/l}$. Das hätte zur Folge, dass Gleichung (6) für x den Wert 0 liefern würde. Bei der Ableitung der Gleichung (6) wurde ja die Eigendissoziation des Ammoniaks außer acht gelassen, um sie nicht unnötig kompliziert zu machen. Daher kann sie für den Beginn der

Titration auch keine sinnvolle Lösung liefern, da zu diesem Zeitpunkt der pH-Wert ja gerade durch diese Eigendissoziation verursacht wird. Diesen pH-Wert errechnet man daher näherungsweise mit Hilfe des Dissoziationsgleichgewichtes des Ammoniaks. Es gilt

$$[\text{OH}^-] = [\text{NH}_4^+] = (\text{K}_B \cdot [\text{NH}_3])^{1/2} = (1,78 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l} \cdot 0,1 \text{ mol/l})^{1/2} \\ = 1,33 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

oder

$$[\text{H}^+] = \text{K}_W / [\text{OH}^-] = 7,52 \cdot 10^{-12} \text{ mol/l}$$

und damit

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = 11,1.$$

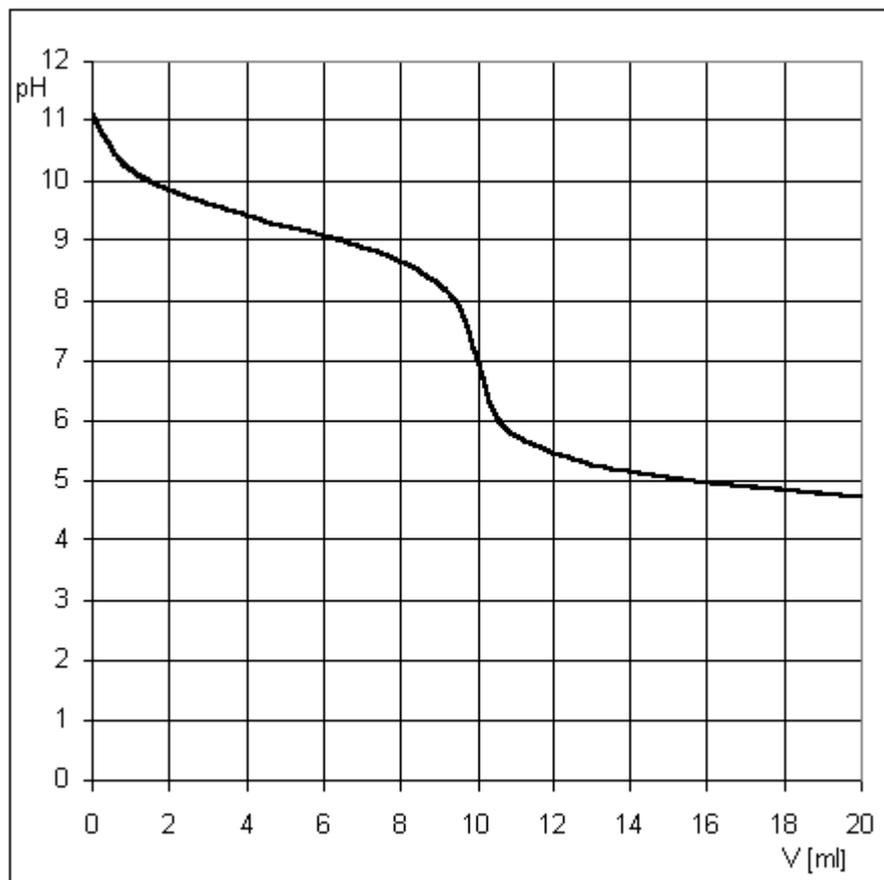


Abb.2: Theoretische Kurve für die Titration von Ammoniak mit Essigsäure

Die theoretische Kurve aus Abb.2 und die experimentelle Kurve aus Abb.1 ähneln sich in ihrem grundsätzlichen Verlauf sehr. Vergleicht man die experimentell bzw. theoretisch ermittelten pH-Werte für einige ausgewählte Punkte miteinander, so erhält man Tabelle 1.

V[ml]	pH(th)	pH(exp)
0	11,05	11,0
2	9,9	9,95
4	9,4	9,6
6	9,1	9,3
8	8,8	8,9
10	7,0	7,0
12	5,5	5,5
14	5,2	5,2
16	5,0	5,0
18	4,9	4,9
20	4,85	4,85

Tabelle 1: Titration von Ammoniak mit Essigsäure

Man erkennt, dass beide Werte jeweils sehr gut übereinstimmen.

3.2.5 Maleinsäure mit Natronlauge

Vorlage: V = 100 ml Maleinsäurelösung (c = 0,025 mol/l)

Titer: V = 20 ml Natronlauge (c = 0,5 mol/l)

Ergebnis: s. Abb.1 und Tabelle 1

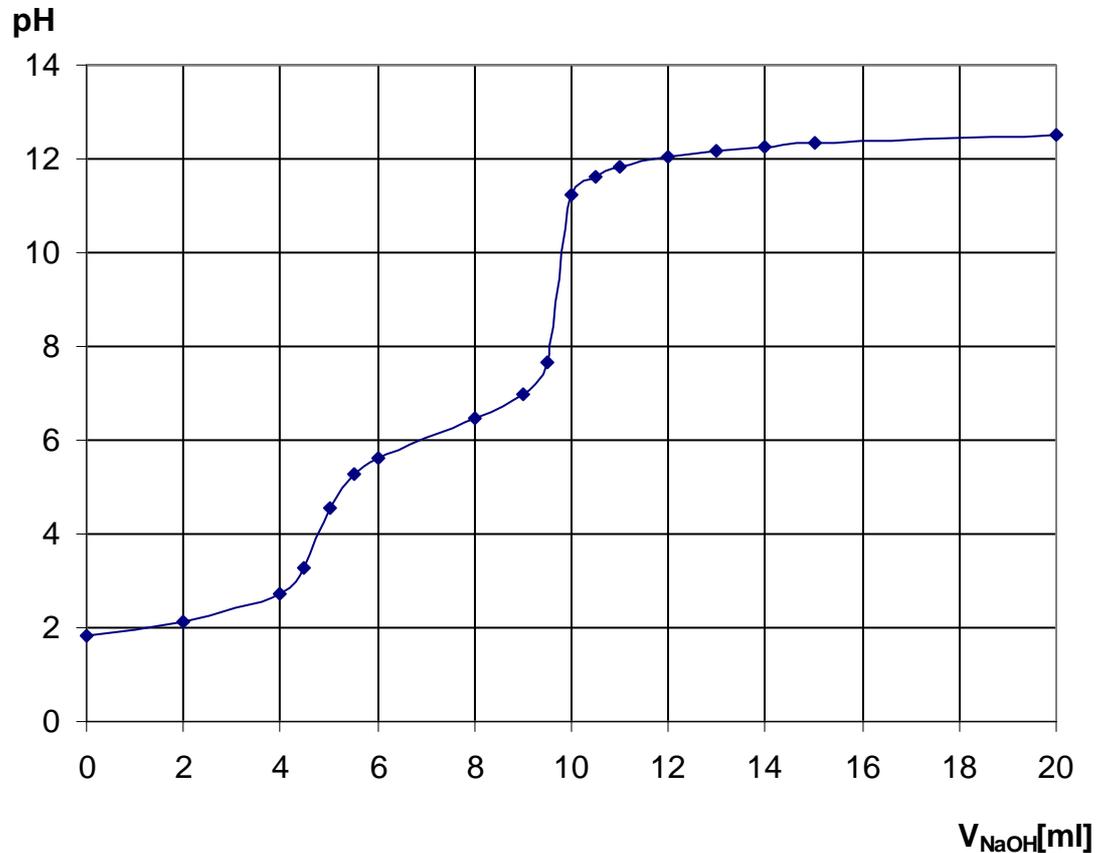


Abb.1 : Titration von Maleinsäure mit Natronlauge

V _{NaOH} [ml]	pH	V _{NaOH} [ml]	pH
0	1,83	9,5	7,67
2	2,11	10	11,25
4	2,73	10,5	11,62
4,5	3,27	11	11,81
5	4,57	12	12,04
5,5	5,28	13	12,17
6	5,61	14	12,26
8	6,45	15	12,33
9	6,97	20	12,52

Tabelle 1: Titration von Maleinsäure mit Natronlauge

Anmerkung:

Die obenstehende Tabelle wurde von Hand aufgenommen und dann mit Excel graphisch ausgewertet. Als Ergebnis erhält man Abb.1.

Auswertung:

Wie man an der chemischen Formel (cis-HOOCCH=CHCOOH) der Maleinsäure erkennen kann, handelt es sich bei ihr um eine zweiprotonige Carbonsäure. Daher zeigt der Verlauf der Titrationskurve zwei Potentialsprünge. Für jede der Dissoziationsstufen gilt das Massenwirkungsgesetz.

Für die 1. Stufe lautet es:

$$K_{s1} = \frac{[H^+] \cdot [HMs^-]}{[H_2Ms]} \quad (1).$$

Für die 2. Stufe folgt analog:

$$K_{s2} = \frac{[H^+] \cdot [Ms^{2-}]}{[HMs^-]} \quad (2).$$

Darin entspricht Ms dem Säurerest der Maleinsäure OOCCH=CHCOO. In der Mitte zwischen den Umschlagspunkten der Kurve, also bei $V = 2,5$ ml und $V = 7,5$ ml, sind die Konzentrationen der konjugierten Säure und Base jeweils gleich. Folglich gilt für die 1. Dissoziationsstufe dann

$$[H_2Ms] = [HMs^-]$$

und für die 2. Stufe

$$[HMs^-] = [Ms^{2-}].$$

Somit vereinfacht sich an diesen Stellen der Titrationskurve das Massenwirkungsgesetz für die beiden Stufen zu

$$K_{s1} = [H^+]_1 \text{ bzw.}$$

$$K_{s2} = [H^+]_2$$

oder nach Logarithmierung

$$pK_{s1} = pH_1 \text{ bzw.}$$

$$pK_{s2} = pH_2.$$

Daher kann man die pKs- Werte der beiden Dissoziationsstufen aus der Kurve direkt ablesen. Man findet:

$$pK_{s1} = 2,1 \text{ und}$$

$$pK_{s2} = 6,3.$$

In verschiedenen Büchern, z. B. H.R. Christen, Grundlagen der organischen Chemie, werden als Werte angegeben

$pK_{s1} = 1,9$ und

$pK_{s2} = 6,5,$

in recht guter Übereinstimmung mit den gemessenen Werten.

3.2.6 Fumarsäure mit Natronlauge

Vorlage: V = 100 ml Fumarsäurelösung (c = 0,025 mol/l)

Titer: V = 20 ml Natronlauge (c = 0,5 mol/l)

Ergebnis: s. Abb.1 und Tabelle 1

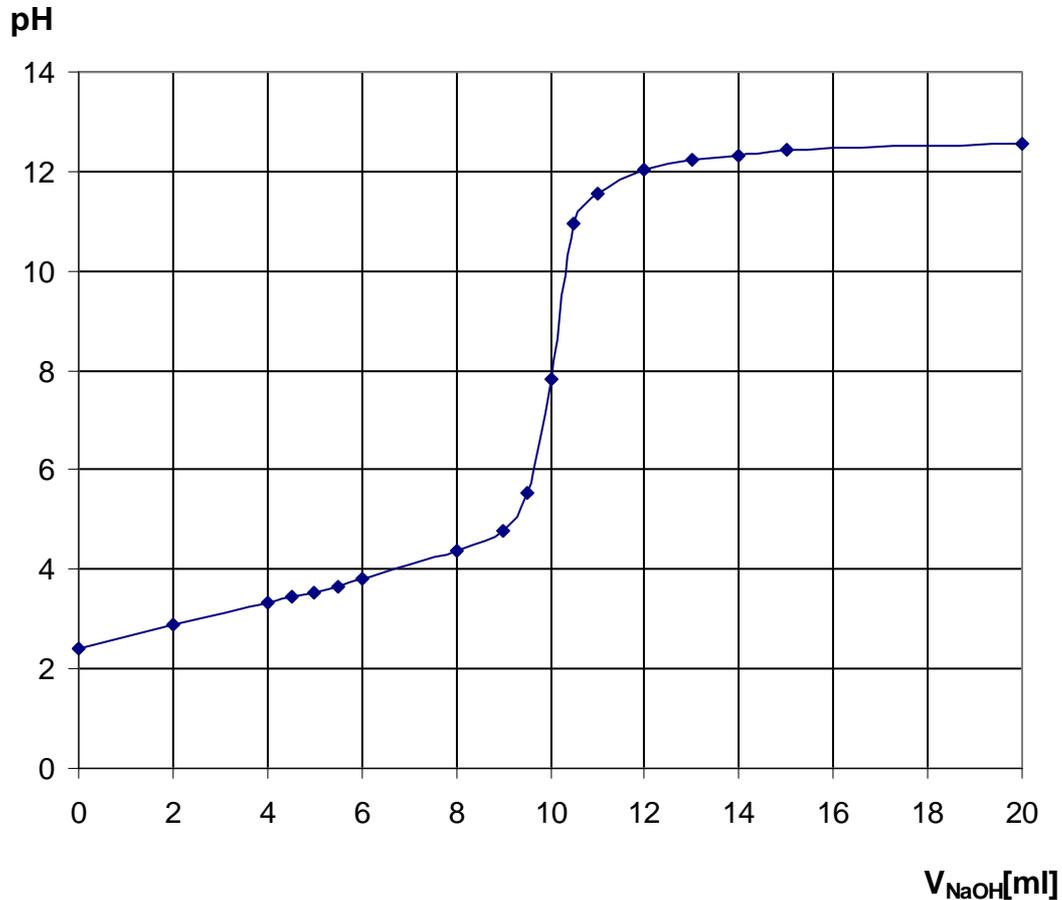


Abb.1 : Titration von Fumarsäure mit Natronlauge

V _{NaOH} [ml]	pH	V _{NaOH} [ml]	pH
0	2,42	9,5	5,55
2	2,88	10	7,81
4	3,34	10,5	10,97
4,5	3,44	11	11,55
5	3,55	12	12,02
5,5	3,67	13	12,23
6	3,81	14	12,33
8	4,37	15	12,45
9	4,77	20	12,54

Tabelle 1: Titration von Fumarsäure mit Natronlauge

Anmerkung:

Die obenstehende Tabelle wurde von Hand aufgenommen und dann mit Excel graphisch ausgewertet. Als Ergebnis erhält man Abb.1.

Auswertung:

Obwohl Fumarsäure aufgrund der chemischen Formel (trans-HOOCCH=CHCOOH) ebenfalls eine zweiprotonige organische Säure ist und außerdem mit der Maleinsäure sehr eng verwandt ist, zeigt die Titrationskurve einen völlig anderen Verlauf. Die beiden Potentialsprünge haben sich offensichtlich überlagert und ergeben zusammen nur noch einen gleichmäßigen Anstieg des pH-Wertes bis zum Äquivalenzpunkt. Der Grund hierfür sind die unterschiedlichen pKs-Werte der Fumarsäure im Vergleich zur Maleinsäure. Nach H.R. Christen betragen sie für die Fumarsäure:

$$pK_{s1} = 3,0 \text{ und}$$

$$pK_{s2} = 4,5$$

und liegen damit recht nahe beieinander. Die beiden Stufen werden nicht nacheinander neutralisiert, sondern mehr oder weniger gleichzeitig. Somit steigt der pH-Wert während der Titration allmählich an.

Für die beiden Dissoziationsstufen lautet das MWG mit Fs als Fumarsäurerest:

$$K_{s1} = \frac{[H^+] * [HF_s^-]}{[H_2Fs]} \quad (1).$$

$$K_{s2} = \frac{[H^+] * [Fs^{2-}]}{[HF_s^-]} \quad (2).$$

Löst man Gleichung (2) nach $[HF_s^-]$ auf und setzt diesen Wert in Gleichung (1) ein, so folgt:

$$K_{s1} = \frac{[H^+] * [H^+] * [Fs^{2-}]}{[H_2Fs] * K_{s2}}$$

oder

$$K_{s1} * K_{s2} = \frac{[H^+]^2 * [Fs^{2-}]}{[H_2Fs]}$$

Am Halbäquivalenzpunkt ist die Säure zur Hälfte neutralisiert, so dass gilt:

$$[Fs^{2-}] = [H_2Fs].$$

Es folgt

$$K_{s1} * K_{s2} = [H^+]^2$$

und nach logarithmieren:

$$pK_{S1} + pK_{S2} = 2 \cdot pH$$

und damit letztendlich

$$pH = 1/2 \cdot (pK_{S1} + pK_{S2})$$

Setzt man die Werte ein, so müsste am Halbäquivalenzpunkt ein pH-Wert von

$$\begin{aligned} pH &= 1/2 \cdot (3,0 + 4,5) \\ &= 3,75 \end{aligned}$$

vorliegen. Dieser Wert stimmt recht gut mit dem pH-Wert von 3,55 überein, den man nach Zugabe von $V = 5$ ml Natronlauge misst. Die Überlegungen kann man auch so deuten, dass man der Fumarsäure einen mittleren pK_S -Wert von

$$pK_S = 1/2 \cdot (pK_{S1} + pK_{S2})$$

zuschreibt und sie wie eine einprotonige Säure mit diesem pK_S -Wert behandelt. Für jede einprotonige Säure gilt am Halbäquivalenzpunkt

$$pH = pK_S.$$

Dass die beiden pK_S -Werte der Maleinsäure trotz fast identischer Struktur weiter auseinander liegen als bei der Fumarsäure, lässt sich wie folgt begründen. Wird bei der Maleinsäure ein Proton abgespalten, so kann sich über eine H-Brücke des zweiten Protons eine recht stabile ringförmige Struktur ausbilden. Daher wird die Abgabe des ersten Protons begünstigt, die des zweiten behindert. Bei Fumarsäure ist aufgrund der trans-Stellung der beiden Carboxylgruppen eine solche Ringbildung nicht möglich.

3.2.7 Glycin/Salzsäure mit Natronlauge

Vorlage: V = 50 ml Lösung aus Glycin (c = 0,1 mol/l) und Salzsäure (c = 0,1 mol/l)

Titer: V = 15 ml Natronlauge (c = 1 mol/l)

Anmerkung: Damit die Elektrode stets ganz von der Lösung umspült wird, sollte man für diesen Versuch ein 100 ml Becherglas verwenden.

Ergebnis: s. Abb.1

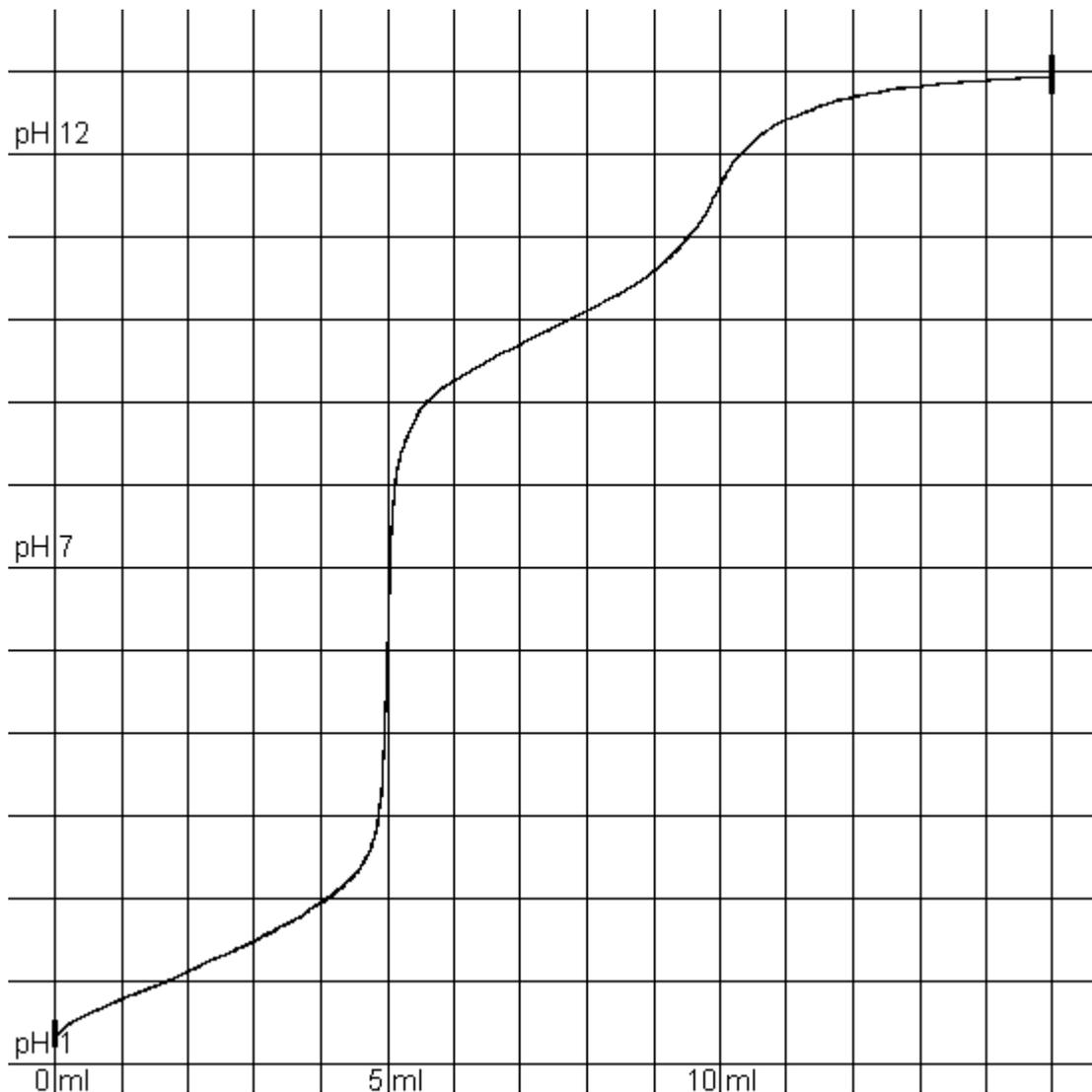


Abb.1: Titration einer Lösung aus Glycin und Salzsäure mit Natronlauge

Auswertung:

Der Kurvenverlauf lässt sich qualitativ wie folgt erklären. Glycin liegt in der Salzsäure zum größten Teil als Kation vor, da seine Carboxylgruppe den größten Teil der H^+ -Ionen der Salzsäure bindet. Daher herrscht zu Beginn in der Lösung ein pH-Wert, der größer als $pH = 1$ ist. Dieser Wert würde sich nämlich bei reiner Salzsäure einstellen. Während der ersten Titrationsphase werden die H^+ -Ionen an der Carboxylgruppe abgespalten. Es entsteht so ein Puffergemisch aus dem Kation und

dem Zwitterion der Aminosäure. Daher steigt der pH-Wert zunächst nur langsam an. Am 1. Äquivalenzpunkt liegt die Aminosäure fast vollständig als neutrales Zwitterion vor. Da dieses Zwitterion noch eine NH_4^+ -Gruppe besitzt, die einen schwach sauren Charakter hat, stellt sich an diesem Punkt ein pH-Wert unter $\text{pH} = 7$ ein, der auftritt würde, wenn man reine Salzsäure mit Natronlauge titriert hätte. Im weiteren Verlauf wird nun diese NH_4^+ -Gruppe neutralisiert. Es bildet sich erneut ein Puffergemisch, diesmal aus dem Zwitterion und dem entstehenden Anion. Der pH-Wert steigt daher zunächst wiederum nur langsam an. Am 2. Äquivalenzpunkt liegt die Aminosäure dann fast vollständig als Anion vor. Der pH-Wert an diesem Punkt ist größer als $\text{pH} = 7$, da die schwache Säure NH_4^+ mit einer starken Lauge titriert wird (s. Titration von Essigsäure mit Natronlauge). Aus der Kurve kann man die beiden pK_s -Werte der Aminosäure ermitteln. Mit ihnen kann man anschließend den isoelektrischen Punkt der Aminosäure errechnen. Er ist wichtig, wenn man Gemische aus Aminosäuren mit Hilfe der Elektrophorese trennen will. Dazu geht man wie folgt vor. In der Mitte zwischen dem Beginn der Titration und dem 1. Äquivalenzpunkt ist die Konzentration des Kations A^+ gleich der Konzentration des neutralen Zwitterions A . Nach dem MWG gilt daher:

$$K_{s1} = \frac{[\text{A}]}{[\text{H}^+] \cdot [\text{A}^+]} = [\text{H}^+] \text{ und somit}$$

$$\text{pK}_{s1} = \text{pH}.$$

An diesem Punkt ist also der pH-Wert gleich dem pK_s -Wert dieser Dissoziationsstufe. Folglich ist $\text{pK}_{s1} = 2,3$. Ähnliches gilt für die Mitte zwischen dem 1. und dem 2. Äquivalenzpunkt. Hier stellt sich ein gleichkonzentriertes Gemisch aus dem Zwitterion A und dem Anion A^- ein, für das folgendes MWG gilt:

$$K_{s2} = \frac{[\text{A}^-]}{[\text{H}^+] \cdot [\text{A}]} = [\text{H}^+] \text{ und somit}$$

$$\text{pK}_{s2} = \text{pH}.$$

Somit ist $\text{pK}_{s2} = 9,8$.

Mit diesen beiden Werten kann man nun den pH-Wert am isoelektrischen Punkt ermitteln. Dieser Punkt zeichnet sich dadurch aus, dass dort die elektrische Leitfähigkeit am geringsten ist und somit die Aminosäure fast vollständig als neutrales Zwitterion vorliegt. Es gelten zunächst folgende Gesetze:

1. das MWG für die 1. Dissoziationsstufe:

$$K_{s1} = \frac{[A]}{[H^+] \cdot [A^+]} \quad (1)$$

1. das MWG für die 2. Dissoziationstufe

$$K_{s2} = \frac{[A]}{[H^+] \cdot [A^+]} \quad (2)$$

2. die Stoffbilanz der Aminosäure

$$c = [A] + [A^+] + [A^-] \quad (3),$$

wobei c die Ausgangskonzentration der Aminosäure ist. Und in irgendeiner Form A, A⁺ oder A⁻ muss das Aminosäuremolekül in der wässrigen Lösung vorliegen.

Setzt man nun die Gleichungen (1) und (2) in Gleichung (3) ein und löst diese nach A auf, so findet man:

$$[A] = \frac{c}{1 + \frac{[H^+]}{K_{s1}} + \frac{K_{s2}}{[H^+]}}$$

Damit A ein Maximum erreicht, muss der Nenner ein Minimum haben. Daher leitet man den Nenner N einmal ab und setzt das Ergebnis gleich null. Man erhält:

$$\frac{dN}{d[H^+]} = \frac{1}{K_{s1}} - \frac{K_{s2}}{[H^+]^2} = 0$$

Löst man diese Gleichung nach [H⁺] auf, so ergibt sich letztendlich:

$$[H^+] = (K_{s1} \cdot K_{s2})^{1/2} \quad \text{oder}$$

$$pH = \frac{1}{2}(pK_{s1} + pK_{s2}).$$

Für Glycin findet man somit am isoeletrischen Punkt einen pH-Wert von pH = 6,05. Der Literaturwert beträgt pH = 5,97.

Das gleiche Ergebnis erhält man, wenn man die Gleichungen (1) und (2) miteinander multipliziert, darin dann [A⁺] = [A⁻] setzt und das so erhaltenen Resultat nach [H⁺] auflöst. Daraus kann man den Schluss ziehen, dass am isoelektrischen Punkt nicht nur [A] ein Maximum aufweist, sondern auch die beiden ionischen Formen A⁺ und A⁻ in der gleichen Konzentration vorliegen. Damit ist der Stofftransport der Aminosäure am isoelektrischen Punkt in einem elektrischen Feld minimal. Somit kann man sie von anderen Aminosäuren trennen, deren isoelektrischer Punkt

bei einem andern pH-Wert liegt, indem man in der Lösung genau den pH-Wert des isoelektrischen Punktes einstellt.

3.2.8 Säuregehalt von Rosewein

Vorlage: V = 100 ml Rosewein

Titer: V = 20 ml Natronlauge (c = 1 mol/l)

Ergebnis: s. Abb.1 und Tabelle 1

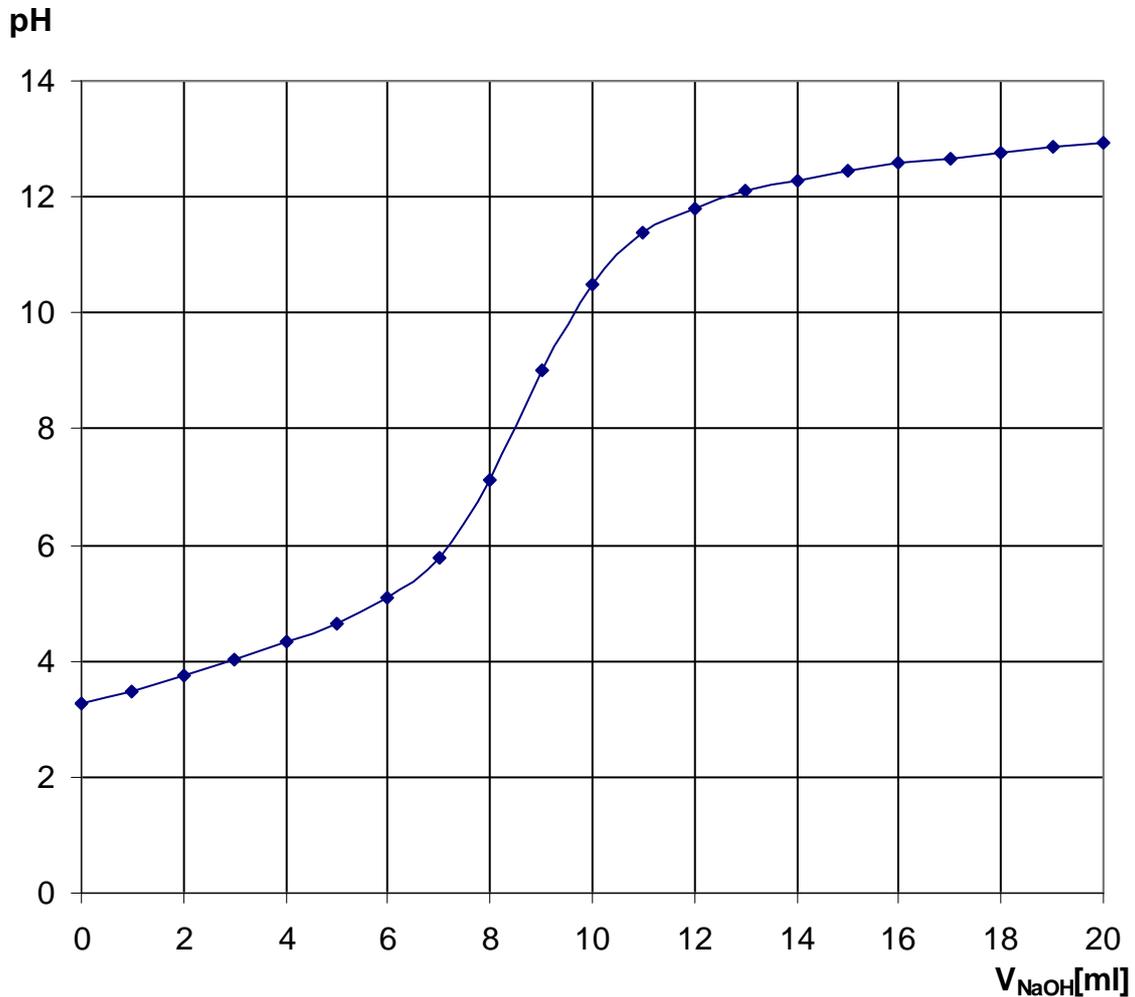


Abb.1 : Titration von Rosewein mit Natronlauge

V _{NaOH} [ml]	pH	V _{NaOH} [ml]	pH
0	3,26	11	11,37
1	3,49	12	11,81
2	3,76	13	12,11
3	4,01	14	12,29
4	4,34	15	12,44
5	4,66	16	12,58
6	5,08	17	12,67
7	5,77	18	12,76
8	7,12	19	12,85
9	9,01	20	12,92
10	10,48		

Tabelle 1: Titration von Rosewein mit Natronlauge

Anmerkung:

Die obenstehende Tabelle wurde von Hand aufgenommen und dann mit Excel graphisch ausgewertet. Als Ergebnis erhält man Abb.1.

Auswertung:

Aus dem Diagramm liest man ab, dass der Umschlagspunkt bei ca.

$$V = 8,7 \text{ ml}$$

Natronlauge liegt. Daraus errechnet man mit Hilfe der Titertgleichung

$$c_S \cdot V_S \cdot z_S = c_L \cdot V_L \cdot z_L$$

eine Weinsäurekonzentration

$$\begin{aligned} c_S &= c_L \cdot V_L \cdot z_L / (V_S \cdot z_S) \\ &= (1 \text{ mol/l} \cdot 8,7 \text{ ml} \cdot 1) / (100 \text{ ml} \cdot 2) \\ &= 0,0435 \text{ mol/l.} \end{aligned}$$

Darin bedeuten:

c_S, c_L : Konzentration der Säure bzw. Lauge

V_S, V_L : Volumen der Säure bzw. Lauge

z_S, z_L : Protonizierbarkeit der Säure bzw. Lauge.

Weinsäure hat die Formel $C_4H_6O_6$. Ihre Molmasse beträgt daher

$$M(C_4H_6O_6) = 150 \text{ g/mol.}$$

Damit ergibt sich ein Weinsäuregehalt β von

$$\begin{aligned} \beta &= 0,0435 \text{ mol/l} \cdot 150 \text{ g/mol} \\ &= 6,53 \text{ g/l.} \end{aligned}$$

Der Winzer gibt auf der Weinkarte einen Gehalt

$$\beta = 6,6 \text{ g/l}$$

an, in guter Übereinstimmung mit dem ermittelten Wert.

Bemerkungen:

Drei Punkte sind am Verlauf der Titration erwähnenswert.

- 1) Der für eine schwache Säure typische Anstieg der Kurve (s. Kapitel 3.2.3) zu Beginn der Titration konnte nicht beobachtet werden. Im Wein liegt ein Puffergemisch aus Weinsäure und Weinstein (Kaliumhydrogentartrat) vor. Daher stellt sich das für schwache Säuren typische Pufferverhalten nicht erst nach Zugabe von etwas Natronlauge ein, sondern tritt bereits von Anfang an auf.

- 2) Weinsäure ist eine zweiprotonige Säure. Der dafür charakteristische zweite Potentialsprung fehlt jedoch völlig in der Kurve. Wein enthält ein Gemisch verschiedener Säuren unterschiedlicher Protonigkeit mit verschiedenen pK_S -Werten. Da sich die einzelnen Dissoziationsstufen überlagern, sind sie in der Titrationskurve nicht mehr getrennt zu erkennen. Berechnet wird der Säuregehalt jedoch als reine Weinsäure. Außerdem liegen die beiden pK_S -Werte der Weinsäure mit 2,48 und 5,39 (vgl. Lehrbuch Chemie 2000+, Bamberg 2007) noch so nahe beieinander, dass auch in der Titrationskurve der reinen Weinsäure keine zwei getrennten Potentialstufen zu erkennen sind, wie man in einem zusätzlichen Versuch zeigen kann.
- 3) Am Äquivalenzpunkt ändert der Wein drastisch seine Farbe. Sie schlägt von roserot nach dunkelbraun bis grün um. Der Wein enthält offensichtlich einen natürlichen Indikatorfarbstoff. Allerdings ist der Umschlag nur schwer genau auszumachen. Daher ist eine potentiometrische Titration beim Rosewein das geeignetere Verfahren.

3.2.9 Säuregehalt von Weißwein

Vorlage: V = 100 ml Weißwein

Titer: V = 20 ml Natronlauge (c = 1 mol/l)

Ergebnis: s. Abb.1 und Tabelle 1

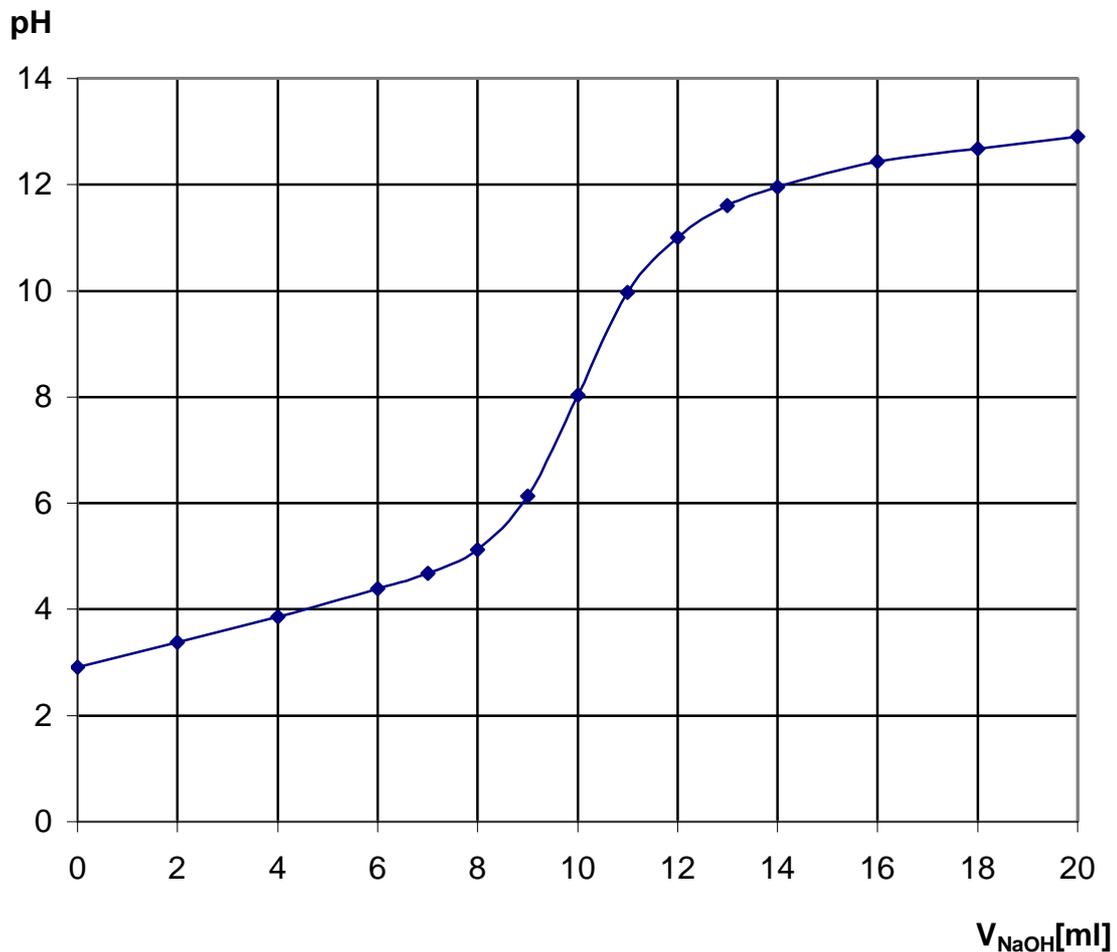


Abb.1 : Titration von Weißwein mit Natronlauge

V _{NaOH} [ml]	pH	V _{NaOH} [ml]	pH
0	2,91	11	9,97
2	3,38	12	11,01
4	3,86	13	11,61
6	4,39	14	11,96
7	4,68	16	12,44
8	5,12	18	12,68
9	6,14	20	12,91
10	8,04		

Tabelle 1: Titration von Weißwein mit Natronlauge

Anmerkung:

Die obenstehende Tabelle wurde von Hand aufgenommen und dann mit Excel graphisch ausgewertet. Als Ergebnis erhält man Abb.1.

Auswertung:

Aus dem Diagramm liest man ab, dass der Umschlagspunkt bei ca.

$$V = 10,0 \text{ ml}$$

Natronlauge liegt. Daraus errechnet man mit Hilfe der Titertgleichung eine Weinsäurekonzentration (s.a. Kapitel 3.2.8)

$$\begin{aligned} c_S &= c_L \cdot V_L \cdot z_L / (V_S \cdot z_S) \\ &= (1 \text{ mol/l} \cdot 10,0 \text{ ml} \cdot 1) / (100 \text{ ml} \cdot 2) \\ &= 0,05 \text{ mol/l.} \end{aligned}$$

Damit ergibt sich ein Weinsäuregehalt β von

$$\begin{aligned} \beta &= 0,05 \text{ mol/l} \cdot 150 \text{ g/mol} \\ &= 7,5 \text{ g/l.} \end{aligned}$$

Der Winzer gibt auf der Weinkarte einen Gehalt

$$\beta = 7,8 \text{ g/l}$$

an, in guter Übereinstimmung mit dem ermittelten Wert.

Bemerkung:

Am Äquivalenzpunkt tritt eine Trübung des Weines auf.

3.2.10 Säuregehalt von Rotwein

Vorlage: V = 100 ml Rotwein

Titer: V = 20 ml Natronlauge (c = 1 mol/l)

Ergebnis: s. Abb.1 und Tabelle 1

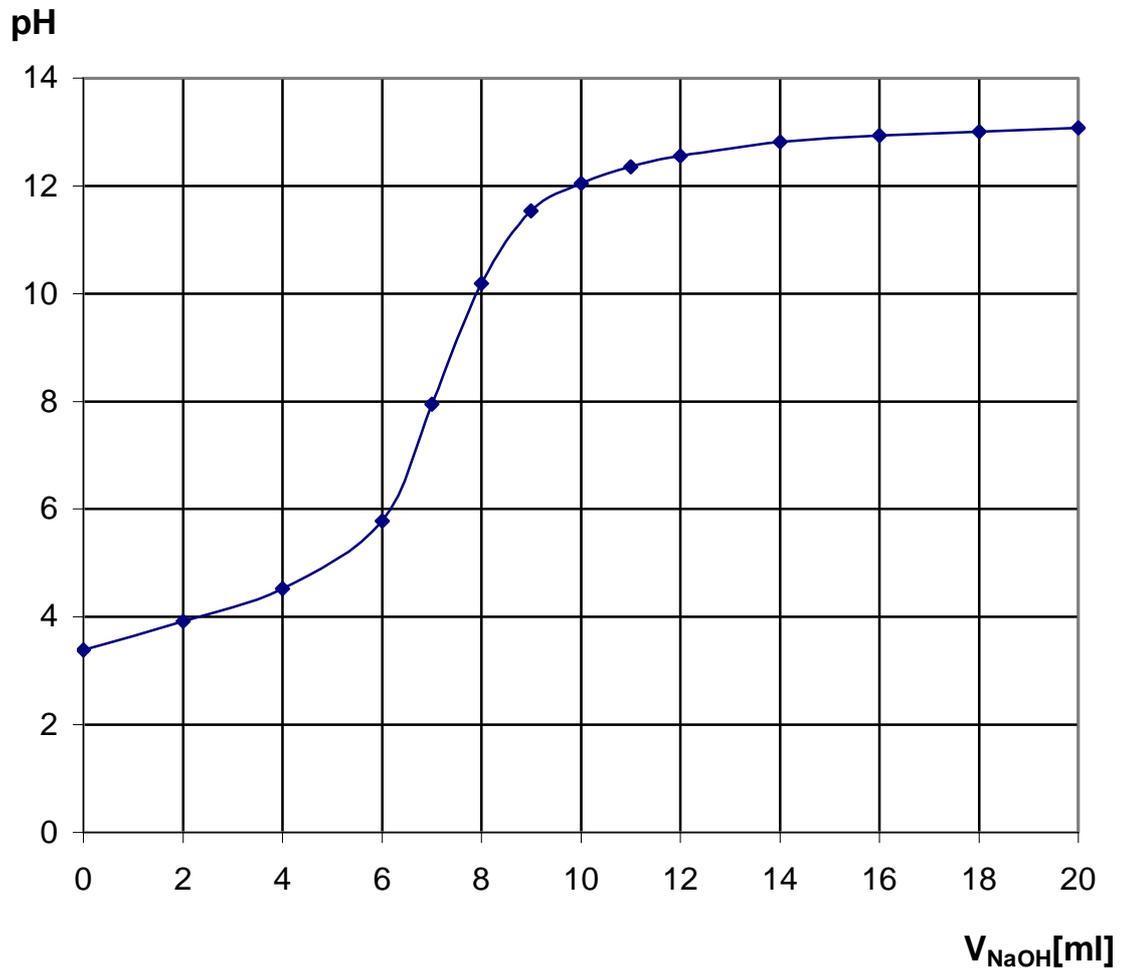


Abb.1 : Titration von Rotwein mit Natronlauge

V _{NaOH} [ml]	pH	V _{NaOH} [ml]	pH
0	3,39	10	12,05
2	3,92	11	12,35
4	4,53	12	12,55
6	5,78	14	12,81
7	7,95	16	12,93
8	10,19	18	13,01
9	11,54	20	13,08

Tabelle 1: Titration von Rotwein mit Natronlauge

Anmerkung:

Die obenstehende Tabelle wurde von Hand aufgenommen und dann mit Excel graphisch ausgewertet. Als Ergebnis erhält man Abb.1.

Auswertung:

Aus dem Diagramm liest man ab, dass der Umschlagspunkt bei ca.

$$V = 7,2 \text{ ml}$$

Natronlauge liegt. Daraus errechnet man mit Hilfe der Titertgleichung eine Weinsäurekonzentration (s.a. Kapitel 3.2.8)

$$\begin{aligned} c_S &= c_L \cdot V_L \cdot z_L / (V_S \cdot z_S) \\ &= (1 \text{ mol/l} \cdot 7,2 \text{ ml} \cdot 1) / (100 \text{ ml} \cdot 2) \\ &= 0,036 \text{ mol/l.} \end{aligned}$$

Damit ergibt sich ein Weinsäuregehalt β von

$$\begin{aligned} \beta &= 0,036 \text{ mol/l} \cdot 150 \text{ g/mol} \\ &= 5,4 \text{ g/l.} \end{aligned}$$

Der Winzer gibt auf der Weinkarte einen Gehalt

$$\beta = 5,5 \text{ g/l}$$

an, in guter Übereinstimmung mit dem ermittelten Wert.

Bemerkungen:

- 1) Der Säuregehalt des Rotweines ist geringer als der von Weiß- und Rosewein. Dennoch meint man beim Trinken, der Rotwein sei trockener als die beiden anderen Weine. Rotwein wird jedoch anders ausgebaut als Weiß- und Rosewein. Die Gärung wird nicht frühzeitig unterbunden, so dass der Restzuckergehalt nur noch gering ist, der Alkoholgehalt mit 12 % jedoch den der anderen Weine mit 9 % bzw. 11 % übersteigt. Daher wird der Säuregeschmack nicht von der Süße des Restzuckers übertüncht.
- 2) Am Äquivalenzpunkt schlägt die Farbe des Rotweines nach grün um. Offensichtlich enthält er einen oder mehrere organische Farbstoffe, die als Indikator wirken.

3.2.11 Säuregehalt von Apfelwein

Vorlage: V = 100 ml Apfelwein

Titer: V = 15 ml Natronlauge (c = 1 mol/l)

Ergebnis: s. Abb.1 und Tabelle 1

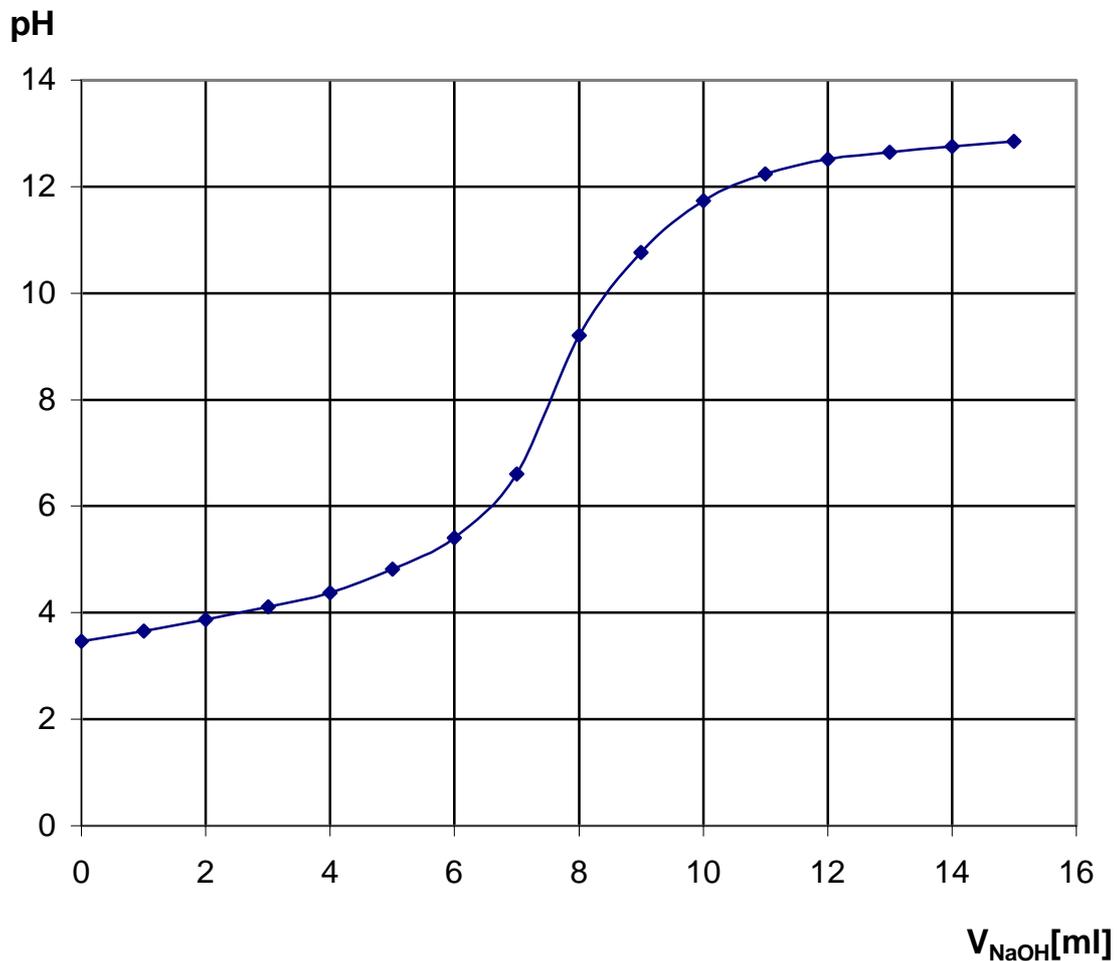


Abb.1 : Titration von Apfelwein mit Natronlauge

V _{NaOH} [ml]	pH	V _{NaOH} [ml]	pH
0	3,46	8	9,21
1	3,66	9	10,76
2	3,87	10	11,73
3	4,11	11	12,24
4	4,38	12	12,51
5	4,82	13	12,65
6	5,41	14	12,75
7	6,61	15	12,85

Tabelle 1: Titration von Apfelwein mit Natronlauge

Anmerkung:

Die obenstehende Tabelle wurde von Hand aufgenommen und dann mit Excel graphisch ausgewertet. Als Ergebnis erhält man Abb.1.

Auswertung:

Aus dem Diagramm liest man ab, dass der Umschlagspunkt bei ca.

$$V = 7,5 \text{ ml}$$

Natronlauge liegt. Daraus errechnet man mit Hilfe der Titergleichung eine Apfelsäurekonzentration (s.a. Kapitel 3.2.8)

$$\begin{aligned} c_S &= c_L \cdot V_L \cdot z_L / (V_S \cdot z_S) \\ &= (1 \text{ mol/l} \cdot 7,2 \text{ ml} \cdot 1) / (100 \text{ ml} \cdot 2) \\ &= 0,0375 \text{ mol/l.} \end{aligned}$$

Apfelsäure hat die Formel $C_4H_6O_5$. Ihre Molmasse beträgt daher

$$M(C_4H_6O_5) = 134 \text{ g/mol.}$$

Damit ergibt sich ein Apfelsäuregehalt β von

$$\begin{aligned} \beta &= 0,0375 \text{ mol/l} \cdot 134 \text{ g/mol} \\ &= 5,03 \text{ g/l,} \end{aligned}$$

oder als Weinsäure berechnet ein Gehalt β von

$$\begin{aligned} \beta &= 0,0375 \text{ mol/l} \cdot 150 \text{ g/mol} \\ &= 5,63 \text{ g/l} \end{aligned}$$

Bemerkung:

1. Der selbst hergestellte Apfelwein, in meiner Heimat auch Viez genannt, schmeckt sehr trocken, obwohl sein Säuregehalt geringer ist als der des Rose- und Weißweines. Die Gärung wurde nicht unterbrochen, sondern bis zu Ende sich selbst überlassen. Der Restzuckergehalt dürfte daher praktisch null sein. Dafür ist der Alkoholgehalt mit ca. 15 % recht hoch, wie eine halbquantitative Bestimmung ergab.
2. Am Äquivalenzpunkt schlägt die Farbe des Apfelweines nach rotbraun um. Offensichtlich enthält er einen oder mehrere organische Farbstoffe, die als Indikator wirken.

3.2.12 Säuregehalt von Balsamico-Essig

Vorlage: V = 10 ml Balsamico-Essig mit Wasser auf V = 100 ml aufgefüllt

Titer: V = 20 ml Natronlauge (c = 1 mol/l)

Ergebnis: s. Abb.1 und Tabelle 1

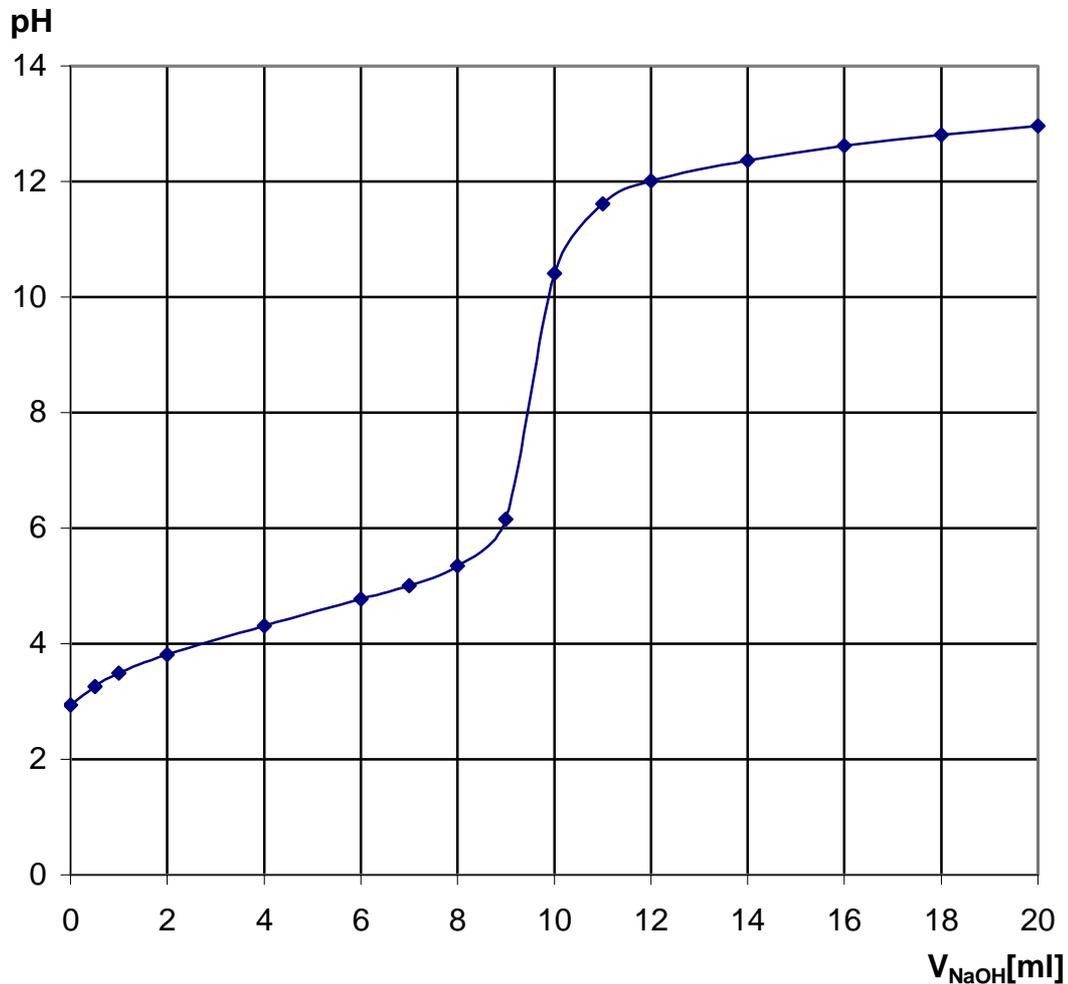


Abb.1 : Titration von Balsamico-Essig mit Natronlauge

V _{NaOH} [ml]	pH	V _{NaOH} [ml]	pH
0	2,94	9	6,15
0,5	3,26	10	10,41
1	3,49	11	11,61
2	3,81	12	12,01
4	4,31	14	12,37
6	4,77	16	12,62
7	5,01	18	12,81
8	5,35	20	12,96

Tabelle 1: Titration von Balsamico-Essig mit Natronlauge

Anmerkung:

Die obenstehende Tabelle wurde von Hand aufgenommen und dann

mit Excel graphisch ausgewertet. Als Ergebnis erhält man Abb.1.

Auswertung:

Aus dem Diagramm liest man ab, dass der Umschlagspunkt bei ca.

$$V = 9,3 \text{ ml}$$

Natronlauge liegt. Daraus errechnet man mit Hilfe der Titertgleichung

$$c_S \cdot V_S \cdot z_S = c_L \cdot V_L \cdot z_L$$

eine Essigsäurekonzentration

$$\begin{aligned} c_S &= c_L \cdot V_L \cdot z_L / (V_S \cdot z_S) \\ &= (1 \text{ mol/l} \cdot 9,3 \text{ ml} \cdot 1) / (10 \text{ ml} \cdot 1) \\ &= 0,93 \text{ mol/l.} \end{aligned}$$

Darin bedeuten:

c_S, c_L : Konzentration der Säure bzw. Lauge

V_S, V_L : Volumen der Säure bzw. Lauge

z_S, z_L : Protonigkeit der Säure bzw. Lauge.

Essigsäure hat die Formel $C_2H_4O_2$. Ihre Molmasse beträgt daher

$$M(C_2H_4O_2) = 60 \text{ g/mol.}$$

Damit ergibt sich ein Essigsäuregehalt β von

$$\begin{aligned} \beta &= 0,93 \text{ mol/l} \cdot 60 \text{ g/mol} \\ &= 55,8 \text{ g/l.} \end{aligned}$$

Der Essig hat eine Dichte

$$\rho = 1,03 \text{ kg/l} = 1030 \text{ g/l.}$$

Damit errechnet man einen Massenprozentgehalt $m\%$ von

$$m\% = \beta / \rho \cdot 100 \% = 5,42 \%$$

in guter Übereinstimmung mit der Aufschrift auf der Flasche von

$$m\% = 5,4 \%$$

Bemerkungen:

Zwei Punkte sind am Verlauf der Titration erwähnenswert.

1) Der Kurvenverlauf entspricht fast exakt dem Verlauf der Titration von reiner Essigsäure mit Natronlauge (s. Kapitel

- 3.2.3). Der Säuregehalt von Essig beruht also fast ausschließlich auf Essigsäure.
- 2) Der Äquivalenzpunkt lässt sich nicht mit Hilfe eines Indikators ermitteln, da der Balsamico-Essig durch Zusatzstoffe fast schwarz ist. Daher ist eine potentiometrische Titration beim Balsamico-Essig das einzig mögliche Verfahren.

3.2.13 Säuregehalt von Branntwein-Essig

Vorlage: V = 10 ml Branntwein-Essig mit Wasser auf V = 100 ml aufgefüllt

Titer: V = 20 ml Natronlauge (c = 1 mol/l)

Ergebnis: s. Abb.1 und Tabelle 1

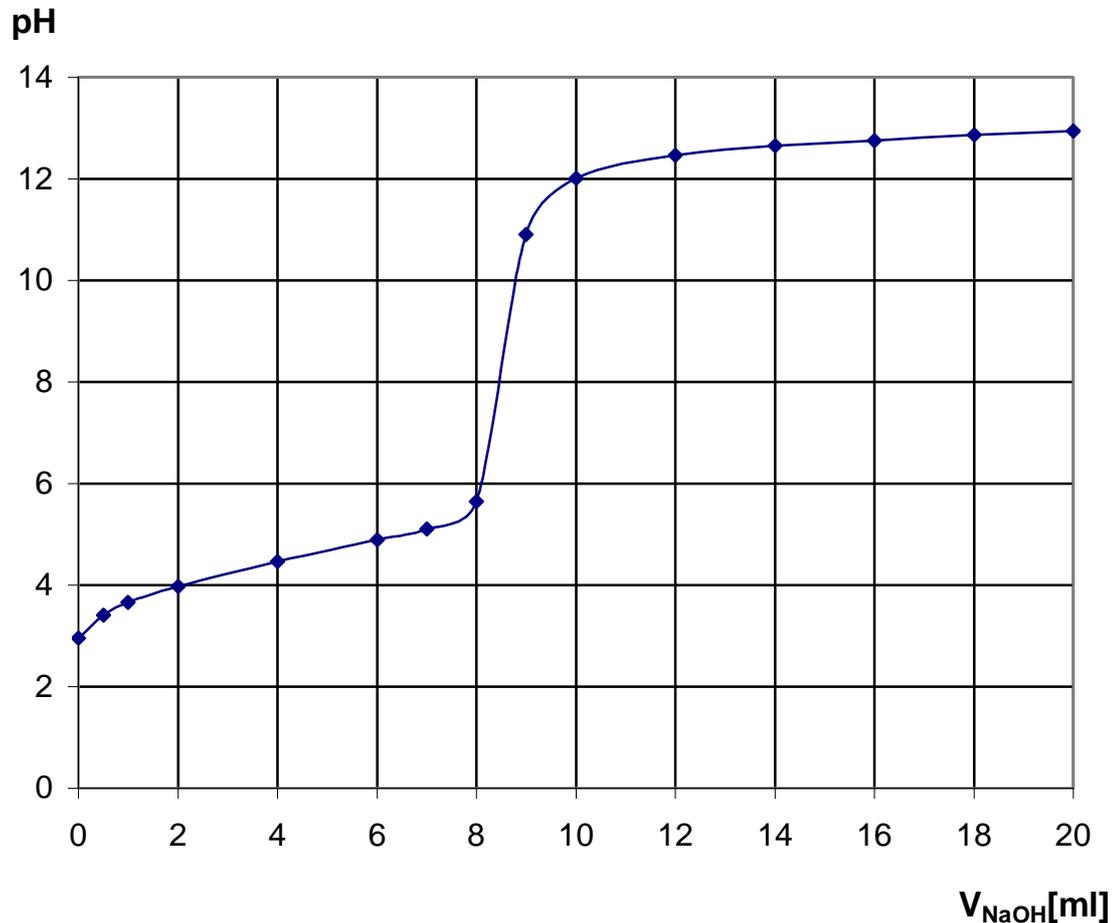


Abb.1 : Titration von Branntwein-Essig mit Natronlauge

V _{NaOH} [ml]	pH	V _{NaOH} [ml]	pH
0	2,95	9	10,91
0,5	3,41	10	12,01
1	3,66	12	12,47
2	3,98	14	12,65
4	4,46	16	12,76
6	4,89	18	12,87
7	5,11	20	12,94
8	5,65		

Tabelle 1: Titration von Branntwein-Essig mit Natronlauge

Anmerkung:

Die obenstehende Tabelle wurde von Hand aufgenommen und dann mit Excel graphisch ausgewertet. Als Ergebnis erhält man Abb.1.

Auswertung:

Aus dem Diagramm liest man ab, dass der Umschlagspunkt bei ca.

$$V = 8,5 \text{ ml}$$

Natronlauge liegt. Daraus errechnet man mit Hilfe der Titergleichung eine Essigsäurekonzentration (s.a. Kapitel 3.2.12) von

$$\begin{aligned} c_S &= c_L \cdot V_L \cdot z_L / (V_S \cdot z_S) \\ &= (1 \text{ mol/l} \cdot 8,5 \text{ ml} \cdot 1) / (10 \text{ ml} \cdot 1) \\ &= 0,85 \text{ mol/l.} \end{aligned}$$

Damit ergibt sich ein Essigsäuregehalt β von

$$\begin{aligned} \beta &= 0,85 \text{ mol/l} \cdot 60 \text{ g/mol} \\ &= 51 \text{ g/l.} \end{aligned}$$

Der Essig hat eine Dichte

$$\rho = 1,03 \text{ kg/l} = 1030 \text{ g/l.}$$

Damit errechnet man einen Massenprozentgehalt $m\%$ von

$$m\% = \beta / \rho \cdot 100 \% = 4,95 \%$$

in guter Übereinstimmung mit der Aufschrift auf der Flasche von

$$m\% = 5,0 \%$$

3.2.14 Säuregehalt von Zitronensaft

Vorlage: V = 5 ml frisch gepresster Zitronensaft mit Wasser auf V = 100 ml aufgefüllt

Titer: V = 20 ml Natronlauge (c = 1 mol/l)

Ergebnis: s. Abb.1 und Tabelle 1

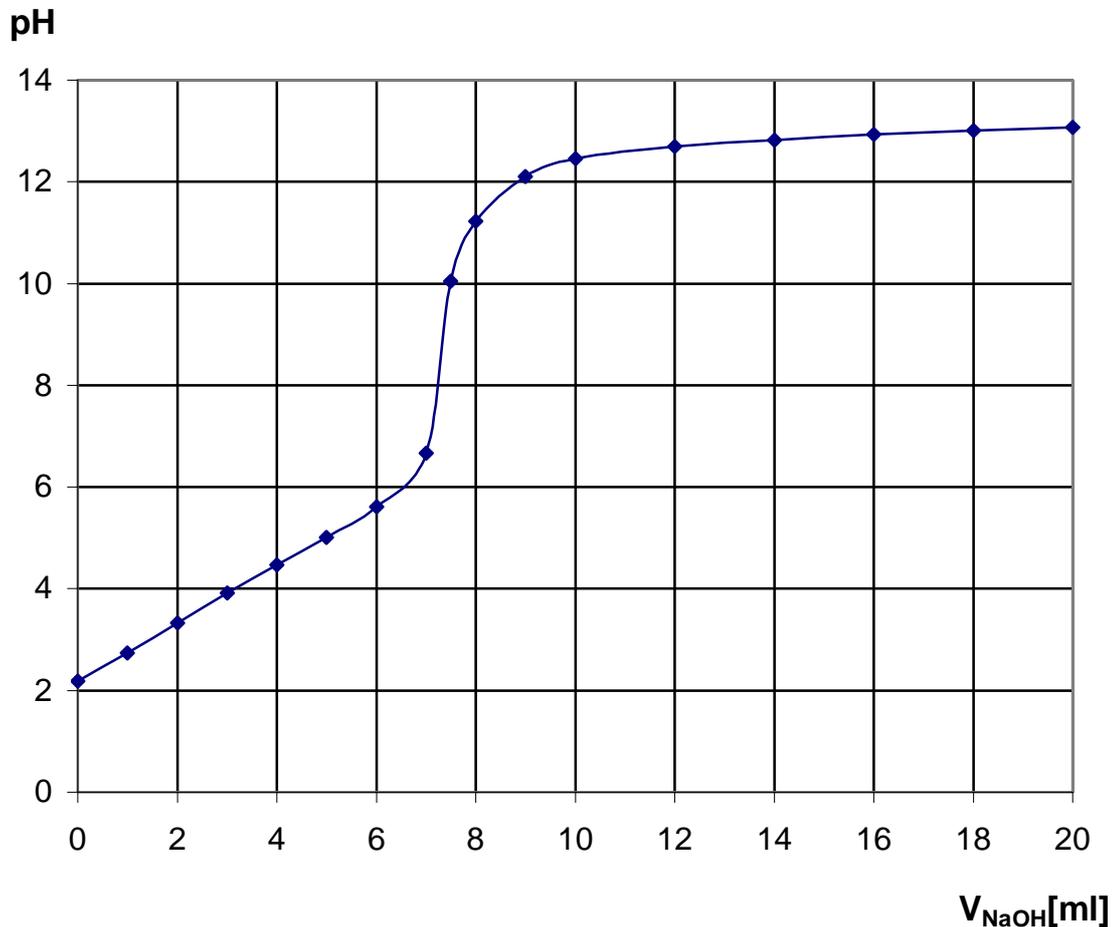


Abb.1 : Titration von Zitronensaft mit Natronlauge

V _{NaOH} [ml]	pH	V _{NaOH} [ml]	pH
0	2,19	8	11,23
1	2,74	9	12,11
2	3,33	10	12,46
3	3,92	12	12,69
4	4,47	14	12,82
5	5,01	16	12,93
6	5,61	18	13,01
7	6,67	20	13,07
7,5	10,05		

Tabelle 1: Titration von Zitronensaft mit Natronlauge

Anmerkung:

Die obenstehende Tabelle wurde von Hand aufgenommen und dann

mit Excel graphisch ausgewertet. Als Ergebnis erhält man Abb.1.

Auswertung:

Aus dem Diagramm liest man ab, dass der Umschlagspunkt bei ca.

$$V = 7,2 \text{ ml}$$

Natronlauge liegt. Daraus errechnet man mit Hilfe der Titertgleichung eine Zitronensäurekonzentration (s.a. Kapitel 3.2.12) von

$$\begin{aligned} c_S &= c_L \cdot V_L \cdot z_L / (V_S \cdot z_S) \\ &= (1 \text{ mol/l} \cdot 7,2 \text{ ml} \cdot 1) / (5 \text{ ml} \cdot 3) \\ &= 0,48 \text{ mol/l.} \end{aligned}$$

da Zitronensäure dreiprotonig ist.

Zitronensäure hat die Formel $C_6H_8O_7$. Ihre Molmasse beträgt daher

$$M(C_6H_8O_7) = 192 \text{ g/mol.}$$

Damit ergibt sich ein Zitronensäuregehalt β von

$$\begin{aligned} \beta &= 0,48 \text{ mol/l} \cdot 192 \text{ g/mol} \\ &= 91,2 \text{ g/l.} \end{aligned}$$

Der Zitronensaft hat eine Dichte

$$\rho = 1,04 \text{ kg/l} = 1040 \text{ g/l.}$$

Damit errechnet man einen Massenprozentgehalt $m\%$ von

$$m\% = \beta / \rho \cdot 100 \% = 8,77 \%$$

Der Zitronensäuregehalt von Zitronen kann sehr stark schwanken je nach Herkunft der Zitronen. Er liegt zwischen 5% - 10 %. Der ermittelte Wert liegt genau in diesem Bereich.

Bemerkungen:

Drei Punkte sind am Verlauf der Titration erwähnenswert.

- 1) Der für eine schwache Säure typische Anstieg der Kurve (s. Kapitel 3.2.3) zu Beginn der Titration konnte nicht beobachtet werden. Im Zitronensaft liegt offensichtlich ein Puffergemisch aus Zitronensäure und ihren Salzen vor. Daher stellt sich das für schwache Säuren typische Pufferverhalten nicht erst nach Zugabe von etwas Natronlauge ein, sondern tritt bereits von Anfang an auf.
- 2) Zitronensäure ist eine dreiprotonige Säure. Die dafür charakteristischen drei Potentialsprünge fehlen jedoch völlig

in der Kurve. Offensichtlich liegen die drei pK_s -Werte der Zitronensäure recht nahe beieinander, da auch in der Titrationskurve der reinen Zitronensäure keine drei getrennten Potentialstufen zu erkennen sind (vgl. Kapitel 3.2.5 und 3.2.6).

- 3) Am Äquivalenzpunkt ändert der Zitronensaft seine Farbe. Sie schlägt von schwach gelb, fast farblos nach intensiv gelb leuchtend um, vergleichbar der Farbe von Zitronenbonbons. Der Zitronensaft enthält offensichtlich einen natürlichen Indikatorfarbstoff. Bei aufbereitetem Zitronensaft, wie man ihn in kleinen Plastikflaschen kaufen kann, fällt der Farbumschlag deutlich geringer aus. Außerdem ist der Zitronensäuregehalt darin um 10- 20 % höher.

4. Fällungsreaktionen

4.1 Versuchsaufbau

Abb.1 zeigt den erforderlichen Versuchsaufbau

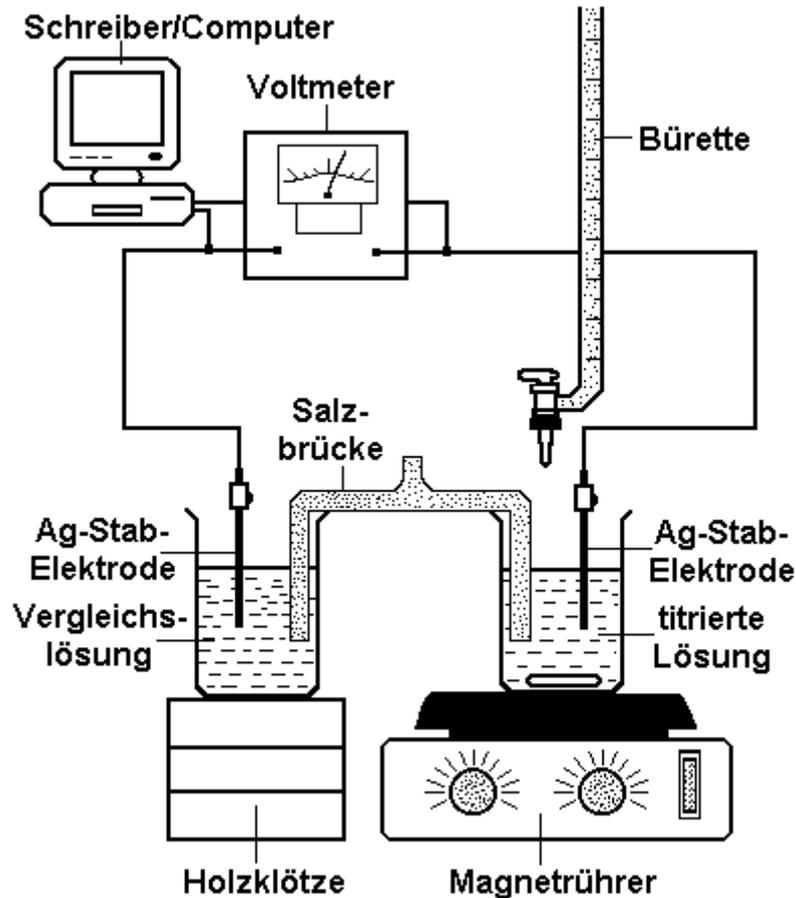


Abb.1: Versuchsaufbau für Fällungstitrationsen

Man benötigt also folgende Geräte:

- 1) einen Schreiber oder Computer,
- 2) ein Voltmeter,
- 3) eine Bürette,
- 4) zwei Bechergläser 100 ml,
- 5) zwei Silberelektroden,
- 6) mehrere Holzklötze,
- 7) eine Salzbrücke,
- 8) einen Magnetprüher.

Diese Geräte sollten wohl in jeder einigermaßen gut sortierten Chemiesammlung zu finden sein. Statt eines Magnetprühers können sie natürlich auch einen mit Pressluft betriebenen Prüher benutzen. Er sollte nur gewährleisten, dass die Silberelektrode beim Prühen stets gut umspült wird.

Bei der Durchführung der Experimente sollte man folgende Punkte beachten. Man baut zunächst den Versuch gemäß Abb.1 auf. Dann sollte man sich Gedanken darüber machen, wie empfindlich man den Schreiber/Computer einstellt. Ein verbindlicher Wert lässt sich dafür natürlich nicht angeben. Man muss nur vorab mit Hilfe der Nernstschen Gleichung abschätzen, wie groß die Differenz zwischen der Spannung am Anfang der Titration und der Spannung am Ende der Titration in etwa sein wird. Dann wählt man die Empfindlichkeit so, dass die Kurve je nach Spannungsdifferenz zwischen 5 cm und 10 cm hoch wird. Die Tropfzahl der Bürette pro Sekunde dosiert man so, dass die Kurve wiederum etwa 16 - 17 cm breit wird (s. Kapitel 3.1).

Als nächstes füllt man die Bürette mit der Titerlösung und stellt sie gemäß den obigen Überlegungen ein. Die Bürette wird dann mit einem Stopfen verschlossen. Man pipettiert die zu titrierende Lösung ins Becherglas, bringt die Bürette mit dem Ausfluss über das Becherglas, schaltet den Rührer und den Schreiber/Computer ein und entfernt den Stopfen aus der Bürette. Nach Zufluss der gewünschten Titermenge schließt man den Hahn der Bürette, lässt den Schreiber/Computer noch kurz laufen und stoppt dann den Papiervorschub. Auf diese Art und Weise habe ich die im folgenden Kapitel vorgestellten Kurven aufgenommen und wie in Kapitel 3.1 erläutert aufbereitet.

4.2 Beispiele

4.2.1 Silbernitratlösung mit Natriumchloridlösung

Vorlage: 100 ml Silbernitratlösung ($c = 0,003 \text{ mol/l}$)

Titer: $V = 6 \text{ ml}$ Natriumchloridlösung ($c = 0,1 \text{ mol/l}$)

Bezugslösung: 100 ml Silbernitratlösung ($c = 0,003 \text{ mol/l}$)

Ergebnis: s. Abb.1

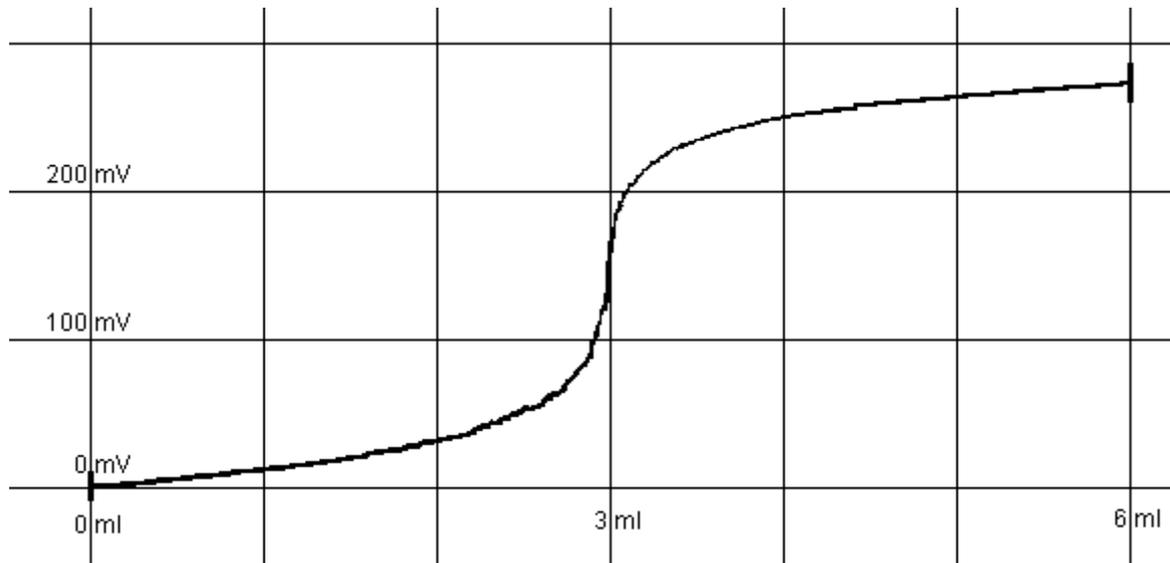


Abb.1: Experimentelle Kurve für die Titration von Silbernitratlösung mit Natriumchloridlösung

Auswertung:

Da zu Beginn in beiden Halbzellen die gleiche Konzentration an Ag^+ -Ionen herrscht, haben beide Halbzellen zunächst das gleiche elektrochemische Potential. Die Spannung zwischen ihnen beträgt folglich $U = 0 \text{ V}$. Durch die konstante Zugabe der Cl^- -Ionen fällt immer mehr AgCl aus. Dadurch sinkt die Ag^+ -Konzentration relativ gleichmäßig ab. In der Nähe des Äquivalenzpunktes nimmt die Konzentration der Ag^+ -Ionen sprunghaft ab, da hier ein Tropfen KCl genügt, um die restlichen Ag^+ -Ionen fast vollständig auszufällen. Es liegt daher eine gesättigte Lösung von AgCl vor. Die Konzentration der Ag^+ -Ionen wird folglich nur noch durch das Löslichkeitsgleichgewicht von AgCl bestimmt. Da das sehr klein ist, ist auch die Konzentration der Ag^+ -Ionen sehr klein. Weiterer Zusatz von KCl verringert die Ag^+ -Konzentration zwar weiter, aber relativ gleichmäßig, da die Cl^- -Konzentration gleichmäßig ansteigt. Mit Hilfe des Löslichkeitsproduktes von AgCl und der Nernstschen Gleichung lässt sich die Titration daher auch quantitativ beschreiben.

Um die Spannung zwischen den beiden Halbzellen zu jedem beliebigen Zeitpunkt errechnen zu können, muss man jeweils die momentane Konzentration der Ag^+ -Ionen kennen. Sie ergibt sich aus dem Löslichkeitsprodukt. Setzt man ihre Gleichgewichtskonzentration gleich x , so gilt

$[\text{Ag}^+] = x$ und

$$[\text{Cl}^-] = (c(\text{Cl}^-) - (c(\text{Ag}^+) - x)).$$

Das Löslichkeitsprodukt lautet somit:

$$L(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = x \cdot (c(\text{Cl}^-) - (c(\text{Ag}^+) - x)) \quad (1).$$

Darin sind $c(\text{Cl}^-)$ und $c(\text{Ag}^+)$ die Anfangskonzentrationen der betreffenden Ionen und $[\text{Ag}^+]$ und $[\text{Cl}^-]$ jeweils die momentanen Gleichgewichtskonzentrationen. Dabei ändert sich $c(\text{Cl}^-)$ durch die fortlaufende Zugabe von NaCl ständig. Von diesen zugegebenen Cl^- -Ionen bleiben nach der Reaktion noch die übrig, die nicht von Ag^+ -Ionen gefällt wurden. Daher muss man von der Anfangskonzentration der Cl^- -Ionen die Konzentration der Ag^+ -Ionen abziehen, die ausgefällt wurden, da die beiden Ionen im Verhältnis 1:1 miteinander reagieren. Die Konzentration der umgesetzten Ag^+ -Ionen ist aber gleich der anfänglichen Konzentration $c(\text{Ag}^+)$ der Ag^+ -Ionen abzüglich der noch vorhandenen Gleichgewichtskonzentration $[\text{Ag}^+]$, also x . Löst man Gleichung 1 nach x auf, so erhält man:

$$x = (c(\text{Ag}^+) - c(\text{Cl}^-))/2 + \sqrt{((c(\text{Ag}^+) - c(\text{Cl}^-))/2)^2 + L(\text{AgCl})} \quad (2).$$

Die jeweilige Anfangskonzentration der Cl^- -Ionen errechnet sich wie folgt:

$$\begin{aligned} c(\text{Cl}^-) &= c_0(\text{Cl}^-) \cdot V(\text{Cl}^-) / V_{\text{ges}} \\ &= 0,1 \text{ mol/l} \cdot V(\text{Cl}^-) / (0,1 \text{ l} + V(\text{Cl}^-)). \end{aligned}$$

Darin ist V_{ges} das gesamte Volumen der Lösung, das man nach der Zugabe der Cl^- -Ionen jeweils erhält und $c_0(\text{Cl}^-)$ die ursprüngliche Konzentration der zugesetzten NaCl-Lösung. Um Gleichung (2) für jeden beliebigen Zeitpunkt der Titration lösen zu können, fehlt noch die jeweilige Anfangskonzentration $c(\text{Ag}^+)$ der Ag^+ -Ionen. Zu Beginn beträgt sie jedenfalls

$$c_0(\text{Ag}^+) = 0,003 \text{ mol/l}.$$

Diese ursprüngliche Konzentration wird jedoch während der Titration durch die zugesetzte Natriumchloridlösung genauso wie die NaCl-Lösung selbst verdünnt, so dass sie sich stetig ändert. Es gilt somit nach der Zugabe von $V(\text{Cl}^-)$:

$$\begin{aligned} c(\text{Ag}^+) &= c_0(\text{Ag}^+) \cdot V(\text{Ag}^+) / V_{\text{ges}} \\ &= 0,003 \text{ mol/l} \cdot 0,1 \text{ l} / (0,1 \text{ l} + V(\text{Cl}^-)) \end{aligned}$$

Mit Hilfe der beiden Konzentrationsangaben $c(\text{Ag}^+)$ und $c(\text{Cl}^-)$ und dem Wert für

$$L(\text{AgCl}) = 1,7 \cdot 10^{-10} \text{ (mol/l)}^2$$

kann man für jeden beliebigen Zeitpunkt gemäß Gleichung (2) x errechnen. Der Wert für x wird im letzten Rechenschritt benutzt, um mit Hilfe der Nernstschen Gleichung die Spannung zwischen den beiden Halbzellen zu ermitteln. Es gilt:

$$\begin{aligned}
 U &= E(\text{Bezugshalbzelle}) - E(\text{Messhalbzelle}) \\
 &= E_0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,058\text{V} \cdot \log(c(\text{Ag}^+)) \\
 &\quad - E_0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,058\text{V} \cdot \log([\text{Ag}^+]) \\
 &= 0,058\text{V} \cdot (\log(c(\text{Ag}^+)) - \log([\text{Ag}^+])).
 \end{aligned}$$

Damit hat man alle Informationen zur Verfügung, um z.B. mit Excel die Spannung zu jedem beliebigen Zeitpunkt zu errechnen. Man erhält die Kurve in Abb.2. Dabei muss man beachten, dass in Excel die Funktion \log dem natürlichen und nicht dem Zehnerlogarithmus entspricht. Entweder berücksichtigt man daher in Excel einen Umrechnungsfaktor zwischen dem natürlichen und dem Zehnerlogarithmus, oder man arbeitet mit der Funktion \log_{10} in Excel.

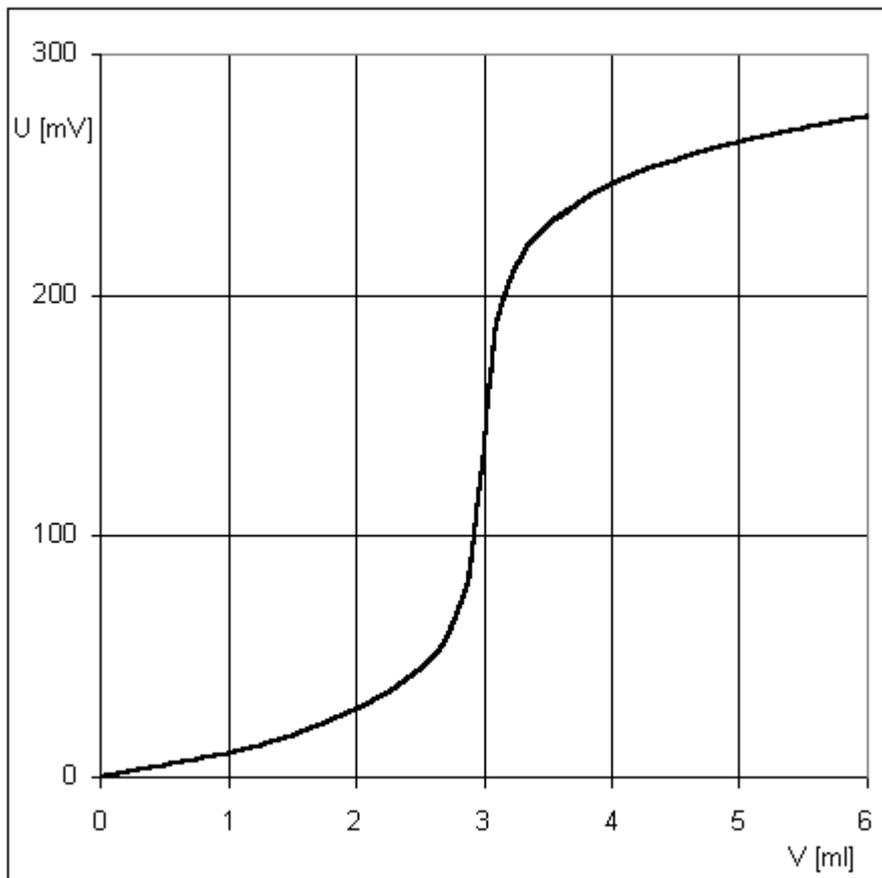


Abb.2: Theoretische Kurve für die Titration von Silbernitratlösung mit Natriumchloridlösung

Beide Kurven ähneln sich in ihrem grundsätzlichen Verlauf sehr. Vergleicht man die experimentell bzw. theoretisch ermittelten Spannungswerte für einige ausgewählte Punkte miteinander, so erhält man Tabelle 1.

V[ml]	U _{th} [mV]	U _{exp} [mV]
0	0	0
1	10	10
2	25	25
3	150	155
4	245	250
5	270	270
6	280	280

**Tabelle 1: Titration von Silber-
nitratlösung mit Natriumchloridlösung**

Man erkennt, dass die theoretischen und die experimentellen Werte recht gut übereinstimmen.

4.2.2 Silbernitratlösung mit Kaliumrhodanidlösung

Vorlage: 50 ml Silbernitratlösung ($c = 0,01 \text{ mol/l}$)

Titer: $V = 10 \text{ ml}$ Kaliumrhodanidlösung ($c = 0,1 \text{ mol/l}$)

Bezugslösung: 50ml Silbernitratlösung ($c = 0,01 \text{ mol/l}$)

Ergebnis: s. Abb.1

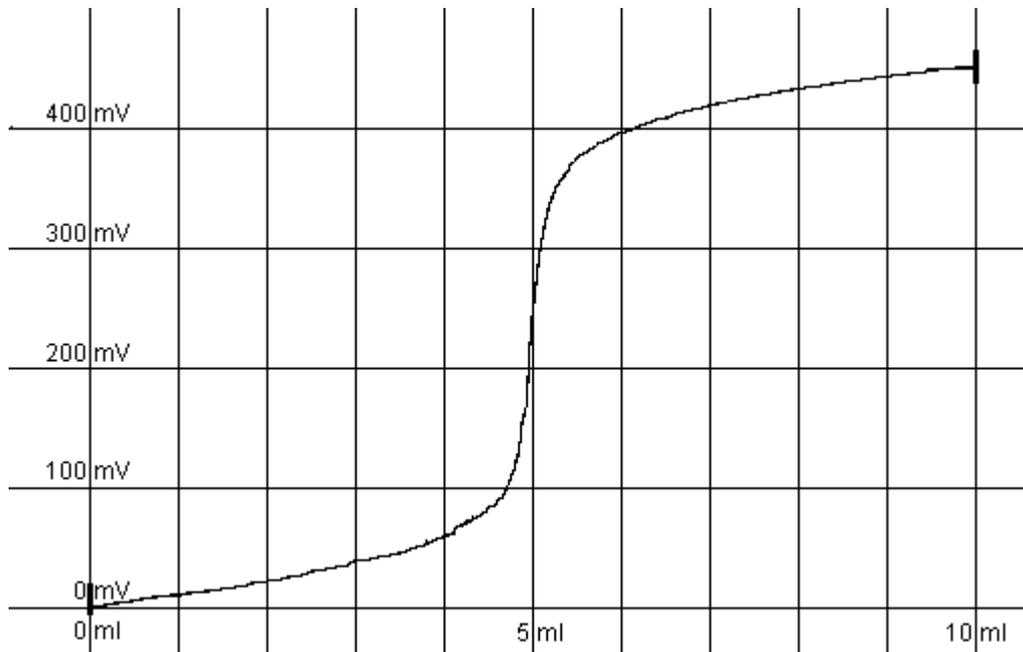


Abb.1: Experimentelle Kurve für die Titration von Silbernitratlösung mit Kaliumrhodanidlösung

Auswertung:

Der Kurvenverlauf lässt sich genauso erklären wie bei Versuch 4.2.1. Nur geht jetzt das Löslichkeitsprodukt von AgSCN in die Überlegungen mit ein. Daher will ich an diesem Versuch zeigen, wie man aus der Titrationskurve das Löslichkeitsprodukt von AgSCN ermitteln kann. Am Äquivalenzpunkt liest man eine Spannung $U = 250 \text{ mV}$ ab. Mit diesem Wert kann man nun mit Hilfe der Nernstschen Gleichung das Konzentrationsverhältnis in beiden Halbzellen am Äquivalenzpunkt errechnen. Es gilt zunächst:

$$\begin{aligned} U &= E(\text{Bezugshalbzelle}) - E(\text{Messhalbzelle}) \\ &= E_0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,058\text{V} \cdot \log(c(\text{Ag}^+)) \\ &\quad - E_0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,058\text{V} \cdot \log([\text{Ag}^+]) \\ &= 0,058\text{V} \cdot (\log(c(\text{Ag}^+)) - \log([\text{Ag}^+])) \\ &= 0,058\text{V} \cdot (\log(c(\text{Ag}^+)/[\text{Ag}^+])). \end{aligned}$$

Darin ist $c(\text{Ag}^+)$ die feste Ag^+ -Konzentration in der Bezugshalbzelle und $[\text{Ag}^+]$ die Konzentration in der Messhalbzelle am Äquivalenzpunkt. Stellt man diese Gleichung nach dem Verhältnis der beiden Konzentrationen um, so findet man

$$\begin{aligned} c(\text{Ag}^+)/[\text{Ag}^+] &= 10^{(0,25 \text{ V}/0,058 \text{ V})} \\ &= 20434 \end{aligned}$$

Aus der Kurve kann man ferner die Anfangskonzentration und damit auch die Konzentration in der Bezugshalbzelle errechnen, und zwar mit Hilfe der Titergleichung:

$$\begin{aligned}c(\text{Ag}^+) &= c(\text{SCN}^-) \cdot V(\text{SCN}^-) \cdot z(\text{SCN}^-) / (V(\text{Ag}^+) \cdot z(\text{Ag}^+)) \\ &= 0,1 \text{ mol/l} \cdot 0,005 \text{ l} \cdot 1 / (0,05 \text{ l} \cdot 1) \\ &= 0,01 \text{ mol/l}.\end{aligned}$$

Daraus ergibt sich für die Ag^+ -Ionenkonzentration am Äquivalenzpunkt:

$$[\text{Ag}^+] = c(\text{Ag}^+) / 20434 = 4,9 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$$

Da nach den Überlegungen zu Versuch 4.2.1 am Äquivalenzpunkt eine gesättigte Lösung von AgSCN vorliegt, muss die SCN^- -Konzentration auch

$$[\text{SCN}^-] = 4,9 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$$

betragen. Folglich errechnet man für das Löslichkeitsprodukt von AgSCN :

$$\begin{aligned}L(\text{AgSCN}) &= [\text{Ag}^+] \cdot [\text{SCN}^-] = (4,9 \cdot 10^{-7})^2 \text{ (mol/l)}^2 \\ &= 2,4 \cdot 10^{-13} \text{ (mol/l)}^2\end{aligned}$$

bzw.

$$p_L = -\log(L) = 12,6.$$

In der Literatur findet man meist einen Wert von $p_L = 12$ in guter Übereinstimmung mit dem errechneten Wert.

5. Redoxreaktionen

5.1 Versuchsaufbau

Den erforderlichen Versuchsaufbau zeigt Abb.1

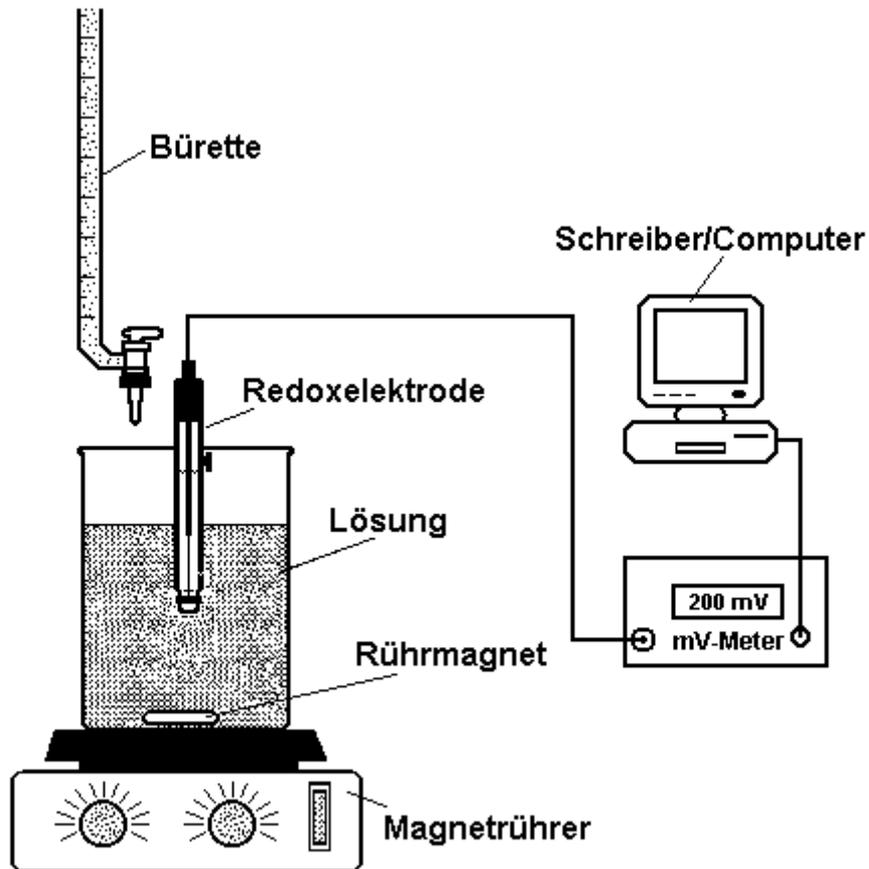


Abb.1: Versuchsaufbau für Redox titrationen

Man benötigt also folgende Geräte:

- 1) eine Bürette,
- 2) eine Redoxelektrode,
- 3) ein Becherglas 100 ml,
- 4) einen Magnetrührer,
- 5) ein Voltmeter,
- 6) einen Schreiber/Computer.

Bei der Versuchsdurchführung beachten Sie bitte die Anmerkungen in Kapitel 3.1.

5.2 Beispiele

5.2.1 Eisen(II)chlorid mit Cer(IV)sulfat

Vorlage: 50 ml Eisen(II)chloridlösung FeCl_2 ($c = 0,01 \text{ mol/l}$),
versetzt mit ca. 0,1 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Titer: $V = 10 \text{ ml}$ Cer(IV)sulfatlösung ($c = 0,1 \text{ mol/l}$)

Ergebnis: s. Abb.1

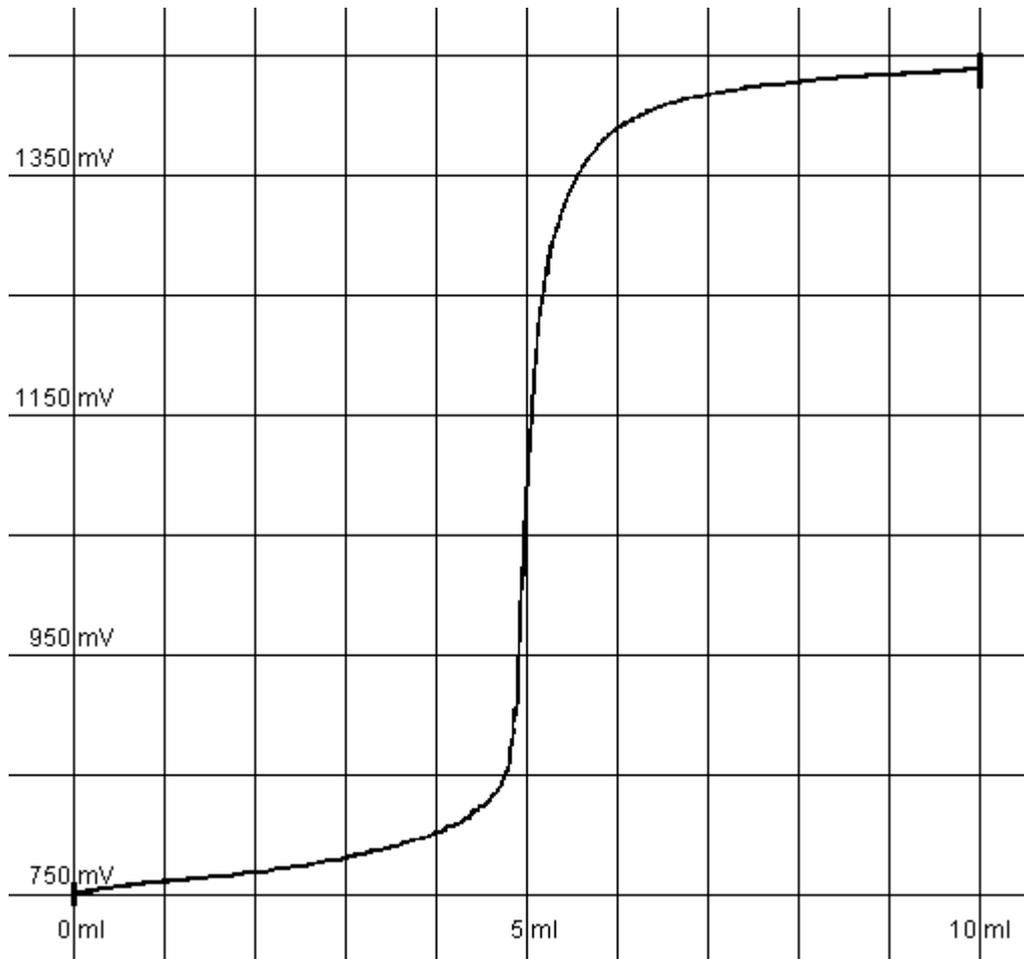
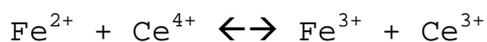


Abb.1: Experimentelle Kurve für die Titration von Eisen(II)chloridlösung mit Cer(IV)sulfatlösung

Auswertung:

Die Reaktionsgleichung der ablaufenden Reaktion lautet:



Für die MWG-Konstante K gilt somit:

$$K = \frac{[\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{Ce}^{4+}]} \quad (1)$$

Um K zu ermitteln, muss man die Nernstsche Gleichung heranziehen. Für die Spannung zwischen einer $\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}^{3+}$ und einer $\text{Ce}^{3+}|\text{Ce}^{4+}$ Zelle findet man:

$$\begin{aligned} U &= E(\text{Ce}^{3+}|\text{Ce}^{4+}) - E(\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}^{3+}) \\ &= E_0(\text{Ce}^{3+}|\text{Ce}^{4+}) + R \cdot T / (z_1 \cdot F) \cdot \ln(c(\text{Ce}^{4+})/c(\text{Ce}^{3+})) \\ &\quad - E_0(\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}^{3+}) + R \cdot T / (z_2 \cdot F) \cdot \ln(c(\text{Fe}^{3+})/c(\text{Fe}^{2+})) \quad (2) \end{aligned}$$

Hat sich das dynamische Gleichgewicht zwischen den beiden Halbzellen eingestellt, so ist die Spannung auf $U = 0$ V gesunken. Beide Potentiale sind dann gleich. Es werden keine Elektronen zwischen den Halbzellen mehr ausgetauscht. Aus Gleichung (2) folgt dann mit den Gleichgewichtskonzentrationen:

$$\begin{aligned} E_0(\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}^{3+}) - E_0(\text{Ce}^{3+}|\text{Ce}^{4+}) = \\ R \cdot T / (z \cdot F) \cdot (\ln([\text{Ce}^{4+}]/[\text{Ce}^{3+}]) - \ln([\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}])) \quad (3), \end{aligned}$$

da $z = z_1 = z_2$. Fasst man die beiden Logarithmen in der Klammer zusammen, so vereinfacht sich Gleichung (3) zu

$$\begin{aligned} E_0(\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}^{3+}) - E_0(\text{Ce}^{3+}|\text{Ce}^{4+}) = \\ R \cdot T / (z \cdot F) \cdot \ln([\text{Ce}^{4+}] \cdot [\text{Fe}^{2+}] / ([\text{Ce}^{3+}] \cdot [\text{Fe}^{3+}])) \quad (4) \end{aligned}$$

Vergleicht man den Ausdruck unter dem Logarithmus mit Gleichung (1), so stellt man fest, dass er dem Kehrwert der MWG-Konstanten entspricht. Somit kann man Gleichung (4) auch wie folgt schreiben,

$$U_0 = R \cdot T / (z \cdot F) \cdot \ln(1/K) \quad (5),$$

wenn man die Differenz der beiden Normalpotentiale noch mit U_0 abkürzt. Stellt man Gleichung (5) nach K um, so erhält man letztendlich:

$$K = \exp(-U_0 \cdot z \cdot F / (R \cdot T)).$$

Mit

$$\begin{aligned} U_0 &= 0,76 \text{ V} - 1,44 \text{ V} = -0,68 \text{ V}, \\ z &= 1, \\ F &= 96485 \text{ C/mol}, \\ R &= 8,31 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)} \text{ und} \\ T &= 293 \text{ K} \end{aligned}$$

findet man für K:

$$K = 5 \cdot 10^{11}.$$

Da dieser Wert sehr hoch ist, läuft die Reaktion zwischen den Fe^{2+} -Ionen und den Ce^{4+} -Ionen praktisch vollständig ab. Solange also noch genügend Fe^{2+} -Ionen vorliegen, werden die zugesetzten Ce^{4+} -Ionen nahezu vollständig verbraucht. Das aber hat zur Fol-

ge, dass vor dem Äquivalenzpunkt die Konzentration an Fe^{2+} -Ionen zunächst gleichmäßig sinkt, da Ce^{4+} -Ionen gleichmäßig zugegeben werden. Die Konzentration der Ce^{4+} -Ionen bleibt zwar äußerst gering, steigt aber nach dem Prinzip von Le Chatelier stetig an. Sinkt nämlich die Konzentration eines der beiden Edukte, so muss die Konzentration des anderen steigen, damit das Gleichgewicht erhalten bleibt, zumal die Konzentrationen der beiden Produkte Fe^{3+} und Ce^{3+} ebenfalls gleichmäßig zunehmen. Da die Fe^{2+} -Konzentration sinkt, die Fe^{3+} -Konzentration dagegen steigt, erhöht sich das $\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}^{3+}$ -Potential gemäß der Gleichung

$$E(\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}^{3+}) = E_0(\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}^{3+}) + R \cdot T / (z \cdot F) \cdot \ln(c(\text{Fe}^{3+})/c(\text{Fe}^{2+})) \quad (6)$$

ebenfalls langsam. Das gleiche gilt natürlich auch für das $\text{Ce}^{3+}|\text{Ce}^{4+}$ -Potential, da beide Potentiale stets gleich sind. Nach den obigen Überlegungen steigen zwar beide Cerkonzentrationen, die Konzentration an Ce^{4+} -Ionen nimmt aber gemäß dem Massenwirkungsgesetz relativ gesehen stärker zu, so dass sich gemäß der Gleichung

$$E(\text{Ce}^{3+}|\text{Ce}^{4+}) = E_0(\text{Ce}^{3+}|\text{Ce}^{4+}) + R \cdot T / (z \cdot F) \cdot \ln(c(\text{Ce}^{4+})/c(\text{Ce}^{3+})) \quad (7)$$

auch das $\text{Ce}^{3+}|\text{Ce}^{4+}$ -Potential langsam erhöht. In der Nähe des Äquivalenzpunktes sinkt die Konzentration der Fe^{2+} -Ionen schlagartig sehr stark ab, während die Fe^{3+} -Konzentration nahezu konstant bleibt. Daher macht das $\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}^{3+}$ -Potential in der Nähe des Äquivalenzpunktes nach Gleichung 6 einen gewaltigen Sprung nach oben. Das gleiche gilt nach Gleichung 7 natürlich auch für das $\text{Ce}^{3+}|\text{Ce}^{4+}$ -Potential, da am Äquivalenzpunkt die Ce^{4+} -Konzentration sprunghaft ansteigt, die Ce^{3+} -Konzentration aber fast gleich bleibt. Nach dem Äquivalenzpunkt steigt die Konzentration der Ce^{4+} -Ionen fast gleichmäßig weiter an, da sie praktisch nicht mehr umgesetzt werden, während die Konzentration an Ce^{3+} -Ionen sich kaum noch ändert. Das $\text{Ce}^{3+}|\text{Ce}^{4+}$ -Potential nimmt also langsam weiter zu. Das gilt natürlich auch für das $\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}^{3+}$ -Potential. Das kann man ebenfalls mit Hilfe des Prinzips von Le Chatelier erklären. Erhöht man die Konzentration an Ce^{4+} -Ionen, so verschiebt sich das Gleichgewicht mehr auf die Seite der Produkte. Die Konzentration der Fe^{3+} -Ionen steigt, die der Fe^{2+} -Ionen sinkt ein wenig. Dadurch erhöht sich gemäß Gleichung 6 auch das $\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}^{3+}$ -Potential geringfügig.

Die Potentiale lassen sich natürlich auch zu jedem Zeitpunkt genau berechnen, wenn man das MWG aus Gleichung 1 und die Gleichungen für die Potentiale 6 oder 7 mathematisch exakt auswertet. Da die Fe^{3+} -Ionen und die Ce^{3+} -Ionen im Verhältnis 1:1 durch die Reaktion gebildet werden, ist es sinnvoll, die Gleichgewichtskonzentration $[\text{Ce}^{3+}]$ der Ce^{3+} -Ionen gleich x zu setzen. Bei der Gleichgewichtskonzentration $[\text{Fe}^{3+}]$ der Fe^{3+} -Ionen muss man noch ihre Ausgangskonzentration $c(\text{Fe}^{3+})$ berücksichtigen. Sie ist nämlich nicht null, da zu Beginn etwas FeCl_3

zugesetzt wurde, um ein definiertes Anfangspotential zu erhalten. Damit gilt dann insgesamt:

$$\begin{aligned} [\text{Fe}^{3+}] &= c(\text{Fe}^{3+}) + x \\ [\text{Ce}^{3+}] &= x \\ [\text{Fe}^{2+}] &= c(\text{Fe}^{2+}) - x \\ [\text{Ce}^{4+}] &= c(\text{Ce}^{4+}) - x \end{aligned}$$

Darin sind $c(\text{Fe}^{2+})$ und $c(\text{Ce}^{4+})$ die ursprünglichen Konzentrationen der betreffenden Ionen. Um ihre Gleichgewichtskonzentrationen zu erhalten, muss man von diesen Konzentrationen die Konzentrationen abziehen, die während der Reaktion umgesetzt werden. Diese entsprechen aber den Gleichgewichtskonzentrationen der Fe^{3+} -Ionen bzw. Ce^{3+} -Ionen, also x , da die beteiligten Ionen im Verhältnis 1:1 miteinander reagieren. Setzt man diese Werte ins MWG nach Gleichung 1 ein, so ergibt sich:

$$K = \frac{(c(\text{Fe}^{3+}) + x) \cdot x}{(c(\text{Fe}^{2+}) - x) \cdot (c(\text{Ce}^{4+}) - x)}$$

Diese Gleichung löst man nach x auf, um die Gleichgewichtskonzentrationen der beteiligten Ionen zu ermitteln. Man erhält:

$$x = \frac{(K \cdot c(\text{Fe}^{2+}) + K \cdot c(\text{Ce}^{4+}) + c(\text{Fe}^{3+})) / (2 \cdot (K-1)) - \sqrt{((K \cdot c(\text{Fe}^{2+}) + K \cdot c(\text{Ce}^{4+}) + c(\text{Fe}^{3+})) / (2 \cdot (K-1)))^2 - K \cdot c(\text{Fe}^{2+}) \cdot c(\text{Ce}^{4+}) / (K-1)}}{(8)}$$

Um Gleichung (8) zu jedem Zeitpunkt lösen zu können, benötigt man die jeweiligen Anfangskonzentrationen $c(\text{Fe}^{2+})$, $c(\text{Fe}^{3+})$ und $c(\text{Ce}^{4+})$. Zu Beginn gilt jedenfalls für $c(\text{Fe}^{2+})$ bzw. $c(\text{Fe}^{3+})$ aufgrund der zugesetzten Stoffmengen (s. Versuchsdaten):

$$c(\text{Fe}^{2+}) = 0,01 \text{ mol/l und}$$

$$n(\text{Fe}^{3+}) = m(\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) / M(\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0,00037 \text{ mol}$$

und damit

$$c(\text{Fe}^{3+}) = n(\text{Fe}^{3+}) / V_0 = 0,0074 \text{ mol/l.}$$

mit $V_0 = 0,05 \text{ l}$. Diese ursprünglichen Konzentration werden jedoch während der Titration durch die zugesetzte Cersulfatlösung verdünnt, so dass sie sich stetig ändern. Es gilt somit nach der Zugabe von $V(\text{Ce}^{4+})$:

$$c(\text{Fe}^{2+}) = 0,01 \text{ mol/l} \cdot 0,05 \text{ l} / (0,05 \text{ l} + V(\text{Ce}^{4+})) \text{ und}$$

$$c(\text{Fe}^{3+}) = 0,0074 \text{ mol/l} \cdot 0,05 \text{ l} / (0,05 \text{ l} + V(\text{Ce}^{4+})).$$

Aber auch die zugesetzte Cersulfatlösung wird durch das stetig steigende Gesamtvolumen V_{ges} der Lösung permanent verdünnt. Für

die jeweilige Anfangskonzentration der Ce^{4+} -Ionen gilt daher nach der Zugabe von $V(\text{Ce}^{4+})$:

$$\begin{aligned}c(\text{Ce}^{4+}) &= c_o(\text{Ce}^{4+}) \cdot V(\text{Ce}^{4+}) / V_{\text{ges}} \\ &= 0,1 \text{ mol/l} \cdot V(\text{Ce}^{4+}) / (0,05 \text{ l} + V(\text{Ce}^{4+})).\end{aligned}$$

Darin ist $c_o(\text{Ce}^{4+})$ die ursprüngliche Konzentration der zugeetzten Cersulfatlösung. Mit Hilfe der drei Konzentrationsangaben $c(\text{Fe}^{2+})$, $c(\text{Ce}^{4+})$, $c(\text{Fe}^{3+})$ und dem Wert für K kann man für jeden beliebigen Zeitpunkt gemäß Gleichung (8) x errechnen. Der Wert für x wird im letzten Rechenschritt benutzt, um mit Hilfe der Nernstschen Gleichung das momentane Potential der Lösung zu ermitteln. Man erhält unter Berücksichtigung der oben bereits angegebenen Werte für R , T , z und F :

$$E = 0,76 \text{ V} + 0,058 \text{ V} \cdot \log\left(\frac{c(\text{Fe}^{3+})+x}{c(\text{Fe}^{2+})-x}\right) \text{ bzw.}$$

$$E = 1,44 \text{ V} + 0,058 \text{ V} \cdot \log\left(\frac{c(\text{Ce}^{4+})-x}{x}\right).$$

Beide liefern natürlich zu jedem Zeitpunkt den gleichen Wert. Wertet man die insgesamt erhaltenen Funktionen z.B. mit Excel grafisch aus, so erhält man die Kurve in Abb.2. Beide Kurven ähneln sich in ihrem grundsätzlichen Verlauf sehr. Vergleicht man die experimentell bzw. theoretisch ermittelten Spannungswerte für einige ausgewählte Punkte miteinander, so erhält man Tabelle 1. Man erkennt, dass die theoretischen und die experimentellen Werte recht gut übereinstimmen.

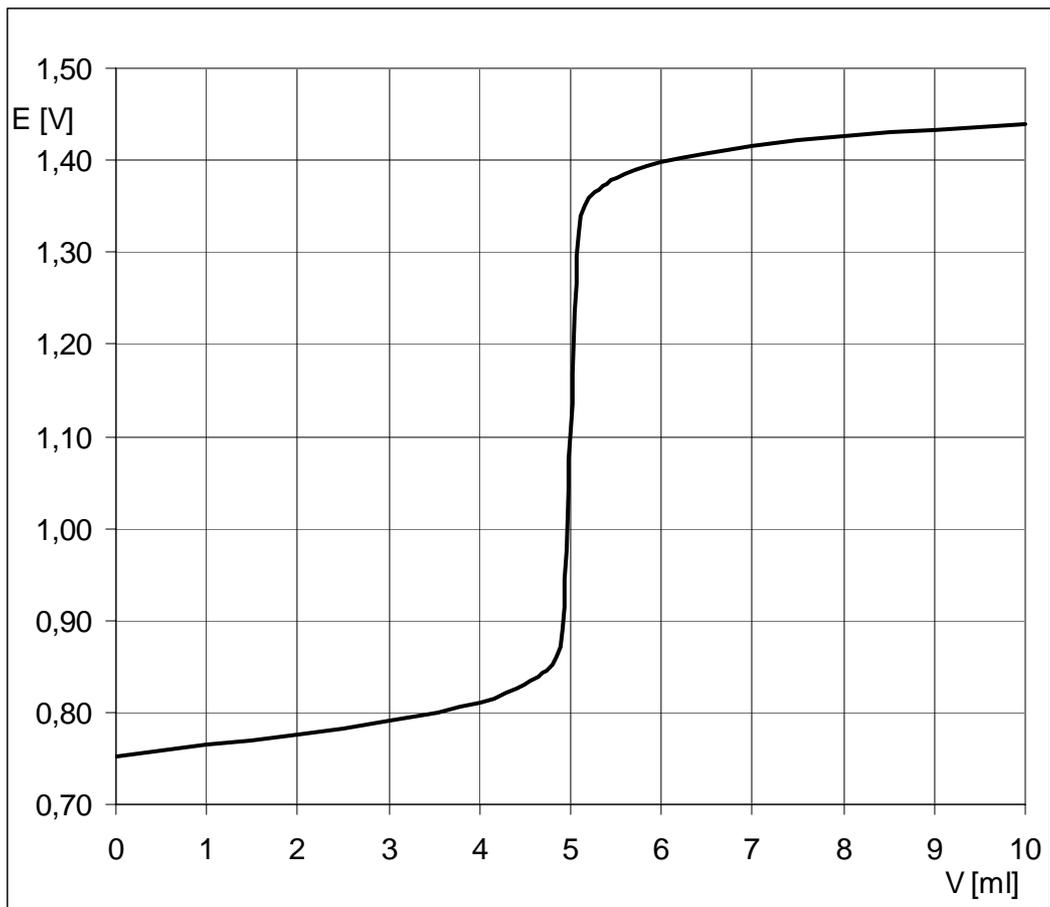


Abb.2: Theoretische Kurve für die Titration von Eisen(II)chloridlösung mit Cer(IV)sulfatlösung

V[ml]	E_{th} [mV]	E_{exp} [mV]
0	755	750
1	765	760
2	780	770
3	790	780
4	810	800
5	1100	1080
6	1400	1390
7	1410	1430
8	1420	1435
9	1430	1440
10	1440	1445

Tabelle 1: Titration von Eisen(II)-chloridlösung mit Cer(IV)sulfatlösung