

INHALTSÜBERSICHT

Allgemeine Grundlagen	3
Zentralatom, Liganden, Koordinationszahl, Zähigkeit	3
Stabilität der Komplexe	4
Bildungskonstanten, Zerfallskonstanten	4
Komplexone	6
Komplexbildungskonstanten und ihre pH-Abhängigkeit	7
Indikatoren	10
Eriochromschwarz T	10
Murexid	11
Calconcarbonsäure (HHSNN)	11
Calcein	12
Xylenolorange	12
5-Sulfosalicylsäure	12
Brenzkatechin-3,5-disulfosäure (Tiron)	12
Titrationsarten	13
Direkte Titration	13
Rücktitration	13
Substitutionstitration	13
Indirekte Titration	13
Titration der freierwerdenden Protonen	14
Bestimmung mehrerer Kationen nebeneinander	14
durch Auswahl des Indikators bzw. des pH-Wertes	14
durch Einsatz von Maskierungs- oder Fällungsmitteln	14
die wichtigsten Maskierungsmittel	15
Zusammenfassung der allgemeinen Grundlagen	15
Titerlösungen	16
Komplexonlösungen, Hilfslösungen	17
Metallsalzlösungen	17
Pufferlösungen	18
Berechnung der Ergebnisse	18
Bestimmung von Kationen	19
Calcium	19
mit Calconcarbonsäure	19
mit Indikatorpuffertabletten	20
Magnesium mit Indikatorpuffertabletten	21
Calcium - Magnesium nebeneinander	21
Barium mit Phthaleinpurpur	22
Zink	23
mit Indikatorpuffertabletten	23
mit Xylenolorange	23
Blei	24
mit Indikatorpuffertabletten	24
mit Xylenolorange	24

Kupfer	25
mit Murexid	25
mit Chromazurol S	25
mit PAR	26
Nickel mit Murexid	26
Kobalt	27
mit Murexid	27
mit Xylenolorange	27
Eisen	28
mit 5-Sulfosalicylsäure	28
mit Tiron	29
mit Xylenolorange	29
Aluminium mit Xylenolorange	30
Zinn	31
mit Xylenolorange	31
mit Dithizon	31
Trennung von Kationenmischungen	32
Eisen - Aluminium nebeneinander	32
Zink - Magnesium nebeneinander	33
Bestimmung von Anionen	34
Sulfat	35
mit Hilfe von Barium	35
mit Hilfe von Blei	36
Phosphat	38

KOMPLEXOMETRIE

Allgemeine Grundlagen

Unter **Komplexen** versteht man Atomgruppierungen, bei welchen um ein **Zentralatom** eine Anzahl anderer Moleküle oder Ionen angeordnet sind. Die Zahl dieser sogenannten **Liganden** hängt hauptsächlich von der **Koordinationszahl** des Zentralatoms ab. Die am häufigsten vorkommenden Koordinationszahlen sind 2, 4 und 6.

Die Bindung der Liganden an das Zentralatom erfolgt, indem die Liganden freie Elektronenpaare in die freien Orbitale des Zentralatoms einlagern (manchmal auch umgekehrt!). Man spricht von einer koordinativen Bindung. Besonders Sauerstoff und Stickstoff bilden mit ihren freien Elektronenpaaren gerne solche koordinativen Bindungen.

Besteht zwischen dem Zentralatom und dem Liganden **nur eine solche Bindung**, so nennt man den Liganden "**ein-zäh-nig**". Nimmt ein Ligand mit **mehreren freien Elektronenpaaren** mehrere freie Orbitale des Zentralatoms in Anspruch, so bezeichnet man ihn der Anzahl entsprechend als zwei-, drei-, ... **viel-zäh-nig**.

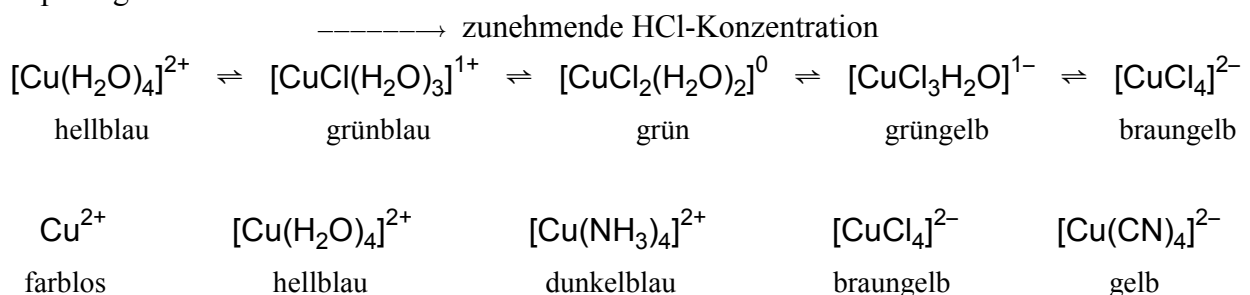
Die Ladung des Komplexes ergibt sich als Summe der Ladungen des Zentralatoms und der Ladungen der Liganden. In Formeln werden die komplexen Teilchen üblicherweise in eckige Klammern gesetzt. z.B.:



Praktisch alle Metallkationen bilden in wässriger Lösung Komplexe, wobei die Liganden aus Wassermolekülen bestehen. (Die Metallionen sind "hydratisiert". In Formeln wird das aber meist nicht angegeben, weil die Bindung so schwach ist, dass sie bei chemischen Umsetzungen nicht bemerkt wird.) Bei Anwesenheit von stärker komplexbildenden Molekülen oder Ionen werden die Wassermoleküle in einer Gleichgewichtsreaktion verdrängt.

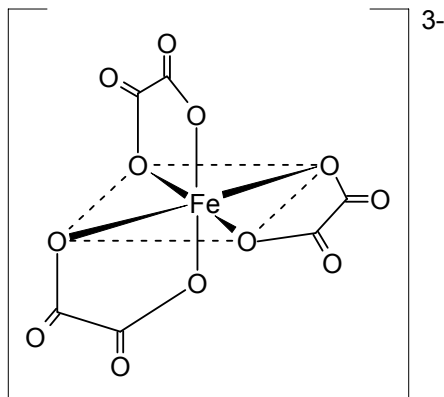
Diese Gleichgewichtseinstellung und damit eine mehr oder weniger weitgehende Verdrängung der ursprünglichen Liganden erfolgt auch bei jeder Zugabe von anderen komplexbildenden Teilchen. Die Lage der einzelnen Gleichgewichte und damit der Anteil der verschiedenen komplexen Teilchen mit unterschiedlichen Liganden hängt von der Bindungsfestigkeit der einzelnen Liganden und von der Konzentration der jeweiligen Komplexbildner ab.

Bei gefärbten Metallionen hängt die Farbe auch von den Liganden ab, wie am Beispiel des Kupfers gut zu sehen ist:

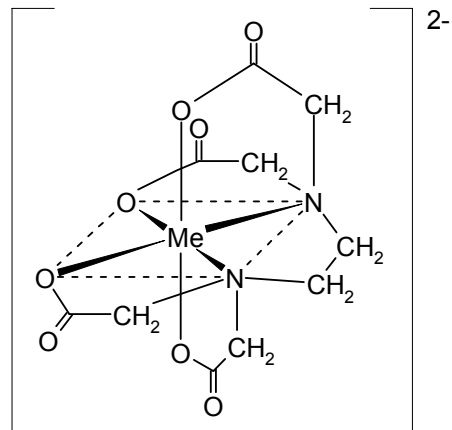


Bei mehrzähligen Liganden müssen die Donoratome (Atome mit den freien Elektronenpaaren) im Molekül einen gewissen Mindestabstand besitzen.

Am günstigsten ist es, wenn zwei oder drei andere Atome dazwischen liegen, weil sich dann bei der Komplexbildung mit dem Zentralatom die besonders spannungsarmen Fünfer- oder Sechserringe bilden können. Zentralatome mit Koordinationszahlen über 2 werden von den mehrzähligen Liganden räumlich umfasst und man bezeichnet sie wegen einer gewissen Ähnlichkeit mit Krebszähnen als Chelatkomplexe oder Chelate, die mehrzähligen Liganden daher als Chelatbildner.



Tris (oxalato) ferrat(III)



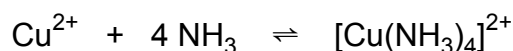
Metall-EDTA-Komplex

Werden in einem Chelatkomplex die positiven Ladungen des Metallatoms durch die negativen Ladungen der Liganden ausgeglichen, so liegt eine innere Salzbildung vor. Man spricht von "Innerkomplexsalzen" oder "Inneren Komplexen".

Stabilität der Komplexe

Die Stabilität der einzelnen Komplexe ist sehr unterschiedlich und hängt sowohl vom Zentralatom als auch von den einzelnen Liganden ab. Der Kupfertetramminkomplex zerfällt bereits beim Ansäuern der Lösung, der Kupfer(I)-cyanidkomplex ist hingegen so stabil, dass sogar mit H_2S kein Niederschlag ausfällbar ist. Das bedeutet, dass praktisch keine freien Cu^{2+} -Ionen in der Lösung vorhanden sind.

Bildung und Zerfall von Komplexen sind Gleichgewichtsreaktionen, auf die das Massenwirkungsgesetz angewendet werden kann. Die Gleichgewichtskonstante für die Bildungsreaktion nennt man meist **Komplexbildungskonstante** bzw. **Stabilitätskonstante**.
Ihren Kehrwert daher **Komplexdissoziations-** bzw. **Instabilitätskonstante**.



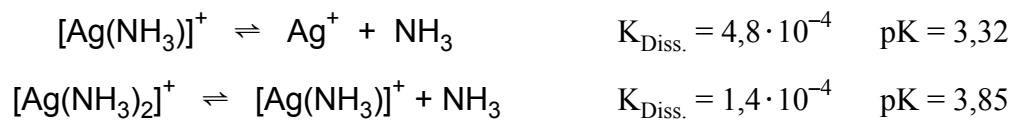
$$K_{\text{Bild.}} = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]^4} \quad K_{\text{Diss.}} = \frac{1}{K_{\text{Bild.}}}$$

Komplexbildner, deren Komplexe stabil genug sind, können dazu verwendet werden, um Kationen so zu maskieren, dass sie viele andere Reaktionen nicht mehr eingehen. Die Ionen verhalten sich wie aus der Lösung entfernt. Da es sich bei den Gleichgewichtskonstanten um ähnlich kleine bzw. große Zahlenwerte handelt wie bei der Wasserstoffionenkonzentration, gibt man auch hier meist den negativen dekadischen Logarithmus der Konstanten, den pK-Wert an.

Beispiele für Zerfallskonstanten:

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$K_{\text{Diss.}} = 6,7 \cdot 10^{-8}$	$\text{p}K_{\text{Diss.}} = 7,17$
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$K_{\text{Diss.}} = 5,0 \cdot 10^{-14}$	$\text{p}K_{\text{Diss.}} = 13,3$
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	$K_{\text{Diss.}} = 1,0 \cdot 10^{-21}$	$\text{p}K_{\text{Diss.}} = 21,0$
$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$	$K_{\text{Diss.}} = 5,0 \cdot 10^{-28}$	$\text{p}K_{\text{Diss.}} = 27,3$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$K_{\text{Diss.}} = 1,0 \cdot 10^{-37}$	$\text{p}K_{\text{Diss.}} = 37,0$

Bei den obigen Komplexen ist allerdings zu beachten, dass die Dissoziation entsprechend der Anzahl der einzähnigen Liganden in zwei bzw. vier bzw. sechs Stufen erfolgt, die miteinander im Gleichgewicht stehen. Die angegebene $K_{\text{Diss.}}$ ist daher das Produkt der Gleichgewichtskonstanten der einzelnen Gleichgewichte:



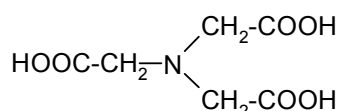
Wie die Aufstellung zeigt, sind die pK-Werte der einzelnen Stufen bei einzähnigen Liganden relativ klein. Erst das Produkt der beiden $K_{\text{Diss.}}$ -Werte ergibt den Wert der oben angegebenen Zerfallskonstante.

Die Konzentrationen von freien Metallionen, komplexen Zwischenstufen und vollständigen Komplexionen stehen in einem festen Verhältnis zueinander und beeinflussen sich gegenseitig. Bei Zugabe von einzähnigen Liganden zur Metallsalzlösung ändert sich die Konzentration der freien Metallionen (auf die es bei der Titration aber ankommt!) nur sehr schleppend und in einem schwer definierbaren Verhältnis zur zugesetzten Ligandenmenge. Derartige Reaktionen sind für die Maßanalyse daher unbrauchbar.

Ganz anders liegen die Verhältnisse, wenn man vielzählige Liganden verwendet, **die gleich viele oder mehr koordinative Stellen im Molekül** besitzen als die Koordinationszahl des jeweiligen Metallions beträgt. Da dann jedes Metallion nur **ein** Ligandenmolekül binden kann, sind Zwischenstufen unmöglich. Wenn die Komplexbildungskonstante entsprechend groß ist ($K_{\text{Bild.}} > 10^7$), so ist praktisch jedes Metallatom an ein Komplexbildnermolekül gebunden, und die Konzentration ändert sich proportional zur zugesetzten Ligandenmenge. Am Äquivalenzpunkt ändert sich die Metallionenkonzentration wegen des hohen $K_{\text{Bild.}}$ -Wertes fast schlagartig. Vielzählige Liganden sind also zur Anwendung in der Maßanalyse sehr gut geeignet.

Komplexe

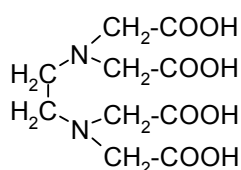
Prof. G. Schwarzenbach entdeckte eine Reihe von organischen Verbindungen, die mit vielen Metallionen besonders stabile Komplexe bilden. Durch das Auffinden geeigneter metallochromer Indikatoren, die das Vorhandensein von nicht komplexierten Metallionen anzeigen, entwickelte er eine der wichtigsten Methoden zur maßanalytischen Bestimmung vieler Metalle. In den letzten Jahren wurde die Anzahl dieser sogenannten Komplexe laufend erweitert, um auch spezielle Probleme lösen zu können.



Nitrilotriessigsäure, NTA, NTE, (Titrplex I)

$M(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}_6) = 191,14 \text{ g/mol}$; Smp.: ab 230°C (Zersetzung)

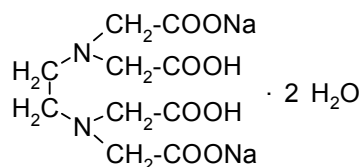
Eig.: weißes Pulver, in Wasser ca. 1,3 g/L löslich
leicht löslich in Alkalien



Ethylendiaminetetraessigsäure, EDTE (Titrplex II)

$M(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8) = 292,25 \text{ g/mol}$; Smp.: ab 220°C (Zersetz.)

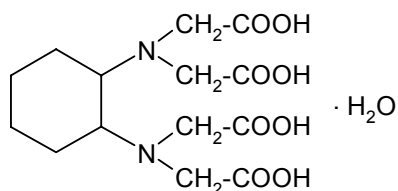
Eig.: weißes Pulver, in Wasser ca. 2 g/L löslich
leicht löslich in Alkalien



Ethylendiaminetetraessigsäure Dinatriumsalz, EDTA (Titrplex III)

$M(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}) = 372,24 \text{ g/mol}$;

Eig.: weißes Pulver, in Wasser ca. 120 g/L löslich
die wässrige Lösung reagiert schwach sauer

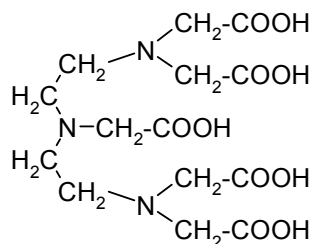


1,2-Cyclohexylendiaminetetraessigsäure,

CDTA, CDTE (Titrplex IV)

$M(\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 364,36 \text{ g/mol}$; Smp.: ab 210° (Zers.)

Eig.: weißes Pulver, in Wasser ca. 0,3 g/L löslich
leicht löslich in Alkalien

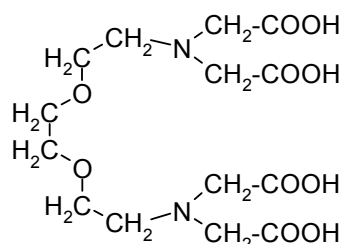


Diethylentriaminpentaessigsäure,

DTPA, DTPE (Titrplex V)

$M(\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_{10}) = 393,35 \text{ g/mol}$; Smp.: ab 220°C (Zersetz.)

Eig.: weißes Pulver, in Wasser ca. 3,5 g/L löslich
leicht löslich in Alkalien



Bis(aminoethyl)-glycoether-N,N,N'-tetraessigsäure,

PGTE, AEGT, EGTA, usw. (Titrplex VI)

$M(\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_{10}) = 380,35 \text{ g/mol}$; Smp.: 250°C

Eig.: weißes Pulver, in Wasser ca. 0,5 g/L löslich
leicht löslich in Alkalien

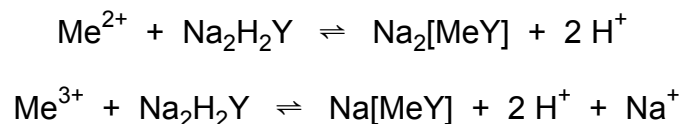
Die wichtigsten, heute im Handel befindlichen Chelatbildner für die Metalltitration finden sich in der obigen Zusammenstellung. Die ersten drei Substanzen werden auch großtechnisch erzeugt und dienen neben analytischen Zwecken auch zur Enthärtung von Wasser.

Komplexon III (Titrplex III) ist die Standard-Titersubstanz, mit welcher über 90% aller Aufgaben gelöst werden. Die neueren Komplexe IV – VI kommen wegen ihres hohen Preises nur für sonst nicht lösbare Aufgaben zur Anwendung (manchmal ca. 10-facher Preis!).

Das EDTA-Dinatriumsalz ist in wässriger Lösung annähernd neutral. **Die Komplexbildung erfolgt unabhängig von der Wertigkeit des jeweiligen Metallions immer im Verhältnis 1 : 1.**

Es entstehen also praktisch nur $[\text{MeY}]$ -Komplexe. Der Anteil der theoretisch ebenfalls möglichen $[\text{MeY}_2]$ -Komplexe liegt wesentlich tiefer und kann vernachlässigt werden. Je nach Metall verhalten sich die Mengen $[\text{MeY}] : [\text{MeY}_2]$ ca. wie $10^{11} : 1$ zueinander.

Zu beachten ist, dass **bei der Titration laufend H^+ -Ionen frei werden**; d.h. die Lösung würde laufend saurer werden, wenn man nicht durch Zusatz geeigneter Puffersubstanzen für einen gleichbleibenden pH-Wert sorgt.

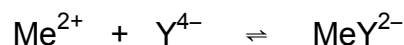


Komplexbildungskonstanten und ihre pH-Abhängigkeit

Alle angeführten Chelatbildner sind mehrwertige Aminocarbonsäuren. In ihrer Stärke entsprechen die einzelnen Säurestufen mittelstarken bis sehr schwachen Säuren. Das Dissoziationsgleichgewicht jeder Säurestufe hängt daher stark von der jeweiligen Wasserstoffionenkonzentration ab.

Da das Abdissoziieren der Protonen bei der Komplexbildung nötig ist (siehe obere Gleichungen), **wirkt sich der Dissoziationsgrad der einzelnen Säurestufen und damit der pH-Wert in der Lösung stark auf das Komplexbildungsgleichgewicht aus.**

Die in der folgenden Tabelle angegebenen **absoluten Komplexbildungskonstanten K_{MeY}** beziehen sich auf vollständige Dissoziation aller Säurestufen der Aminocarbonsäuren (d.h. auf alkalische Lösung, damit sie als Salze vorliegen) und auf eine Temperatur von 20°C (und bezüglich Salzeinfluss auf eine Ionenstärke $I = 0,1$).



$$K_{\text{MeY}} = \frac{[\text{MeY}^{2-}]}{[\text{Me}^{2+}] \cdot [\text{Y}^{4-}]}$$

Mittels der ebenfalls angegebenen Dissoziationskonstanten der einzelnen Säurestufen der Chelatbildner lassen sich die jeweiligen **"Scheinbaren Komplexbildungskonstanten" K_{H}** berechnen. Diese geben dann die Komplexstabilität beim jeweiligen pH-Wert an. (Es zeigt sich ein starker Abfall der Komplexstabilität mit sinkendem pH-Wert!)

Titriplex	III	IV	V	VI
pK _{S1}	1,99	2,4	1,5	2,0
pK _{S2}	2,67	3,52	2,6	2,68
pK _{S3}	6,16	6,12	4,3	8,85
pK _{S4}	10,26	12,35	8,6	9,46
pK _{S5}	-	-	10,6	-
Ba ²⁺	7,76	8,6		8,4
Sr ²⁺	8,63	10,5		8,5
Mg ²⁺	8,69	11,0		5,2
Ca ²⁺	10,70	13,2	10,9	11,0
Mn ²⁺	13,79	17,4	15,6	12,3
Fe ²⁺	14,33		16,0	
Ce ³⁺	16,0		20,4	
Al ³⁺	16,13			
Co ²⁺	16,31	19,6	19,3	12,3
Zn ²⁺	16,50	19,3	18,6	14,5
Cd ²⁺	16,46	19,9	19,3	16,7
Pb ²⁺	18,04	20,3	18,9	
Ni ²⁺	18,62		20,2	13,6
Cu ²⁺	18,80	22,0	21,5	
Hg ²⁺	21,80	25,0	26,1	23,2
Bi ³⁺	22,8			
Cr ³⁺	23,0			
Th ⁴⁺	23,2			
Fe ³⁺	25,10	29,3	27,5	

pK_S-Werte und lgK_{MeY}-Werte der Komplexe

Um die pH-abhängige scheinbare Komplexbildungskonstante (K_H) für pH-Werte zu berechnen, bei denen nicht nur die vollständig dissoziierten Komplexonanion Y⁴⁻ vorliegen, muss man mit dem tatsächlich vorliegenden Anteil an Y⁴⁻-Ionen (= α_H) korrigieren. Es gelten die folgenden Zusammenhänge:

$$\alpha_H = 1 + \frac{[H^+]}{K_{S4}} + \frac{[H^+]^2}{K_{S4}K_{S3}} + \frac{[H^+]^3}{K_{S4}K_{S3}K_{S2}} + \frac{[H^+]^4}{K_{S4}K_{S3}K_{S2}K_{S1}}$$

$$K_{MeY} = \frac{[MeY^{2-}]}{[Me^{2+}] \cdot [Y^{4-}]} \quad K_H = \frac{K_{MeY}}{\alpha_H} \quad \lg K_H = \lg K_{MeY} - \lg \alpha_H$$

Für die Analysenpraxis ist die so errechenbare, beim jeweiligen pH-Wert gültige Komplexbildungskonstante K_H wesentlich wichtiger als K_{MeY}, weil praktisch nie bei pH 14 titriert wird.

Mit den K_S -Werten für EDTA in die obigen Formeln eingesetzt ergeben sich z.B. die folgenden Zahlen für $\lg\alpha_H$:

pH-Wert:	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
$\lg\alpha_H$:	13,44	10,60	8,44	6,45	4,65	3,32	2,27	1,28	0,45

Es hat sich gezeigt, dass eine **brauchbare Endpunkterkennung** (und damit eine sinnvolle Titration) **erst bei $\lg K_H$ -Werten von über 8 möglich** ist. Mit den obigen Werten lässt sich daher der unterste pH-Bereich bestimmen, bei dem eine komplexometrische Bestimmung einer vorliegenden Metallsalzprobe gerade noch durchführbar ist.

Arbeitet man bei tieferen pH-Werten als diesem $\lg K_H$ -Wert entspricht, so ist der zu bildende Komplex bereits zu stark dissoziiert. Der Endpunkt wird zu schleppend oder überhaupt nicht erkennbar. Man benötigt einen zu großen Komplexonüberschuss, um die Me-Ionen so weitgehend zu binden, dass der Indikator umschlägt.

Beispiel: Titration bei pH 4 :

Quecksilber: $\lg K_H = 21,8 - 8,4 = \underline{13,4} \Rightarrow$ genauer, scharfer Endpunkt

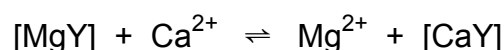
Zink: $\lg K_H = 16,5 - 8,4 = \underline{8,1} \Rightarrow$ gerade noch brauchbar

Kalzium: $\lg K_H = 10,7 - 8,4 = \underline{2,3} \Rightarrow$ Komplex groÙtenteils dissoziiert, Titration unsinnig

Die obigen Beispiele zeigen, wie wichtig das Konstanthalten eines vorgesehenen pH-Wertes durch Zusatz von Puffersubstanzen ist. In Umkehrung der obigen Berechnung lässt sich für jedes Metall der niederste pH-Wert bestimmen, bei welchem eine komplexometrische Titration noch möglich ist. (Nicht berücksichtigt wird dabei allerdings das Verhalten des jeweils möglichen Indikators sowie das Zurückdrängen der Dissoziation des Metallkomplexes durch eventuellen Zusatz von organischen Lösungsmitteln wie z.B. Ethanol.)

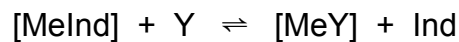
Sind in einer Lösung verschiedene Metalle vorhanden, so wird sich bei Zugabe von EDTA für jede Metallionenart das Dissoziationsgleichgewicht einstellen. Dabei greift jedes einzelne Gleichgewicht in alle anderen ein. Liegen die Gleichgewichtskonstanten einige Zehnerpotenzen auseinander, so werden praktisch zuerst nur die Ionen mit der höchsten Konstante gebunden, dann die mit der nächst geringeren usw.

Versetzt man die Lösung eines Metalls mit hoher K_{MeY} mit dem Komplex eines Metalls mit niedrigerer K_{MeY} , so stellen sich natürlich auch die entsprechenden Gleichgewichte ein. Als Folge davon wird das letztere Metall weitgehend aus seinem Komplex verdrängt. z.B.:



Das Gleiche gilt auch für die Chelatbildner. Ein Metallkomplex mit niedrigerer K_{MeY} verliert bei Zugabe eines Chelatbildners mit höherer K_{MeY} das Metall an diesen, weil sich die Gleichgewichte neu einstellen.

Diese Austauschreaktionen finden vor allem zwischen den stark bindenden Komplexbildnermolekülen der Titerlösung und den deutlich schwächer bindenden Molekülen der meisten metallochromen Indikatoren (Ind) statt:



Indikatoren

Die meisten Metallindikatoren sind selbst Chelatbildner. Damit ein Farbstoff für Titrationsen brauchbar ist, muss er aber einige Bedingungen erfüllen:

- Der Metall-Indikatorkomplex muss eine deutlich andere Färbung aufweisen als der metallfreie Indikator und er muss auch noch wesentlich intensiver gefärbt sein als der Komplex des Metalls mit der Titersubstanz.
- Die Komplexstabilitätskonstante darf einen gewissen Wert nicht unterschreiten ($\lg K_{\text{MeInd}} \geq 6$), muss aber um mindestens zwei Zehnerpotenzen kleiner sein als K_{MeY} , sonst gibt es keinen brauchbaren Umschlag und der Indikator wird auch für andere Metalle blockiert.

Je höher beide Konstanten und je größer ihr Abstand, desto schärfer ist der Umschlag am Ende der Titration.

Viele metallochrome Indikatoren verhalten sich zusätzlich wie pH-Indikatoren und in vielen Fällen sind sie deshalb nur innerhalb gewisser pH-Grenzen einsetzbar.

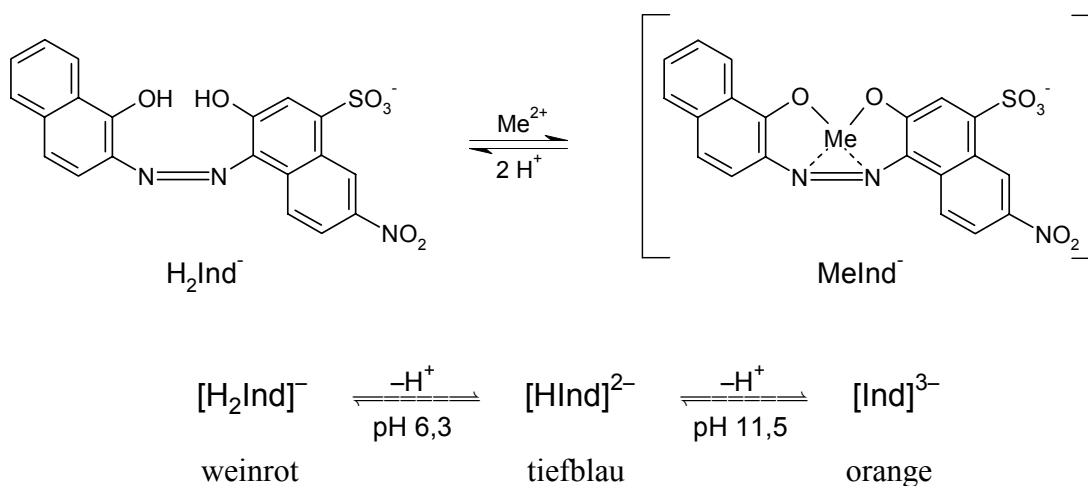
Da die meisten Indikatorenlösungen nur eine sehr beschränkte Lagerfähigkeit besitzen, ist es in der Komplexometrie üblich mit festen Verreibungen aus Farbstoff und der 100–200-fachen Menge eines nicht störenden Salzes zu arbeiten. (Das Salz darf natürlich keine Ionen enthalten, die mit den zu bestimmenden Metallen Niederschläge oder feste Komplexe bilden.)

Die Verreibungen sind praktisch unbegrenzt haltbar. Zur Titration setzt man dann eine kleine Spatelspitze der Titrierprobe zu.

Die wichtigsten Indikatoren:

Eriochromschwarz T:

Es wirkt als dreiwertige Säure und ist als Mononatriumsalz im Handel. Anwendbar ist es nur im mittleren pH-Bereich, in dem seine wässrige Lösung tiefblau gefärbt ist.



Im Bereich um pH 10 bildet es mit zahlreichen Metallen weinrot gefärbte Komplexe unterschiedlicher Stärke. Es können damit z.B. Mg, Zn, Cd, Pb und Hg(II) bestimmt werden.

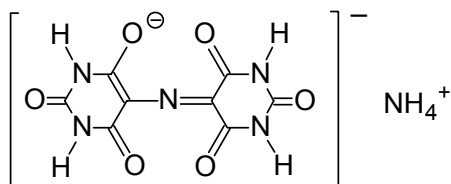
Der Komplex mit Ca ist etwas zu schwach ($\lg K_{CaY} = 5,27$ bei $pH > 11$), wodurch der Umschlag sehr schleppend wird. Als Abhilfe setzt man bei der Titration von Ca eine kleine Menge Mg-Komplex zu. Durch die eintretende Austauschreaktion titriert man am Schluss eigentlich Mg und der Umschlag wird relativ scharf ($\lg K_{MgY} = 6,87$).

Die Metalle Fe, Al, Cu, Co, Ni, Ti, Ag und Pt bilden mit Eriochromschwarz T Komplexe, die wesentlich stabiler sind als die jeweiligen EDTA-Komplexe. Als Folge davon wird der Indikator bereits durch Spuren dieser Metalle blockiert und damit auch für die Bestimmung anderer Metalle unbrauchbar.

Eriochromschwarz T kommt meist in einer Verreibung 1 : 100 mit NaCl zur Anwendung weil alle Lösungen relativ unbeständig sind. Gearbeitet wird bei pH 10. Der Umschlag erfolgt zwischen Weinrot und Blau.

Die sogenannten **Indikatorpuffertabletten** bestehen aus einer Mischung von Erio T, Methylorange (als Kontrastfarbstoff), Mg-Komplex (z.B. für Ca-Bestimmung) und Ammonchlorid als Pufferkomponente. Bei ihrer Verwendung genügt der Zusatz von 1 – 1,5 mL konz. Ammoniaklösung, um den nötigen pH-Wert von 10 – 10,5 einzustellen. Durch den gelben Kontrastfarbstoff erfolgt der Umschlag von Rot nach Grün.

Murexid: (Ammoniumsalz der Purpursäure)

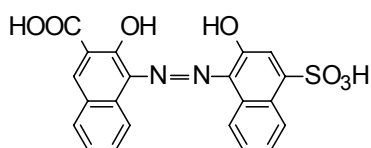


Die Lösung ist unter pH 6 rotviolett, über pH 11 blauviolett. Im alkalischen Bereich bilden sich mit Ca ein roter Komplex, mit Cu, Co und Ni gelbe Komplexe.

Die Titration erfolgt immer im alkalischen Bereich. Zur Anwendung kommt eine Verreibung mit NaCl im Verhältnis 1 : 200.

Murexid war früher der einzige für Ca brauchbare Indikator, wird aber heute vor allem zur Bestimmung von Cu, Co und Ni in stark NH_3 -haltiger, pH-kontrollierter Lösung verwendet.

Calconcarbonsäure (HHSNN):



Der Indikator ist im alkalischen Bereich tief blau gefärbt und bildet oberhalb von pH 12 mit Ca einen weinroten Komplex. Er dient zur selektiven Bestimmung von Ca auch neben viel Mg in sehr stark alkalischer Lösung.

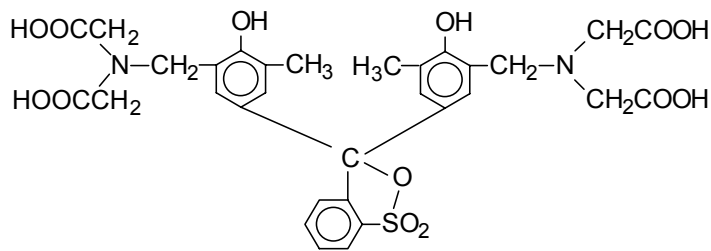
Der Umschlag von Weinrot nach Blau ist viel besser zu sehen als der Umschlag von Murexid.

Angewendet wird eine Verreibung 1 : 100 mit Na_2SO_4 .

Calcein:

Der Indikator ist in stark alkalischer Lösung braunrot gefärbt und bildet mit Ca einen grün fluoreszierenden Komplex. Er dient zur selektiven Ca-Bestimmung neben viel Mg. Beim Arbeiten unter UV-Licht ist der Umschlag auch bei gefärbten Probenlösungen zu erkennen. In farblosen Probenlösungen bietet Calcein keine Vorteile!

Zur Anwendung kommt eine Verreibung 1 : 100 mit KNO_3 .

Xylenolorange:

Der Indikator ist im sauren Bereich gelb gefärbt, im alkalischen Bereich ist er rotviolett (und daher nicht brauchbar).

Er bildet mit zahlreichen Metallen wie Zn, Cd, Hg, Pb, Bi und Th kräftig rot gefärbte Komplexe.

Manche Metalle lassen sich damit

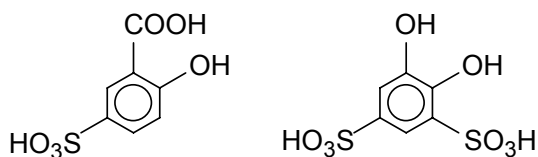
auch noch bei sehr niederen pH-Werten titrieren. (Bei Bi darf die Lösung sogar bis 0,2-molar an Salpetersäure sein!).

Durch geeignete pH-Einstellung, kann man verschiedene Metalle nebeneinander bestimmen.

Bezüglich der Umschlagsschärfe ist Xylenolorange fast allen anderen Indikatoren überlegen.

Größere Chloridmengen in der Lösung stören und können evtl. mit Ag-Nitrat ausgefällt werden.

Zur Anwendung kommt eine Verreibung 1 : 100 mit KNO_3 .

5-Sulfosalicylsäure, Brenzkatechin-3,5-disulfosäure (= Tiron):

Beide Substanzen sind farblos und bilden mit Fe^{3+} im sauren Bereich intensiv gefärbte Komplexe.

Sie dienen beide zur Bestimmung von Eisen im pH-Bereich von 2–3. Beide Indikatoren reagieren relativ langsam, so dass am Ende sehr langsam tropfenweise gearbeitet werden muss, um ein Übertitrieren zu vermeiden.

Zur Anwendung kommt jeweils eine 2%-ige Lösung in Wasser. (Diese ist haltbar!)

Umschlagsfarben: Sulfosalicylsäure: von Weinrot nach Gelb *)

Tiron: von Blaugrün nach Gelb *)

*) Die gelbe Färbung der Lösung ergibt sich durch den stark gefärbten Fe-EDTA-Komplex!

Titrationarten

Durch geschickte Anwendung der oben aufgeführten Grundlagen lassen sich fast alle wichtigen Metallkationen und auch viele Anionen mit Hilfe der Komplexometrie bestimmen. Man unterscheidet dabei eine Reihe grundlegender Arbeitsmethoden:

Direkte Titration

Bei dieser einfachsten Methode wird das zu bestimmende Metall bei Anwesenheit eines geeigneten metallochromen Indikators in einer pH-gepufferten Lösung mit Komplexon bis zum Farbumschlag titriert. Dabei können auch mehrere verschiedene vorhandene Metalle gemeinsam oder (falls sich ihre K_{MeY} -Werte stark genug unterscheiden) durch pH-Variation getrennt erfasst werden. **Endpunkt der Titration:** nach dem letzten Tropfen Maßlösung der gerade noch eine Farbänderung bewirkt hat. Nicht irgend eine Mischfarbe, die sich bei weiterer Zugabe noch ändert!!!

Rücktitration

Die zu bestimmende Metallsalzlösung wird bei einem den Umständen entsprechenden pH-Wert mit einem genau gemessenen Überschuss an EDTA-Lösung versetzt. Nach Einstellung des für die Titration nötigen pH-Wertes wird der EDTA-Überschuss mit gestellter Mg- oder Zn-Sulfatlösung gegen einen geeigneten Indikator zurücktitriert. **Endpunkt der Titration:** nach dem ersten Tropfen Maßlösung der gerade eine erkennbare Farbänderung der ganzen Lösung bewirkt!

Angewendet wird diese Methode meistens, wenn für das zu bestimmende Metall kein geeigneter Indikator vorhanden ist, oder wenn bei dem zur Titration nötigen pH-Wert das Metall ausgefällt würde (pH-Einstellung erfolgt erst nach der Komplexbildung!), oder wenn das Metall in einem Niederschlag enthalten ist, der durch den EDTA-Überschuss erst gelöst wird.

Substitutionstitration

Die Metallsalzlösung wird mit dem relativ schwachen Mg-Komplex versetzt, wodurch es zur Freisetzung von Mg-Ionen kommt. Titriert wird wie bei der "Direkten Titration" mit EDTA im alkalischen Bereich mit einem für Mg geeigneten Indikator.

Gründe für diese Arbeitsweise sind ähnlich wie bei der Rücktitration:

- Ein Mangel an geeigneten Indikatoren (dann genügt ein Zusatz von ca. 5–10% an MgY bezogen auf die zu bestimmende Metallmenge).
- Probleme mit dem zum Titrieren nötigen pH-Bereich (z.B. wegen zu niedriger K_{MeY}). (Dann sollte ein kleiner Überschuss an MgY zugesetzt werden).

Das Auflösen von Niederschlägen mit MgY macht meist Probleme.

Indirekte Titration

Bei dieser wird nicht das fragliche Ion titriert, sondern irgendein "Hilfsion", das aber mengenmäßig mit dem fraglichen Ion in einem genau definierten Zusammenhang steht. Unter dem Oberbegriff "Indirekte Titration" ist eine große Anzahl sehr unterschiedlicher Bestimmungsmethoden zusammengefasst, welche die Eigenheiten des zu bestimmenden Ions oder auch des Hilfsions ausnützen.

Beispiele für indirekte Titrationsen:

Bestimmung von Anionen, indem man sie mit einer genau bekannten Menge Metallsalz ausfällt und den dabei nicht verbrauchten Metallsalzanteil in der Fällungslösung (Filtrat) titriert.

Bestimmung von Anionen, indem man sie als schwer lösliche Niederschläge ausfällt, diese abtrennt, löst und das darin enthaltene Metall titriert.

Bestimmung von nicht titrierbaren Kationen, indem man sie als Doppelsalz ausfällt, abtrennt und nach dem Lösen des Niederschlags das andere Metall titriert. (z.B. Na als NaZn-Uranylacetat fällen und das Zn titrieren.)

Austausch zweier komplexbildender Metalle (z.B. Ag-Lösung mit Ni-Cyanidkomplex versetzen, wobei sich der Ag-Cyanidkomplex bildet und das freigesetzte Ni-Ion titriert werden kann).

Der Phantasie werden meist nur durch mangelnde Kenntnisse Grenzen gesetzt!

Titration der freiwerdenden Protonen

Diese etwas umständliche Methode wird heute nur noch selten ausgeführt, wenn kein geeigneter Indikator vorhanden ist. Sie beruht auf der Freisetzung von Protonen durch die Komplexbildung (Reaktionen siehe Seite 5).

Die vorher möglichst genau neutralisierte Metallsalzprobe wird mit ebenfalls neutraler EDTA-Lösung versetzt, wobei durch die bei der Komplexbildung entstehenden freien Protonen der pH-Wert sinkt. Mit gestellter NaOH wird bis zum Neutralpunkt zurücktitriert. Als Indikator verwendet man dabei am besten Methylrot, Mischindikator 5 oder Neutralrot.

Wichtig war diese Methode, als es kaum noch brauchbare metallochrome Indikatoren gab!

Bestimmung von mehreren Kationen nebeneinander

Solche Bestimmungen sind auf zwei Arten möglich:

Durch geeignete Auswahl des pH-Wertes bzw. des Indikators bei der Titration:

Dadurch lässt sich eine gewisse Auswahl treffen, welche der vorhandenen Metallionen auf Grund ihrer Komplexbildungskonstante bei der Titration miterfasst werden. Titriert man die gleiche Probe bei mehreren, stark unterschiedlichen pH-Werten, lässt sich durch Differenzbildung der dabei ermittelten Verbrauchswerte jeder einzelnen Kationenart der jeweilige Verbrauch zuordnen.

Durch Einsatz von Maskierungsmitteln bzw. von Fällungsmitteln:

Diese Hilfsmittel sind für bestimmte Kationen meist ebenfalls sehr starke Komplexbildner. Durch ihren Zusatz werden diese Metalle der Reaktion mit Komplexon bzw. mit dem Indikator entzogen. Bei zwei Titrationsen, einmal mit und einmal ohne Zusatz von Maskierungsmittel, entspricht die Differenz im Verbrauch dem maskierten Metall. Wichtig ist der Einsatz dieser Hilfsmittel auch zur Beseitigung von störenden Kationen, deren Menge nicht interessiert, welche eine Bestimmung der fraglichen Kationen aber verhindern, weil sie miterfasst werden oder den Indikator stören.

Die wichtigsten Maskierungsmittel sind:Kaliumcyanid:

Bildet sehr stabile lösliche Komplexe mit Zn, Cd, Hg, Cu, Co, Ni, Ag und Mn. Durch Zusatz von Formaldehyd lassen sich Zn- und Cd-Ionen wieder freisetzen und mit Komplexon titrieren. ACHTUNG: Anwendung nie in saurer Lösung!

Triethanolamin:

Es ist das wichtigste Maskierungsmittel für Fe(III)-, Al- und Mn-Ionen. Verwendet wird es meist bei Verunreinigung der Probe mit diesen Ionen, um Störungen mit dem Indikator (Erio T) zu unterbinden.

Ammoniumfluorid:

Es fällt Al, Ca und Mg als feinkristalline Niederschläge aus, die aber bei der Titration der anderen Metalle nicht stören und daher auch nicht entfernt werden müssen.

2,3-Dimercaptopropanol, (BAL):

Es bildet mit Zn, Cd, Hg, As, Sb, Sn, Pb und Bi sehr stabile unlösliche Komplexe, die sich in Ammoniak auflösen. Die Komplexe von Fe, Co, Ni und Cu sind stark gefärbt, so dass nur kleine Mengen dieser Metalle anwesend sein dürfen.

Thioglycolsäure:

Sie dient vor allem zum Maskieren von kleinen Eisenspuren zum Schutz des Indikators Erio T. (Wirksamer als Triethanolamin!)

Zusammenfassung

- Die Komplexe (mehrzählige Liganden) bilden mit vielen Metallionen in einer Gleichgewichtsreaktion sehr feste Komplexe, wodurch die freien Metallionen praktisch aus der Lösung verschwinden.
- Es bilden sich praktisch nur Komplexe mit einem Verhältnis Metall : Ligand = 1 : 1.
- Die Stabilität der Me-Komplexe wird durch die Komplexbildungskonstanten K_{MeY} angegeben. Die Werte beziehen sich auf Lösungen mit einem pH-Wert von 14, bei dem die Komplexe (Polyaminocarbonsäuren) vollständig dissoziiert sind.
- Mit sinkendem pH-Wert sinkt auch die Komplexstabilität sehr stark ab. Die beim jeweiligen pH-Wert gültige Stabilität (angegeben als Scheinbare Komplexbildungskonstante K_H) lässt sich aus den K_S -Werten der Komplexe errechnen.
- Eine brauchbare Endpunkterkennung ist erst möglich wenn $K_H > 10^8$ ist. Darunter wird der Umschlag sehr schleppend.

- Befinden sich in einer Lösung die Ionen zweier Metalle mit deutlich unterschiedlicher K_H , so stellen sich die Gleichgewichte so aufeinander ein, dass das Metall mit der größeren K_H praktisch alle Ligandenmoleküle bindet, und nur ein evtl. vorhandener Überschuss an Ligandenmolekülen an die Metallionen mit der kleineren K_H gebunden wird.
- Versetzt man die Lösung eines Metalls mit hoher K_H mit dem Komplex eines Metalls mit niedrigerer K_H , so stellen sich natürlich auch die entsprechenden Gleichgewichte ein. Als Folge davon wird das letztere Metall weitgehend aus seinem Komplex verdrängt.
- Die meisten metallochromen Indikatoren sind Chelatbildner, welche mit gebundenem Metall eine deutlich andere Farbe aufweisen, als im metallfreien Zustand.
- Das Gleiche wie bei unterschiedlichen Metallen gilt auch für die Chelatbildner. Ein Metallkomplex mit niedriger K_{MeY} verliert bei Zugabe eines Chelatbildners mit höherer K_{MeY} das Metall an diesen, weil sich die Gleichgewichte neu einstellen.
Diese Austauschreaktionen finden vor allem zwischen den stark bindenden Komplexbildnermolekülen der Titerlösung und den deutlich schwächer bindenden Molekülen der meisten metallochromen Indikatoren statt.
- Um als Indikator brauchbar zu sein, muss der Farbstoff mit dem jeweiligen Metall einen Komplex mit $K_{MeInd} \geq 10^6$ bilden. Der Wert für K_{MeInd} muss aber um mindestens zwei Zehnerpotenzen kleiner sein, als der Wert von K_H für das jeweilige Metallion. Sonst ergibt sich ein sehr schleppender Umschlag.
- Wenn $K_{MeInd} \geq K_H$ ist, werden die Indikatormoleküle durch das Metall blockiert, und es ist kein brauchbarer Umschlag zu erhalten.
- Viele metallochrome Indikatoren verhalten sich auch wie pH-Indikatoren und sind dann oft nur in einem bestimmten pH-Bereich brauchbar.

Titerlösungen

Die in der Komplexometrie üblichen Konzentrationen sind neben 0,1 mol/L vor allem 0,05 mol/L, 0,02 mol/L und 0,01 mol/L. Diese etwas stärker verdünnten Lösungen sind wegen der meist sehr guten Umschlagschärfe bei den meisten Bestimmungen im Allgemeinen sogar sinnvoller als eine 0,1-molare Lösung, um größere Verbrauchswerte zu erreichen.

Anders als z.B. in der Acidimetrie wird durch das Arbeiten in konzentrierteren Lösungen mittels größerer Probenvorlagen und 0,1-molarer Titerlösungen die Umschlagsschärfe meist nicht im gewünschten Ausmaß gesteigert, was darin begründet ist, dass sich beim Umschlag das Gleichgewicht der fünf Komponenten (MeInd - MeY - Y - Me^{n+} - Ind) zueinander einstellen muss.

Bei gefärbten Kationen sind die vorgelegten Probenmengen meist auf 10–30 mg Me-Ion begrenzt, weil sonst der im Verlauf der Titration entstehende stark gefärbte Komplex die Indikatorfarbe überdecken würde. (Die Lösungen der Metall-EDTA-Komplexe der meisten gefärbten Metallkationen sind wesentlich dunkler gefärbt, als die Lösung vor der Titration!)

Man muss dann entweder mit entsprechend verdünnteren Titerlösungen oder mit Mikrobüretten arbeiten, um die nötige Genauigkeit zu erreichen.

Komplexonlösungen:

Die Chelatbildner sind nach einer Trocknung bei max. 70–80 °C bis zur Gewichtskonstanz als Ursubstanz anzusehen. (Eine Titerkontrolle sollte man sich aber nicht ersparen!) Es genügt daher entsprechende molare Mengen in Messkolben einzuwiegen und auf das gewünschte Volumen mit Wasser aufzufüllen.

Die Komplexe I, II, IV, V und VI liegen als schwer lösliche Carbonsäuren vor. Zum Lösen ist daher noch die entsprechende molare Menge NaOH zur Bildung der Di-Natrium-Salze zuzusetzen (siehe Firmenvorschriften!).

Komplexon III ist als Dinatriumsalz gut in Wasser löslich. (Einwaage 7,4448 g/L für eine 0,02-molare Titerlösung. Sollte es sich nicht vollständig lösen, so setzt man einige Tropfen verd. Natronlauge zu!) Die fertige Lösung besitzt ziemlich genau einen pH-Wert von 7,0–7,5.

Die Kontrolle des Titers erfolgt durch kleine Einwaagen von reinstem Zinkmetall (Granalien, nicht Pulver!) oder von bei Dunkelrotglut (ca. 600 °C) gewichtskonstant geglühtem Ca-Carbonat, indem man diese in etwas HCl löst und nach den entsprechenden Vorschriften titriert.

Die wichtigsten Komplexe gibt es auch als Fertiglösungen oder in Ampullenform zu kaufen.

ACHTUNG: Die zur Bestimmung der Wasserhärte vorgesehenen Lösungen (z.B. Titriplex A oder Titriplex B) enthalten zusätzlich noch Magnesiumkomplex und sind wirklich nur zur Härtebestimmung geeignet. Mit anderen Metallen und pH-Werten unter 10 ergeben sich viel zu tiefe Werte, weil der Magnesiumkomplex gespalten wird und wie EDTA wirkt. (Bei einer Probenvorlage von 100 mL entspricht 1 mL dieser Lösungen 1° deutscher Härte bzw. 1 mmol_{eq} Erdalkalitionen in der Wasserprobe!)

Die Aufbewahrung aller Komplexonlösungen sollte in Flaschen aus Polyethylen oder in älteren Flaschen aus speziellem Geräteglas erfolgen. Aus gewöhnlichem Glas werden bei längerer Lagerung Erdalkalitionen herausgelöst, wodurch sich der Titer ändert.

Metallsalzlösungen:

Für Rücktitrationen werden gestellte Metallsalzlösungen mit unterschiedlichen Komplexbildungskonstanten benötigt. Man erhält sie durch direktes Auflösen der eingewogenen Me-Salze zum entsprechenden Volumen in dest. Wasser:

24,647 g/L Magnesiumsulfat krist. ($\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$) \longrightarrow 0,1 mol/L

28,755 g/L Zinksulfat krist. ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$) \longrightarrow 0,1 mol/L

33,120 g/L Bleinitrat ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) (bei 105 °C getrocknet) \longrightarrow 0,1 mol/L

48,006 g/L Thorium(IV)-nitrat (wasserfrei) ($\text{Th}(\text{NO}_3)_4$) \longrightarrow 0,1 mol/L

Der Titer aller Metallsalzlösungen sollte durch Titration mit der Komplexonlösung nach einer geeigneten Vorschrift geprüft werden!

Die wichtigsten Metallsalze gibt es auch als Fertiglösungen oder in Ampullenform zu kaufen.

Pufferlösungen

Pufferlösung pH 10:

54 g Ammoniumchlorid werden in ca. 500 mL Wasser gelöst, die Lösung mit 350 mL konz. Ammoniak versetzt und mit Wasser auf 1 Liter aufgefüllt. Je nach Probenvolumen verwendet man für eine Bestimmung 3–5 mL dieser Lösung. Die Aufbewahrung erfolgt immer in Polyethylen-Flaschen, die man nach jeder Entnahme sofort wieder verschließt. (Entweicht zu viel Ammoniakgas, wird der für Eriochromschwarz T bzw. für Mg nötige pH-Wert nicht mehr erreicht!)

Pufferlösung pH 5:

100 g Ätznatron werden in ca. 500 mL Wasser gelöst, nach dem Abkühlen 240 mL Eisessig zugesetzt und mit Wasser auf 1 Liter aufgefüllt.

Berechnung der Ergebnisse

Mit Ausnahme von einigen "Indirekten Titrationsen" und der Titration von freigesetzten Protonen reagiert immer ein Chelatbildnermolekül mit einem Metallion. Unabhängig vom Metall gilt daher immer:

$$\text{Verbrauch} \times \text{Molarität} \times M(\text{Metall}) = \text{mg Metall in der Vorlage}$$

Bei Rücktitrationen ist natürlich die entsprechende Volumsdifferenz einzusetzen, wobei man die Multiplikation mit eventuellen Korrekturfaktoren nicht vergessen darf!

Rechenbeispiel:

Probe: 250 mL Al-Sulfatlsg. $M(\text{Al}) = 26,98 \text{ g/mol}$

0,05-molare Titerlösungen; $f_{k(\text{EDTA})} = 1,0155$ $f_{k(\text{Zn})} = 0,9964$

Vorlage: 40 mL Probe zugesetzt: 50 mL EDTA-Lsg. Verbrauch: 18,5 mL Zn-Lsg.

Verbrauchte genau 0,05-molarer EDTA-Lsg.: $50,0 \cdot 1,0155 - 18,5 \cdot 0,9964 = \underline{32,34 \text{ mL}}$

Al-Gehalt in der Vorlage: $32,34 \cdot 0,05 \cdot 26,98 = \underline{43,63 \text{ mg}}$ (pro 40 mL Probenlsg.)

$$\text{Al-Menge im 250-mL-Messkolben: } \frac{43,63 \cdot 250}{40} = \underline{272,68 \text{ mg/250mL}}$$

$$\text{Al-Menge in 1 Liter Probenlösung: } \frac{43,63 \cdot 1000}{40} = \underline{1090,7 \text{ mg/L}}$$

Bestimmung von Kationen

Calcium

Der Bestimmung von Calcium allein oder neben bzw. gemeinsam mit vorhandenem Magnesium kommt in der Praxis der Komplexometrie sicher die größte Bedeutung zu. (Wasserhärte!)

Sie wird am zweckmäßigsten mit dem calciumspezifischen Indikator Calconcarbonsäure (HHSNN) in sehr stark alkalischer Lösung durchgeführt. Die Indikatoren Calcon, Calcein und Murexid sind nur in Sonderfällen sinnvoll.

Bei der Verwendung all dieser Indikatoren wird evtl. vorhandenes Magnesium nicht miterfasst und stört auch nicht.

Alle Metalle mit höheren Komplexbildungskonstanten werden mittitriert und erhöhen ihrer Menge entsprechend den Verbrauch. (Oft stören sie aber durch die pH-bedingte Ausfällung!)

Für reine Calciumproben ist auch die Verwendung von Indikatorpuffertabletten bei pH 10 möglich. Alle anderen anwesenden Metallionen mit Komplexbildungskonstanten $\geq K_{MgY}$ werden dabei mittitriert. Viele Schwermetalle blockieren den in den Puffertabletten enthaltenen Indikator Eriochromschwarz T und verhindern so einen brauchbaren Umschlag.

Die Verwendung des Indikators Eriochromschwarz T bei pH 10 ist nur bei gleichzeitiger Anwesenheit von Magnesium möglich, weil Calcium von diesem Indikator kaum angezeigt wird. Bei reinen Calciumproben muss man etwas Mg-Komplexonat zusetzen (Substitutionstitration).

Titration mit Calconcarbonsäure als Indikator

Bei dieser Bestimmung wird Magnesium nicht miterfasst, Strontium und Barium werden mititriert. Blei und Zink lassen sich mit 2,3-Dimercaptopropanol maskieren. Viele andere Schwermetalle werden durch Zusatz von Cyanid unwirksam gemacht. Mangan- und Eisenspuren (bis 5 mg) können auch durch Zusatz von Triethanolamin maskiert werden.

Ausführung der Bestimmung

Die vorgelegte Probenlösung mit bis zu 20 mg Ca wird auf etwa 100 mL verdünnt und mit 1–2 g festem KOH oder NaOH sowie einer Spatelspitze Indikatorverreibung versetzt. Dann wird unter kräftigem Rühren mit 0,02-molarer EDTA-Lösung bis zum Farbumschlag von Weinrot nach Reinblau titriert.

Anmerkung: Fällt bei der Alkalizugabe ein voluminöser, flockiger Niederschlag aus, so ist wahrscheinlich Magnesium in der Lösung vorhanden. In diesem Fall kann sich die bereits fertig titrierte Lösung nach einiger Zeit wieder violett färben, weil noch freie Ca-Ionen aus dem Niederschlag diffundieren. Es muss dann nochmals auf Reinblau weitertitriert werden.

Fällt bei der Alkalizugabe ein feiner, weißer Niederschlag aus, besteht dieser wahrscheinlich aus Calciumcarbonat (Carbonat im Alkali!). Dieser Niederschlag löst sich im Verlauf der Titration auf. Man muss allerdings gegen Ende der Titration die EDTA-Lösung langsam zusetzen und evtl. etwas nachtitrieren, wenn die austitrierte Lösung ihren Farbton nochmals ändert.

Titration mit Indikatorpuffertabletten als Indikator

Bei Verwendung dieses Indikators werden nicht nur Magnesium- sondern auch alle anderen anwesenden Metallionen mit Komplexbildungskonstanten $\geq K_{MgY}$ mittitriert. Viele Schwermetalle (besonders Fe^{3+}) blockieren den in den Puffertabletten enthaltenen Indikator Eriochromschwarz T und verhindern so einen brauchbaren Umschlag.

Da die Pufferkapazität des in den Tabletten enthaltenen Ammonchlorids und des zuzusetzenden Ammoniaks begrenzt ist, sollte die Probenlösung vor der Zugabe dieser Reagenzien annähernd neutralisiert werden. Einen brauchbaren Farbtonumschlag des Indikators erhält man nur im engen pH-Bereich von 10–11 !

Anwesende Schwermetalle die den Umschlag stören würden können wie bei der Verwendung von Calconcarbonsäure maskiert werden. Für Eisen reicht der Zusatz von Triethanolamin meistens nicht. Besser wirksam ist dann ein Zusatz von Thioglycolsäure.

Ausführung der Bestimmung

Die vorgelegte Probenlösung mit bis zu 20 mg Ca wird auf etwa 100 mL verdünnt und mit einer Indikatorpuffertablette versetzt. Nach deren Auflösung ist die Probenlösung meist gelbbraun bis orange gefärbt. Man versetzt mit 1–1,5 mL konz. Ammoniaklösung um den vorgesehenen pH-Wert von 10–11 zu erreichen; die Farbe der Lösung muss nun orangerot bis rot sein. Abschließend titriert man unter kräftigem Rühren mit 0,02-molarer EDTA-Lösung bis zum Farbumschlag nach Grün.

Anmerkungen: Der Endpunkt der Titration ist erreicht, wenn praktisch alle freien Mg-Ionen an EDTA gebunden sind! Die knapp vor dem Ende auftretende Graufärbung der Lösung ergibt sich aus dem grünen Farbton des metallfreien Indikators und dem roten Farbton des noch vorhandenen Metall-Indikatorkomplexes und zeigt daher nur ein nahes Ende der Titration aber noch nicht den Endpunkt an!

Die Farbe am Endpunkt kann leider zwischen Gelbgrün und Blaugrün liegen und schwankt wie auch die Anfangsfarbe von Tablette zu Tablette! Der Grund dürfte in einer ziemlich ungleichmäßigen Verteilung des Indikatorfarbstoffes Eriochromschwarz T und des als Kontrastfarbstoff zugesetzten Methylorange sein. Durch diese Schwankungen ist es meist nicht sinnvoll eine aus-titrierte Probenlösung zum Farbvergleich heranzuziehen, um den Endpunkt sicherer zu erkennen.

Sind in der Lösung Anionen vorhanden, die im neutralen – alkalischen Medium mit Calcium Niederschläge bilden, so versetzt man die noch saure Probenlösung mit überschüssiger EDTA-Titerlösung, neutralisiert annähernd mit verd. NaOH, setzt die Puffertablette und das Ammoniak zu und titriert abschließend die überschüssige EDTA-Menge mit gestellter Mg-Sulfatlösung zurück. (Es ist also eine Rücktitration nötig!)

Magnesium

Die Wichtigkeit der Magnesiumbestimmung liegt wie beim Calcium in der Bestimmung der Wasserhärte. Wegen der niederen Komplexbildungskonstante des Magnesiums werden praktisch alle anderen evtl. anwesenden Metalle mittitriert und müssen gegebenenfalls vorher entfernt oder maskiert werden. Viele Metalle blockieren auch noch den einzigen für Magnesium brauchbaren Indikator Eriochromschwarz T (in der Puffertablette) und müssen schon deshalb eliminiert werden!

Ausführung der Bestimmung

Die vorgelegte Probenlösung mit bis zu 15 mg Mg wird auf etwa 100 mL verdünnt und mit einer Indikatorpuffertablette versetzt. Nach deren Auflösung ist die Probenlösung meist gelbbraun bis orange gefärbt. Man versetzt mit 1 – 1,5 mL konz. Ammoniaklösung um den vorgesehenen pH-Wert von 10–11 zu erreichen; die Farbe der Lösung muss nun orangerot bis rot sein. Abschließend titriert man unter kräftigem Rühren mit 0,02-molarer EDTA-Lösung bis zum Farbumschlag nach Grün.

Anmerkungen: Bezüglich der Farbtoneigenheiten der Puffertabletten sowie bezüglich der Anwesenheit störender Anionen siehe Anmerkungen bei der Calciumbestimmung!

Statt einer Puffertablette kann man auch eine Spatelspitze Eriochromschwarz T - Verreibung verwenden. Der pH-Wert wird dann durch Zusatz von 3 – 5 mL Pufferlösung pH 10 eingestellt. Der Farbumschlag am Ende der Titration erfolgt dann von Weinrot nach Reinblau und ist kaum schlechter erkennbar als bei der Verwendung einer Puffertablette.

Calcium - Magnesium nebeneinander

Eine Bestimmung dieser beiden Ionenarten nebeneinander ist prinzipiell auf zwei Arten möglich.

1. Man bestimmt zuerst das Calcium durch Titration gegen den Indikator Calconcarbonsäure, zerstört in der fertig titrierten Lösung den Indikator durch Erwärmen mit Wasserstoffperoxid und bestimmt in der nun wieder farblosen Lösung (nach entsprechender pH-Einstellung) das vorhandene Magnesium durch Titration unter Verwendung einer Indikatorpuffertablette.
2. Ist genügend Probenlösung vorhanden, so kann die Bestimmung durch zwei voneinander unabhängige Titrationsen erfolgen:
Bei der ersten Bestimmung ermittelt man den Calciumgehalt der Probe durch Titration gegen Calconcarbonsäure. In einer zweiten Bestimmung, bei der man vorteilhafterweise eine gleich große Vorlage wählt, wird durch Titration gegen eine Puffertablette der Summenverbrauch für Calcium und Magnesium bestimmt. Die Differenz der Verbrauchswerte der beiden Titrationsen entspricht dann natürlich dem Magnesiumgehalt in der Probe.

Anmerkung: An sich sollten beide Methoden gleich gute Ergebnissen bringen. Ist die Calciumbestimmung ungenau, dann kann in beiden Fällen auch der Wert für das Magnesium nicht besser sein. (Ungeübte erhalten aber meist mit der zweiten Methode die besseren Ergebnisse.)

Die zweite Methode erfordert weniger Zeit, weil das Bleichen des Indikatorfarbstoffes oft lange dauert. Nachteilig ist natürlich der viel größere Verbrauch an Probenlösung.

Ausführung der Bestimmung nach Methode 1 :

Die vorgelegte, annähernd neutrale Probenlösung wird auf etwa 100 mL verdünnt und mit 5 mL 2-molarer Natronlauge sowie einer Spatelspitze Indikatorverreibung versetzt. Dann wird unter kräftigem Rühren mit 0,02-molarer EDTA-Lösung bis zum Farbumschlag von Weinrot nach Reinblau titriert. Man erhält so den Verbrauch für den Calciumgehalt in der Vorlage.

Nach Zugabe von 1 mL Perhydrol (30%iges H_2O_2) wird die Lösung so lange am siedenden Wasserbad erhitzt, bis sie wieder farblos ist.

Danach wird so lange tropfenweise 2-molare Salzsäure zugesetzt, bis sich der gebildete Magnesiumhydroxidniederschlag gerade wieder auflöst. (Dazu werden etwa 5 mL nötig sein.) Nach Zugabe einer Indikatorpuffertablette und von 2 mL konz. Ammoniak wird unter kräftigem Rühren mit 0,02-molarer EDTA-Lösung bis zum Farbumschlag von Rot nach Grün titriert. Der nun erhaltene Verbrauchswert entspricht dem Magnesiumgehalt in der Vorlage.

Ausführung der Bestimmung nach Methode 2 :

Diese erfolgt analog zu den Einzelbestimmungen für Calcium mit Calconcarbonsäure als Indikator und für Magnesium mit einer Indikatorpuffertablette. Der Verbrauch bei der letzteren Titration entspricht allerdings der Summe für Calcium und Magnesium.

Barium

Wegen der sehr niederen Komplexbildungskonstante des Bariums werden praktisch alle eventuell anwesenden titrierbaren Metallionen miterfasst, wenn man sie nicht vorher abtrennt oder maskiert. In der stark ammoniakalischen Lösung liegen Schwermetalle als Amminkomplexe vor, wenn sie solche bilden können, oder sie fallen als Hydroxide aus. Ist ein Maskieren mit Cyanid nötig, dann führt man die Bestimmung besser als Rücktitration aus, in dem man eine zugesetzte überschüssige Menge an EDTA mit einer gestellten Bariumlösung titriert.

Ausführung der Bestimmung

Die vorgelegte Probenlösung mit bis zu 70 mg Ba wird wenn sie sauer ist tropfenweise mit verd. Natronlauge neutralisiert. (Das ist nötig, um die Bildung größerer Mengen von Ammonsalzen zu vermeiden, die den nötigen pH-Wert von 11 abpuffern würden.) Dann verdünnt man mit Methanol auf das doppelte Volumen, um die Dissoziation des Komplexes zu erniedrigen und die unerwünschte Farbe des Indikators oberhalb pH 11 zurückzudrängen. Nach Zusatz von 10 mL konz. Ammoniak und 0,5 mL Phthaleinpurpur-Mischindikatorlösung wird mit 0,02-molarer EDTA-Lösung bis zum Farbumschlag von Violett nach Gelbgrün titriert.

Indikatorlösung: 100 mg Phthaleinpurpur + 5 mg Methylrot + 50 mg Naphtholgrün B werden in 1–2 mL konz. Ammoniak gelöst. Die Lösung wird dann mit Wasser auf 100 mL aufgefüllt. Haltbarkeit dieser Lösung ca. 1 Woche.

Zink

Wegen seiner mittleren Komplexbildungskonstante lässt sich Zink nicht nur im alkalischen sondern auch im schwach sauren Medium (etwa ab $\text{pH} > 5$) mit EDTA titrieren. Zu beachten ist, dass in Abhängigkeit vom gewählten pH-Wert verschiedene andere evtl. anwesende Metalle mittitriert werden. Je nach gewähltem pH-Bereich kommen die folgenden Indikatoren zur Anwendung:

Indikatorpuffertabletten bzw. Eriochromschwarz T im alkalischen Bereich ($> \text{pH} 10$), Xylenolorange (und evtl. 3,3'-Dimethylnaphthidin) im pH-Bereich zwischen 5 und 6.

Titration mit Indikatorpuffertabletten als Indikator

Bei Verwendung dieses Indikators werden nicht nur Zink- sondern auch alle anderen anwesenden Metallionen mit Komplexbildungskonstanten $\geq K_{\text{Mg}}$ mittitriert. Viele Schwermetalle (besonders Fe^{3+}) blockieren den in den Puffertabletten enthaltenen Indikator Eriochromschwarz T und verhindern so einen brauchbaren Umschlag.

Da die Pufferkapazität des in den Tabletten enthaltenen Ammonchlorids und des zuzusetzenden Ammoniaks begrenzt ist, sollte die Probenlösung vor der Zugabe dieser Reagenzien mit verd. Natronlauge annähernd neutralisiert werden. Einen brauchbaren Farbumschlag des Indikators erhält man nur im engen pH-Bereich von 10–11 !

Anwesende Schwermetalle die den Umschlag stören würden können wie bei der Calciumbestimmung angegeben maskiert werden.

Ausführung der Bestimmung

Die vorgelegte Probenlösung mit bis zu 30 mg Zn wird auf etwa 100 mL verdünnt und mit einer Indikatorpuffertablette versetzt. Nach deren Auflösung ist die Probenlösung meist gelbbraun bis orange gefärbt. Man versetzt mit 1–1,5 mL konz. Ammoniaklösung um den vorgesehenen pH-Wert von 10–11 zu erreichen; die Farbe der Lösung muss nun orangerot bis rot sein. Ein evtl. ausfallender Niederschlag lässt sich meist durch Zusatz von einigen weiteren Tropfen konz. Ammoniak wieder lösen. Er löst sich aber auf jeden Fall im Verlauf der Titration. Abschließend titriert man unter kräftigem Rühren mit 0,02-molarer EDTA-Lösung bis zum Farbumschlag nach Grün. (Alternative Anwendung von Erio T und Pufferlösung siehe Magnesiumbestimmung!)

Titration mit Xylenolorange als Indikator

Diese Methode eignet sich besonders zur Zinkbestimmung neben evtl. anwesenden Erdalkalimetallen, die im einzustellenden pH-Bereich von 5–6 nicht miterfasst werden. Fast alle anderen Metalle werden aber mittitriert und müssen gegebenenfalls maskiert werden!

Ausführung der Bestimmung

Die vorgelegte Probenlösung mit bis zu 30 mg Zn wird auf etwa 100 mL verdünnt und falls sie sehr stark sauer oder alkalisch ist mit verd. NaOH oder HCl annähernd neutralisiert. Man versetzt dann mit ca. 5 mL Pufferlösung pH 5 und einer Spatelspitze Indikatorverreibung und titriert die rot gefärbte Lösung mit 0,02-molarer EDTA-Lösung bis zum scharfen Farbumschlag nach Gelb.

Blei

Blei besitzt bezüglich seiner komplexometrischen Bestimmungsmöglichkeiten starke Ähnlichkeit mit Zink und Cadmium. Als Indikatoren sind Indikatorpuffertabletten bzw. Eriochromschwarz T, Xylenolorange und evtl. Methylthymolblau brauchbar.

Titration mit Indikatorpuffertabletten als Indikator

Da die Bestimmung im alkalischen Medium erfolgt und Blei keine Amminkomplexe bildet, muss es durch Zusatz von Tartrationen in (komplexer) Lösung gehalten werden. Es hat sich gezeigt, dass beim Arbeiten in warmer Lösung ein etwas deutlicherer Umschlag erhalten wird. Praktisch alle mit EDTA titrierbaren Metallionen werden mittitriert oder sie blockieren den Indikator.

Helfen kann man sich in solchen Fällen, indem man das Blei als Bleisulfat ausfällt, abtrennt, in Ammonacetat löst und nach der pH-Einstellung mit EDTA-Lösung titriert. (Nähere Beschreibung dieser Methode siehe Sulfatbestimmung!) Wenn es keine besonderen Gründe für die Verwendung einer Indikatorpuffertablette gibt, ist die Bestimmung mit Xylenolorange vorzuziehen!

Ausführung der Bestimmung

Die vorgelegte, annähernd neutrale Probenlösung, die bis zu 80 mg Blei enthalten darf, wird mit 1–2 g Kaliumnatriumtartrat (Seignettesalz) versetzt. Die Lösung wird auf etwa 40 °C erwärmt und mit einer Indikatorpuffertablette sowie 1–1,5 mL konz. Ammoniaklösung versetzt. Der pH-Wert sollte dann im Bereich von 10–11 liegen. Dann wird die warme Lösung mit 0,02-molarer EDTA-Lösung bis zum Farbumschlag von Rot nach Grün titriert.

Titration mit Xylenolorange als Indikator

Diese Methode eignet sich zur Bleibestimmung neben evtl. anwesenden Erdalkalimetallen, die im einzustellenden pH-Bereich von 5–6 nicht miterfasst werden. Fast alle anderen Metalle werden aber mittitriert und müssen gegebenenfalls maskiert oder entfernt werden!

Ausführung der Bestimmung

Die vorgelegte, annähernd neutrale Probenlösung, die bis zu 80 mg Blei enthalten darf, wird auf ca. 100 mL verdünnt. Man versetzt dann mit ca. 5 mL Pufferlösung pH 5 und einer Spatelspitze Indikatorverreibung und titriert die rot gefärbte Lösung mit 0,02-molarer EDTA-Lösung bis zum scharfen Farbumschlag nach Gelb.

Kupfer

Wegen seiner relativ hohen Komplexbildungskonstante und der Bildung von Amminkomplexen kann Kupfer sowohl in ammoniakalkalischer Lösung mit Murexid als Indikator wie auch in schwach saurer Lösung mit den Indikatoren Chromazurol S oder PAR komplexometrisch titriert werden.

Bei allen Bestimmungen ergeben sich Probleme mit dem Farbton am Ende der Titration. Der sich im Verlauf der Titration bildende Cu-EDTA-Komplex liegt mit seiner Farbstärke etwa zwischen dem Cu-Hydrat-Komplex und dem Cu-Tetramminkomplex. Als Folge davon verschiebt sich der Farbton der Titrierlösung während der Titration (je nach pH-Wert) laufend nach Hellblau oder Dunkelblau. Zu sehen ist natürlich die Mischfarbe mit dem Cu-Indikatorkomplex.

Je weniger Cu in der Titrierlösung vorhanden ist, desto eher entsprechen die Farbtöne knapp vor bzw. nach dem Umschlagspunkt der Farbe des Cu-Indikatorkomplexes bzw. des freien Indikators. Die in den Arbeitsvorschriften angegebenen Cu-Mengen dürfen keinesfalls überschritten werden, weil sonst durch die kräftige Eigenfarbe des Cu-EDTA-Komplexes der Umschlag kaum mehr zu erkennen ist.

Titration mit Murexid als Indikator

Diese Bestimmung ist besonders geeignet für reine Cu-Proben. Andere Schwermetalle werden teilweise mittitriert oder stören durch ihre Hydroxidfällung. Calcium bildet mit Murexid einen orangeroten Komplex, wodurch der Umschlag etwas schlechter zu sehen ist.

Die Titration erfolgt in schwach alkalischer Lösung. Es muss genügend Ammoniak vorhanden sein, um das Kupfer als Tetramminkomplex gelöst zu halten. Der pH-Wert darf aber keinesfalls über 8 liegen, weil sonst kein Farbumschlag zu sehen ist. Erreicht wird das durch entsprechend vorsichtigen Ammoniakzusatz und große Zusätze an Ammonchlorid zur Titrierlösung.

Die Farbe des Cu-Indikatorkomplexes ist gelb, die Farbe des freien Indikators ist rotviolett. Die Titrierlösung zeigt daher zu Beginn eine blaugrüne Färbung (Mischfarbe aus dunkelblauem Cu-Tetramminkomplex + gelbem Indikatorkomplex), gegen Ende der Titration ist die Lösung grün und schlägt dann scharf nach Violett um.

Ausführung der Bestimmung

Die Probenlösung, die nicht mehr als 20 mg Cu enthalten darf, wird tropfenweise mit verdünnter Ammoniaklösung versetzt, bis sich der entstandene Hydroxidniederschlag gerade wieder vollständig auflöst. Dann wird auf ca. 100 mL verdünnt und durch Zusatz von festem Ammonchlorid der pH-Wert unter 8 gesenkt. Nach Zugabe einer Spatelspitze Indikatorverreibung wird unter kräftigem Rühren mit 0,02-molarer EDTA-Lösung bis zum Umschlag nach Violett titriert.

Titration mit Chromazurol S als Indikator

Die Bestimmung erfolgt in ganz schwach saurer, mit Acetat gepufferter Lösung. Aluminium und Eisen würden mittitriert und können vorher durch Fällung mit Ammoniak abgetrennt werden. Sehr hohe Ammonsalzkonzentrationen stören aber und müssen durch Abrauchen entfernt werden.

Ausführung der Bestimmung

Die annähernd neutrale Kupferlösung, die nicht mehr als 30 mg Cu enthalten darf, wird mit etwa 5 mL 2-molarer Natriumacetatlösung versetzt. Der pH-Wert sollte bei ca. 6 liegen und wird notfalls korrigiert. Nach Zugabe einer Spatelspitze Indikatorverreibung wird mit 0,02-molarer EDTA-Lösung bis zum Farbumschlag von Blau nach Grün titriert.

Titration mit PAR als Indikator

Diese Bestimmung erfolgt in schwach saurer Lösung (ca. pH 5). Die meisten Schwermetalle werden mittitriert und sind daher vorher zu entfernen. Erdalkalien stören nicht.

Ausführung der Bestimmung

Die annähernd neutrale Kupferlösung, die nicht mehr als 50 mg Cu enthalten darf, wird auf ca. 100 mL verdünnt und mit etwa 2 mL 2-molarer HCl sowie 2 g Ammoniumacetat versetzt. Der pH-Wert sollte bei ca. 5 liegen und wird notfalls korrigiert. Nach Zugabe einer Spatelspitze Indikatorverreibung wird mit 0,02-molarer EDTA-Lösung titriert. Der Farbton ändert sich dabei von anfangs Rot über Violett und schlägt dann nach Grün um. Gegen Ende der Titration ist die Maßlösung sehr langsam tropfenweise zuzusetzen.

Nickel

Da die Bestimmung immer im alkalischen Bereich erfolgt werden die meisten anderen Kationen mittitriert oder stören durch ihre Hydroxidfällung. Der brauchbarste Indikator ist das Murexid. Die öfter vorgeschlagene Verwendung von Indikatorpuffertabletten im Rahmen einer Rücktitration mit gestellter Zinklösung bringt keine Vorteile aber oft Probleme, weil Nickel den Indikator blockieren kann. Die Verwendung des Indikators Brenzkatechinviolett erfordert genaue pH-Einstellung und zeigt nicht gerade einen hervorragenden Farbumschlag am Ende der Bestimmung.

Titration mit Murexid als Indikator

Titriert wird (analog zur Cu-Bestimmung) der blaue Nickelhexamminkomplex. Anders als beim Kupfer ist bei dieser Bestimmung ein pH-Wert von über 10 nötig, der durch einen entsprechend großen Ammoniakzusatz erreicht wird.

Ausführung der Bestimmung

Die Probenlösung, die nicht mehr als 15 mg Ni enthalten darf, wird tropfenweise mit konz. Ammoniaklösung versetzt, bis sich der entstandene Hydroxidniederschlag wieder vollständig auflöst. Dann wird auf ca. 100 mL verdünnt und eine Spatelspitze Indikatorverreibung zugesetzt. Tritt dabei eine orange Färbung auf, so liegt der pH-Wert noch zu tief. Man gibt dann noch weiter Ammoniak zu, bis der Orangeton verschwunden ist. Es wird danach unter kräftigem Rühren mit 0,02-molarer EDTA-Lösung bis zum beginnenden Umschlag nach Violett titriert. Dann setzt man noch einige mL konz. Ammoniaklösung zu und titriert langsam bis zum scharfen Umschlag von Gelbgrün nach Violett.

Kobalt

Da die meisten Bestimmungen im alkalischen Bereich erfolgen werden viele andere Kationen mittitriert oder stören durch ihre Hydroxidfällung. Der brauchbarste Indikator ist das Murexid. Die öfter vorgeschlagene Verwendung von Indikatorpuffertabletten im Rahmen einer Rücktitration mit gestellter Zinklösung bringt keine Vorteile aber oft Probleme, weil Kobalt den Indikator blockieren kann. Außerdem dürfen bei dieser Methode höchstens 6 mg Co in der Probenlösung vorhanden sein, weil der auftretende Kobalt(III)-hexamminkomplexe sehr stabil ist und durch seine kräftige rote Eigenfarbe stört.

Die Verwendung des Indikators Brenzkatechinviolett erfordert genaue pH-Einstellung und zeigt nicht gerade einen hervorragenden Farbumschlag am Ende der Bestimmung.

Der Indikator Xylenolorange bietet die Möglichkeit einer Titration in schwach saurer Lösung, wodurch viele Kationen nicht mehr stören können.

Titration mit Murexid als Indikator

Durch vorsichtige Ammoniakzugabe zu einer sauren Ausgangslösung wird durch Pufferwirkung ein pH-Wert und eine Ammoniakkonzentration eingestellt, die gerade ausreichen um den Metall-Indikatorkomplex auf einen gelben Farbton zu bringen. Probleme durch Kobalt(III)-hexamminkomplexbildung (stark rot gefärbt) sollen dadurch nicht auftreten.

Ausführung der Bestimmung

Die Probenlösung, die nicht mehr als 25 mg Co enthalten darf, wird mit einigen Tropfen verd. HCl schwach angesäuert und auf ca. 100 mL verdünnt. Dann wird tropfenweise mit verd. Ammoniaklösung auf einen pH-Wert von etwa 6 eingestellt.

Man setzt eine Spatelspitze Indikatorverreibung zu, wodurch eine orangegelbe Färbung auftritt. Nun gibt man so lange tropfenweise verd. Ammoniak zu, bis der Orangeton nach Gelb umschlägt. Es wird danach unter kräftigem Rühren mit 0,02-molarer EDTA-Lösung bis zum Farbumschlag nach Violett titriert. Entsteht während der Titration infolge schlechter Pufferung der Lösung ein zu starker pH-Abfall, so zeigt sich wieder ein oranger Farbton. In solchen Fällen wird durch erneute Zugabe von verd. Ammoniaklösung wieder der gelbe Farbton eingestellt und endgültig bis zum Farbumschlag von Gelb nach Violett weitertitriert.

Titration mit Xylenolorange als Indikator

Bei dieser Methode wird in sehr stark verdünnter, mit Natriumacetat auf pH 5–6 gepufferter heißer Lösung titriert. Metalle mit niedriger Komplexbildungskonstante stören dadurch nicht.

Ausführung der Bestimmung

Die schwach angesäuerte Probenlösung mit bis zu 25 mg Kobalt wird auf ca. 200 mL verdünnt und zum Sieden erhitzt. Durch Zusatz von festem Natriumacetat wird dann auf einen pH-Wert von 5–6 eingestellt. Nach Zugabe einer Spatelspitze Indikatorverreibung wird mit 0,02-molarer EDTA-Lösung bis zum Farbumschlag von Violettrot nach Gelb titriert.

Eisen

Bei praktisch allen komplexometrischen Eisenbestimmungen muss das Eisen als Fe(III)-Ion vorliegen. Dieses lässt sich auf Grund seiner hohen Komplexbildungskonstante auch noch in stark saurer Lösung titrieren und so auch in Anwesenheit der meisten anderen Metalle bestimmen. Nur Antimon und Wismut stören, da sie ebenfalls sehr stabile Komplexe bilden.

Für Eisen gibt es zwei spezifische Indikatoren (5-Sulfosalicylsäure und Tiron), die aber beide wegen ihrer geringen Farbkraft und langsamen Reaktionsgeschwindigkeit keinen besonders scharfen und sicheren Umschlag ergeben.

Daneben wird auch oft Variaminblau B als Indikator vorgeschlagen. Dieser Redox-Indikator wird von vorhandenen Fe^{3+} -Ionen zu einem blauen Farbstoff oxidiert und am Ende der Titration von den (im Gleichgewicht) immer auch vorhandenen Fe^{2+} -Ionen wieder entfärbt. (Fe^{2+} -Ionen werden bei so niedrigeren pH-Werten von EDTA praktisch nicht maskiert.) Der Umschlag ist aber kaum besser zu sehen als der von Tiron und kann von manchen anwesenden Oxidationsmitteln gestört werden.

Bei allen Eisenbestimmungen ist zu beachten, dass der entstehende Fe(III)-EDTA-Komplex deutlich dunkler gefärbt ist als das Fe(III)-Ion. Bei direkten Titrationen, bei denen der Indikator nach dem Äquivalenzpunkt entfärbt ist, zeigt die Lösung daher eine wesentlich dunklere Färbung als vor der Indikatorzugabe. Zum Farbvergleich darf man daher nur austitrierte Lösungen mit gleichem Eisengehalt heranziehen!

Einen wesentlich schärferen Umschlag bei der Eisenbestimmung erhält man, wenn man diese in Form einer Rücktitration ausführt und die überschüssige EDTA-Menge gegen Xylenolorange mit einer gestellten Thoriumnitratlösung bei ca. pH 2 durchführt.

Statt Thoriumnitrat ist auch die Verwendung von gestellten Blei- oder Zinklösungen möglich. Da hierbei aber pH-Werte von 5–6 nötig sind, sind diese beiden Lösungen nur bei der Bestimmung von reinen Eisenproben sinnvoll.

Sind in der Probe größere Mengen oder eine größere Anzahl anderer Metalle vorhanden, so lässt sich Eisen(III) aus sehr stark salzsaurer Lösung durch Ausschütteln mit Isobutylmethylketon abtrennen. Das Eisen geht dabei in die organische Phase über. Schüttelt man diese anschließend mit nur schwach salzsaurem Wasser aus so geht das Eisen in die wässrige Phase über. In diesen gesammelten wässrigen Phasen (aus mehreren Extraktionsdurchgängen), kann dann das Eisen nach einer beliebigen Methode bestimmt werden. (Die stark salzsaure Ausgangslösung kann dann natürlich zur Bestimmung der anderen Kationen eingesetzt werden.)

Titration mit 5-Sulfosalicylsäure als Indikator

Die Bestimmung ist praktisch selektiv. Nur die wenigen Kationen mit sehr hoher Komplexbildungskonstante können in geringem Ausmaß miterfasst werden (der Indikator ist eisenspezifisch!).

Ausführung der Bestimmung

Die vorgelegte Eisenlösung sollte nicht mehr als 25 mg Eisen enthalten. Könnten in der Probe auch Fe^{2+} -Ionen enthalten sein so wird nach Zusatz von ca. 1 mL konz. Salpetersäure oder einer Spatelspitze Ammoniumperoxodisulfat kurz aufgeköcht um alles Eisen zu oxidieren.

Man lässt abkühlen und verdünnt auf ca. 100 mL. Dann wird auf einen pH-Wert von 2–2,5 eingestellt und mit ca. 2 mL 5-Sulfosalicylsäurelösung ($w = 2\%$) versetzt. Man titriert dann die dunkelbraunviolette Lösung mit 0,02-molarer EDTA-Lösung bis sie nur mehr einen schwach braunvioletten Farbton aufweist. Abschließend setzt man nochmals 1 mL Indikatorlösung zu und titriert ganz langsam (max. 2 Tropfen pro Minute!) bis die gelbe Lösung nur mehr einen ganz schwachen graubraunen Farbstich zeigt.

Titration mit Tiron als Indikator

Die Bestimmung ist gleich selektiv wie die Bestimmung mit 5-Sulfosalicylsäure. Bei Verwendung dieses Indikators arbeitet man allerdings besser bei höherer Temperatur, um die Trägheit des Farbumschlags zu reduzieren.

Ausführung der Bestimmung

Die vorgelegte Eisenlösung sollte nicht mehr als 25 mg Eisen enthalten. Könnten in der Probe auch Fe^{2+} -Ionen enthalten sein so wird nach Zusatz von ca. 1 mL konz. Salpetersäure oder einer größeren Spatelspitze Ammoniumperoxodisulfat kurz aufgeköcht um alles Eisen zu oxidieren. Man lässt abkühlen und verdünnt auf ca. 100 mL. Dann wird auf einen pH-Wert von 2–2,5 eingestellt und mit ca. 2 mL Tironlösung ($w = 2\%$) versetzt. Man erwärmt dann die blaugrüne Lösung auf ca. 40–50 °C und titriert mit 0,02-molarer EDTA-Lösung bis sie nur mehr einen schwach grüngelben Farbton aufweist. Dann setzt man nochmals 1 mL Indikatorlösung zu und titriert ganz langsam (max. 2 Tropfen pro Minute!) bis die Lösung praktisch keinen grünen Farbstich mehr zeigt.

Titration mit Xylenolorange als Indikator

Diese Bestimmung erfolgt in Form einer Rücktitration. Steht eine gestellte Thorium(IV)-nitratlösung zu Verfügung, so kann man im pH-Bereich von 2–2,5 arbeiten und die Bestimmung ist fast eisenspezifisch. Verwendet man zur Rücktitration eine gestellte Bleinitrat- bzw. Zinksulfatlösung, so müssen die pH-Werte bei der Rücktitration durch Abpuffern mit Natriumacetat über 4 bzw. über 5 liegen, wodurch natürlich zahlreiche andere Metalle miterfasst werden.

Ausführung der Bestimmung

Die vorgelegte Eisenlösung sollte nicht mehr als 25 mg Eisen enthalten. Könnten in der Probe auch Fe^{2+} -Ionen enthalten sein so wird nach Zusatz von ca. 1 mL konz. Salpetersäure oder einer Spatelspitze Ammoniumperoxodisulfat kurz aufgeköcht um alles Eisen zu oxidieren. Man versetzt mit 50 mL 0,02-molarer EDTA-Lösung, lässt abkühlen und verdünnt dann auf ca. 100 mL. Anschließend wird tropfenweise mit verd. Ammoniaklösung auf einen pH-Wert von 2–2,5 eingestellt. Nach Zusatz einer Spatelspitze Xylenolorangeverreibung titriert man die gelbe Lösung mit 0,02-molarer Thorium(IV)-nitratlösung bis zum Farbumschlag nach Orange.

Verwendet man zur Rücktitration eine gestellte Blei- bzw. Zinklösung, so wird die mit Ammoniak grob auf pH 2–3 eingestellte Lösung durch Zusatz von festem Natriumacetat auf einen pH-Wert von 4,5 bzw. von 5–5,5 eingestellt. (Zu hohe Acetatkonzentration \rightarrow Orangefärbung durch Eisen-Acetat-Komplexe.)

Aluminium

Aluminium besitzt zwar eine mittelhohe Komplexbildungskonstante, es gibt aber keinen metallochromen Indikator, der eine direkte Titration zulassen würde.

Hauptproblem beim Aluminium ist die Tatsache, dass es in dem pH-Bereich in dem das Al^{3+} -Ion ohne Hydrolyseerscheinung (Bildung von unlöslichem Al-Hydroxid) beständig ist ($< \text{pH } 3$) noch keine Komplexe mit EDTA bildet. Im schwach sauren Bereich, in dem die Komplexe eine ausreichende Stabilität haben, bilden sich aber kolloidale basische Al-Salzausscheidungen, die mit EDTA nicht mehr in brauchbarer Weise reagieren.

Umgekehrt ist im stark alkalischen Bereich, in dem das Aluminium als Alumination vorliegt, die Al^{3+} -Konzentration so gering, dass sich ebenfalls keine Komplexe mit EDTA bilden.

Al-EDTA-Komplexe, die sich im schwach sauren Bereich bereits gebildet haben, setzen die EDTA bei Zugabe von Alkali wieder frei!

Alle komplexometrischen Aluminiumbestimmungen werden daher als Rücktitrationen im schwach sauren pH-Bereich durchgeführt. Dabei erfolgt der Zusatz überschüssiger EDTA-Mengen in stark saurer Lösung mit anschließender Wärmebehandlung, um alle evtl. vorhandenen basischen Salze zu lösen. Erst anschließend wird durch Abpuffern auf einen schwach sauren pH-Wert eingestellt und die überschüssige EDTA mit Zinklösung zurücktitriert.

Titration mit Xylenolorange als Indikator

Diese ist die am häufigsten angewandte komplexometrische Al-Bestimmung. Zu beachten ist, dass die Komplexbildungskonstanten von Aluminium und Zink sehr nahe beisammen liegen. Örtliche größere Zinkkonzentrationen bei der Rücktitration sind zu vermeiden, weil dadurch freigesetztes Al^{3+} nur mehr zum Teil mit EDTA reagiert. Es muss also langsam aber zügig gearbeitet werden. Wird am Ende der Bestimmung übertitriert (Farbe der Lösung wird orangerot), so lässt sich durch Zusatz kleiner Mengen EDTA-Titerlösung die gelbe Färbung der Lösung vor dem Umschlag meist nicht wieder herstellen. Diese sonst oft angewandte Korrekturmöglichkeit (den Umschlagspunkt nochmals zu durchlaufen) besteht bei der Al-Bestimmung also nicht!

Ausführung der Bestimmung

Die bis zu 20 mg Al enthaltende Probe wird mit 50 mL 0,02-molarer EDTA-Lösung und 1 mL 2-molarer HCl versetzt. Man kocht kurz auf und lässt dann die Lösung ca. 10 Minuten am siedenden Wasserbad stehen. Nach dem Abkühlen wird auf ca. 100 mL verdünnt und durch Zugabe von Na-Acetat (spatelspitzenweise, ca. 300–600 mg sind nötig!) auf einen pH-Wert von 5–6 eingestellt. Nach Zugabe einer Spatelspitze Indikatorverreibung wird dann tropfenweise und unter gutem Rühren mit 0,02-molarer Zinklösung bis zum Umschlag nach Rotorange titriert.

Zur Berechnung: Die Differenz aus $V_{\text{EDTA}} - V_{\text{Zn}}$ entspricht dann der Al-Menge in der Vorlage (Korrekturfaktoren nicht vergessen!).

Titration mit Dithizon als Indikator

Sie ist meist der obigen Bestimmungsart unterlegen; keine Vorteile —→ Literatur.

Zinn

Zinn muss zur Bestimmung in seiner zweiwertigen Form vorliegen, d.h. man muss nach dem Lösen der Probe Luftsauerstoff aber auch verschiedene edlere Metallionen, die durch Zinn(II)-salze reduziert werden fernhalten.

Die Bestimmung lässt sich in schwach saurer Lösung durch eine direkte Titration gegen Xylenolorange als Indikator oder in Form einer Rücktitration mit Dithizon als Indikator durchführen.

Um den Einfluss von Luftsauerstoff zu reduzieren, wird man in beiden Fällen in einem Enghalskolben arbeiten und die meist sowieso stark saure Probenlösung unter kräftigem Rühren durch Zugabe von Hydrogencarbonatlösung teilweise neutralisieren. Dadurch sollte sich ein CO₂-Polster über der Flüssigkeitsoberfläche bilden.

Titration mit Xylenolorange als Indikator

Alle unter den gleichen pH-Bedingungen reagierenden Metalle werden miterfasst und müssen notfalls abgetrennt werden.

Ausführung der Bestimmung

Die sehr stark saure Probenlösung, die bis zu 50 mg Zinn(II) enthalten darf, wird in einem Enghalskolben mit Wasser auf ca. 150 mL verdünnt und tropfenweise unter kräftigem Rühren mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung versetzt, bis etwa ein pH-Wert von 1,5–2 erreicht ist.

Durch Zusatz von Na-Acetat (spatelspitzenweise) wird auf einen pH-Wert von ca. 4–4,5 eingestellt. Dann setzt man eine Spatelspitze Indikatorverreibung zu und titriert bis zum scharfen Farbumschlag von Rot nach Gelb.

Titration mit Dithizon als Indikator

Diese Bestimmung erfolgt durch Rücktitration mit gestellter Zinklösung. Der Zusatz von Alkohol ist nötig, um die schlechte Löslichkeit des Indikators zu erhöhen. Der einzustellende pH-Wert liegt in engen Grenzen, um einerseits die Hydrolyse des Zinns zu vermeiden und andererseits die Bildung des Zink-EDTA-Komplexes zu ermöglichen.

Ausführung der Bestimmung

Zur sehr stark sauren Probenlösung, die bis zu 50 mg Zinn(II) enthalten darf, werden in einem Enghalskolben 50 mL 0,02-molarer EDTA-Lösung zugegeben. Dann wird tropfenweise unter kräftigem Rühren mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung versetzt, bis etwa ein pH-Wert von 2 erreicht ist. Anschließend wird der bedeckte Kolben zum Sieden erhitzt und einige Minuten am kochenden Wasserbad stehen gelassen. Nach dem Erkalten stellt man durch Zusatz von Na-Acetat auf einen pH-Wert von 4,4–4,8 ein. Man versetzt nun mit der gleichen Volumsmenge Methanol, gibt ca. 0,2 mL methanolische Dithizonlösung (w = 0,05%) zu und titriert dann mit 0,02-molarer Zinklösung bis zum Farbumschlag von Grün nach Rot.

Trennung von Kationenmischungen

Durch geeignete Kombination von eingesetzten Indikatoren, pH-Einstellungen und wenn nötig Einsatz von Maskierungs- und Fällungsmitteln lassen sich viele Trennaufgaben ohne besonders großen Aufwand lösen.

Eisen - Aluminium nebeneinander

In der Eisen und Aluminium enthaltenden Lösung wird zunächst das Eisen bei pH 2–2,5 mit 5-Sulfosalicylsäure als Indikator direkt titriert und gleich anschließend das Aluminium durch Rücktitration bei pH 5–5,5 und Xylenolorange als Indikator.

Ausführung der Bestimmung

Die vorgelegte Probenlösung sollte nicht mehr als 25 mg Eisen und 20 mg Aluminium enthalten. Könnten in der Probe auch Fe^{2+} -Ionen enthalten sein so wird nach Zusatz von ca. 1 mL konz. Salpetersäure oder einer Spatelspitze Ammoniumperoxodisulfat kurz aufgeköcht um alles Eisen zu oxidieren. Man lässt abkühlen und verdünnt auf ca. 100 mL. Dann wird auf einen pH-Wert von 2–2,5 eingestellt und mit ca. 2 mL 5-Sulfosalicylsäurelösung ($w = 2\%$) versetzt.

Man titriert dann die dunkelbraunviolette Lösung mit 0,02-molarer EDTA-Lösung bis sie nur mehr einen schwach braunvioletten Farbton aufweist. Dann setzt man nochmals 1 mL Indikatorlösung zu und titriert ganz langsam (max. 2 Tropfen pro Minute!) bis die gelbe Lösung nur mehr einen ganz schwachen graubraunen Farbstich zeigt.

Die austitrierte Lösung wird mit 50 mL 0,02-molarer EDTA-Lösung versetzt. Man kocht kurz auf und lässt dann Abkühlen. Dann wird durch Zugabe von Na-Acetat (spatelspitzenweise) auf einen pH-Wert von 5–5,5 eingestellt. Nach Zugabe einer Spatelspitze Xylenolorangeverreibung wird dann tropfenweise und unter gutem Rühren mit 0,02-molarer Zinklösung bis zum Farbumschlag nach Orange titriert.

Anmerkung: Wie bei der Ca - Mg - Trennung spricht nichts dagegen, dass man zur Bestimmung des zweiten Kations (Aluminium) von einer neuen Probenvorlage ausgeht. (Wenn genügend Probenlösung vorhanden ist.) Die Oxidation des Fe^{2+} sowie die Wärmebehandlung nach Zugabe des EDTA-Überschusses darf aber nicht unterlassen werden. Die zugesetzte EDTA-Menge muss natürlich ungefähr um den Verbrauch bei der Eisenbestimmung erhöht werden.

Bei der pH-Einstellung sollte man die Hauptmenge der Säure mit Ammoniak oder Natronlauge neutralisieren (etwa bis pH 2), um nicht die Bildung von Fe(III)-Acetatkomplexen wegen zu hoher Acetationenkonzentration zu fördern (bewirkt Orangefärbung!).

Bei der Berechnung des Aluminiums ist vom zugesetzten EDTA-Volumen der Verbrauch bei der Eisenbestimmung und der Verbrauch an Zinklösung abzuziehen. Bei unterschiedlichen Vorlagengrößen ist natürlich umzurechnen! (Korrekturfaktoren nicht vergessen!)

Zink - Magnesium

Bei dieser Trennaufgabe sind zwei unterschiedliche Arbeitsweisen möglich.:

- In einer Vorlage wird mit einer Puffertablette als Indikator der Summenwert für Zn + Mg bestimmt. In einer zweiten Vorlage wird durch Zusatz von Ammoniumfluorid das Magnesium maskiert und nach Zusatz von Eriochromschwarz T und Pufferlösung pH 10 der Zinkgehalt allein titriert.
- Eine andere Möglichkeit besteht darin, in einer Vorlage bei pH 5–5,5 der Zinkgehalt durch Titration gegen Xylenolorange als Indikator zu bestimmen. Anschließend wird in einer zweiten Vorlage mit Hilfe einer Puffertablette der Summenwert ermittelt.

Ausführung nach Methode a)

Eine Vorlage der neutralen bis schwach sauren Probenlösung wird wie bei reinen Magnesiumproben beschrieben titriert; → Summenwert für Mg-Gehalt + Zn-Gehalt.

Eine weitere, gleich große Vorlage wird mit etwa 3 g Ammoniumfluorid versetzt und auf ca. 80 mL verdünnt. Dann fügt man ca. das gleiche Volumen Ethanol oder Methanol zu, versetzt mit einer Spatelspitze Eriochromschwarz T-Verreibung sowie 5 mL Pufferlösung pH 10 und titriert die weinrote Lösung bis zum Farbumschlag nach Blau. Wegen der großen Menge an Ammoniumsalz in der Lösung sollte man den pH-Wert vor der Titration prüfen und wenn nötig durch Ammoniakzugabe auf pH 10 einstellen.

Anmerkung: Die oft empfohlene Verwendung von Puffertabletten erscheint bei dieser Bestimmung problematisch. Warum sollte das in diesen enthaltene Mg-Komplexonat nicht mit Ammoniumfluorid reagieren, wobei ja die entsprechende Menge EDTA freigesetzt wird!

Ausführung nach Methode b)

Bestimmung des Zinkanteils siehe Zinkbestimmung mit Xylenolorange.

Bestimmung des Summenwertes für beide Metalle siehe Magnesiumbestimmung.

Bestimmung von Anionen

Alle komplexometrischen Anionenbestimmungen zählen naturgemäß zu den **"Indirekten Bestimmungen"**. Fast immer erfolgt dabei eine Fällung mit einem geeigneten, im Überschuss zugesetztem **"Hilfskation"**. Anschließend wird der gebildete Niederschlag abgetrennt. Zur Bestimmung stehen dann die folgenden Möglichkeiten zur Verfügung:

- a) Man verwendet zur Fällung eine genau bekannte Menge des Hilfskations und bestimmt meist durch eine direkte Titration seine in der Lösung verbliebene Konzentration.
Wenn man die Fällungslösung auf ein genau definiertes Volumen einstellt (z.B. in einem 250-mL-Messkolben), genügt bei dieser Arbeitsweise oft ein längeres Absetzenlassen des gebildeten Niederschlags und Entnahme einer aliquoten Flüssigkeitsmenge zur Titration.
- b) Der gebildete Niederschlag wird z.B. durch Filtration abgetrennt, evtl. kurz gewaschen und in einem Überschuss von gestellter EDTA-Lösung aufgelöst. Der EDTA-Überschuss wird durch Rücktitration mit einer gestellten Metallsalzlösung ermittelt.
- c) Der gebildete Niederschlag wird wie bei Punkt b) abgetrennt, dann aber in Säure oder in einem schwachen Komplexbildner gelöst und mit gestellter EDTA-Lösung die Menge des Hilfskations direkt titriert.

Meist ist es günstig, wenn man die Möglichkeit a) mit einer der beiden anderen Methoden kombiniert. Man verwendet zur Fällung also eine genau bekannte Menge des Hilfskations und bestimmt sowohl seine Restmenge in der Fällungslösung als auch seine Menge im abgetrennten Niederschlag. Man kommt so durch die Ausführung einer (manchmal aufwendigen) Fällung zu zwei Analyseergebnissen und hat eine gewisse Kontrolle. (Die Ergebnisse sollten natürlich übereinstimmen!) Leider werden dadurch aber nicht alle Fehler (z.B. durch schlechtes oder auch "zu gutes" Auswaschen, oder durch Okklusion von Fällungslösung) aufgedeckt!

Sehr stark komplexbildende Anionen (wie z.B. Cyanide) werden oft dadurch bestimmt, dass man sie mit einer gestellten Lösung eines geeigneten Metallsalzes im Überschuss versetzt und in der Lösung den Gehalt des Metallions titriert, der nicht durch das Anion maskiert wurde (bei Cyaniden z.B. Nickelsalzlösung).

In einigen wenigen Fällen wird das zu bestimmende Anion direkt mit einer gestellten Metallsalzlösung titriert. Es bildet sich dabei ein Niederschlag (z.B. Titration von Molybdat mit gestellter Bleilösung) oder ein praktisch nicht dissoziiertes aber lösliches Metallsalz (z.B. Titration von Halogeniden mit gestellter Quecksilberperchloratlösung). Komplexe werden aber bei diesen Methoden nicht eingesetzt.

Die Erkennung des Endpunktes erfolgt durch Zusatz von geeigneten metallochromen Indikatoren (PAR bei Blei; Diphenylcarbazon bei Quecksilber).

Sulfat

Zur Sulfatbestimmung können sowohl Barium- als auch Bleiionen als Fällungs- bzw. Hilfsion eingesetzt werden. Beide haben den Nachteil, dass sie sehr feine und schwer abzutrennende Niederschläge bilden, wenn man nicht eine entsprechende Verweilzeit vorsieht.

Barium liefert den Niederschlag mit der geringeren Löslichkeit in Wasser (Vorteil!) aber auch in EDTA-Lösung (Nachteil!). Das Bariumkation ist wesentlich schlechter komplexometrisch bestimmbar als das Bleikation.

Der Bleisulfatniederschlag ist zwar in der Fällungslösung etwas besser löslich (evtl. Fehlerquelle!), löst sich dafür aber gut in Ammoniacetatlösung oder in EDTA-Lösung. Blei lässt sich darüber hinaus sehr gut und genau komplexometrisch bestimmen. Wenn nicht andere Gründe dagegen sprechen (z.B. störende Anionen), wird man daher meist die Fällung als Bleisulfat vorziehen.

Bestimmung mit Hilfe von Barium

Die Sulfationen werden nach der üblichen Methode mit einer gestellten Bariumchloridlösung gefällt und durch ein Blaubandfilter abfiltriert. Das Filter mit dem Niederschlag wird ausgewaschen und alle Waschwässer gemeinsam mit dem Filtrat in einem Messkolben gesammelt.

Die eigentliche Bestimmung kann dann wie bereits oben angegeben auf zwei Arten erfolgen:

- a) Durch Titration des Bariumüberschusses im Filtrat nach der Fällung.
- b) Durch Auflösen des Niederschlags am Filter mit überschüssiger, gemessener EDTA-Lösung und darauffolgender Rücktitration des EDTA-Überschusses.

Zu Kontrollzwecken ist es natürlich sehr sinnvoll, nach der relativ aufwendigen Sulfatfällung beide Bestimmungsarten auszuführen, die zu übereinstimmenden Ergebnissen führen sollten.

Ausführung der Fällung:

Die nur mäßig saure Probenlösung (pH 2–3) mit maximal 30 mg SO_4^{2-} wird auf 50–100 mL verdünnt und bei Siedehitze tropfenweise und unter Rühren mit genau 10 mL 0,05-molarer Bariumchloridlösung versetzt. Dann wird 30 Minuten am kochenden Wasserbad stehen gelassen. Abschließend lässt man langsam (evtl. am Wasserbad) erkalten und filtriert durch ein kleines Blaubandfilter. (Die Verwendung eines schwarzen Filters ist dabei vorteilhaft, weil man die kleinen Niederschlagsmengen besser erkennen kann!) Mit kleinen Wasserportionen wäscht man bis zur Chloridfreiheit der durchlaufenden Flüssigkeit. Das Filtrat und die Waschflüssigkeit wird in einem 250-mL-Messkolben gesammelt.

Bestimmung nach Punkt a):

Das Filtrat im Messkolben wird mit Natronlauge zuerst annähernd neutralisiert und dann der Kolben aufgefüllt.

Aliquote Anteile (z.B. 50 oder 100 mL) werden mit der gleichen Menge Methanol verdünnt (um die unerwünschte Farbe des Indikators über pH 11 zu unterdrücken), mit 10 mL konz. Ammoniaklösung und 0,5 mL 0,1%-iger Phthaleinpurpurlösung versetzt und mit 0,05-molarer EDTA-Lösung von Purpur nach farblos titriert. Vom vorgelegten Lösungsvolumen wird auf den Verbrauch für 250 mL umgerechnet.

Zur Berechnung:

1 mL ($V_{\text{Ba}} - V_{\text{EDTA}}$) entspricht 4,803 mg SO_4^{2-} in der vorgelegten Sulfatprobe.

Bestimmung nach Punkt b):

Das Filter mit dem frischen, noch feuchten Niederschlag, wird in einem Erlenmeyerkolben mit 40 mL 0,05-molarer EDTA-Lösung und 5 mL konz. Ammoniaklösung heiß behandelt, bis der Niederschlag gelöst ist. Abschließend wird nach Zusatz einer Indikatorpuffertablette mit einer 0,05-molaren Mg-Lösung der EDTA-Überschuss zurücktitriert.

Zur Berechnung:

1 mL ($V_{\text{EDTA}} - V_{\text{Mg}}$) entspricht 4,803 mg SO_4^{2-} in der vorgelegten Sulfatprobe.

Bestimmung mit Hilfe von Blei

Die Sulfationen werden mit Bleiacetatlösung gefällt und durch ein Blaubandfilter abfiltriert. Das Filter mit dem Niederschlag wird ausgewaschen und alle Washwässer gemeinsam mit dem Filtrat in einem 250-mL-Messkolben gesammelt. Die eigentliche Bestimmung kann dann auf drei Arten erfolgen:

- Durch Titration des Bleiüberschusses im Filtrat nach der Fällung, wenn man die Fällung mit einer genau bekannten Menge gestellter Bleilösung ausführt.
- Nach dem Lösen des Niederschlags in überschüssiger EDTA-Lösung durch Rücktitration mit Zinklösung.
- Nach dem Lösen des Niederschlags in heißer ammoniakalischer Ammonacetatlösung, durch direkte Titration mit EDTA-Lösung.

Zu Kontrollzwecken ist es natürlich sehr sinnvoll, nach der relativ aufwendigen Sulfatfällung neben der Methode nach a) immer auch eine Bestimmung nach Punkt b) oder c) auszuführen, die zu übereinstimmenden Ergebnissen führen sollte.

Ausführung der Fällung:

Die nur mäßig saure Probenlösung (pH 2–3) welche nur maximal 50 mg SO_4^{2-} enthält, wird auf 50–80 mL verdünnt und bei Siedehitze tropfenweise und unter gutem Rühren mit genau 30 mL 0,05-molarer Bleiacetatlösung versetzt.

Dann wird 30 Minuten am kochenden Wasserbad stehen gelassen. Abschließend lässt man langsam am Wasserbad erkalten und filtriert durch ein kleines Blaubandfilter. (Die Verwendung eines schwarzen Filters ist dabei vorteilhaft, weil man die kleinen Niederschlagsmengen besser erkennt.)

Das Filter mit dem Niederschlag wird dann (wegen der geringeren Löslichkeit) mit einer Mischung Wasser / Ethanol 1 : 1 bleifrei gewaschen. Das Filtrat und die Waschflüssigkeit wird in einem 250-mL-Messkolben gesammelt.

Bestimmung nach Punkt a):

Nach dem Auffüllen des Messkolbens werden aliquote Anteile (z.B. 50 oder 100 mL) der Lösung durch Zugabe von Natriumacetat ca. auf pH 5,5 eingestellt und gegen Xylenorange mit 0,05-molarer EDTA-Lösung bis zum Umschlag von Rot nach Gelb titriert. Vom vorgelegten Lösungsvolumen wird auf den Verbrauch für 250 mL Lösung umgerechnet.

Zur Berechnung:

1 mL ($V_{\text{Pb}} - V_{\text{EDTA}}$) entspricht 4,803 mg SO_4^{2-} in der vorgelegten Sulfatprobe.

Bestimmung nach Punkt b):

Man bringt das Filter in einen Erlenmeyerkolben und kocht einige Minuten mit einem Gemisch aus 20 mL 0,05-molarer EDTA-Lösung und 10 mL Pufferlösung pH 5.

Abschließend wird auf 50–80 mL verdünnt und der EDTA-Überschuss mit einer 0,05-molaren Zinklösung gegen Xylenorange zurücktitriert.

Zur Berechnung:

1 mL ($V_{\text{EDTA}} - V_{\text{Zn}}$) entspricht 4,803 mg SO_4^{2-} in der vorgelegten Sulfatprobe.

Bestimmung nach Punkt c):

Man bringt das Filter in einen Erlenmeyerkolben und kocht einige Minuten mit einem Gemisch aus je 20 mL 1-molarer Ammoniaklösung und Ammoniacetatlösung. Abschließend wird auf 50–80 mL verdünnt, mit Ammoniak auf pH 10 eingestellt und nach Zusatz von Eriochromschwarz T mit 0,05-molarer EDTA-Lösung das Blei direkt titriert.

Zur Berechnung:

1 mL V_{EDTA} entspricht 4,803 mg SO_4^{2-} in der vorgelegten Sulfatprobe.

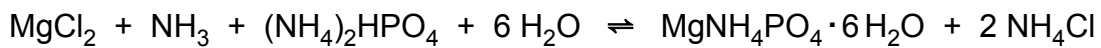
Anmerkung:

Blei besitzt gegenüber Barium eine wesentlich höhere Komplexbildungskonstante. Daher ergibt die Bestimmungsmethode durch Fällung als Bleisulfat meist wesentlich weniger Probleme was das Lösen des Niederschlags betrifft. Die Umschlagsschärfe bei den abschließenden Titrationen ist wesentlich höher.

Phosphat

Zur Bestimmung wird das Phosphat wie in der Gravimetrie üblich als Magnesiumammoniumphosphat ausgefällt. Der Niederschlag wird abgetrennt, ausgewaschen und abschließend in verd. Salzsäure gelöst. In dieser Lösung wird durch Rücktitration der Magnesiumgehalt und damit indirekt der Phosphatgehalt der Probe bestimmt.

(Neben der Fällung mit Magnesiumionen wird auch öfter eine ähnlich ausgeführte Fällung mit Zinkionen vorgeschlagen.)



Wie in der Gravimetrie sind aber einige Fehlermöglichkeiten zu beachten:

Der Niederschlag ist relativ gut löslich: ca. 500 mg/L Wasser, ca. 100 mg/L in 1-molarer Ammoniaklösung; Ammoniumsalze erhöhen die Löslichkeit noch. (\Rightarrow Vorsicht beim Waschen!)

Die notwendige, genau der Formel entsprechende Zusammensetzung ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) erhält man nur, wenn die Magnesium- und Ammoniumionen in der Fällungslösung in annähernd gleicher Konzentration vorhanden sind. Je nach Abweichung von dieser Bedingung, entsteht sonst teilweise auch $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ oder $\text{Mg}(\text{NH}_4)_4(\text{PO}_4)_2$. (Die Anwesenheit größerer Mengen an Ammonsalzen ist daher zu berücksichtigen!) Der Ndg. muss evtl. einmal umgefällt werden.

Das größte Ärgernis bei der gravimetrischen Bestimmung, nämlich das feste Haften des Niederschlags an der Wand des Fällungsgefäßes spielt hier keine Rolle, weil der Niederschlag zur Titration in Säure gelöst wird und man natürlich mit dieser Säure auch das Fällungsgefäß ausspült.

Eine Bestimmung durch Rücktitration des Zugewetzten Mg-Überschusses ist nicht zu empfehlen, weil sich dadurch zu viele Einschränkungen bei der Fällung ergeben. (Besonders bei Anwesenheit mehrwertiger Kationen.)

Ausführung der Bestimmung

Die Probenlösung mit maximal 200 mg PO_4^{3-} wird in einem 250-mL-Becherglas wenn nötig auf 50 mL verdünnt und mit 1 mL konz. HCl versetzt. Nach Zugabe von 50 mL 0,05-molarer Magnesiumsulfatlösung fügt man etwas Methylrotlösung zu und erhitzt zum Sieden.

Unter kräftigem Rühren wird nun so lange tropfenweise konz. Ammoniaklösung zugegeben, bis der Indikator gerade nach Gelb umschlägt. Dann setzt man noch weitere 2 mL konz. Ammoniak zu und lässt anschließend die Lösung mit dem ausgefallenen Niederschlag mehrere Stunden (besser über Nacht) stehen.

Zur Abtrennung des Niederschlags wird durch einen Glasfiltertiegel D4 filtriert. Mit verdünntem Ammoniak ($c = 1 \text{ mol/L}$) wäscht man mit vielen kleinen Portionen das Fällungsgefäß und den Niederschlag im Tiegel, wobei man das Vakuum zwischendurch immer abstellt.

Zum Lösen des Niederschlags wird die Saugflasche gereinigt oder gewechselt. (Günstig ist hier die Verwendung einer kleinen Saugflasche, in welcher man dann auch die abschließende komplexometrische Titration ausführen kann!)

Man spült das Fällungsgefäß mit ca. 25 mL 1-molarer HCl gut aus wobei sich der anhaftende Niederschlag löst. Diese Flüssigkeit bringt man in vielen kleinen Portionen in den Filtertiegel, wobei man das Vakuum bei jeder Zugabe unterbricht.

Der Vorgang wird mit weiteren 10 mL HCl und dann mit 75 mL Wasser wiederholt. Dabei werden auch die oberen Seitenwandteile des Tiegels abgespült!

Die salzsaure Lösung in der Saugflasche wird dann mit 50 mL 0,05-molarer EDTA-Lösung versetzt und mit verd. Natronlauge annähernd neutralisiert. Nach Zugabe einer Puffertablette und von 1–1,5 mL konz. Ammoniak wird mit gestellter 0,05-molarer Magnesiumsulfatlösung der EDTA-Überschuss zurücktitriert.

Zur Berechnung:

1 mL ($V_{\text{EDTA}} - V_{\text{Mg}}$) entspricht 4,7486 mg PO_4^{3-} in der vorgelegten Phosphatprobe.

Anmerkung:

Enthält die Probenlösung noch andere zwei- oder dreiwertige Metallionen, so kann man diese vor der Fällung durch Zusatz einer ausreichenden Menge EDTA-Lösung und von etwas Citronensäure so weit maskieren, dass sie bei der Fällung nicht miterfasst werden. Eine Fällung mit Zinkionen statt mit Magnesium ist dann aber nicht mehr möglich.