

INHALTSÜBERSICHT

Maßanalyse allgemein	3
Allgemeine Grundlagen	3
Voraussetzungen für die Methode	3
Möglichkeiten der Endpunkterkennung	4
Vor- und Nachteile	5
Maßlösungen, Titerlösungen	5
Empirische Maßlösungen	5
Äquivalentlösungen	6
Herstellung von Titerlösungen	8
durch genaue Einwaage von Ursubstanzen	8
Verwendung von Ampullen	8
aus Ursubstanzen mit anschließendem Titerstellen	8
Anmerkungen zu alten und neuen Konzentrationsangaben	9
Titerstellen	10
durch Vergleich mit anderen Titerlösungen	10
durch Einwaage von Ursubstanzen	10
Rechenbeispiele	11
Titrationen	13
Direkte Titration	13
Umgekehrte Titration	13
Rücktitration	13
Indirekte Titration	13
Berechnung der Ergebnisse bei verschiedenen Titrationen	14
Direkte Titration	14
Umgekehrte Titration	15
Rücktitration	15
Neutralisationsanalyse	18
Allgemeine Grundlagen	18
pH-Indikatorfarbstoffe	18
pH-Messelektroden	19
Zusammenhang zwischen Neutralisationsgrad und pH-Wert	19
Herstellung der Titerlösungen	21
Herstellung einer 0,1-molaren HCl	21
Herstellung einer 0,1-molaren NaOH	21

Titerstellung	22
durch Vergleich mit geeigneten Maßlösungen	22
durch Einwaage von Ursubstanzen	22
Stellen der HCl	23
Stellen der NaOH	23
Ausführung der Proben	25
starke Säuren und Basen	25
Bestimmung schwacher Säuren und Basen	26
Bestimmung von Ammoniak	26
Bestimmung von Essigsäure und anderen organ. Säuren	26
Getrennte Bestimmung einzelner Säurestufen bei mehrbasigen Säuren	27
Bestimmung von Natriumcarbonat	29
Bestimmung von Natriumcarbonat neben NaOH	30
Methode nach Warder	30
Methode nach Winkler	31
Bestimmung von Natriumcarbonat neben Natriumhydrogencarbonat	31

MASSANALYSE

(Volumetrie, Titrimetrie)

Allgemeine Grundlagen

Bei der Maßanalyse wird die Menge eines fraglichen Stoffes dadurch bestimmt, dass man eine Reagenzlösung mit sehr genau bekanntem Gehalt genau in einer solchen Menge zur Probe zulaufen lässt, wie zur vollständigen Reaktion mit dem fraglichen Stoff gerade notwendig ist.

Aus dem Volumen der dabei verbrauchten Reagenzlösung, wird dann die Menge des fraglichen Stoffes in der Probenlösung errechnet.

Beispiel: *Man weiß, dass 4,00 g Natriumhydroxid (NaOH) gerade 4,90 g Schwefelsäure oder auch 3,65 g Salzsäure (HCl) neutralisieren. Neutralisiert man also irgendein beliebiges Volumen einer verdünnten Lösung einer dieser beiden Säuren mit einer Lösung, die genau 4,00 g/L NaOH enthält, so weiß man, dass für jeden Milliliter der NaOH-Lösung, den man dabei verbraucht, in der Probe entweder 4,90 mg Schwefelsäure oder 3,65 mg HCl vorhanden gewesen sein müssen.*

Die so verwendete Reagenzlösung mit sehr genau bekanntem Gehalt nennt man **Maßlösung** oder **Titerlösung**, die darin gelöste Substanz nennt man **Titersubstanz**.

Voraussetzungen für diese Analysenmethode

Damit man eine Probensubstanz auf diese anscheinend einfache Weise quantitativ bestimmen kann, muss eine Reihe von Voraussetzungen erfüllt werden:

- **Die verwendete Reaktion muss vollständig und ohne Nebenreaktionen ablaufen.**
Würde ein Teil der Probensubstanz gar nicht oder anders reagieren, so ist eine Berechnung der Gesamtmenge unmöglich (weil man diesen Teil ja nicht kennt!).
- **Der Endpunkt (der Äquivalenzpunkt) der Reaktion muss sicher feststellbar sein.**
Diese Forderung steht im direkten Zusammenhang mit der Genauigkeit der Analyse. Durch sie werden viele sonst recht brauchbar scheinende Reaktionen für die Maßanalyse unbrauchbar.
- **Die Reaktionsgeschwindigkeit muss entsprechend groß sein.**
Muss man bei jedem zugesetzten Tropfen warten, bis er reagiert hat, braucht man viel zu lange und die Analyse wird in der Praxis "unbezahlbar". Setzt man die Maßlösung aber schneller zu, als sie reagieren kann, so wird man wahrscheinlich zu viel zusetzen.
- **Es muss möglich sein, eine geeignete Reagenzlösung mit genau bekanntem Gehalt herzustellen. Diese sollte auch noch möglichst lange haltbar sein.**
Die Einstellung bzw. Ermittlung des ganz genau bekannten Gehaltes der Maßlösung (es sind meist weniger als 1/10% Fehler zulässig!) ist fast immer eine sehr zeitaufwendige Arbeit und erfordert meist ein Mehrfaches der Zeit für eine Analyse. Fertig zu kaufende Lösungen sind daher entsprechend teuer. Es ist daher auch logisch, dass man eine Maßlösung längere Zeit verwenden und nicht jeden Tag oder vor jeder Analyse neu herstellen oder kaufen will.

Endpunkterkennung

Der Endpunkt einer Titration ist dann erreicht, wenn jedes Probenmolekül in gewünschter Weise mit der Titersubstanz reagiert hat, aber noch keine überschüssige Titersubstanz zur Probenlösung zugesetzt wurde. Die Genauigkeit fast aller maßanalytischen Bestimmungen hängt wesentlich mit der Erkennung dieses Punktes zusammen.

Folgende Möglichkeiten sind heute üblich:

- **Die Verwendung von Maßlösungen mit starker Eigenfarbe, die bei der Reaktion verschwindet.**

Wichtigstes Beispiel dafür ist Kaliumpermanganat, von dessen Lösung meist ein bis zwei Tropfen genügen, um 100 mL Probenlösung deutlich rosa zu färben. Bei der Reaktion entsteht aus dem Permanganat das praktisch farblose Mangan(II)-ion. Auch Iodlösungen zeigen eine relativ kräftige Färbung.

- **Die Zugabe von Farbindikatoren, welche am Äquivalenzpunkt deutlich ihre Farbe ändern.**

Die bekanntesten Indikatoren sind sicher die pH-Indikatoren, die oberhalb und unterhalb eines jeweils charakteristischen engen pH-Bereichs unterschiedliche Farben zeigen.

Andere Indikatoren ändern ihren Farbton in Abhängigkeit von der Oxidationskraft der Lösung. Es gibt aber auch Farbindikatoren, welche mit einer der Reaktionskomponenten eine relativ schwache Verbindung eingehen und dabei eine andere Farbe zeigen als im nicht gebundenen Zustand. Der Farbton der Lösung hängt also davon ab, welche der beiden Substanzen (Probe oder Titersubstanz) im Überschuss vorhanden ist (z.B. metallochrome Indikatoren).

- **Der Einsatz elektrischer Messmethoden.**

Der häufigste Fall ist sicher die Verfolgung des pH-Wertes mit Hilfe einer in die Probenlösung eintauchenden pH-Messelektrode und eines pH-Messgerätes bei einer Säure-Basen-Titration. Ähnlich kann man aber auch mit speziellen Elektroden die Konzentration vieler anderer Stoffe in der Lösung (Probe oder Titersubstanz) während der Titration verfolgen und so deren genauen Endpunkt erkennen.

Auch die Messung einiger anderer elektrischer Eigenschaften der Lösung im Verlauf der Titration wird zur Endpunktbestimmung eingesetzt (elektr. Leitfähigkeit, Potential, usw.). Alle diese elektrischen Methoden haben den Vorteil, dass sie für Routineanalysen voll automatisierbar sind bzw. bei Vorhandensein geeigneter Geräte schriftliche oder graphische Ergebnisse liefern.

- **Der Einsatz photoelektrischer Messmethoden.**

Bei diesen noch relativ neuen Methoden wird während der Titration die Lichtdurchlässigkeit der Probenlösung laufend gemessen (und meist automatisch aufgezeichnet). Der Endpunkt wird durch eine deutliche Änderung des Messwertes (z.B. wegen Farbänderung oder Ausflockung von vorher fein verteilten Niederschlägen) erkannt.

- **Endpunkterkennung durch Tüpfelreaktionen.**

Unter "Tüpfeln" versteht man mikrochemische Nachweisreaktionen, bei denen man einen Tropfen der Probenlösung entweder mit einem Tropfen einer geeigneten Reagenzlösung zusammenbringt oder die Probenlösung auf ein mit Reagenz getränktes Papier aufbringt. Durch Niederschlagsbildung oder Farbtonänderung wird so das Vorhandensein einer fraglichen Substanz angezeigt.

Beim Titrieren wird nach jeweils kleinen Zugaben an Maßlösung auf das **Noch**vorhandensein an Probensubstanz oder das **Schon**vorhandensein an Titersubstanz in der Lösung geprüft.

(Beispiel: Bestimmung des Sulfatgehaltes einer Probe durch Titration mit einer Bariumlösung, wobei unlösliches Ba-Sulfat ausfällt. Der erste kleine Überschuss an Ba-Ionen ergibt auf einem mit Rhodizon getränkten Papier einen roten Fleck.)

Das Verwenden von Tüpfelreaktionen ist heute nur mehr als Notlösung anzusehen!

Vorteile und Nachteile der Maßanalyse

- Im Allgemeinen relativ hohe Genauigkeit möglich.
- Nach einer entsprechender Vorbereitung relativ rasch auszuführen, besonders günstig für Serienanalysen.
- Mit entsprechendem apparativem Aufwand weitgehend automatisierbar.
- Auch für eine einzige Analyse sind größere Vorbereitungen nötig (z.B. Maßlösungen); für selten durchgeführte Analysen daher wenig brauchbar.

Maßlösungen, Titerlösungen

Je nach der Verwendung unterscheidet man bei den Maßlösungen bezüglich ihrer Konzentration zwei Arten:

1. Empirische Lösungen

Sie besitzen eine solche Konzentration, dass 1 mL davon jeweils einer einfachen, ganzzahligen Menge einer ganz bestimmten Probensubstanz entspricht.

Verwendet man als Maßlösung z.B. eine Lösung mit 0,8157 g/L NaOH, dann entspricht bei einer Titration jeder verbrauchte Milliliter genau 1,00 mg Schwefelsäure. Dieses schöne Zahlenverhältnis trifft aber nur auf die Probensubstanz Schwefelsäure zu. 1,00 mL dieser Lauge würden z.B. 0,7435 mg HCl entsprechen, womit keinerlei rechnerischer Vorteil verbunden ist. Diese Art von Maßlösung wird daher meist dort eingesetzt, wo routinemäßig immer wieder die gleiche Art von Proben bestimmt wird.

Sehr häufig wird die Konzentration solcher Lösungen so eingestellt, dass bei Verwendung eines bestimmten Probenvolumens (z.B. 100 mL) die bei der Titration verbrauchte Anzahl Milliliter zahlenmäßig gleich dem gefragten Ergebnis entsprechen.

Irrtümer beim Rechnen werden dadurch reduziert, und die Analyse kann auch von nur angelernten Kräften ausgeführt werden.

Die bekannteste Anwendung für diese Art von Lösungen ist sicher die Bestimmung der Wasserhärte durch Titration mit einer 0,01783-molaren EDTA-Lösung. Bei Verwendung von 100 mL Wasserprobe, entspricht jeder Milliliter verbrauchter Maßlösung 1° deutscher Härte.

2. Äquivalentlösungen

Diese Lösungen enthalten im Liter einfache Bruchteile molarer Mengen (z.B. 0,1 mol usw.) an **Äquivalentteilchen** des gelösten Stoffes.

Äquivalentteilchen sind gedachte Teilchen, die man erhält, indem man die Moleküle der betrachteten Substanz durch ihre Wertigkeit bei der jeweiligen Reaktion teilt.

Da Schwefelsäure eine zweiwertige Säure ist, wären ihre Äquivalentteilchen daher $H_2SO_4/2$ -Teilchen. Vom dreiwertigen Aluminium wären die Äquivalentteilchen daher $Al/3$ -Teilchen.

Ein Mol solcher Teilchen entspricht in seinem chemischen Wirkungswert daher einem Mol an Wasserstoffatomen oder einem halben Mol an Sauerstoffatomen.

Bei vielen Substanzen gibt es je nach Anwendung verschiedene Äquivalentteilchen. Die Konzentrationsangabe der Lösung gilt daher nur für eine bestimmte Anwendungsart. Oft gibt man daher auch noch zusätzlich die absolute Konzentration in mol/L an.

Verwendet man z.B. Kaliumchromat als Fällungsreagenz, so reagiert es 2-wertig, verwendet man es als Oxidationsmittel, so reagiert es dreiwertig. Die Äquivalentteilchen sind daher $K_2CrO_4/2$ oder $K_2CrO_4/3$.

Am häufigsten verwendet man Lösungen mit 0,1 mol/L oder 0,01 mol/L Äquivalentteilchen, seltener solche mit 0,5 mol/L, 0,05 mol/L oder 0,02 mol/L. Natürlich ist auch jede andere sinnvolle Konzentration möglich.

Der Vorteil solcher Lösungen ergibt sich daraus, dass ein Äquivalentteilchen aus der Maßlösung immer mit einem Äquivalentteilchen aus der Probe reagiert, und damit die Berechnung der Analyse relativ einfach wird.

Betrachtet man z.B. eine 0,1-molare Äquivalentlösung, so enthält 1 Milliliter davon 0,1 mmol an Äquivalentteilchen der Titersubstanz. Diese reagieren natürlich mit 0,1 mmol Äquivalentteilchen der Probensubstanz.

Teilt man daher die molare Masse der Probensubstanz durch ihre Wertigkeit (\rightarrow molare Masse der Äquivalentteilchen der Probe) und multipliziert mit der Konzentration der jeweiligen Äquivalentlösung, (also z.B. mit 0,1) so erhält man die Anzahl Milligramm Probensubstanz, die einem Milliliter der Maßlösung entsprechen. Multipliziert man diesen Wert mit der Anzahl der Milliliter, die bei einer Titration bis zum Endpunkt verbraucht wurden, dann erhält man die Anzahl Milligramm Probensubstanz die sich in der zur Analyse eingesetzten Probenmenge (Vorlage) befunden haben.

Beispiel: *Als Titerlösung dient eine 0,1-molare Schwefelsäureäquivalentlösung.*

Probe: 30 mL Sodalösung Titrationsverbrauch: 12,40 mL Titerlösung

Da Schwefelsäure 2-wertig ist gilt $M(\frac{1}{2} H_2SO_4) = 49,04$ g/mol.

Die Lösung enthält daher im Liter 4,904 g Schwefelsäure.

Titriert man damit eine unbekannte Sodalösung so reagiert diese Substanz ebenfalls 2-wertig und es gilt $M(\frac{1}{2} Na_2CO_3) = 53,00$ g/mol. (Molare Masse der Äquivalentteilchen!)

Ein Milliliter der Schwefelsäure-Titerlösung neutralisiert 0,1 mmol Sodaäquivalentteilchen, also 5,300 mg Soda. $\Rightarrow 12,40$ mL Titerlösung $\triangleq 12,40 \cdot 5,300 = 65,72$ mg Soda.

Der Inhalt des letzten Absatzes lässt sich zu einer einfachen Berechnungsformel zusammenfassen, die für alle direkten Titrations Gültigkeit hat:

$$\text{mg Probe in der Vorlage} = \frac{\text{mL Verbrauch} \cdot \text{Molarität} \cdot M(\text{Probe})}{\text{Wertigkeit der Probe}}$$

$M(\text{Probe})$. . . molare Masse der in der Klammer definierten Teilchen

Als nächster Schritt in der Berechnung der Analyse wird im Allgemeinen auf die gewünschte Konzentrationsangabe (z.B. mg/L, g/L, g/kg, Massen-%, etc.) umgerechnet.

Ist eine Angabe von Milligramm oder Gramm pro Volumen gefragt, so braucht nur das Volumen der Vorlage auf das fragliche Volumen umgerechnet werden. Notfalls setzt man dazu eine einfache Schlussrechnung an:

$$\begin{array}{l} \text{Vorlagevolumen} \dots\dots\dots \text{mg Probe in der Vorlage} \\ \text{fragliches Vol.} \dots\dots\dots \text{mg Probe im fragl. Vol.} \\ \hline \end{array}$$

$$\text{mg Probe im fragl. Vol.} = \frac{\text{mg Probe in der Vorlage} \cdot \text{fragl. Vol.}}{\text{Vorlagevolumen}}$$

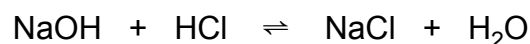
Die beiden obigen Berechnungsformeln lassen sich zusammenfassen und man erhält dann:

$$\text{mg Probe im fraglichen Vol.} = \frac{\text{mL Verbrauch} \cdot \text{Molarität} \cdot M(\text{Probe}) \cdot \text{fragl. Vol.}}{\text{Wertigkeit der Probe} \cdot \text{Vorlagevolumen}}$$

So praktisch solche Formeln auch sind, sollte man sie nur bei routinemäßiger Ausführung von Maßanalysen anwenden. Eine schrittweise Berechnung mit allen Zwischenergebnissen verhindert unsinnige Ergebnisse welche durch kleine Fehler beim Einsetzen verursacht werden.

Beispiel: Mit HCl-Titerlösung mit $c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol/L}$ soll eine unbekannte Natronlaugeprobe bestimmt werden. $M(\text{NaOH}) = 40,00 \text{ g/mol}$.

25 mL der NaOH-Probe werden dazu auf ca. 100 mL verdünnt und nach Indikatorzusatz mit der Säure bis zum Farbumschlag titriert. Dabei werden 20,45 mL der Titerlösung verbraucht.



20,45 mL 0,1-molare HCl-Lösung enthalten 2,045 mmol HCl, welche bei der Titration natürlich mit 2,045 mmol NaOH reagieren.

Die 2,045 mmol entsprechen $2,045 \cdot 40,00 = 81,80 \text{ mg NaOH}$.

Diese 81,80 mg NaOH waren in den 25 mL der Vorlage enthalten, was einem NaOH-Gehalt von $81,80 \cdot 1000 / 25 = 3272 \text{ mg/L}$ entspricht.

Herstellung von Titerlösungen

Je nach den physikalischen und chemischen Eigenschaften der jeweiligen Titersubstanz sind unterschiedliche Methoden üblich bzw. nötig:

- Durch Auflösen von ganz genau der notwendigen Menge an Titersubstanz in Wasser und Auffüllen auf genau 1, 2 oder 5 Liter im Messkolben.

Diese Methode ist leider nur in seltenen Fällen möglich, weil an die Titersubstanz spezielle Anforderungen gestellt werden. Sie muss dazu in absoluter Reinheit erhältlich bzw. herstellbar sein und darf sich auch nach längerer Zeit an der Luft nicht verändern (z.B. durch Aufnahme oder Abgabe von Feuchtigkeit, Reaktion mit Luftkohlendioxid oder Sauerstoff usw.), damit eine analysengenaue Einwaage ohne größeren Aufwand oder Zeitdruck erfolgen kann.

Substanzen welche diese Eigenschaften besitzen nennt man **Urtitersubstanzen**.

Beispiele dafür sind Kaliumbichromat, Silbernitrat, Natriumchlorid, Natriumoxalat, Soda, Kaliumbromat, Kaliumiodat, (mit Einschränkungen: Oxalsäure, EDTA, Mohr'sches Salz).

Ob man sich bei der Einwaage die Mühe macht, wirklich so genau wie möglich die errechnete Menge (z.B. 1/10 Mol) abzuwiegen (was bei modernen Analysenwaagen relativ einfach ist), oder ob man sich dem errechneten Wert bei der Einwaage nur nähert, und dafür bei jeder Analyse mit einem **Korrekturfaktor** umrechnet, ist Geschmacksache.

Der Korrekturfaktor ist jedenfalls eine Zahl $> 1,0000$ für zu konzentrierte Titerlösungen und eine Zahl $< 1,0000$ für zu verdünnte Titerlösungen, wenn also die Einwaage an Titersubstanz etwas zu gering ausgefallen ist. Der Korrekturfaktor (f_k) errechnet sich nach:

$$f_k = \frac{\text{wirkliche Einwaage}}{\text{theoret. errechnete Einwaage}}$$

Mit diesem Korrekturfaktor wird jeder Titrivverbrauch, den man an der Bürette abliest, multipliziert, wodurch man den Verbrauch erhält, der sich bei Verwendung einer Lösung mit genauer Einwaage ergeben hätte.

- Im Handel gibt es wichtige Titersubstanzen auf 1/100% genau in Ampullen aus Kunststoff oder Glas eingewogen. Die Lösungen in diesen Ampullen werden nach Vorschrift quantitativ in einen Messkolben gebracht, und dieser dann bis zur Marke aufgefüllt.

Diese sicher beste und schnellste Methode eine Titerlösung herzustellen, wird nur eingeschränkt durch den relativ hohen Preis (je nach Substanz € 8,- bis 20,-) und dadurch, dass natürlich nur die gebräuchlichsten Titersubstanzen erhältlich sind. Vorteilhaft ist dagegen die hohe Verlässlichkeit und der Entfall eines Korrekturfaktors.

- Sind aus irgendwelchen Gründen die beiden oben angegebenen Methoden nicht anwendbar, so bleibt nur eine relativ aufwendige Möglichkeit:

Man stellt durch Einwaage oder Verdünnung der Titersubstanz eine Lösung her, welche der vorgesehenen Konzentration (z.B. 0,1 mol/L oder 0,02 mol/L) möglichst nahe kommt, und bestimmt dann von dieser Lösung deren genauen Gehalt bzw. einen **Korrekturfaktor** (f_k).

Mit diesem Korrekturfaktor wird jeder Titrierverbrauch, den man an der Bürette abliest, multipliziert, wodurch man den Verbrauch erhält, der sich bei Verwendung einer Lösung mit genau der angegebenen (glattzahligen) Konzentration (z.B. genau 0,1 mol/L) ergeben hätte.

Wichtige Anmerkungen:

Durch eine Änderung bei der Namensgebung in den letzten Jahrzehnten (z.B. durch das Eich- und Maßgesetz 1974) haben sich einige Bezeichnungsweisen in ihrer Bedeutung geändert, was oft zur Verwirrung führt. Die in der Maßanalyse betroffenen Begriffe sollen hier kurz erörtert werden.

Die **Konzentration von Maßlösungen** wurde **früher** fast immer durch ihre sog. "**Normalität**" angegeben. Man sagte, eine Lösung sei z.B. 0,1-normal (0,1n) oder auch 0,5-normal (0,5n), wenn sie 0,1 val/L bzw. 0,5 val/L des betreffenden Stoffes enthielt. Unter einem "Val" eines Stoffes verstand man dabei 1 Mol des Stoffes, geteilt durch seine Wertigkeit. 1 Val H_2SO_4 entsprach daher 0,5 Mol Schwefelsäure, 1 Val NaOH entsprach daher 1 Mol NaOH. Diese alte Bezeichnungsweise ist nun nicht mehr zulässig, weil es für jede physikalische Größe (z.B. für die Stoffmenge n) nur eine Einheit (hier 1 Mol) geben darf. Eine zweite Einheit (1 Val) ist seit 1974 nicht mehr erlaubt.

Als Ersatz wurden die sog. "**Äquivalentteilchen**" eingeführt, die analog zur früheren Definition des Vals festgelegt wurden (siehe Seite 6). Es entspricht daher 1 Val aus früheren Zeiten 1 Mol Äquivalentteilchen von heute (kurz 1 Mol(eq)). Zahlenmäßig ergeben sich dadurch keine Änderungen gegen früher.

Eine übliche Kaliumpermanganatlösung war früher 0,1-normal (was 0,02-molar entspricht). Heute wird ihre Konzentration mit $c(1/5 \text{KMnO}_4) = 0,1 \text{ mol/L}$ bzw. mit $0,1 \text{ mol}_{\text{eq}}/\text{L}$ angegeben.

Eine weitere Änderung betrifft die Ausdrücke **Titer** und **Korrekturfaktor**:

Früher gab der sogenannte "**Titer**" einer Lösung die **exakte Normalität** bzw. die **Stoffmengenkonzentration** auf vier bis fünf Kommastellen an.

Eine übliche 0,1-molare HCl hatte z.B. einen Titer von 0,10145 mol/L.

Der **Korrekturfaktor** (f_k) war eine auf vier bis fünf Kommastellen angegebene Zahl mit einem Zahlenwert der nicht weit von 1,0 abweicht. Der Korrekturfaktor errechnete sich dann folgendermaßen:

$$f_k = \frac{\text{wirklicher Gehalt der Lsg.}}{\text{theoret. Gehalt der Lsg.}}$$

Im obigen Beispiel gilt $f_k = 1,0145$. Der Korrekturfaktor diente dazu, die gerundete Konzentrationsangabe der Titerlösung (z.B. 0,1-molare HCl) auf den exakten Gehalt, also den Titer (t) umzurechnen. Es **galt** dabei die folgende Beziehung:

$$t = \text{gerundete Konzentration} \cdot \text{Korrekturfaktor}$$

Das Produkt des Verbrauchs bei einer Titration mit dem Korrekturfaktor ergab daher den Verbrauch, den man mit einer z.B. genau 0,1000-molaren Titerlösung erhalten hätte.

Heute wird nach der **neuen Bezeichnungsweise** die Bezeichnung "**Titer**" mit der früheren Bezeichnung "**Korrekturfaktor**" gleichgesetzt und steht daher nicht mehr für die exakte Konzentration der Lösung.

Für diese verwendet man heute die Bezeichnung Stoffmengenkonzentration $c(\text{Stoff})$. Will man den gerundeten Wert der Stoffmengenkonzentration angeben, so setzt man meist über das Formelzeichen (c) eine Tilde. Die Angaben für die HCl-Titerlösung im obigen Beispiel erfolgen daher heute in nachstehender Weise:

gerundete Konzentration:	$\tilde{c}(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol/L}$
Korr.faktor bzw. Titer:	$f_k = t = 1,0145$
Stoffmengenkonzentration:	$c(\text{HCl}) = 0,10145 \text{ mol/L}$

Das sogenannte **Titerstellen** (Faktorstellen) kann auf verschiedene Arten erfolgen:

- a) Durch **Vergleich** (Titration) mit einer **anderen geeigneten Titerlösung**, deren Gehalt genau bekannt ist.

Ist im Labor z.B. bereits eine gestellte 0,1-molare Natronlauge vorhanden, so wird man von dieser Lösung eine sinnvolle Menge (15–25 mL) genau gemessen in einem Kolben vorlegen, auf 50–100 mL verdünnen und dann so genau wie möglich mit der zu stellenden Säure titrieren. (In diesem einfachen Fall könnte man auch die zu stellende Säure vorlegen und verdünnen, und mit der genau bekannten Natronlauge titrieren!)

Das Volumen der genau bekannten Lösung multipliziert mit deren Korrekturfaktor, ergibt den sog. **theoretischen Verbrauch**. Das ist das Volumen einer genau 0,1-molaren Lösung, welches bei der obigen Titration umgesetzt wurde.

Und das gilt natürlich auch für die unbekannt Lösung!

Dividiert man daher diese Zahl durch das wirklich verbrauchte Volumen der zu stellenden Lösung, so erhält man den Korrekturfaktor (f_k) für diese Lösung. Es gilt daher:

$$\text{Korrekturfaktor} = \frac{\text{theor. Verbr.}}{\text{winkl. Verbr.}} = \frac{\text{Vol. der bekannten Lsg.} \cdot \text{Korrekturfaktor}}{\text{Vol. der zu stellenden Lsg.}}$$

- b) Indem man geeignete **Urtitersubstanzen** in kleinen Mengen sehr genau in Titrierkolben einwiegt, auflöst, evtl. verdünnt und mit der zu stellenden Lösung nach Arbeitsvorschrift titriert. Aus der jeweiligen Einwaage (bei der man sich auf der Waage natürlich nicht bemüht, einen "schönen" ganzzahligen Wert zu erreichen) errechnet man sich dann den theoretischen Verbrauch an z.B. genau 0,1-molarer Titerlösung.

Der **theoretische Verbrauch** ergibt sich, indem man die Einwaage an Urtitersubstanz (in mg) durch die molare Masse ihrer Äquivalentteilchen teilt (\Rightarrow mmol Äquivalentteilchen in der Einwaage) und die so errechneten Millimol durch die Stoffmengenkonzentration (Molarität) der zu stellenden Titerlösung dividiert.

Mit dem bei der Titration erhaltenen wirklichen Verbrauch berechnet man dann den Korrekturfaktor bzw. den genauen Gehalt der Titerlösung. (Division theoret. Verbr. / wirkl. Verbr.)

Um auch bei den ersten Titrationsversuchen auf sinnvolle Verbrauchswerte (bei normalen Büretten zwischen etwa 15 und 25 mL) zu kommen, wird man die dazu nötige Einwaage an Ursubstanz vorher ausrechnen, und nicht irgend eine geschätzte Menge einwiegen.

Alternativ zu vielen kleinen Einwaagen an Ursubstanz, kann man sich auch durch genaue Einwaage einer größeren Menge in ein entsprechendes Volumen eine z.B. ca. 0,1-molare Lösung der Ursubstanz herstellen, und von dieser "Stammlösung" dann mehrmals entsprechende Volumina für die einzelnen Titration vorlegen.

Vorteilhaft ist dabei sicher eine größere Zeitersparnis und eine deutlich höhere Wägegenauigkeit (man wiegt dann meist einige Gramm statt ca. 100 mg!). Passiert dabei aber ein Wägefehler, so fällt dieser aber kaum auf, weil die Einzelergebnisse bei den Titrationen ja zueinander passen. Beim Titerstellen von sehr verdünnten Titerlösungen (< 0,02-molar) sind Einzeleinwaagen auf jeden Fall unsinnig weil sie zu klein werden.

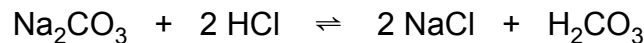
Alle Schritte lassen sich auch zu einer Formel zusammenfassen:

$$f_k = \frac{\text{theoret. Verbr.}}{\text{wirkl. Verbr.}} = \frac{\text{Einwaage}^{[\text{mg}]} \cdot \text{Wertigkeit}}{M(\text{Ursubst.}) \cdot \tilde{c}_{\text{eq}}(\text{Lsg.}) \cdot \text{wirkl. Verbr.}}$$

Rechenbeispiel 1:

Zum Titerstellen einer ca. 0,1-molaren Salzsäure werden genau 89,2 mg reinste Soda eingewogen, in ca. 100 mL Wasser gelöst und nach Zusatz eines pH-Indikators bis zum Farbumschlag titriert. Dabei werden 17,15 mL der zu stellenden Säure verbraucht.

$$M(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{CO}_3) = 52,995 \text{ g/mol} \quad M(\text{NaOH}) = 39,997 \text{ g/mol}$$



Wie aus der Reaktionsgleichung zu ersehen ist, reagiert Soda dabei 2-wertig, d.h. ihre Äquivalentteilchen sind $\text{Na}_2\text{CO}_3/2$ -Teilchen.

Berechnung des theoretischen Verbrauchs:

$$89,2 \text{ mg Soda} \triangleq \frac{89,2}{52,995} = 1,6832 \text{ mmol Sodaäquivalentteilchen.}$$

Diese reagieren natürlich mit 1,6832 mmol HCl.

Da eine 0,1-molare HCl in einem Milliliter 0,1 mmol HCl enthält, sind 1,6832 mmol HCl in 16,832 mL enthalten (Division durch die Molarität der Titerlösung). Das ist also der theoretische Verbrauch, wenn die Lösung wirklich ganz genau 0,1-molar an HCl ist.

Bei einem wirklichen Verbrauch von 17,15 mL Titerlösung erhält man daher folgenden Korrekturfaktor:

$$f_k = \frac{\text{theoret. Verbr.}}{\text{wirkl. Verbr.}} = \frac{16,832}{17,15} = \underline{\underline{0,9815}}$$

Die Lösung ist nur $0,9815 \cdot 0,1 = 0,09815$ -molar, also etwas zu verdünnt.

Bei der Titration von Proben wird daher der Verbrauch höher ausfallen als bei einer genau 0,1-molaren Salzsäure. Daher multipliziert man ihn mit einer Zahl $< 1,0000$ und erhält dadurch den korrekten Verbrauch für eine genau 0,1-molare Titerlösung.

Rechenbeispiel 2:

Mit der oben gestellten HCl soll eine unbekannte Natronlaugeprobe bestimmt werden.

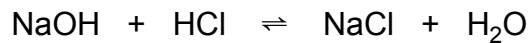
25 mL der NaOH-Probe werden dazu auf ca. 100 mL verdünnt und nach Indikatorzusatz mit der Säure bis zum Farbumschlag titriert. Dabei werden 20,45 mL der Titerlösung verbraucht.

Umrechnen auf genau 0,1-molare Lösung:

Diese 20,45 mL entsprechen $20,45 \cdot 0,9815 = 20,07$ mL einer genau 0,1-molaren HCl-Lösung.

Umrechnen auf die Stoffmenge in der Vorlage:

20,07 mL 0,1-molare HCl-Lösung enthalten 2,007 mmol HCl, welche bei der Titration natürlich mit 2,007 mmol NaOH reagieren.



Umrechnen auf die Masse in der Vorlage bzw. im gewünschten Volumen:

1 mmol NaOH entspricht 39,997 mg NaOH,

$$2,007 \text{ mmol NaOH daher } 2,007 \cdot 39,997 = 80,274 \text{ mg}$$

Diese 80,274 mg NaOH waren in den 25 mL der Vorlage enthalten, was einem NaOH-Gehalt von $80,274 \cdot 40 = 3210,96$ mg/1000 mL entspricht.

Dieses Rechenergebnis wird selbstverständlich auf 3211 mg/L gerundet!

Rechenbeispiel 3:

Mit der oben gestellten HCl soll der Titer einer neuen NaOH-Titerlösung gestellt werden.

25 mL der HCl-Titerlösung werden dazu auf ca. 100 mL verdünnt und nach Indikatorzusatz mit der NaOH-Titerlösung bis zum Farbumschlag titriert. Dabei werden 23,45 mL der neuen Titerlösung verbraucht.

Berechnung des theoretischen Verbrauchs:

Dieser entspricht natürlich dem vorgelegten Volumen einer genau 0,1-molaren HCl-Titerlösung, welches man mit Hilfe des Korrekturfaktors der eingesetzten HCl errechnet:

$$\Rightarrow \text{theoret. Verbrauch} = 25,00 \cdot 0,9815 = 24,538 \text{ mL}$$

Daraus ergibt sich mit dem Verbrauch an NaOH-Titerlösung:

$$f_k = \frac{\text{theoret. Verbr.}}{\text{wirkl. Verbr.}} = \frac{24,538}{23,45} = \underline{\underline{1,0464}}$$

Titrationarten

Neben der sogenannten **direkten Titration**, bei der eine vorgelegte Probe mit der Maßlösung direkt bis zum Äquivalenzpunkt titriert wird, gibt es noch einige andere Möglichkeiten, die meist durch die Eigenschaften der Probe notwendig sind. Die wichtigsten sind:

Umgekehrte Titration:

Bei dieser wird eine entsprechende Menge der Titerlösung im Titrierkolben vorgelegt, verdünnt, evtl. mit den entsprechenden nötigen Zusätzen (z.B. Säure) versetzt und dann mit der in die Bürette gefüllten Probenlösung titriert.

Nötig ist diese eher umständliche Arbeitsweise immer dann, wenn die Probensubstanz bei den für die Titration notwendigen Arbeitsbedingungen (z.B. stark saure Lösung) nicht oder nur kurzzeitig beständig ist. Während der Titration reagiert die zugetropfte Probensubstanz schneller mit der Titersubstanz als ihre Zersetzung erfolgt.

Bei der Berechnung ist zu beachten, dass die vorgelegte Menge Titerlösung hier dem Verbrauch entspricht und z.B. mit dem Korrekturfaktor multipliziert wird, während das an der Bürette abgelesene Volumen der "vorgelegten" Probenmenge entspricht, die dann z.B. auf 1 Liter umgerechnet wird.

Rücktitration:

Bei dieser Methode wird die vorgelegte Probe mit einem mehr oder weniger großen, genau gemessenen Überschuss an Titerlösung sowie oft auch einigen weiteren nötigen Reagenzien versetzt. Meist wird diese Mischung auch noch einer weiteren Behandlung wie einer längeren Reaktionszeit (evtl. bei höherer Temperatur) unterzogen, um die ganze Probensubstanz reagieren zu lassen. Abschließend wird die bei dieser Prozedur nicht verbrauchte Menge an Titersubstanz durch Rücktitration mit einer anderen, geeigneten Titerlösung bestimmt.

Verwendet wird diese Methode, wenn man für eine vollständige Reaktion einen Überschuss an Titersubstanz braucht, oder Bedingungen nötig sind, die bei normalen Titrationen nicht möglich sind. Die Berechnung der Probenmenge erfolgt aus der Differenz aus eingesetzter Titerlösung abzüglich der bei der Rücktitration noch ermittelten Restmenge. Verwendet man für beide Titerlösungen die gleiche Molarität an Äquivalentteilchen, so dient einfach die Volumendifferenz als Berechnungsgrundlage. (Dabei darf die Multiplikation der jeweiligen Volumina mit den jeweils zutreffenden Korrekturfaktoren nicht vergessen werden, **bevor** man die Differenz bildet!)

Ein (wenn auch nicht sehr praxisnahes) Beispiel für eine Rücktitration wäre z.B. das Auflösen eines in Wasser unlöslichen Metallcarbonats mit einem (genau gemessenen) Säureüberschuss, und der Rücktitration der dabei nicht verbrauchten Säure mit NaOH-Titerlösung.

Indirekte Titration:

Bei dieser Art von Bestimmungen wird die Probensubstanz in einem ersten Schritt mit einer geeigneten Hilfssubstanz umgesetzt, wodurch eine proportionale Menge eines anderen Stoffes gebildet oder verbraucht wird. Dieser Stoff oder die Mengenabnahme an Hilfssubstanz wird dann in einer anschließenden Titration bestimmt.

Ein Beispiel für diese Analysenmethode ist die Bestimmung von Sulfationen, indem man diese durch Zusatz von Bleiionen ausfällt und dann die Menge des ausgefallenen Bleisulfats (nach dem Abtrennen und Wiederauflösen) oder die Abnahme der Bleiionen durch Titration bestimmt.

Berechnung der Ergebnisse bei verschiedenen Titrationsarten

Bei der rechnerischen Auswertung einer Maßanalyse muss die Art der Titration natürlich berücksichtigt werden.

Wird eine Titration nicht sehr oft und routinemäßig ausgeführt, so sollte man nicht in irgendwelche angegebene Formeln einsetzen, weil eventuelle Fehler dadurch nicht auffallen. Sicherer ist das schrittweise Berechnen jeder Analyse, wobei man das bei jedem Schritt erhaltene Zwischenergebnis auf Sinnhaftigkeit überprüft und mit den richtigen Einheiten versieht. Erst mit einiger Übung kann man dann jeweils einige Schritte zusammenfassen.

Schrittweise Berechnung einer **direkten Titration**:

Beispiel: 30 mL einer Sodalösung werden mit HCl-Titerlösung titriert.

$$\tilde{c}(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol/L} \quad f_k = 1,0654 \quad \text{Verbrauch} = 14,25 \text{ mL} \quad 250 \text{ mL Probenlösung}$$

- *Verbrauch* · f_k = *Verbrauch an genau 0,1-molarer HCl*
 $14,25 \cdot 1,0654 = 15,182 \text{ mL genau } 0,1\text{-molare HCl}$
- *Verbrauch* · f_k · $\tilde{c}(\text{HCl})$ = *n(Äquivalentteilchen) in der Vorlage*
 $15,182 \cdot 0,1 = 1,5182 \text{ mmol Soda-Äquivalentteilchen in } 30 \text{ mL}$
- *n(Äquivalentteilchen)* · *M(Äquivalentteilchen)* = *m(Probe) in der Vorlage*
 $1,5182 \cdot 52,995 = 80,457 \text{ mg Soda in } 30 \text{ mL Probenlösung}$
- *m(Probe) ÷ Vorlage* = *m(Probe) pro mL*
 $80,457 \div 30 = 2,6819 \text{ mg Soda pro mL Probenlösung}$
- *m(Probe) pro mL* · *gewünschtes Volumen* = *m(Probe) im gewünschten Volumen*
 $2,6819 \cdot 250 = 670,47 \text{ mg in } 250 \text{ mL Probenlösung}$

Das Endergebnis wird dann natürlich auf 670,5 mg Soda in 250 mL gerundet!

Mit einiger Übung wird man in der Praxis die ersten drei Punkte miteinander verbinden und auch die letzten beiden Punkte (Umrechnung auf gewünschtes Volumen) zusammenfassen:

- *Verbrauch* · f_k · $\tilde{c}(\text{HCl})$ · *M(Äquivalentteilchen)* = *m(Probe) in der Vorlage*
 $14,25 \cdot 1,0654 \cdot 0,1 \cdot 52,995 = 80,457 \text{ mg Soda in } 30 \text{ mL Probenlösung}$
- *m(Probe)* · *gewünschtes Vol. / Vorlage* = *m(Probe) im gew. Volumen*
 $80,457 \cdot 250 / 30 = \underline{\underline{670,47 \text{ mg}}}$ Soda in 250 mL

Beispiel: 40 mL einer Schwefelsäure werden mit NaOH-Titerlösung titriert.

$$\tilde{c}(\text{NaOH}) = 0,05 \text{ mol/L} \quad f_k = 0,9983 \quad \text{Verbrauch} = 19,35 \text{ mL} \quad 500 \text{ mL Probe}$$

$$M_{\text{eq}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 49,04 \text{ g/mol}$$

$$19,35 \cdot 0,9983 \cdot 0,05 \cdot 49,04 = 47,3666 \text{ mg Schwefelsäure in } 40 \text{ mL Probe}$$

$$47,366 \cdot 500 / 640 = \underline{\underline{592,1 \text{ mg}}}$$
 Schwefelsäure in der gesamten Probe.

Berechnung von **umgekehrten Titrationsen:**

Bei dieser Arbeitsweise wird eine sinnvolle Menge der Titerlösung vorgelegt, mit evtl. nötigen Zusätzen versetzt und mit der in eine Bürette gefüllten Probenlösung titriert.

Die Berechnung der Analyse erfolgt praktisch gleich wie bei der direkten Titration. Es ist aber zu bedenken, dass sich der Begriff "Verbrauch" natürlich **immer** auf das Volumen der Titerlösung bezieht, auch wenn diese vorgelegt wurde. (In der Praxis wird das meist ein runder bzw. ein ganzzahliger mL-Betrag sein!)

Das aus der Bürette im Verlauf der Titration zugesetzte Volumen an Probenlösung entspricht natürlich der "Vorlage" bei der Titration.

Beispiel: 2,234 g einer trockenen Natriumsulfitprobe werden in einen 250-mL-Messkolben eingewogen und dieser mit luftfreiem Wasser aufgefüllt.

Zur Bestimmung werden 25 mL Iodtiterlösung vorgelegt, mit verd. HCl angesäuert und mit der in eine Bürette gefüllten Sulfitprobe bis zum Umschlag des Indikators (Stärke) titriert.

$\tilde{c}_{\text{eq}}(\text{I}_2) = 0,1 \text{ mol/L}$ $f_k = 0,9892$ Verbrauch = 19,30 mL Probenlösung
Zu berechnen ist der Sulfitgehalt der Probe.



Sulfit reagiert also 2-wertig $\Rightarrow M_{\text{eq}}(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 63,021 \text{ g/mol}$

- *Verbrauch · f_k · $\tilde{c}(\text{I}_2)$ = n(Äquivalentteilchen) in der Vorlage*
25,00 · 0,9892 · 0,1 = 2,473 mmol Sulfit-Äquivalentteilchen in 19,30 mL
- *n(Äquivalentteilchen) · M(Äquivalentteilchen) = m(Probe) in der Vorlage*
2,473 · 63,021 = 155,85 mg Sulfit in 19,306 mL Probenlösung
- *m(Probe) ÷ Vorlage = m(Probe) pro mL*
155,85 ÷ 19,30 = 8,0752 mg Sulfit pro mL Probenlösung
- *m(Probe) pro mL · Kolbenvol. = m(Probe) im Kolben (in der Einwaage!)*
8,0752 · 250 = 2018,8 mg in 250 mL Probenlösung bzw. in 2234 mg der Probeneinwaage.
- *Umrechnung in Prozent*
2018,8 · 100 / 2234 = 90,37% der trockenen Probe.

Berechnung von **Rücktitrationen:**

In der Regel sind bei dieser Arbeitsweise **zwei gestellte Titerlösungen** nötig. Die erste dieser Lösungen wird der vorgelegten Probe in ganz genau bekannter, aber überschüssiger Menge zugesetzt und nach Arbeitsvorschrift mit der Probensubstanz zur vollständigen Reaktion gebracht. (Z.B. längere Einwirkungszeit, höhere Temperatur, spezieller pH-Wert usw.)

Die bei dieser Umsetzung nicht verbrauchte Menge der ersten Titersubstanz wird anschließend durch Titration mit der zweiten Titerlösung bestimmt. Die Differenz zwischen der zu Beginn zugegebenen Titersubstanz und der nicht verbrauchten Menge entspricht dann natürlich der in der vorgelegten Probe enthaltenen fraglichen Substanz.

Im **Idealfall** besitzen beide Titerlösungen genau die **selbe Konzentration**

(d.h. $\tilde{c}_{\text{eq}}(\text{Lsg. A}) = \tilde{c}_{\text{eq}}(\text{Lsg. B})$, beide $f_k = 1,0000$).

In diesem häufigen Fall bildet man bei der Berechnung die Differenz der Volumina der beiden Titerlösungen. Diese entspricht dann der fraglichen Probenkomponente in der Vorlage.

Beispiel: Bestimmung des $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Anteils in einem Trockenmörtelgemisch.

1,085 g der Probe werden mit genau 50 mL Salzsäure ($c(\text{HCl}) = 0,100 \text{ mol/L}$) versetzt und zur vollständigen Reaktion kurz aufgekocht. Die zur Neutralisation des

Ca -Hydroxids nicht verbrauchte HCl -Menge wird mit NaOH -Lösung

($c(\text{NaOH}) = 0,100 \text{ mol/L}$) zurücktitriert. Verbrauch: 7,60 mL

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ reagiert zweiwertig $\Rightarrow M_{\text{eq}}(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 37,05 \text{ g/mol}$

- *Vom $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Anteil verbrauchte HCl -Menge = $(V(\text{HCl}) - V(\text{NaOH}))$
50,00 – 7,60 = 42,40 mL HCl -Titerlösung*
- *Verbrauch $\cdot c(\text{HCl}) = n(\text{Äquivalentteilchen})$ in der Einwaage
42,40 \cdot 0,1 = 4,240 mmol Ca -Hydroxid-Äquivalentteilchen*
- *$n(\text{Äquivalentteilchen}) \cdot M(\text{Äquivalentteilchen}) = m(\text{Ca}(\text{OH})_2)$ in der Einwaage
4,240 \cdot 37,05 = 157,09 mg $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in 1085 mg der Probe*
- *Umrechnung in Prozent
157,09 \cdot 100 / 1085 = 14,5% der trockenen Probe.*

In vielen Fällen besitzen die beiden Titerlösungen zwar nominell die selbe Konzentration (\tilde{c}) aber **unterschiedliche Korrekturfaktoren**. In diesen Fällen müssen die jeweiligen Volumina der beiden Lösungen mit dem dazugehörigen Korrekturfaktor multipliziert werden.

Das muss vor jedem anderen Rechenschritt erfolgen!!! Erst dann kann die Berechnung wie im obigen Beispiel mit der Differenzbildung fortgesetzt werden.

Beispiel: Al -Bestimmung durch Reaktion des Al mit überschüssiger EDTA -Lösung und Rücktitration des nicht verbrauchten EDTA mit gestellter Zinklösung.

(Alle Metalle reagieren mit EDTA einwertig!)

250 mL Al -Probenlösung, Vorlage: 30 mL $M(\text{Al}) = 26,98 \text{ g/mol}$

EDTA -Lösung: $\tilde{c}(\text{EDTA}) = 0,05 \text{ mol/L}$; $f_k = 0,9964$; Zusatz: 50 mL

Zinklösung: $\tilde{c}(\text{Zn}) = 0,05 \text{ mol/L}$; $f_k = 1,0456$; Verbrauch: 12,30 mL

- *Vom Al verbrauchte, genau 0,05-molare EDTA -Lsg. = $V(\text{EDTA}) \cdot f_{k(\text{EDTA})} - V(\text{Zn}) \cdot f_{k(\text{Zn})}$
50,00 \cdot 0,9964 – 12,30 \cdot 1,0456 = 36,96 mL EDTA -Lösung ($c = 0,05 \text{ mol/L}$)*

- $V(\text{EDTA}) \cdot \tilde{c}(\text{EDTA}) = n(\text{Al})$ in der Vorlage
 $36,96 \cdot 0,05 = 1,848 \text{ mmol Al}$ in 30 mL Probenlösung
- $n(\text{Al}) \cdot M(\text{Al}) = m(\text{Al})$ in der Vorlage
 $1,848 \cdot 26,98 = 49,86 \text{ mg Al}$ in 30 mL Probenlösung
- $m(\text{Al}) \cdot V(\text{Probe}) / \text{Vorlage} = m(\text{Al})$ in der gesamten Probenlösung
 $49,86 \cdot 250 / 30 = \underline{\underline{415,5 \text{ mg}}}$ Aluminium in 250 mL Probenlösung

Mit einiger Übung wird man in der Praxis jeweils einige Punkte zusammenfassen, indem man die eingesetzten Stoffmengen der beiden Titersubstanzen berechnet, deren Differenz dann der Stoffmenge der Probe entspricht:

- $V(\text{EDTA}) \cdot f_{k(\text{EDTA})} \cdot \tilde{c}(\text{EDTA}) - V(\text{Zn}) \cdot f_{k(\text{Zn})} \cdot \tilde{c}(\text{Zn}) = n(\text{Al})$
 $50,00 \cdot 0,9964 \cdot 0,05 - 12,30 \cdot 1,0456 \cdot 0,05 = 1,848 \text{ mmol Al}$ (in 30 mL)
- $n(\text{Al}) \cdot M(\text{Al}) = m(\text{Al})$ in der Vorlage
 $1,848 \cdot 26,98 = 49,86 \text{ mg Aluminium}$ in 30 mL Probenlösung
- Dann die übliche Umrechnung auf das gewünschte Probenvolumen.

Diese Art der Berechnung ist auch immer dann sinnvoll, wenn die beiden eingesetzten Titerlösungen nicht nur **unterschiedliche Korrekturfaktoren** sondern überhaupt eine **unterschiedliche Konzentration** besitzen.

Ein Grund dafür könnte sein, dass die erste Titerlösung eine bestimmte Konzentration nicht unterschreiten darf (weil sonst die Reaktion zu langsam oder unvollständig abläuft), diese für die Titration aber zu hoch ist. Der häufigste Grund wird aber sein, dass gerade diese beiden Titerlösungen vorhanden sind und man keine neue Lösung ansetzen will.

Beispiel: Sulfatbestimmung durch Ausfällen als BaSO_4 mit überschüssiger BaCl_2 -Lösung und Auflösen des gewaschenen Niederschlags in überschüssiger EDTA-Lösung. Die Rücktitration des nicht verbrauchten EDTA erfolgt dann mit gestellter Mg-Sulfatlösung. (Alle Metalle reagieren mit EDTA einwertig!)
 250 mL Sulfatprobenlösung, Vorlage (zur Fällung): 30 mL $M(\text{SO}_4^{2-}) = 96,06 \text{ g/mol}$
 EDTA-Lösung: $\tilde{c}(\text{EDTA}) = 0,1 \text{ mol/L}$; $f_k = 0,9864$; Zusatz: 50 mL
 Mg-Lösung: $\tilde{c}(\text{Mg}) = 0,02 \text{ mol/L}$; $f_k = 1,0856$; Verbrauch: 18,30 mL

- $V(\text{EDTA}) \cdot f_{k(\text{EDTA})} \cdot \tilde{c}(\text{EDTA}) - V(\text{Mg}) \cdot f_{k(\text{Mg})} \cdot \tilde{c}(\text{Mg}) = n(\text{SO}_4^{2-})$ in der Vorlage
 $50,00 \cdot 0,9864 \cdot 0,1 - 18,30 \cdot 1,0856 \cdot 0,02 = 4,535 \text{ mmol SO}_4^{2-}$
- $n(\text{SO}_4^{2-}) \cdot M(\text{SO}_4^{2-}) = m(\text{SO}_4^{2-})$ in der Vorlage
 $4,535 \cdot 96,06 = 435,6 \text{ mg Sulfationen}$ in 30 mL Probenlösung
- $m(\text{SO}_4^{2-}) \cdot V(\text{Probe}) / \text{Vorlage} = m(\text{SO}_4^{2-})$ in der gesamten Probenlösung
 $435,6 \cdot 250 / 30 = \underline{\underline{3630 \text{ mg}}}$ Sulfation in 250 mL Probenlösung

NEUTRALISATIONSANALYSE

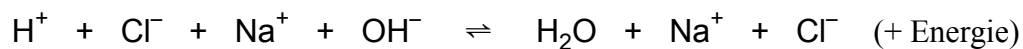
(Acidimetrie, Alkalimetrie)

Allgemeine Grundlagen

Bei dieser Analysenmethode wird der Säuregehalt bzw. der Basengehalt einer Probe dadurch bestimmt, dass man die zur genauen Neutralisation notwendige Menge einer Base bzw. einer Säure mit ganz genau bekanntem Gehalt ermittelt.

Im Verlauf der Titration bildet sich aus den zusammentreffenden H^+ -Ionen und OH^- -Ionen die kaum dissoziierten Wassermoleküle. Die in der Lösung verbleibenden Kationen (von der Base stammend) bilden gemeinsam mit den Säureresten eine Salzlösung.

z.B.:



Das Wesen jeder Neutralisation ist die Vereinigung der Protonen einer Säure mit den Hydroxylionen einer Base zu praktisch nicht dissoziiertem Wasser!

Der Endpunkt der Titration ist erreicht, wenn für alle freien Protonen die entsprechende Anzahl an Hydroxylionen zugesetzt wurde. Man spricht vom **Äquivalenzpunkt**.

Die so erhaltenen Salzlösung reagiert aber nur dann neutral, wenn Säure und Base ungefähr gleich stark sind. Salze von starken Basen mit schwachen Säuren reagieren in wässriger Lösung alkalisch (z.B. Sodalösung oder Lösung von Natriumacetat), Salze von schwachen Basen mit starken Säuren reagieren in wässriger Lösung sauer (z.B. Lösung von Ammoniumchlorid).

Daraus ergibt sich, dass der Äquivalenzpunkt nicht immer mit dem Neutralpunkt (d.h. pH 7) übereinstimmt! Die Abweichung vom Neutralpunkt ist umso größer, je größer die Differenz zwischen Säurestärke und Basenstärke ist.

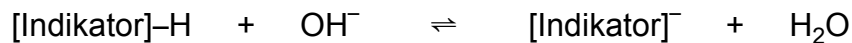
Zum Erkennen des Äquivalenzpunktes verwendet man entweder pH-Indikatorfarbstoffe, die man der Lösung vor der Titration zusetzt, oder pH-Messelektroden, welche in die Lösung eintauchen und mit deren Hilfe auf einem angeschlossenen Messgerät der pH-Wert im Verlauf der Titration verfolgt werden kann.

pH-Indikatorfarbstoffe:

Dabei handelt es sich um Farbstoffe, die oberhalb und unterhalb eines bestimmten pH-Bereiches eine unterschiedliche Farbe zeigen. Der Umschlagsbereich erstreckt sich je nach Farbstoff über ca. 1 – 3 pH-Einheiten. Seine Lage auf der pH-Skala hängt vom jeweiligen Farbstoff ab.

(Die Auswahl des jeweiligen Indikatorfarbstoffes sollte so erfolgen, dass sein Umschlagsbereich mit dem pH-Wert am Äquivalenzpunkt ungefähr übereinstimmen!)

Die meisten der Indikatorfarbstoffe sind selbst ganz schwache Säuren oder Basen. Die kaum dissoziierten Indikatorfarbstoffsäuren geben bei einer bestimmten OH^- -Ionenkonzentration ihr H^+ -Ion ab um Wasser zu bilden (Neutralisation!). Der dabei entstehende Farbstoffsäurerest hat eine andere Farbe als die Farbstoffsäure, wodurch es zum Farbumschlag kommt.



sauer

alkalisch

undissoziiert

dissoziiert

Bei manchen anderen Indikatoren wird durch eine pH-Änderung eine Umlagerung im Molekül und damit eine Farbänderung bewirkt.

wichtige pH-Indikatoren:

Indikator	saure Farbe	Umschlagsber.	alkal. Farbe	pH-Mittel
Dimethylgelb	rot	2,9 – 4,0	gelb	3,9
Methylorange	rot	3,1 – 4,4	gelb	4,0
Bromkresolgrün	gelb	3,8 – 5,4	blau	4,8
Methylrot	rot	4,4 – 6,2	gelb	5,8
Mischindikator 5	rotviolett	4,4 – 5,8	grün	5,1
Neutralrot	bläulichrot	6,8 – 8,0	orange gelb	7,0
Phenolphthalein	farblos	8,2 – 9,8	rotviolett	8,4
Thymolphthalein	farblos	9,3 – 10,5	blau	10,0

pH-Messelektroden:

Diese besitzen ca. die Größe eines kleineren Reagenzglases und bestehen hauptsächlich aus Glas. Im unteren Teil der Elektrode befinden sich eine meist halbkugelförmige Glasmembran und diverse andere Einbauteile. In Abhängigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration in der Lösung gibt die Elektrode eine bestimmte elektrische Spannung ab (bei pH 7 meist 0,0 mV, pro pH-Einheit abweichend von pH 7 ca. ± 58 mV), die von einem angeschlossenen hochohmigen Verstärker-Messgerät (pH-Messgerät, Potentiometer) direkt als pH-Wert angezeigt wird.

Mit pH-Messelektroden lässt sich der pH-Wert während der ganzen Titration direkt verfolgen. Mit geeigneten Geräten wird auch eine entsprechende Kurve (z.B. pH-Wert gegen Titervolumen) aufgezeichnet und eine entsprechende Auswertung erst später vorgenommen.

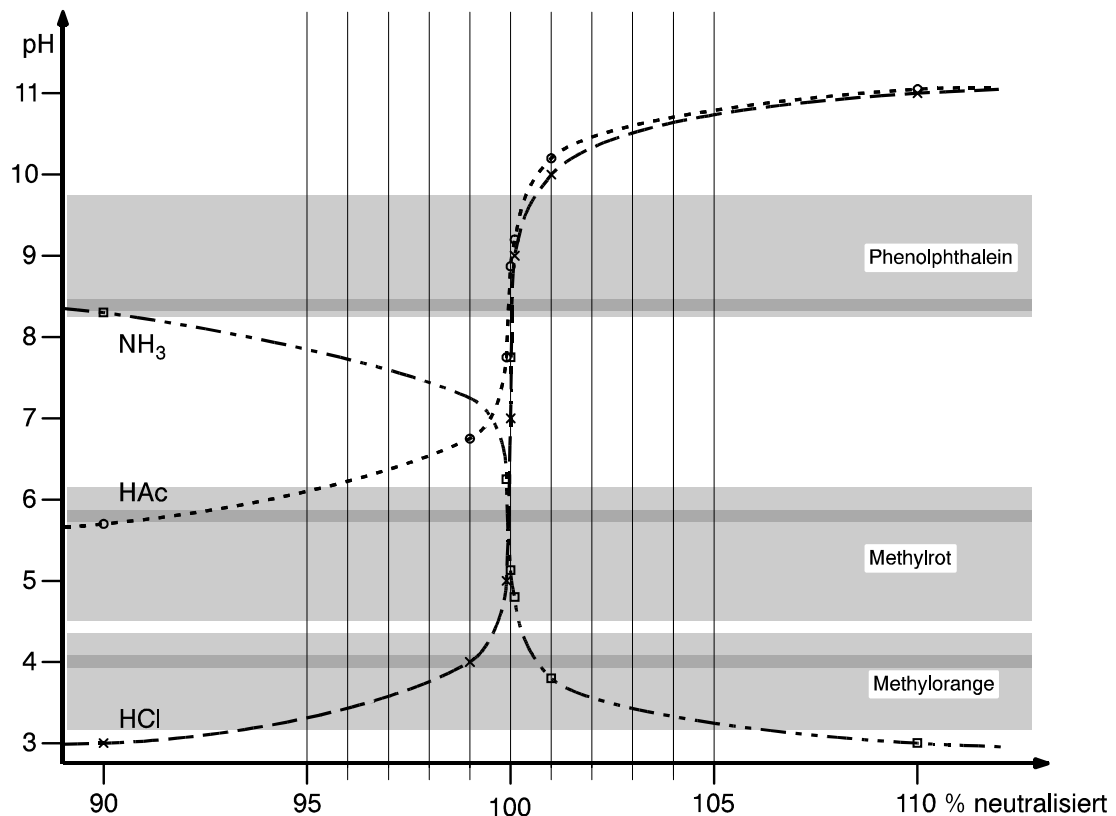
Zusammenhänge zwischen Neutralisationsgrad und pH-Wert:

Unter Neutralisationsgrad versteht man den Anteil der als Probe vorliegenden Säure oder Base, der durch zugesetzte Titerlösung bereits neutralisiert ist. Der bei der Titration angestrebte Neutralisationsgrad ist natürlich 1,0 bzw. 100% (Äquivalenzpunkt). Das muss aber nicht einem pH-Wert von 7,0 entsprechen!

In drei Gedankenexperimenten sollen je 100 mL 0,01-molare Salzsäure bzw. Essigsäure (HAc) bzw. Ammoniaklösung durch Zugabe von 1-molarer NaOH bzw. Salzsäure (um das Volumen möglichst wenig zu verändern!) in mehreren Schritten neutralisiert werden, wobei dann noch ein kleiner Überschuss Titerlösung zugesetzt wird.

In ein Diagramm werden die pH-Werte für den jeweiligen Neutralisationsgrad eingetragen.

Titerlsg. [mL]	Neutral.grd. [%]	HCl + NaOH pH-Wert ca.	HAc + NaOH pH-Wert	NH ₃ + HCl pH-Wert
0,000	0	2,0	2,88	11,1
0,900	90	3,0	5,70	8,30
0,990	99	4,0	6,75	7,25
0,999	99,9	5,0	7,75	6,25
1,000	100	7,0	8,87	5,13
1,001	100,1	9,0	≈9,2	≈4,8
1,010	101	10,0	≈10,2	≈3,8
1,100	110	11,0	≈11,0	≈3,0



Aus den Titrationskurven lassen sich eine Reihe von Regeln für die Auswahl der Indikatoren ableiten:

- Ganz genaue Ergebnisse erhält man nur dann, wenn der pH-Wert am Äquivalenzpunkt mit dem Umschlagspunkt des Indikators übereinstimmt.
- Besteht die Probe aus einer starken Säure oder Lauge, sind alle Indikatoren mit Umschlagsbereichen zwischen Methylorange und Phenolphthalein brauchbar, damit der durch den Indikator verursachte Fehler unter 0,1–0,2% bleibt.
- Der so verursachte Fehler ändert sich direkt mit der Verdünnung.
(z.B. 0,1-molare Lsg. ... 0,1% 0,01-molare Lösung ... 1% Fehler)
- Schwache Säuren werden gegen Indikatoren titriert, die im alkalischen Bereich umschlagen (z.B. Phenolphthalein).
- Schwache Basen werden gegen Indikatoren titriert, die im sauren Bereich umschlagen (z.B. Methylorange, Mischindikator 5).
- Als Titriermittel werden immer nur starke Säuren oder starke Basen verwendet. Betrachtet man die Titrationskurven, so sieht man, dass sonst ein Indikator nötig wäre, der äußerst scharf und exakt am pH-Wert des Äquivalenzpunktes umschlägt. Weil die pH-Änderung nicht sehr groß ist ergibt sich trotzdem ein schleppender Umschlag.
Selbst bei Einsatz von pH-Elektroden erhält man kaum ein brauchbares Ergebnis.

Herstellung der Titerlösungen

Die Maßlösungen in der Neutralisationsanalyse sind meistens 0,1-molare Lösungen von HCl bzw. NaOH. Wesentlich seltener benützt man die Konzentrationen 1,0-, 0,5-, 0,2-, 0,05- und 0,01-molar.

Für besondere Probleme dienen als Titersubstanzen auch noch Schwefelsäure, Perchlorsäure bzw. Kaliumhydroxid (besser alkohollöslich).

Herstellung der ca. 0,1-molaren Salzsäure:

Ca. 9,0 mL konz. HCl ($d = 1,18 \text{ g/mL}$) werden mit dest. Wasser auf 1000 mL verdünnt.

Herstellung der ca. 0,1-molaren Natronlauge:

Ca. 4,3 g festes Ätznatron werden in ein **trockenes** 250-mL-Becherglas eingewogen, **sofort** nach der Wägung mit etwas dest. Wasser **kurz** abgespült um das anhaftende Natriumcarbonat zu entfernen und dann **sofort** mit ca. 200 mL **ausgekochtem** und wieder **abgekühltem** dest. Wasser gelöst. Dann wird in einen entsprechenden Messkolben übergeführt und mit ausgekochtem und wieder abgekühltem Wasser auf 1 Liter aufgefüllt.

Anmerkung: Für Titerlösungen mit anderen Konzentrationen sind die eingesetzten Mengen an Titersubstanz einfach umzurechnen, die Arbeitsweise bleibt gleich.

Titerstellen

a) Durch Vergleich mit genau eingestellten Maßlösungen:

Je 20 oder 25 mL genau gestellte 0,1-molare NaOH bzw. HCl werden mit einer Vollpipette in einen Titrierkolben genau einpipettiert, auf 80–100 mL verdünnt und nach Zusatz von 1–2 Tropfen Indikatorlösung bis zum Umschlag titriert.

In den meisten Fällen verwendet man als Indikator Methylorange. Dieses zeigt beim Umschlag eine gelborange Farbe ("zwiefelfarben"). Besser zu sehen ist der Umschlag bei Verwendung von Methylrot (Umschlagsfarbe: orange) oder Mischindikator 5 (Umschlagsfarbe: grau).

In den beiden letzteren Fällen wird nach dem Erreichen der Umschlagsfarbe die Lösung kurz aufgeköcht um eventuell vorhandene Kohlensäure auszutreiben. Nach dem Abkühlen wird nochmals auf die Umschlagsfarbe eingestellt, falls sich der Farbton verändert hat. Bei Verwendung von Methylorange als Indikator ist das Auskochen nicht nötig, weil der Umschlagspunkt in einem so sauren Bereich liegt, dass Kohlensäure keinen Einfluss hat. Indikatoren wie Phenolphthalein werden im Allgemeinen nicht zum Titerstellen verwendet, außer wenn bei den späteren Analysen ebenfalls hauptsächlich mit diesem Indikator gearbeitet wird.

Aus dem vorgelegten Volumen der bekannten Maßlösung und deren Korrekturfaktor errechnet man sich den theoretischen Verbrauch einer genau 0,1-molaren Titerlösung und daraus den Korrekturfaktor der neu gestellten Titerlösung:

$$\text{Korrekturfaktor} = \frac{\text{theoretischer Verbrauch}}{\text{wirklicher Verbrauch}} = \frac{\text{Vol. der bekannten Lsg.} \cdot \text{Korrekturfaktor}}{\text{Vol. der zu stellenden Lsg.}}$$

Da die Genauigkeit des Titers besonders wichtig ist für alle später mit der Lösung titrierten Proben, werden 4–8 Einzelversuche, am besten mit **teilweise unterschiedlichen Vorlagemengen** ausgeführt und **einzel**n berechnet. Tritt dabei ein "Ausreißer" auf, so wird dieser Wert natürlich nicht zur anschließenden Berechnung des Durchschnittswertes herangezogen.

(Treten mehrere Ausreißer oder überhaupt eine größere Streuung der Werte auf, so sollte man den Grund dafür suchen und eventuell neu mit der Arbeit beginnen!)

Nach der Berechnung der Einzelwerte wird aus den brauchbaren Ergebnissen der Mittelwert errechnet und abschließend auf vier (oder höchstens fünf) Stellen nach dem Komma gerundet.

b) Durch Einwaage kleiner Mengen an Ursubstantz:

Die ungefähre Größe der einzelnen Einwaagen wird vor der Arbeit berechnet. Sie sollten so groß sein, dass bei der folgenden Titration das 150–300-fache der kleinsten Unterteilung an der Bürette an Titerlösung verbraucht wird. (Bei einer üblichen 50-mL-Bürette also zwischen 15 und 30 mL.) Viele Ursubstanzen müssen vor der Einwaage noch entsprechend vorbehandelt werden (z.B. durch Erhitzen oder Konditionieren).

Da bei Ursubstanzen mit kleiner molarer Masse die nötigen Einzeleinwaagen recht klein werden (Wäagegenauigkeit!), ist auch eine andere Arbeitsweise möglich. Man wiegt größere Einwaagen davon in einen geeigneten Messkolben ein, löst die Substanz und füllt auf. Von der Lösung verwendet man aliquote Mengen als Vorlage zum Titerstellen. Diese Methode ist oft schneller und genauer, ein Wäagefehler aber gefährlich, weil er eventuell unbemerkt bleibt.

Stellen der HCl:

Zum Stellen aller starken Säuren ist **wasserfreie Soda** die am besten geeignete Substanz. Man bringt dazu einige Gramm analysenreine, wasserfreie Soda in ein Wägegläschen und erhitzt sie mind. eine Stunde auf ca. 270–300 °C. (Deckel daneben legen, um ihn auf gleiche Temperatur zu bringen!) Dabei entweicht die gesamte Feuchtigkeit und etwa vorhandenes Hydrogencarbonat wird zu Carbonat zersetzt, ohne dass bereits NaOH entsteht.

Dann verschließt man das noch heiße Wägegläschen und lässt es im Exsiccator mindestens eine halbe Stunde abkühlen.

Von der so vorbehandelten Soda wiegt man mehrere Portionen von 80–120 mg analysengenau in Titrierkolben ein, wobei man den Deckel des Wägegläschens immer nur kurz öffnet. Die einzelnen Sodaeinwaagen werden in ca. 50–80 mL dest. Wasser gelöst und nach Zugabe des Indikators mit der zu stellenden Säure titriert. Verwendet man als Indikator Methylorange, so titriert man bis zu einem "zwiefelfarbenen" Farbton. Verwendet man als Indikator Methylrot oder Mischindikator 5, so muss gleich nach der ersten erkennbaren Farbtonänderung die Lösung kurz aufgekocht und wieder abgekühlt werden, um die Kohlensäure auszutreiben.

Wenn nötig wird dann bis zum richtigen Umschlagsfarbton (Orange bzw. Grau) weiter titriert.

Alternativ zur Sodaeinwaage, kann man den Titer auch mit kleinen Einwaagen (280–430 mg) an Borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) stellen, falls welcher in Urtiterqualität vorhanden ist.

Zur Berechnung:

$M(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{CO}_3) = 52,995 \text{ g/mol}$ $M(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 190,685 \text{ g/mol}$
 $\Rightarrow 1 \text{ mL } 0,1\text{-molare HCl} \triangleq 5,2995 \text{ mg Natriumcarbonat bzw. } 19,069 \text{ mg Borax}$
 $\Rightarrow \text{jedes mg Soda der Einwaage} \triangleq 0,18870 \text{ mL einer genau } 0,1\text{-molaren HCl}$
 $\text{bzw. jedes mg Borax der Einwaage} \triangleq 0,052443 \text{ mL einer genau } 0,1\text{-molaren HCl}$

Stellen der NaOH:

Alle für diesen Zweck vorgeschlagenen Säuren haben den Nachteil, dass sie nur als schwache bzw. mittelstarke Säuren anzusprechen sind. Der Äquivalenzpunkt liegt daher im schwach alkalischen Bereich. Als Indikator wird fast immer das Phenolphthalein verwendet.

Zu Ungenauigkeiten kann es kommen, wenn die zu stellende Natronlauge auch etwas Carbonat enthält (was meist der Fall ist!), weil sich das Kohlendioxid im schwach alkalischen Bereich kaum auskochen lässt, aber wesentlich wirksamer ist als im schwach sauren Bereich. (Man sollte das Auskochen daher schon vor dem Erreichen des Äquivalenzpunktes, im noch schwach sauren Bereich vornehmen, was aber Vorversuche nötig macht!)

Oxalsäure-Dihydrat ($(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) wird von allen vorgeschlagenen Säuren am häufigsten verwendet, obwohl es sich nur relativ aufwendig auf die formelgemäße Zusammensetzung bringen lässt. Beim Trocknen besteht die Gefahr, dass nicht die gesamte evtl. vorhandene Feuchtigkeit entfernt wird, oder dass ein Teil des Kristallwassers verloren geht. Das Dihydrat schmilzt bereits bei ca. 101,5 °C und beginnt sich ab etwa 100 °C zu verflüchtigen. Ein sicheres Entfernen des Kristallwassers zur Bildung von $(\text{COOH})_2$ ist dagegen aber erst weit über diesen Temperaturen möglich.

Aus all diesen Gründen wird die kristallisierte Oxalsäure vor der Einwaage "konditioniert". Sie wird dazu mindestens einen Tag in einem Exsiccator in dünner Schicht (in einer flachen Schale) offen ausgelegt, in dessen unterem Teil sich eine gesättigte Oxalsäurelösung mit Bodenkörper befindet. Im geschlossenen Exsiccator stellt sich so genau der richtige Wasserdampfpartialdruck ein, um formelgemäßes Oxalsäure-Dihydrat zu bilden.

Wesentlich angenehmer als Ursubstanz zu verwenden sind reinste Benzoesäure oder auch Kaliumhydrogenphthalat (das saure Kaliumsalz der Phthalsäure). Beide Substanzen brauchen vor der Verwendung nur bei ca. 110 °C getrocknet zu werden. Sie besitzen beide eine wesentlich höhere molare Masse, was größere Einwaagen und damit eine höhere Genauigkeit erlaubt. (Wegen der schlechten Löslichkeit in Wasser, ist die Herstellung von Stammlösungen der beiden letztgenannten Substanzen nicht möglich!)

Zum eigentlichen Titerstellen werden die entsprechenden Mengen der vorbehandelten Säuren analysengenau in Titrierkolben eingewogen, mit 50–100 mL frisch ausgekochtem Wasser gelöst und nach Zusatz von Phenolphthalein mit der zu stellenden Lauge bis zum Umschlag nach Rosa titriert. Wenn man den zu erwartenden Verbrauch durch Berechnung aus Vorversuchen bereits kennt, so sollte man nach der Zugabe von ca. 90% der Titerlösung die Kohlensäure kurz auskochen und erst dann bis zum Umschlag fertig titrieren.

In der Tabelle sind die **zur Ausführung und Berechnung des theoretischen Verbrauchs** nötigen Zahlen aufgeführt:

	Oxalsäure-Dihydrat	Benzoe-säure	K-Hydrogen-phthalat
molare Masse der Äquivalentteilchen: [g/mol]	63,033	122,123	204,224
sinnvolle Einwaage pro Titration: [mg]	100 – 160	200 – 300	300 – 500
1 mL genau 0,1-molare NaOH entspricht: [mg]	6,3033	12,212	20,422
1 mg Einwaage \triangleq genau 0,1-molarer NaOH: [mL]	0,15865	0,081885	0,048966

Rechenbeispiel:

Zum Titerstellen einer ca. 0,1-molaren NaOH werden genau 128,2 mg reinstes Oxalsäure-Dihydrat eingewogen, in ca. 100 mL ausgekochtem Wasser gelöst und nach Zusatz von Phenolphthalein bis zum Farbumschlag nach Rosa titriert (zwischendurch CO₂ ausgekocht). Dabei werden 20,25 mL der zu stellenden NaOH verbraucht.

Berechnung des theoretischen Verbrauchs:

$$128,2 \text{ mg Oxalsäure} \triangleq \frac{128,2}{6,3033} \text{ bzw. } 128,2 \cdot 0,15865 = 20,339 \text{ mL genau 0,1-molarer NaOH.}$$

Bei einem wirklichen Verbrauch von 20,25 mL Titerlösung erhält man daher den folgenden Korrekturfaktor:

$$f_k = \frac{\text{theoret. Verbr.}}{\text{wirkl. Verbr.}} = \frac{20,339}{20,25} = 1,0044$$

Die Lösung ist also $1,0044 \cdot 0,1 = 0,10044$ -molar, also etwas zu konzentriert.

Ausführung der Proben von starken Säuren oder Basen

Solange es sich um die Bestimmung von starken Säuren oder Basen handelt, gibt es nur wenige Einschränkungen. Folgende Punkte sollte man aber beachten:

- Die vorgelegte Probenmenge sollte so bemessen werden, dass der **Verbrauch bei der Titration mindestens dem 120-fachen der kleinsten Unterteilung an der Bürette** entspricht. Bei unbekannten Proben wird man dazu mit einer kleinen Vorlage einen schnellen **Vorversuch** durchführen und danach die weiteren Vorlagen bemessen. (Ein zu großer Verbrauch bringt aber meist auch keinen wesentlichen Genauigkeitserfolg!)
- Bei der Arbeit in normalen Titrierkolben wird man die Probenlösung auf mind. 50 mL und höchstens 100 mL verdünnen. (Salzfehler, bessere Sichtbarkeit)
- Bei der Ausführung einer größeren Anzahl von Titrations von einer Probenlösung (was wohl eigentlich selbstverständlich ist!) sollte man die Vorlagengröße variieren (z.B. 20 mL, 30 mL und 40 mL) und jede Titration getrennt bis zum Endergebnis berechnen. Keinesfalls sollte man aus der Summe aller Vorlagen und der Summe aller Verbrauchswerte die Analyse berechnen. Bei der getrennten Berechnung unterschiedlich großer Vorlagen werden eventuelle Trends (und damit Fehler sichtbar). Die Mittelwertbildung und Rundung auf eine sinnvolle Stellenzahl erfolgt erst als letzter Schritt!
- Bei Titrations, bei denen eine absolut umkehrbare Gleichgewichtsreaktion auf Ionenbasis abläuft (wie bei der einfachen Neutralisationsanalyse) spricht nichts dagegen, wenn man den zu erwartenden Verbrauch aus vorherigen Titrations abschätzt, und 90–95 % der Titerlösung schnell zur Probe zulaufen lässt. Erst die letzten 5–10 % wird man dann wie üblich (evtl. nach dem Auskochen der Kohlensäure) langsam und tropfenweise titrieren. Bei dieser zeitsparenden Methode sollte man aber vorher gut überlegen, ob sie auch zulässig ist!
- Die Wahl des Indikators ist bei starken Säuren oder Basen nicht sehr kritisch. Alle pH-Indikatoren mit Umschlagsbereichen zwischen Methylorange und Phenolphthalein sind brauchbar. Die Abweichung die sich aus der Spanne zwischen Äquivalenzpunkt und Umschlagspunkt des Indikators ergibt ("Titrierfehler"), fällt bei Verwendung von 0,1-molaren Titerlösungen und Arbeitsmengen von bis zu 100 mL im Titrierkolben kaum ins Gewicht. (Methylorange bis zu 0,1 mL, Mischindikator 5 bis zu 0,01 mL.)
Bei z.B. 0,01-molaren Titerlösungen steigt der Titrierfehler aber auf das 10-fache!
Günstig ist es jedenfalls, zum Titerstellen und bei den Proben den gleichen Indikator zu verwenden, wodurch sich ein gewisser Fehlerausgleich ergibt! (Der Indikator wird meist auch auf den Titerlösungsampullen angegeben!)

Anmerkung: Um den **Titrierfehler** abzuschätzen, versuche man folgende Überlegung nachzuvollziehen:

Angenommen werden 100 mL Titerlösung; Indikator Methylorange.

Am Umschlagspunkt bei pH 4 befinden sich gegenüber dem Neutralpunkt bei pH 7 ca. 10^{-4} minus 10^{-7} mol/L, also ca. 10^{-4} mol/L H^+ zuviel in der Lösung. Das sind in 100 mL Titerlösung 10^{-5} mol. Wurde mit 0,1-molarer Säure titriert, so waren diese 10^{-5} mol H^+ in 0,1 mL der Säure enthalten, weil 1 mL der 0,1-molaren Säure 10^{-4} mol H^+ enthält. Bei einer Titration mit Lauge müssten diese H^+ noch mit der gleichen molaren Menge der Lauge neutralisiert werden.

Aus der Überlegung ergibt sich, dass mit doppeltem Volumen an Lösung im Kolben, der Titrierfehler auf das Doppelte steigt. Beim (evtl. nötigen) Einsatz verdünnterer Titerlösungen, steigt der Fehler im umgekehrten Verhältnis zur Verdünnung. (Achtung: bei zu konzentrierter Lösung → evtl. Salzfehler)

Bestimmung schwacher Säuren oder Basen

Da der Äquivalenzpunkt bei der Bestimmung schwacher Basen im sauren und bei der Bestimmung schwacher Säuren im alkalischen Bereich liegt, und man am Neutralpunkt einen Teil der Probensubstanz noch gar nicht erfasst hat, spielt hier die Wahl des Indikators eine wichtige Rolle.

Für schwache Basen wie Ammoniak verwendet man fast ausschließlich den Mischindikator 5 oder Methylorange. (Ein Umschlag bei noch saureren pH-Werten vergrößert nur den Titrierfehler, ein Umschlag in weniger saurem Gebiet erfasst nicht die gesamte Ammoniakmenge.)

Für schwache Säuren wird meist Phenolphthalein verwendet. Bei sehr schwachen Säuren liegt der Umschlagsbereich dieses Indikators noch immer zu nahe dem Neutralpunkt und man muss Indikatoren wie Thymolphthalein oder Alkaliblau einsetzen. (Oftmals kommt man überhaupt nur durch den Einsatz von pH-Messelektroden zu brauchbaren Ergebnissen.)

Ausführung der Ammoniakbestimmung:

Die Probenlösung wird wie üblich vorgelegt, auf 50–100 mL verdünnt und nach Zusatz von Mischindikator 5 oder Methylorange mit 0,1-molarer HCl (oder auch 0,05-molarer HCl) bis zum Umschlag nach Grau oder Zwiebfarben titriert. Bei Verwendung von Mischindikator 5 wird die Lösung anschließend kurz aufgeköcht, um evtl. vorhandenes CO_2 auszutreiben und dann eventuell nochmals bis zum Umschlag nach Grau fertig titriert.

Zur Berechnung: 1 mL 0,1-molare HCl entspricht 1,7031 mg NH_3 bzw. 1,4007 mg Stickstoff.

Ausführung der Essigsäurebestimmung:

Die Probenlösung wird wie üblich vorgelegt, auf 50–100 mL verdünnt und nach Zusatz von Phenolphthalein mit 0,1-molarer NaOH (oder auch 0,05-molarer NaOH) bis zum ersten Auftreten einer rosa Färbung titriert. Da sich CO_2 im schwach alkalischen Bereich schlecht austreiben lässt, hat auskochen nicht viel Sinn und man betrachte den so ermittelten Verbrauch nur als Richtwert. Bei den folgenden Bestimmungen setzt man zuerst ca. 90–95 % der erwarteten Verbrauchsmenge rasch zu (man befindet sich daher noch im ganz schwach sauren Bereich) und kocht dann das CO_2 aus der Lösung aus. Anschließend wird bis zum Umschlag nach Rosa weitertitriert, was auch im noch relativ heißem Zustand der Lösung erfolgen kann.

Zur Berechnung: 1 mL 0,1-molare NaOH entspricht 6,0053 mg Essigsäure.

Anmerkungen: Analog zur Vorschrift für die Bestimmung der Essigsäure, können auch die meisten anderen organischen Carbonsäuren titriert werden. Bei mehrwertigen Säuren ist allerdings auf die Säurestärke (Dissoziationskonstante) der einzelnen Stufen zu achten. Eventuell muss ein anderer Indikator gewählt werden oder überhaupt auf eine elektrische Endpunktbestimmungsmethode übergegangen werden.

Viele organische Säuren sind in Wasser schwer löslich. (Meist gut löslich sind aber ihre Na- oder K-Salze.) In solchen Fällen hilft es, wenn man nach einem Vorversuch die Hauptmenge an Alkali zur Dispersion rasch zusetzt, evtl. das CO_2 auskocht, und dann die meist schon klare Lösung langsam bis zum Umschlag titriert.

Eine oft benutzte Methode besteht darin, die Probe durch Zusatz von (evtl. vorher neutralisiertem) Ethanol oder Isopropanol in Lösung zu bringen. Der Umschlag von Phenolphthalein wird dadurch kaum beeinflusst. (Als Titerlösung dient dann meist eine 0,1-molare KOH in Ethanol wegen der besseren Löslichkeit gegenüber NaOH.)

Getrennte Bestimmung einzelner Säurestufen bei mehrbasisigen Säuren

Betrachtet man eine beliebige einwertige Säure, so besteht diese aus dem H^+ -Ion und dem Säurerest An^- . Allgemeine Formel für die einwertige Säure daher: HAn .

Wird diese Säure in Wasser gelöst bzw. verdünnt, so zerfällt sie in das H^+ -Ion und in das Säurerestanion:



Der Doppelpfeil zeigt an, dass es sich bei dieser Reaktion um eine sogenannte Gleichgewichtsreaktion handelt. Solche Reaktionen verlaufen nicht 100%ig, sondern nur bis zu einem gewissen Ausmaß, dem Gleichgewichtszustand. Im Falle von Säuren (oder auch Basen) spricht man vom sogenannten Dissoziationsgrad. Nach diesem werden die Säuren in starke, mittelstarke, schwache und sehr schwache eingeteilt. Es gilt dabei meist die folgende Abstufung:

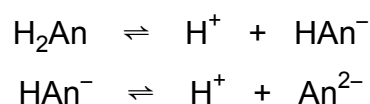
starke Säuren	über 10% dissoziiert
mittelstarke Säuren	1 – 10% - „ -
schwache Säuren	0,01 – 1% - „ -
sehr schwache Säuren	unter 0,01% - „ -

(Da der Dissoziationsgrad – also die Lage des Gleichgewichts – auch von der Konzentration und der Temperatur abhängt, bezieht sich diese Einteilung auf 1-molare Lösungen bei 20 °C.

Sie gilt natürlich in analoger Weise auch für Basen!)

Wird im Verlauf der Titration die Konzentration von H^+ vermindert, so spaltet sich weiteres HAn in Ionen auf, um das Gleichgewicht zu halten. Dieses Binden von H^+ und Nachdissoziieren von HAn erfolgt so lange, bis die gesamte Säure neutralisiert ist.

Betrachtet man eine beliebige zweiwertige Säure (H_2An), so erfolgt bei ihr die Abspaltung der H^+ -Ionen nicht in einem Schritt, sondern in zwei Stufen.



Für die meisten zweiwertigen Säuren gilt, dass der Dissoziationsgrad für das zweite H^+ -Ion um eineinhalb bis vier Zehnerpotenzen tiefer liegt als für das erste H^+ -Ion.

Aus diesem Grund stammen fast alle in der Lösung vorhandenen H^+ -Ionen aus der Dissoziation der ersten Säurestufe. Bei einer Titration werden durch die zugesetzte Base daher zuerst fast alle H^+ -Ionen der ersten Säurestufe erfasst, wie aus der folgenden Gleichung zu ersehen ist:



Erst wenn die erste Säurestufe praktisch ganz neutralisiert ist, beginnt die Neutralisation der zweiten Stufe.



Stark vereinfacht kann man die Titration einer zweiwertigen Säure vergleichen mit der Titration einer Mischung aus einer **stärkeren** einwertigen Säure mit einer wesentlich **schwächeren** einwertigen Säure, wobei beide natürlich in exakt gleicher molarer Menge vorhanden sind.

Mit geeigneten Indikatoren ist es nun möglich, nur die erste Dissoziationsstufe (also nur die stärkere Säure) oder beide Dissoziationsstufen zu erfassen:

Liegt der Umschlagsbereich des Indikators im pH-Bereich des Äquivalenzpunktes der ersten Säurestufe, so ändert dieser die Farbe, wenn alle H^+ -Ionen der ersten Säurestufe gebunden sind. Bei der Berechnung verhält sich die Säure wie eine einwertige Säure, ein Millimol NaOH entspricht daher einem Millimol der zweiwertigen Säure.

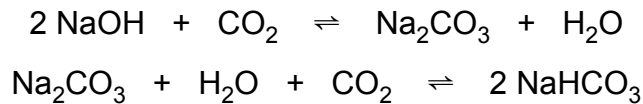
Bei Indikatoren mit einem Umschlagsbereich in deutlich alkalischen Bereich, ändert dieser seine Farbe erst, wenn auch die H^+ -Ionen der zweiten Dissoziationsstufe gebunden sind. Bei der Berechnung verhält sich die Säure wie eine zweiwertige Säure, d.h. ein Millimol NaOH entspricht einem halben Millimol der zweiwertigen Säure.

Es ist leicht einzusehen, dass sich bei gleicher Vorlagengröße die Verbrauchswerte bei Verwendung von solch unterschiedlichen Indikatoren wie 1 : 2 verhalten.

Die Wahl des Indikators muss bei zweibasigen Säuren besonders sorgfältig erfolgen. Will man alle Säurestufen erfassen, so wird üblicherweise Phenolphthalein oder auch Thymolphthalein eingesetzt. Will man aus irgendwelchen Gründen nur die erste Säurestufe erfassen, so gelingt das mit ausreichender Genauigkeit nur, wenn die beiden Dissoziationsgrade weit genug auseinander liegen und ein genau "passender" Indikator zur Verfügung steht. Wesentlich sicherer ist die Verwendung eines schreibenden pH-Messgerätes, welches die Titrationskurve mit zwei, mehr oder weniger deutlichen Stufen aufzeichnet.

Die obigen Überlegungen lassen sich natürlich auch auf drei oder vierwertige Säuren übertragen. Die Neutralisation der dritten oder vierten Säurestufe erfolgt bei diesen aber meist in extrem alkalischem Gebiet, so dass eine Titration meist nur recht ungenau oder gar nicht möglich ist. Eine Trennung zwischen der ersten und der zweiten Säurestufe gelingt nur selten (z.B. bei der Phosphorsäure), eine Trennung der anderen Säurestufen praktisch nie (auch nicht bei Einsatz von pH-Messgeräten).

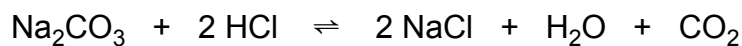
Die getrennte Erfassung der einzelnen Dissoziationsstufen von mehrwertigen Säuren oder Basen bildet die Grundlage bei der Analyse bzw. Qualitätskontrolle von Alkalimischungen aus NaOH und Soda bzw. aus Soda und Na-Hydrogencarbonat. Bei vielen technischen Prozessen wird die verwendete NaOH-Lösung durch CO₂-Einwirkung mit der Zeit unbrauchbar und muss erneuert werden. Auch Soda bzw. Sodalösung wandelt sich durch CO₂-Aufnahme langsam in Hydrogencarbonat um. Bei vielen technischen Prozessen muss daher eine dauernde Kontrolle erfolgen.



Bestimmung von reinem Natriumcarbonat

Natriumcarbonat ist zwar ein Salz, doch ist das Carbonation das Anion einer derart schwachen Säure, dass sich dieses Salz bei der Titration mit einer starken Säure wie eine 2-wertige Base verhält. (Das gilt natürlich für alle löslichen Carbonate!)

Eine vorgelegte Sodaprobe wird auf ein sinnvolles Volumen verdünnt und mit 0,1-molarer HCl gegen Methylorange bis zum Umschlag nach Zwiebelfarben titriert.



Verwendet man für die Titration einen Indikator, welcher im weniger sauren Bereich umschlägt (z.B.: Methylrot oder Mischindikator 5) so muss man nach der ersten Farbtonänderung die Titrierlösung kurz aufkochen, um das gelöste CO₂ auszutreiben. Man lässt dann wieder mindestens auf 50 °C abkühlen und titriert bis zum endgültigen Farbtonumschlag fertig.

Zur Berechnung:

$M(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{CO}_3) = 52,995 \text{ g/mol} \Rightarrow 1 \text{ mL } 0,1\text{-molare HCl} \triangleq 5,2995 \text{ mg Natriumcarbonat}$

Anmerkung: Theoretisch wäre es natürlich auch möglich nur die erste Basenstufe zu titrieren, indem man als Indikator Phenolphthalein verwendet. (Die Äquivalentteilchen wären dann einwertig.) Die Ergebnisse sind aber deutlich ungenauer, der Arbeitsaufwand bzw. die nötige Sorgfalt wesentlich höher. (Ausführung und Beschreibung siehe Methode nach Warder bei der Trennung Natriumcarbonat/Natriumhydroxid auf der nächsten Seite.)

Bestimmung von Natriumcarbonat neben Natriumhydroxid

Für diese Analyse sind zwei unterschiedliche Methoden in Verwendung:

Die **Methode nach Warder** ist relativ rasch durchzuführen, ergibt aber etwas weniger genaue Ergebnisse (die aber für technische Zwecke ausreichend sind).

Die **Methode nach Winkler** ist in der Durchführung etwas aufwendiger, die Ergebnisse besitzen im allgemeinen aber höhere Genauigkeit.

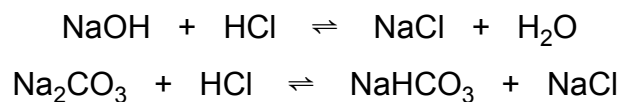
Probenvorbereitung:

Ca. 1 Gramm Ätznatron bzw. die entsprechende Menge technischer Lauge werden in einem 250-mL-Messkolben in ausgekochtem, also CO₂-freiem Wasser gelöst und der Kolben aufgefüllt.

Methode nach Warder:

Man legt 20–40 mL der Probenlösung vor, verdünnt auf mindestens 200 mL mit **möglichst kaltem**, ausgekochtem Wasser und titriert dann **tropfenweise langsam** mit 0,1-molarer HCl gegen Phenolphthalein als Indikator. Das ergibt den "**Verbrauch a**".

Bei dieser Titration laufen die folgenden Reaktionen ab:



Bei richtiger Ausführung (d.h. möglichst kalt, starke Verdünnung, gut umschwenken, langsame tropfenweise HCl-Zugabe) bildet sich nur Wasser, Kochsalz und Na-Hydrogencarbonat, ohne dass CO₂ verloren geht. Na-Hydrogencarbonatlösung besitzt aber je nach Verdünnung pH-Werte von ca. 8,2 – 8,3. D.h. Phenolphthalein schlägt nach farblos um, wenn die letzten Sodaanteile reagiert haben.

Ein Milliliter von Verbrauch a entspricht daher 1/10 mmol NaOH bzw. 1/10 mmol Soda.

Man setzt nun der obigen austitrierten Lösung als zweiten Indikator etwas Methylorange zu, und titriert mit 0,1-molarer HCl wie üblich weiter bis zum Umschlag von Gelb nach Orange.

Das ergibt den "**Verbrauch b**".

Bei dieser Titration läuft die folgende Reaktion ab:



Ein Milliliter von Verbrauch b entspricht daher 1/10 mmol Na-Hydrogencarbonat und damit 1/10 mmol Soda in der ursprünglichen Probenmischung.

Zur Berechnung:

In Verbrauch a ist die Hälfte der zur Neutralisation des Sodaanteils nötigen HCl enthalten. Diese Hälfte entspricht dem Verbrauch b. Es ergibt sich daher:

1 mL (Verbrauch a – Verbrauch b) \triangleq 1/10 mmol NaOH \triangleq 3,9997 mg NaOH

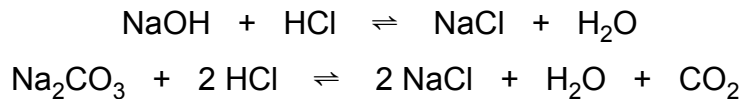
1 mL Verbrauch b \triangleq 1/10 mmol Na₂CO₃ \triangleq 10,599 mg Soda

Methode nach Winkler:

Bei dieser Methode werden zwei gleich große Probenvorlagen unter verschiedenen Reaktionsbedingungen titriert, wobei einmal das gesamte Alkali und einmal nur der NaOH-Anteil der Probe erfasst wird. Die Differenz entspricht dann natürlich dem Sodaanteil in der Probe.

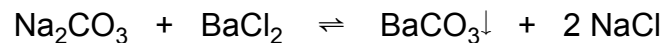
- a) Ein aliquoter Teil der Probe wird wie üblich gegen Methylorange mit 0,1-molarer HCl bis zum Umschlag nach Zwiebfarben titriert. Das ergibt den "**Verbrauch a**".

Bei dieser Titration laufen die folgenden Reaktionen ab:



- b) Eine gleich große Vorlage wird mit ausgekochtem Wasser auf ca. 150 mL verdünnt und dann bei möglichst tiefer Temperatur mit einer überschüssigen Menge, gegen Phenolphthalein neutralisierter Ba-Chloridlösung versetzt (ca. 10 mL 5%ige Lsg.).

Dadurch wird das Carbonat als schwer lösliches Ba-Carbonat ausgefällt:



Das bedeutet, dass sich aus der alkalisch reagierenden Soda das neutral reagierende Kochsalz bildet, welches bei der anschließenden Titration mit HCl natürlich nicht reagieren kann. Der ausgefallene Niederschlag aus Ba-Carbonat reagiert mit der Titerlösung ebenfalls praktisch nicht, solange sich die Lösung zumindest im schwach alkalischen Bereich befindet und man langsam und möglichst kalt titriert. Da Ba-Hydroxid in Wasser relativ gut löslich ist, wird der NaOH-Anteil der Probe mit dem zugesetzten Ba-Chlorid keine Reaktion zeigen.

Nach der Fällung wird (ohne abzufiltrieren) die freie NaOH mit 0,1-molarer HCl gegen Phenolphthalein bis zur Entfärbung der Lösung titriert. Man erhält den "**Verbrauch b**".

Zur Berechnung:

1 mL Verbrauch b \triangleq 1/10 mmol NaOH \triangleq 3,9997 mg NaOH

1 mL (Verbrauch a - Verbrauch b) \triangleq 1/10 mmol $\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3$ \triangleq 5,2995 mg Soda

Bestimmung von Natriumcarbonat neben Natriumhydrogencarbonat

Bei dieser Bestimmung wird die Methode nach Winkler etwas abgewandelt, indem man durch eine Rücktitration den Hydrogencarbonatgehalt bestimmt. Bei der im Verlauf der Analyse benötigten NaOH-Titerlösung wird durch die Methode nach Winkler der wirkliche NaOH-Gehalt bestimmt, wodurch eine dritte Titration nötig wird.

Probenvorbereitung:

1–2 g der Probe oder eine entsprechende Menge einer Probenlösung werden analysengenau in einen 250-mL-Messkolben eingewogen, in kaltem ausgekochtem Wasser gelöst und der Kolben dann bis zur Marke aufgefüllt.

Zur Bestimmung werden insgesamt **drei Titrations** durchgeführt:

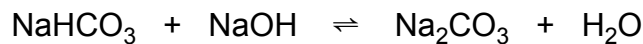
a) Ein aliquoter Teil der Probe (z.B. 25 mL) wird mit 0,1-molarer HCl gegen Methylorange bis zum Umschlag nach Zwiebfarben titriert. Man erhält den "**Verbrauch a**".

Dieser entspricht dem gesamten Alkali, also der Summe aus Carbonat und Hydrogencarbonat.

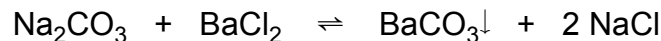
b) Eine gleich große Vorlage wird mit 150 mL ausgekochtem Wasser verdünnt und dann bei möglichst tiefer Temperatur mit 25 mL 0,1-molarer NaOH und anschließend mit 20 mL einer 5%igen, gegen Phenolphthalein neutralisierten Bariumchloridlösung versetzt. Man lässt dann etwa 5 Minuten bedeckt stehen und titriert abschließend die überschüssige, nicht zur Neutralisation des Hydrogencarbonats verbrauchte NaOH mit 0,1-molarer HCl gegen Phenolphthalein zurück (kalt, langsam, tropfenweise!). Man erhält den "**Verbrauch b**".

Unter Punkt b) spielen sich folgende Reaktionen ab:

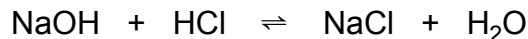
1.) *Neutralisation des neben der Soda vorhandenen Hydrogencarbonats durch die zugesetzte NaOH, wobei natürlich die entsprechende Menge NaOH verbraucht wird:*



2.) *Das neu gebildete Carbonat und das aus der ursprünglichen Probe stammende Carbonat werden durch das zugesetzte Ba-Chlorid als Ba-Carbonat ausgefällt, wodurch die Lösung nur mehr NaCl, überschüssiges BaCl₂ und die unter Punkt 1 nicht verbrauchte NaOH enthält:*



3.) *Die nicht verbrauchte NaOH wird bei der Titration neutralisiert, ohne dass das ausgefallte Ba-Carbonat angegriffen wird:*



c) Da 0,1-molare NaOH meist eine gewisse Menge Carbonat enthält, muss man deren wirksame Menge gesondert feststellen. (Man bestimmt praktisch wieviele mL 0,1-molare NaOH man vor der Titration bei Punkt b) wirklich zugesetzt hat; der Rest auf 25 mL war Sodalösung.)

Man verdünnt dazu 25 mL der NaOH-Titerlösung mit ca. 100 mL ausgekochtem Wasser und setzt dann bei möglichst tiefer Temperatur ca. 10 mL, gegen Phenolphthalein neutralisierte Ba-Chloridlösung zu, um das Carbonat als schwer lösliches Ba-Carbonat auszufällen.

Nach der Fällung wird (ohne abzufiltrieren) die freie NaOH mit 0,1-molarer HCl gegen Phenolphthalein bis zur Entfärbung der Lösung titriert (langsam, tropfenweise!).

Man erhält den "**Verbrauch c**".

("Verbrauch c" kann natürlich höchstens 25 mL erreichen, sollte aber möglichst hoch sein!)

Zur Berechnung:

1 mL (Verbrauch c – Verbrauch b) \triangleq 1/10 mmol NaHCO₃ \triangleq 8,4007 mg Na-Hydrogencarbonat

Das gleiche Volumen wurde auch bei der Titration a) für den Hydrogencarbonatanteil verbraucht!

Dadurch ergibt sich für die Berechnung des Sodaanteils:

1 mL (Verbrauch a – (Verbr. c – Verbr. b)) \triangleq 1/10 mmol $\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3$ \triangleq 5,2995 mg Soda