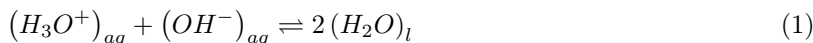


Zusammenfassung

Im folgenden Versuch soll zuerst die Stoffmenge von Natriumchlorid einer unbekannt Probe mittels Ionenaustausch und anschließender Säure-Base-Titration ermittelt werden. Im zweiten Teil wird die Titrationskurve einer schwachen Säure aufgezeichnet und deren pK_s -Wert sowie Konzentration bestimmt.

1 Chemische Grundlagen

Das Verfahren der Titration wird allgemein zur quantitativen Analyse von gelösten Stoffen in zumeist wässriger Lösung eingesetzt. In diesem Versuch kommt das verbreitete Verfahren der Säure-Base-Titration zum Einsatz. In unserem Fall wird eine starke Säure (Salzsäure) mit einer starken Base (Natronlauge) titriert. Dabei wurde der Titration ein Ionenaustausch vorangeschaltet, um die Konzentration von Natriumchlorid (i.e. Natrium-Ionen) mit einer vergleichsweise einfachen Säure-Base-Titration bestimmen zu können. Hierfür wird ein auf einer Kunstharzmatrix basierender Hydroxoniumionenaustauscher eingesetzt. Dieser tauscht die Na^+ -Ionen im Verhältnis 1 : 1 durch H_3O^+ -Ionen aus, welche im nächsten Schritt einfach titriert werden können. Die Neutralisationsreaktion läuft dann nach folgendem Schema ab



Am Äquivalenzpunkt wurde die anfangs vorhandene Säure vollständig neutralisiert. Dieser Punkt (genauer: Bereich) kann mit einem passend gewählten Indikator (in unserem Fall: Phenolphthalein) visuell angezeigt werden.

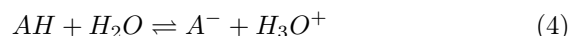
Die Stoffmenge des Analyten (Salzsäure bzw. Natriumchlorid) berechnet sich dann zu

$$n(x) = V_t(x) \cdot c_{Ma} = V_t(x) \cdot c_{NaOH} \quad (2)$$

Die Masse des gelösten Analyten ergibt sich als

$$m(x) = M_x \cdot n(x) = M_x \cdot V_t(x) \cdot c_{NaOH} \quad (3)$$

Bei der Titration einer schwachen Säure kann neben dem *Äquivalenzpunkt* zudem der *Halbäquivalenzpunkt* ermittelt werden. Das Reaktionsschema einer schwachen Säure lautet



In diesem Sinne gilt nach der HENDERSON-HASSELBALCH-Gleichung

$$pH = pK_s + \lg \frac{c(A^-)}{c(AH)} \quad (5)$$

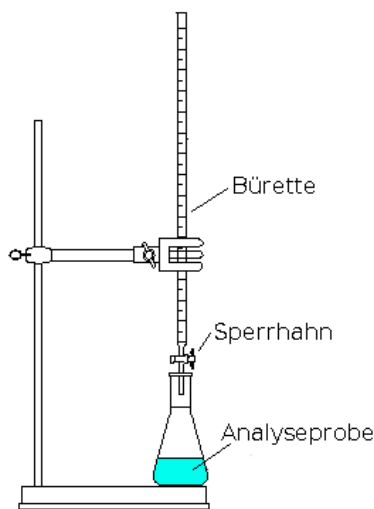


Abbildung 1: Titrationsaufbau

Und damit folgt für den Halbäquivalenzpunkt mit $c(A^-) = c(AH)$ sofort $pH = pK_s$.

Da der Halbäquivalenzpunkt *nicht* durch einen Indikatorumschlag angezeigt werden kann und zudem über den Äquivalenzpunkt bestimmt wird, welcher die Wendestelle der Titrationskurve darstellt, wird für die Bestimmung des pK_s -Wertes eine eben solche mit einem elektrischen pH-Meter aufgenommen. Dieses beruht auf dem moderneren Verfahren der Glas-Elektroden-Messkette (Details hierzu siehe Skript).

2 Versuch

2.1 Versuchsaufbau

Der Versuchsaufbau für die Titration entsprach Abb. 1. Die Säule des Ionen-Austauschers war am selben Stativ befestigt.

2.2 Versuchsdurchführung

1. Analyse der Natriumchloridlösung

Im ersten Schritt wurde der Ionen-Austauscher regeneriert, indem mittels 30 ml 4M-Salzsäure angelagerte Na^+ -Ionen verdrängt und durch H_3O^+ ersetzt wurden. Nachdem der Ionenaustauscher intensiv mit demin. Wasser durchgespült worden war und keine H_3O^+ oder Cl^- -Ionen mehr nachweisbar waren (pH-Papier, Silbernitrat-Lösung), wurden exakt 25 ml der Analyselösung in den Austauscher gegeben. Nachdem diese und weitere 150 ml demin. Wasser durch den Austauscher geflossen waren, konnte die aufgefangene Lösung mit 0,1M-Natronlauge nach Zugabe von einigen Tropfen Phenolphthalein bis zum Umschlag (von farblos nach pink) titriert werden. Die gesamte Prozedur (bis auf die Regeneration) wurde zwei mal durchgeführt.

2. Analyse der schwachen Säure

Die ausgegebene Probe wird auf 100 ml aufgefüllt. Exakt 25 ml werden in einen Erlenmeyer gegeben und auf 100 ml mit demin. Wasser aufgefüllt. Mit dem pH-Meter wird nun der pH-Wert gemessen. Danach werden in 1 ml-Schritten insgesamt 20 ml 0,1M-Natronlauge zugegeben. Nach jeder Zugabe wird der pH-Wert gemessen und die Glaselektrode mit demin. Wasser gespült. Die ermittelten pH-Werte werden gegen das Volumen aufgetragen (siehe Anhang).

3 Auswertung

3.1 Daten

Bei der Säure-Base-Titration zur Bestimmung des Natriumchlorid-Gehalts wurden folgende kritischen Werte ermittelt:

| Titration 1 | | Titration 2 | |
|-------------|----------|-------------|----------|
| Farbton | Volumen | Farbton | Volumen |
| blass pink | 11,35 ml | blass pink | 11,45 ml |
| pink | 11,55 ml | pink | 11,55 ml |

Damit ergibt sich ein gemittelttes Titrationsvolumen von $\bar{V}_t = \frac{11,35 \text{ ml} + 11,55 \text{ ml} + 11,45 \text{ ml} + 11,55 \text{ ml}}{4} \approx 11,48 \text{ ml}$
 Die Messwerte der Titrationskurve der schwachen Säure finden Sie im Anhang.

3.2 Rechnungen

1. Analyse der Natriumchloridlösung (P7: Probe 7)

Nach Gleichung (3) folgt unter Berücksichtigung der Tatsache, dass bei jeder Titration nur $\frac{1}{4}$ der Gesamtmenge an gelöstem Natriumchlorid titriert wurden

$$m(P7) = 4 \cdot M_{NaCl} \cdot V_t(P7) \cdot c_{NaOH} = 4 \cdot 58,443 \frac{g}{mol} \cdot 11,48 \cdot 10^{-3} l \cdot 0,1 \frac{mol}{l} \approx 268 \text{ mg} \quad (6)$$

Der Sollwert beträgt $m_s(P7) = 237 \text{ mg}$. Damit ergibt sich ein relativer Fehler von $\delta = \frac{m(P7) - m_s(P7)}{m_s(P7)} = \frac{268 - 237}{237} \approx 13,1\%$.

2. Analyse der schwachen Säure (S4: Säure 4)

Der Äquivalenzpunkt liegt bei $V_a(S4) = \frac{14+13}{2} \text{ ml} = 13,5 \text{ ml}$. Damit liegt der Halbäquivalenzpunkt bei $V_h(S4) = \frac{1}{2} V_a(S4) = 6,75 \text{ ml}$.

Wir ermitteln den pK_s -Wert der Säure nach Gleichung (5) zu $pK_s(S4) \approx 4,58 + \frac{3}{4}(4,74 - 4,58) = 4,70$.

Der ausgelegten Tabelle zufolge handelt es sich damit um *Essigsäure*.

Der Literaturwert der Essigsäure beträgt $pK_s^0 = 4,76$.

Damit ergibt sich ein relativer Fehler von $\delta = \frac{pK_s(S4) - pK_s^0}{pK_s^0} = \frac{4,7 - 4,76}{4,76} \approx -1,3\%$.

Die Stoffmenge der Essigsäure im Probekolben ergibt sich zu

$$m(S4) = 4 \cdot M_{ACT} \cdot V_a(S4) \cdot c_{NaOH} = 4 \cdot 60,05 \frac{g}{mol} \cdot 13,5 \cdot 10^{-3} l \cdot 0,1 \frac{mol}{l} \approx 324 \text{ mg} \quad (7)$$

Der Sollwert beträgt $m_s(S4) = 323 \text{ mg}$. Damit ergibt sich ein relativer Fehler von $\delta = \frac{m(S4) - m_s(S4)}{m_s(S4)} = \frac{324 - 323}{323} \approx 0,3\%$.

3.3 Fehlerdiskussion

Folgende Effekte können das Ergebnis verfälscht haben:

- Bei den kritischen Volumenmessungen (Kolben auffüllen, Vollpipette) können Messfehler auftreten.
- Falls der Ionenaustauscher nicht vollständig neutral reagiert, gelangt eine zu hohe Konzentration an Oxonium-Ionen (in Form von Restsäure) in den Titrationsanalyten. Die Titrationsergebnisse fallen dann zu hoch aus. Dies könnte u.U. eine Erklärung für die hohe Abweichung von 15,5% darstellen. Dagegen spricht allerdings, dass die *zweite* Titration ein tendenziell noch höheres Ergebnis geliefert hat, wobei der Ionenaustauscher in der Zwischenzeit *nicht* regeneriert wurde. Wäre Restsäure für die Abweichung verantwortlich, hätte die zweite Titration dennoch einen niedrigeren Wert liefern müssen (durch das Auswaschen der Säure im Zuge der ersten Titration).
- Bei der Titration mit visueller Endpunkterkennung treten zwangsläufig Fehler bezüglich eben dieser auf.
- Da unsere Bürette undicht war, ist es u.U. möglich, dass diese trotz anfänglicher Befüllung zum Zeitpunkt des Titrationsbeginns nicht mehr vollständig gefüllt war. In diesem Fall hätten wir für die Berechnung der Stoffmenge zu große Volumina zu Grunde gelegt, welche in der beobachteten, ebenfalls zu großen Gesamtmasse resultieren würden.