

Quantitative Anorganische Analyse [1]

Autor: Florian KLUIBENSCHEDL

Bericht verfasst am: 21. März 2019

Versuchsdurchführung am: 15. März 2019

Gruppe, Matrikelnummer: 3, 11805747

Lehrveranstaltung: PR Allgemeine Chemie A

Institut: Allgemeine, Anorganische
und Theoretische Chemie

Assistent: Pann Johann

Zusammenfassung

1 Theoretische Grundlagen

1.1 Motivation

Ein großer Bereich der Chemie beschäftigt sich mit der Bestimmung von Konzentrationen diverser Substanzen in Proben. Eine Möglichkeit der quantitativen Analyse ist dabei die naßchemische Methode der Maßanalyse, auch Titration genannt. Die Idee ist, dass zur Probelösung, die eine Substanz unbekannter Konzentration enthält, eine stöchiometrische Menge einer Lösung bekannter Konzentration zugegeben wird. Über die gemessene, verbrauchte Stoffmenge und die Stöchiometrie der Reaktion errechnet sich die gesuchte Konzentration.

Natürlich muss die ablaufende Reaktion gewisse Kriterien erfüllen. So sollte sie möglichst schnell ablaufen, wobei das Gleichgewicht klar auf Seite der Produkte liegt. Rückreaktionen sind unerwünscht. Eine eindeutige Stöchiometrie der Reaktion ist von Vorteil. Auch sollte der verwendete Titer seine chemische Zusammensetzung möglichst beibehalten und keine Reaktionen aufgrund diverser äußerer Einflüsse (z. B. $\text{CO}_{2(\text{g})}$ aus der Luft) eingehen. Zudem sollte der Äquivalenz- bzw. Umschlagspunkt eindeutig erkennbar sein.

1.2 Ziel des Experiments

Auf Basis der obigen Überlegungen ist das Ziel, eine möglichst exakte Bestimmung der Konzentration einer HCl sowie einer $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ Lösung durchzuführen. Im dritten Versuch soll die Gesamthärte einer Leitungswasserprobe bestimmt werden.

2 Experimenteller Teil

2.1 Verwendete Materialien

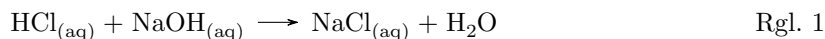
In Tabelle 1 werden alle Geräte und Chemikalien aufgelistet, die für die folgenden drei quantitativen Analysen verwendet wurden.

Tabelle 1: Auflistung der verwendeten Geräte und Chemikalien

Geräte	Hersteller	Chemikalie	bezogen von
250 ml Erlenmeyerkolben	DURAN	0.10 M NaOH Lösung	Vorrat
(25.000 ± 0.075) ml Bürette	BRAND	HCl Lösung	Vorrat
(25.000 ± 0.045) ml Vollpipette	BRAND	Phenolphthalein-Lösung	Vorrat
Magnetrührer	CAT M 6.1	0.020 M KMnO_4 Lösung	Vorrat
Peleusball		$\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ Lösung	Vorrat
Stativ mit Klammern		Leitungswasser	Wasserhahn
Rührfisch	BRAND	$\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ Puffer (pH = 10)	Vorrat
weißes Blatt Papier		Erio-T/NaCl Indikatorverreibung	Vorrat
(10.0 ± 0.1) mL Messzylinder		0.010 M EDTA Lösung	Vorrat
Spatel			

2.2 Bestimmung der Konzentration einer Salzsäure

Die Kenntnis der Konzentration einer Säure ist von Bedeutung für analytische Zwecke in Umwelt, Technik, ... sowie für eine Vielzahl weiterer chemischer Experimente. Im Folgenden wird eine Methode zur Konzentrationsbestimmung der starken Säure HCl behandelt. Die zugrunde liegende Reaktion ist jene von NaOH mit HCl - eine Neutralisationsreaktion.



Die Reaktion ist exotherm, weswegen das Gleichgewicht auf der Seite der Produkte liegt. Die Rückreaktion findet fast nicht statt. Demnach eignet sich die Reaktion sehr gut für eine quantitative Bestimmung.

Lässt man eine HCl Lösung unbekannter Konzentration mit einer NaOH Lösung bekannter Konzentration reagieren, kann auf die Konzentration der HCl Lösung rückgeschlossen werden. Dazu muss man wissen, wann eine äquimolare Menge an NaOH hinzugegeben wurde, was mithilfe eines Indikators geschieht. Wird die NaOH tropfenweise zugegeben, steigt der pH-Wert der Lösung kontinuierlich an. Da es sich bei 1 um eine Reaktion zwischen einer starken Säure und Base handelt, steigt der pH-Wert im Bereich des Umschlagpunktes sehr schnell. Die Lösung geht vom Säuren in den Basischen Zustand über. Wird nun ein Indikator verwendet, der im Bereich von $\text{pH} = 7$ seine Farbe oder Ähnliches verändert, kann über das gemessene Volumen an verbrauchter Natronlauge dessen Stoffmenge und damit die Konzentration der HCl berechnet werden.

Als Indikator eignet sich in diesem Fall Phenolphthalein, das selbst eine schwache Säure ist ($\text{p}K_s = 9.2$ [2]) und bei der oben angesprochenen pH-Änderung deprotoniert wird. Das Anion ist rosa gefärbt und indiziert somit den Umschlagpunkt. Zu beachten ist, dass etwas zuviel NaOH zugegeben wird, da der pH-Wert beim Umschlagpunkt eigentlich 7 beträgt, der Farbumschlag aber erst bei höherem pH-Wert erfolgt. Dieser Fehler ist zum Glück vernachlässigbar klein und wäre mit der Genauigkeit der verwendeten Geräte auch nicht messbar.

2.2.1 Versuchsdurchführung

Zu Beginn wurde eine 25 ml Bürette mit NaOH gespült. Anschließend wurde sie mithilfe einer Universalklemme an einem Stativ befestigt und mit 0.10 M NaOH Maßlösung befüllt. Etwas Lösung wurde abgelassen, um auch den Bürettenhahn zu füllen. Etwaige Luftblasen in der Bürette, vor allem im Bürettenhahn wurden entfernt. Unter der Bürette wurde ein Magnetrührer platziert.

Nun wurden mit einer Vollpipette 25 mL einer HCl Lösung unbekannter Konzentration in einen 250 mL Erlenmeyerkolben pipettiert und etwa 5 Tropfen Phenolphthalein-Lösung (=Indikator) hinzugegeben. Nach der Zugabe eines Rührfisch wurde der Kolben auf den zuvor vorbereiteten Magnetrührer gestellt. Um den Farbumschlag besser erkennen zu können, wurde ein weißes Papier unter dem Kolben platziert. Unter Rühren (ca. 70 rpm) wurde mit der NaOH bis zum Umschlagpunkt (farblos auf rosa) titriert. Es wurde gewartet, bis der Farbumschlag für ca. 5 s bestehen blieb. Das hinzugegebene Volumen der NaOH Lösung wurde notiert. Die Titration wurde ein weiteres Mal wiederholt.

2.2.2 Auswertung

Die oben angegebene Neutralisationsreaktion folgt einer 1:1 Stöchiometrie, weswegen die Konzentration der HCl wie folgt berechnet werden kann. $V_{HCl} = 0.025\text{ L}$, $[\text{NaOH}] = 0.10\text{ mol L}^{-1}$

$$[\text{HCl}] = \frac{V_{\text{NaOH}} \cdot [\text{NaOH}]}{V_{\text{HCl}}} \quad (1)$$

2.2.3 Messdaten

In Tabelle 2 werden die Volumina an verbrauchter NaOH Lösung aufgelistet, die bei der Titration wie in 2.2.1 beschrieben, bestimmt wurden.

Tabelle 2: Messdaten

Nr.	Volumen
1	22.8 mL
2	22.8 mL

2.2.4 Ergebnisse und Diskussion

Das gemessene Volumen beträgt demnach $V_{\text{NaOH}} = 22.8\text{ mL}$ ($s = 0, \alpha = 0.05, N = 2$). Einsetzen in (1) ergibt $[\text{HCl}] = 91\text{ mmol L}^{-1}$. Da zweimal derselbe Messwert erhalten wurde, wird davon ausgegangen, dass diese Konzentration der tatsächlichen recht nahe kommt. Ein Literaturwert zum Vergleich ist nicht vorhanden.

Abweichungen vom Literaturwert könnten durch systematische Fehler erklärt werden. Ein Großteil möglicher Fehler wird in 2.3.4 aufgelistet, da diese Methode etwas fehleranfälliger ist. Eine vernachlässigbare Fehlerquelle, die speziell auf diese Methode zutrifft, wurde bereits auf Seite 3 erwähnt.

Aufgrund der Präzision der Ergebnisse und da während der Versuchsdurchführung keine Unregelmäßigkeiten auftraten, wird die Bestimmung der HCl Konzentration als erfolgreich und entsprechend genau angesehen.

2.3 Manganometrische Bestimmung der Eisen(II)-Konzentration

Um die Konzentration einer $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ Lösung zu bestimmen, kann dieses z. B. zu $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$ oxidiert werden. Ein geeignetes Reduktionsmittel ist KMnO_4 , das im Säuren mit $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ wie folgt reagiert.



Die $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ Lösung ist leicht grünlich bzw. farblos. Die KMnO_4 Lösung violett und $\text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})}$ ist wieder farblos. Ist das ganze $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ verbraucht, färbt sich die Lösung violett - der Äquivalenzpunkt ist erreicht. Die braune Farbe von $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$ kann in dieser Betrachtung vernachlässigt werden. Demnach wird kein Indikator zur Endpunktsanzeige benötigt.

2.3.1 Versuchsdurchführung

Zu Beginn wurde eine 25 ml Bürette mit KMnO_4 gespült. Anschließend wurde sie mithilfe einer Universalklemme an einem Stativ befestigt und mit 0.020 M KMnO_4 Maßlösung befüllt. Etwas Lösung wurde abgelassen, um auch den Bürettenhahn zu füllen. Etwaige Luftblasen in der Bürette, vor allem im Bürettenhahn wurden entfernt. Unter der Bürette wurde ein Magnetrührer platziert.

Nun wurden mit einer Vollpipette 25 mL einer Fe^{2+} Lösung unbekannter Konzentration in einen 250 mL Erlenmeyerkolben pipettiert. Nach der Zugabe eines Rührfisch wurde der Kolben auf den zuvor vorbereiteten Magnetrührer gestellt. Um den Farbumschlag besser erkennen zu können, wurde ein weißes Papier unter dem Kolben platziert. Unter Rühren (ca. 70 rpm) wurde mit der KMnO_4 bis zum Umschlagspunkt (leicht grünlich auf blass rosa - violett) titriert. Das hinzugegebene Volumen der KMnO_4 Lösung wurde notiert. Die Titration wurde ein weiteres Mal wiederholt.

2.3.2 Auswertung

Die oben angegebene Redoxreaktion folgt einer 5:1 ($\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$: KMnO_4) Stöchiometrie, weswegen die Konzentration der $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ Lösung wie folgt berechnet werden kann. $V_{\text{Fe}^{2+}} = 0.025 \text{ L}$, $[\text{KMnO}_4] = 0.020 \text{ mol L}^{-1}$

$$[\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}] = 5 \cdot \frac{V_{\text{KMnO}_4} \cdot [\text{KMnO}_4]}{V_{\text{Fe}^{2+}}} \quad (2)$$

2.3.3 Messdaten

In Tabelle 3 werden die Volumina an verbrauchter KMnO_4 Lösung aufgelistet, die bei der Titration wie in 2.3.1 beschrieben, bestimmt wurden.

Tabelle 3: Mess- und Literaturdaten

Nr.	Volumen
1	20.5 mL
2	20.5 mL

2.3.4 Ergebnisse und Diskussion

Das gemessene Volumen beträgt demnach $V_{\text{KMnO}_4} = 20.5 \text{ mL}$ ($s = 0, \alpha = 0.05, N = 2$). Durch Einsetzen in (2) ergibt sich $[\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}] = 82 \text{ mmol L}^{-1}$. Da zweimal das gleiche Volumen gemessen werden konnte, wird davon ausgegangen, dass die bestimmte Konzentration der tatsächlichen recht nahe kommt. Ein Literaturwert zum Vergleich ist nicht vorhanden.

Im Falle einer großen Abweichung vom Literaturwert, wird aufgrund der großen Präzision von einem systematischen Fehler ausgegangen. Denkbar wären beispielsweise Ablesefehler auf der Bürette. Aufgrund der violetten Farbe der KMnO_4 ist ein Ablesen mit dem Schelbach-Streifen nicht möglich. Auch die unübliche Oberflächenspannung der KMnO_4 erschwert ein normiertes Ablesen. Des Weiteren kann sich die Konzentration der KMnO_4 durch Wasserrückstände in der Bürette beim Befüllen ändern. Wird die Bürette vor der Titration nicht mit KMnO_4 gespült, hat dies eine geringere bestimmte Konzentration zur Folge. Zu beachten ist außerdem, dass sich beim Befüllen der Bürette häufig KMnO_4 -Tröpfchen am Büettenrand *festsetzen*. Lösen sie sich während des Titriervorgangs, verringert sich das bestimmte Volumen und damit die bestimmte Konzentration. Ein *Übertitrieren* ist nicht so leicht möglich wie bei anderen Titrationsmethoden - siehe z. B. 2.4.4, da der Umschlagpunkt aufgrund des guten Kontrasts (von grünlich-braun auf violett) leicht zu erkennen ist.

Die Bestimmung der Eisen(II)-Konzentration wird demnach als erfolgreich angesehen. Es wurde darauf geachtet, die oben angegebenen Fehlerquellen möglichst zu umgehen.

2.4 Bestimmung der Gesamthärte von Leitungswasser

Die Kenntnis der Wasserhärte ist für viele Entscheidungen unumgänglich. So richtet sich unter anderem auch die Waschmitteldosierung nach der Gesamthärte des verwendeten Wassers. Unternehmen wie die Innsbrucker Kommunalbetriebe sind deswegen dazu verpflichtet, entsprechende Auskünfte zu geben [3].

Chemisch betrachtet entspricht die Gesamthärte der Konzentration an gelösten Metallkationen. Alternativ zur Konzentration kann man die Härte auch in deutschen Härtegraden angeben. Da hauptsächlich $\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})}$ und $\text{Mg}^{2+}_{(\text{aq})}$ als gelöste Metallkationen vorkommen, eignet sich zu deren Konzentrationsbestimmung eine komplexometrische Titration. EDTA ist ein Komplexbildner, der aufgrund des Chelat-Effekts thermodynamisch stabile 1:1 Komplexe mit mehrwertigen Kationen bildet. Als Indikator wird Erio-T verwendet - ebenfalls ein Komplexbildner. Die Vorgänge, die während der Titration stattfinden werden im Folgenden kurz beschrieben.

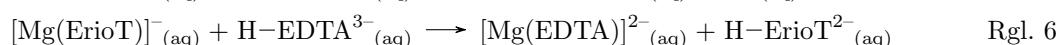
Zu einer Wasserprobe wird zunächst Erio-T (blau bei pH = 10) als Indikator zugegeben. Dieser bildet mit Magnesium einen roten Komplex nach Reaktionsgleichung 3.



Nun wird EDTA hinzugetropft. Da die Probenlösung durch einen $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ Puffer auf pH = 10 gehalten wird, liegt das $\text{H-EDTA}^{3-}_{(\text{aq})}$ Ion vor [4, S. 142], welches mit den freien Calcium Ionen einen Komplex bildet, wie in 4 dargestellt. Zu berücksichtigen ist, dass die Komplexbildungskonstante von Calcium mit EDTA größer ist, als jene von Magnesium mit EDTA [4]. Dies begründet die formale Reihenfolge der stattfindenden Reaktionen.



Nach der Komplexierung aller Calcium Ionen werden die freien Magnesium Ionen analog komplexiert. Bei weiterer Zugabe von EDTA *greift* dieses den $[\text{Mg}(\text{ErioT})]^{2-}_{(\text{aq})}$ Komplex an und substituiert den ErioT Liganden, da die zugehörige Komplexbildungskonstante größer ist - siehe 5 und 6. Der Äquivalenzpunkt ist nun erreicht, da gleich viel EDTA zugegeben wurde, wie $\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})}$ und $\text{Mg}^{2+}_{(\text{aq})}$ Ionen vorhanden waren. Erkennbar ist dieser Punkt an der nun blauen Lösung aufgrund des freien Erio-T.



Wie aus den Reaktionen ersichtlich, wird $\text{Mg}^{2+}_{(\text{aq})}$ benötigt, um die Indikation zu ermöglichen. Ist dieses in der Wasserprobe nicht vorhanden, kann eine Indikatorverreibung mit Mg^{2+} Ionen verwendet werden. Grundsätzlich ist bei der Titration mit EDTA auf die korrekte Einstellung des pH-Wertes zu achten, da die gebildeten Komplexe nicht bei allen pH-Werten die gewünschte Stabilität haben. Auch sind Nebenreaktionen denkbar. Beispielsweise fällt bei pH = 13 Magnesium als Hydroxid aus und kann nicht mehr komplexiert werden [4, S. 146].

2.4.1 Versuchsdurchführung

Zu Beginn wurde eine Bürette mit EDTA Lösung gespült. Anschließend wurde sie mithilfe einer Universalklemme an einem Stativ befestigt und mit 0.010 M EDTA Maßlösung befüllt. Etwas Lösung wurde abgelassen, um auch den Bürettenhahn zu füllen. Etwaige Luftblasen in der Bürette, vor allem im Bürettenhahn wurden entfernt. Unter der Bürette wurde ein Magnetrührer platziert.

Nun wurden mit einer Vollpipette 4-mal je 25 mL einer Leitungswasserprobe aus dem Wasserhahn im Labor in einen 250 mL Erlenmeyerkolben pipettiert. Mit einem 10 mL Messzylinder wurden 5 mL eines $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ Puffers ($\text{pH} = 10$) zugegeben. Anschließend wurde eine Spatelspitze einer Erio-T/ NaCl Indikatorverreibung hinzugegeben. Nach der Zugabe eines Rührfisch wurde der Kolben auf den zuvor vorbereiteten Magnetrührer gestellt. Um den Farbumschlag besser erkennen zu können, wurde ein weißes Papier unter dem Kolben platziert. Unter Rühren (ca. 70 rpm) wurde mit der EDTA Lösung bis zum Umschlagspunkt (blass weinrot auf reines blau) titriert. In der Nähe des Umschlagspunktes wurde langsam titriert, um nicht zuviel hinzuzugeben. Das Volumen der verbrauchten EDTA Lösung wurde notiert. Die Titration wurde ein weiteres Mal wiederholt, wobei die selbe Leitungswasserprobe verwendet wurde.

2.4.2 Auswertung

Die Komplexierung der Metall-Kationen mit EDTA erfolgt wie oben angegeben im Verhältnis 1:1, weswegen die Gesamtkonzentration der Kationen im Leitungswasser wie folgt berechnet werden kann. $V_{Probe} = 0.100 \text{ L}$, $[\text{EDTA}] = 0.010 \text{ mol L}^{-1}$

$$c_{gesamt} = \frac{V_{EDTA} \cdot [\text{EDTA}]}{V_{Probe}} \quad (3)$$

Wird angenommen, dass sich in der Lösung nur gelöste $\text{Ca}^{2+}_{(aq)}$ befinden, kann die Gesamthärte auch in deutschen Härtegraden ($1^\circ dH = 10 \text{ mg CaO pro 1 L Wasser}$ [5]) angegeben werden. Zur Berechnung wurde folgende aus obiger Tatsache abgeleitete Gleichung verwendet.

$$^\circ dH = 100 \cdot M_{\text{CaO}} \cdot \frac{V_{EDTA} \cdot [\text{EDTA}]}{V_{Probe}} \quad (4)$$

Die Wasserhärte erlaubt zudem eine Einteilung in hartes bzw. weiches Wasser [6].

2.4.3 Messdaten

In Tabelle 4 werden die Volumina an verbrauchter EDTA Lösung aufgelistet, die bei der Titration wie in 2.4.1 beschrieben, bestimmt wurden.

Tabelle 4: Mess- und Literaturdaten

Nr.	Volumen
1	11.9 mL
2	12.0 mL

2.4.4 Ergebnisse und Diskussion

Das gemessene Volumen beträgt demnach $V_{EDTA} = (11.95 \pm 0.22) \text{ mL}$ ($s = \pm 0.071$, $\alpha = 0.05$, $N = 2$). Durch Einsetzen in (3) und (4) ergibt sich $c_{gesamt} = 1.20 \text{ mmol L}^{-1}$ und $^{\circ}dH = 6.7$. Dieser Wert stimmt mit dem von der IKB angegebenen Wert von $^{\circ}dH = 6.9$ (für Zone 1) relativ gut überein [3]. Es handelt sich also um ein weiches Leitungswasser.

Im Folgenden wird auf etwaige Fehlerquellen bei der komplexometrischen Titration eingegangen. Weitere Fehler, die bei Titrationen grundsätzlich auftreten, wurden bereits in 2.2.4 und 2.3.4 erwähnt.

Wie bereits in 2.4 erwähnt, hat der pH-Wert einen großen Einfluss auf den Erfolg der Titration. Wird etwa vergessen, den $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ Puffer zuzugeben, führt dies zu einer falschen Bestimmung der Konzentrationen, sofern diese überhaupt funktioniert. Eine weitere Fehlerquelle liegt in der Erkennung des Äquivalenzpunktes. Wird etwa zuviel ErioT zugegeben, liegt eine dunkelrote Lösung vor. Der Kontrast zur bläulichen Lösung am Umschlagpunkt ist demnach nicht so groß, weswegen dieser schwerer zu bestimmen ist. Es wird tendenziell zuviel EDTA zugegeben, was eine zu groß bestimmte Ionenkonzentration und Härte zur Folge hat.

Aufgrund der oben angeführten, guten Übereinstimmung mit dem Literaturwert und der geringen Streuung der Messwerte, werden die Ergebnisse als zufriedenstellend bewertet. Während der Versuchsdurchführung wurde insbesondere darauf geachtet, die angeführten Fehlerquellen möglichst zu vermeiden.

Reaktionsverzeichnis

Reaktion Rgl. 1	3
Reaktion Rgl. 2	5
Reaktion Rgl. 3	7
Reaktion Rgl. 4	7
Reaktion Rgl. 5	7
Reaktion Rgl. 6	7

Literaturverzeichnis

- [1] Wolfgang Viertl et al. *Versuchsvorschriften PR Allgemeine Chemie - Universität Innsbruck*. 2019 (siehe S. 1).
- [2] wikipedia.org. *Phenolphthalein*. 2019. URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/phenolphthalein#section=Top> (siehe S. 3).
- [3] ikb.at. *Die Qualität des InInnsbruck Wassers*. 2019. URL: https://www.ikb.at/fileadmin/user_upload/Dokumente/Wasser/Wasserhaerteplan.pdf (siehe S. 7, 9).
- [4] Eberhard Schweda. *Anorganische Chemie II*. 16. Hirzel Verlag Stuttgart, 2012 (siehe S. 7).
- [5] internetchemie.de. *Deutscher Härtegrad*. 2019. URL: <https://www.internetchemie.info/chemie-lexikon/d/deutscher-haertegrad.php> (siehe S. 8).
- [6] wasser-testen.at. *Wasserhärte*. 2019. URL: <http://www.wasser-testen.at/wasserhaerte/haertebereich-wasserqualitaet.php> (siehe S. 8).

Tabellenverzeichnis

1	Materialienliste, Quelle: Autor	2
2	Messdaten der Bestimmung der Konzentration einer Salzsäure, Quelle: Autor	4
3	Messdaten der Bestimmung der Konzentration einer Eisen(II)-Lösung, Quelle: Autor	5
4	Messdaten der Bestimmung der Gesamthärte von Leitungswasser, Quelle: Autor	8