
INHALTSÜBERSICHT

Klassische, eingeführte Methoden der Endpunkterkennung	2
Tüpfelreaktionen	2
Zugabe von Ionen, welche mit der Titersubstanz einen gefärbten Ndg. bilden	2
Zugabe von Adsorptionsindikatoren	2
Elektrische Endpunkterkennungsmethoden	2
Argentometrie	3
Chloridbestimmung nach Mohr	3
Chloridbestimmung nach Fajans	5
Chloridbestimmung nach Volhard	6

FÄLLUNGSMASSANALYSE

Prinzipiell sind die meisten Kationen-Anionen-Fällungsreaktionen für Zwecke der Maßanalyse anwendbar, wenn sie eindeutig und vollständig genug ablaufen. Die dabei auftretenden Probleme sind zum Teil gleich wie bei der Gravimetrie, nämlich Okklusion und evtl. vorhandene störende (fällungsverhindernde oder mitgefällte) Ionen. (Okkludierte Ionen, die weder mit dem Fällungsreagenz noch mit der fraglichen Probensubstanz reagieren, stören hier natürlich nicht!)

Ein zusätzliches Problem bildet, wie so oft in der Maßanalyse, die genaue Erkennung des Endpunktes. Die Tatsache, dass bei weiterer Zugabe der Titerlösung kein weiterer Niederschlag mehr entsteht, ist von ganz wenigen Ausnahmen abgesehen zur Endpunkterkennung nicht geeignet.

Klassische, eingeführte Methoden der Endpunkterkennung:

- **Tüpfelreaktionen:** Im Verlauf der Titration werden immer wieder Tropfen der Probenlösung entnommen und getrennt auf einer Tüpfelplatte oder auf einem Reagenzpapier auf das Vorhandensein von Proben- oder Titersubstanz untersucht. (z.B. Titration von Sulfat mit Bariumlösung. Auch ein sehr geringer Überschuss von Barium ergibt auf mit Na-Rhodizonat getränktem Papier einen roten Fleck.)
- **Zugabe von Ionen, welche mit der Titersubstanz einen gefärbten Niederschlag bilden,** der aber besser löslich ist als der Niederschlag mit der Probensubstanz und daher erst ausgefällt wird, wenn die Ionen der Probensubstanz fast vollständig ausgefallen sind. (z.B. Halogenidbestimmung nach Mohr.)
- **Zugabe von Adsorptionsindikatoren.** Diese Farbstoffe lagern sich am **Ende** der Titration an den ausgefallenen Niederschlag an. Sie färben diesen dadurch in einer anderen Farbe, als der Farbstoff in der Lösung besitzt. Dadurch erscheint ein Farbumschlag in der "Titrationslösung". (z.B. Halogenidbestimmung nach Fajans, Titration von Sulfation mit Bariumlösung und Thorin als Indikator.)
- **Elektrische Endpunkterkennungsmethoden.** Während der Titration tauchen in die Lösung eine Mess- und eine Vergleichselektrode ein. Dieses Elektrodenpaar liefert eine Spannung, welche von der Konzentration eines der beteiligten Ionen abhängig ist. (In der Anwendung sind diese Elektroden sehr ähnlich den sog. Glaselektroden zur pH-Messung.) Die Spannung lässt sich an einem angeschlossenen Potentiometer (umgeschaltetes pH-Messgerät) ablesen.

Da am Endpunkt der Titration (wenn praktisch kein neuer Niederschlag mehr gebildet wird) eine drastische Konzentrationsänderung (um mehrere Zehnerpotenzen) eintritt ist meist eine sichere Endpunkterkennung möglich. Die Anzeige am Gerät (in Millivolt) steht mit dem fraglichen Ion allerdings nicht in linearem, sondern in einem logarithmischen Zusammenhang. Je Zehnerpotenz an Konzentrationsänderung des jeweiligen Ions ergibt sich eine Spannungsänderung von ca. 58 mV. Der Äquivalenzpunkt bei der Titration ist erreicht, wenn sich pro zugesetztem Volumen an Titerlösung die stärkste Spannungsänderung ergibt.

Die Auswertung erfolgt meist graphisch (Diagramm: Spannung / Verbrauch). Der Äquivalenzpunkt entspricht dann dem Wendepunkt in der meist S-förmigen Titrationskurve.

Die hohe Empfindlichkeit der elektrischen Endpunkterkennung erlaubt auch das Arbeiten in sehr verdünnten Proben und die Verwendung von bis zu 0,001-molaren Titerlösungen.

Nachteilig für den Einsatz von ionensensitiven Elektroden sind die folgenden Tatsachen:

-) Nur für eine beschränkte Anzahl von verschiedenen Anionen und Kationen erhältlich.
-) Empfindlich gegen sogenannte Elektrodengifte, d.h. manche Stoffe, die in der Probe sein können, zerstören die Elektrode.
-) Beschränkte Lebensdauer von einigen Jahren. Diese Frist gilt bei vielen Elektroden auch dann, wenn sie richtig gelagert aber kaum benutzt werden!
-) Hoher Preis (ca. 250 – 1000 €).

ARGENTOMETRIE

Die Argentometrie ist auch heute noch eine der wichtigsten fällungsmaßanalytischen Methoden zur Bestimmung von Halogeniden. Titriert wird mit gestellten Silbernitratlösungen.

Die Herstellung der Maßlösungen ist relativ einfach. Eine 0,1-molare Silbernitratlösung erhält man z.B. durch Auflösen von genau 16,988 Gramm reinstem, bei 150 °C getrocknetem Silbernitrat in destilliertem Wasser und anschließendes Auffüllen auf 1 Liter. Die Überprüfung des Titers kann mit Einwaagen von chem. reinem, bei Dunkelrotglut getrocknetem NaCl erfolgen.

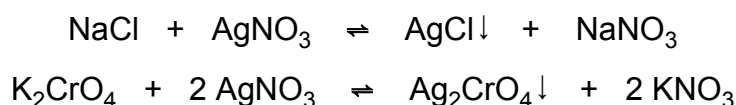
Je nach Probenart und eingesetzter Bürettentype arbeitet man aber meist besser mit 0,05-, 0,02- oder 0,01-molaren Titerlösungen. (Angenehmstes Arbeiten mit 0,02-molaren Lösungen!)

Chloridbestimmung nach Mohr

Grundlagen:

Die in der Probe vorhandenen Chloridionen werden bei der Titration mit einer gestellten Silber-salzlösung als Silberchlorid ausgefällt. Als Indikator dient zugesetztes Alkalichromat.

Der Endpunkt wird daran erkannt, dass sich in der gelben Lösung nach dem Ausfällen des weißen Silberchlorids, mit den darauf folgenden überschüssigen Silberionen, unlösliches, dunkelrot-braunes Silberchromat bildet. Dazu ist allerdings ein kleiner Silberüberschuss nötig (einige Tropfen Titerlösung, abhängig von der Maßlösung und der Indikator-konzentration!), den man in einem Blindversuch unter gleichen Arbeitsbedingungen ermittelt und dann vom Titrations-verbrauch abzieht.



Geräte:

250-mL-Titrierkolben, Vollpipetten, Messpipette, Bürette (je nach Arbeitsweise und Titerlösung mit 10 mL oder 25 mL Gesamtvolumen), Bürettenständer

Reagenzien:

Silbernitratlösung ($c = 0,1 \text{ mol/L} \dots c = 0,01 \text{ mol/L}$), Kaliumchromatlösung ($w = 5\%$), Natriumhydrogencarbonatlösung ($w = 5\%$)

Ausführung:

Die Vorlage der zu bestimmenden Chloridlösung wird auf 100 mL verdünnt und mit Natriumbicarbonatlösung auf einen pH-Wert zwischen 6,5 – 10,5 eingestellt. Als Indikator setzt man 2 ml einer 5%igen Kaliumchromatlösung zu. Dann titriert man langsam bis zum Auftreten einer eben erkennbaren Rotbraunfärbung.

Auf die gleiche Weise und vor allem mit dem gleichen Flüssigkeitsvolumen ermittelt man den Verbrauch an Titerlösung bis zum Farbumschlag an einer Blindprobe. Diesen Verbrauch zieht man später bei der Berechnung vom Verbrauch bei der Probe ab.

Wissenswertes:

Die oben angegebene Indikatormenge bezieht sich auf 100 mL Lösung im Titrierkolben und ist genau einzuhalten. Sie berücksichtigt die Löslichkeitsprodukte der beiden entstehenden Silberniederschläge. (Wichtig ist die Chromationenkonzentration am Umschlagspunkt!)

Genauer und ohne Blindwertbestimmung arbeitet man nach einer Art **Differenzmethode**:

Man legt in einem Vorversuch zuerst eine kleine Probenmenge vor, verdünnt und titriert wie oben angegeben. In einem zweiten Arbeitsgang wird eine normale Vorlage verarbeitet. Das Ergebnis wird dann aus der Differenz der beiden Vorlagen und der Differenz der beiden Verbrauchswerte errechnet. Diese Arbeitsweise ist günstig, weil bedingt durch die Löslichkeitsprodukte, das Ag-Chromat nicht genau am Äquivalenzpunkt auszufallen beginnt. (Gleiches Arbeitsvolumen!)

Der angegebene pH-Bereich ist genau einzuhalten. Bei pH-Werten unter 6 bildet sich das relativ leicht lösliche Silberdichromat, und man bekommt keinen Umschlag nach der Chloridfällung. Bei pH-Werten über 10,5 fällt braunes Silberhydroxid aus und täuscht schon zu Beginn einen Umschlag vor.

Das bei der Titration entstehende Silberchlorid ist lichtempfindlich und färbt sich mit der Zeit violettgrau. Man sollte daher zwar langsam aber trotzdem zügig titrieren. Auch das Arbeiten bei zu grellem Tageslicht oder auch sehr helle Leuchtstoffröhrenbeleuchtung bewirkt, dass die Erkennung des Endpunktes schwieriger wird.

Auf gleiche Weise wie Chlorid lassen sich nach dieser Methode auch Bromid, Iodid, Rhodanid und Cyanid bestimmen. Weil es bei diesen Ionen noch größere Probleme durch die Löslichkeitsprodukte der Silberniederschläge gibt, sollte hier auf jeden Fall nach der oben angegebenen Differenzmethode gearbeitet werden!

Zur Berechnung:

1 mL genau 0,1-molare Titerlösung \triangleq 1/10 mmol Halogenid bzw. Pseudohalogenid

das sind: 3,5453 mg Cl^- ; 7,9904 mg Br^- ; 12,690 mg I^- ;
2,6018 mg CN^- ; 5,8082 mg SCN^-

Chloridbestimmung nach Fajans

Grundlagen:

Titriert man eine chloridhaltige Lösung mit Silbernitrat, so adsorbieren die ausgefällten Silberchloridteilchen an ihrer Oberfläche Chloridionen aus der Lösung und laden sich dadurch negativ auf. Die gleichnamig geladenen Teilchen stoßen einander ab und der Niederschlag bleibt ziemlich fein verteilt.

Sind am Äquivalenzpunkt alle Chloridionen ausgefällt, so werden aus dem nächsten Tropfen der Maßlösung die Silberionen adsorbiert, und die Niederschlagsteilchen laden sich dadurch positiv auf. Diese positive Aufladung bewirkt ihrerseits eine Adsorption spezieller zugesetzter Farbstoffe. Durch diese Adsorption tritt gleichzeitig eine Farbänderung des Farbstoffes ein, wodurch nicht nur der Niederschlag, sondern die ganze "Lösung" ihren Farbton ändert. Solche Farbstoffe kann man daher bei der Titration als **Adsorptionsindikatoren** einsetzen.

Geräte:

Wie bei der Bestimmung nach Mohr!

Reagenzien:

Silbernitratlösung ($c = 0,1 \text{ mol/L} \dots c = 0,01 \text{ mol/L}$),

Natriumhydrogencarbonatlösung ($w = 5\%$), chloridfreie Dextrinlösung ($w = 2\%$)

Indikatorlösungen: Fluorescein ($w = 0,2\%$) in Ethanol oder Na-Salz (= Uranin) in Wasser,
2,7-Dichlorfluorescein ($w = 0,2\%$) in Ethanol
Eosin ($w = 1\%$) in Wasser, Rhodamin 6G ($w = 1\%$)

Ausführung:

Man versetzt die zu bestimmende Chloridlösung pro 10 mL Vorlage mit 1 – 2 Tropfen einer 0,2%igen Fluoresceinlösung und titriert innerhalb des pH-Bereiches von 7 – 9 die gelbliche Lösung bis zum Umschlag nach hellrot. (Der pH-Wert wird wenn nötig mit Hydrogencarbonatlösung eingestellt.)

Wissenswertes:

Für sehr geringe Chloridkonzentrationen (unter $5 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/L}$, z.B. Trinkwasser) ist diese Methode nicht geeignet da zu wenig Niederschlagsoberfläche vorhanden ist. (→ Methode nach Mohr oder elektrochem. Endpunkterkennung!)

Ein Zusatz von 5 – 10 mL 2%iger chloridfreier Dextrinlösung pro 25 mL Titrierlösung verhindert das grobe Ausflocken des Niederschlags, und man sieht den Umschlag wegen der vergrößerten Oberfläche besser.

Die zugesetzten Farbstoffe erhöhen die Lichtempfindlichkeit der ausgefällten Silberniederschläge. Man sollte daher möglichst zügig bei nicht zu greller Beleuchtung titrieren. (Aber auch bei bereits bekanntem Verbrauch darf man die Titerlösung nur in schneller Tropfenfolge zusetzen, um örtliche Überschüsse und Okklusionen zu vermeiden!)

Das 2,7-Dichlorfluorescein als Indikator ergibt gegenüber dem Fluorescein einen wesentlich deutlicheren Umschlag am Äquivalenzpunkt. Dieser ist am besten zu sehen, wenn man im pH-Bereich zwischen 5 und 8 arbeitet.

Auf gleiche Weise können Bromid, Iodid und Rhodanid in essigsaurer Lösung (pH-Bereich von 2 – 10 ist möglich) titriert werden. Als Indikator dient dann allerdings Eosinlösung (2 Tropfen einer 1%igen Lösung in Wasser pro 10 mL Vorlage). Umschlag von Rosa nach Purpurrot. (Achtung: Für Chlorid ist Eosin nicht geeignet, weil es schon lange vor dem Äquivalenzpunkt adsorbiert wird und eine Farbänderung bewirkt!)

Umgekehrt lassen sich Silberionen in essigsaurer Lösung gut mit gestellter KBr-Lösung titrieren. Als Indikator dient Rhodamin 6G; der Umschlag erfolgt von Rot nach Blauviolett.

Zur Berechnung:

Es gelten natürlich die gleichen Mengenangaben wie bei der Methode nach Mohr!

Chloridbestimmung nach Volhard:

Bei dieser Methode wird die schwach salpetersaure Probe mit einem Überschuss an gestellter Silberlösung versetzt und so das ganze Chlorid ausgefällt. Der Silberüberschuss wird dann mit gestellter Rhodanidlösung zurücktitriert, wobei zugesetzte Eisen(III)-Ionen als Indikator dienen, welche mit überschüssigem Rhodanid die bekannte blutrote Färbung ergeben.

Da AgCl ein höheres Löslichkeitsprodukt als AgSCN besitzt, muss der Niederschlag vor der Rücktitration abgetrennt werden (trockenes Filter). Dadurch wird die Methode etwas umständlich. (Bei einer ebenfalls möglichen Bestimmung von Bromid oder Iodid kann die Filtration entfallen.) Die Bestimmung ist auch etwas ungenauer als die oben beschriebenen Verfahren. Sie liefert wegen der am Niederschlag adsorbierten Silberionen konstant um 0,7% zu hohe Werte, was natürlich rechnerisch korrigiert wird. (Ein Zusatz von ca. 1 ml Nitrobenzol (sehr giftig!) zur Probenlösung verhindert diese Adsorption und macht so die Korrektur unnötig. Auch die Abtrennung des AgCl -Niederschlags kann entfallen, weil das hydrophobe Nitrobenzol den Niederschlag einhüllt.)