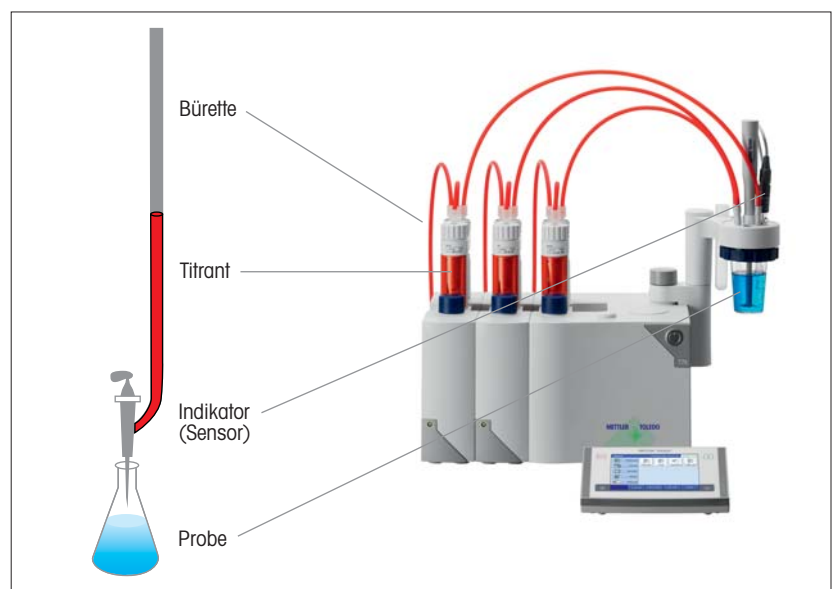
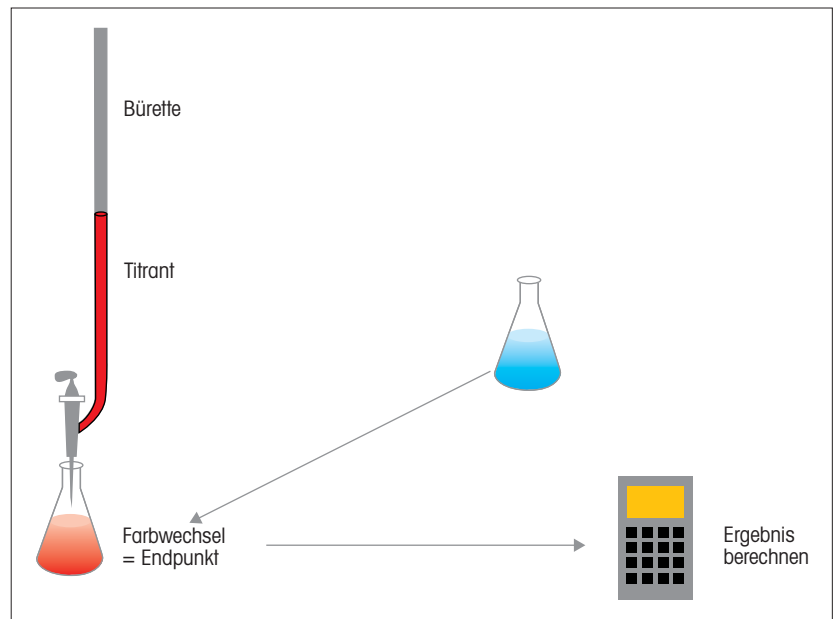


Titration

Die Titration ist eine Methode zur quantitativen Bestimmung einer chemischen Verbindung in einer Probe. Dies geschieht durch kontrollierte Zugabe eines Reagenzes (Titrant) bekannter Konzentration über eine Glasbürette mit Hahn, einer Dosiereinrichtung oder mit einem Titrator. Die dabei ablaufende chemische Reaktion zwischen Verbindung (Analyt) und Reagenz (Titrant) muss quantitativ, selektiv und schnell ablaufen und sollte einer einfachen Stöchiometrie folgen.

Wichtig ist außerdem, dass der Endpunkt der Reaktion eindeutig erkennbar ist. Dies kann z.B. mithilfe eines Indikators erreicht werden, der das Ende einer Reaktion durch Farbumschlag anzeigt.



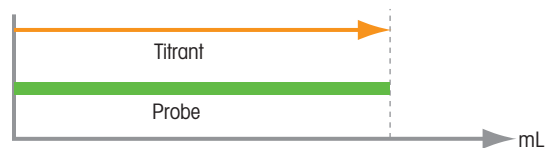
Alles zu unseren automatischen Titratoren steht auf den Seiten 370ff.



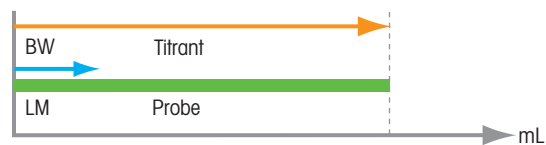
Zur Ermittlung des EP* bzw. EQP* sind verschiedene Titrationstechniken im Gebrauch

Direkte Titration

Der Titrant reagiert direkt mit der Probe (Analyt). Voraussetzung ist, dass die Reaktion schnell abläuft und der Endpunkt der Titration eindeutig erkannt werden kann. Wenn das Lösungsmittel selbst mit dem Titrant reagiert, muss zunächst dessen Blindwert ermittelt werden, ehe die zu analysierende Probe zugegeben wird. Der tatsächliche Gehalt einer Probe ergibt sich dann abzüglich des ermittelten Blindwerts.



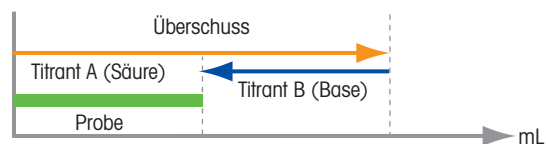
$$\text{Ergebnis} = \text{Verbrauch Titrant}$$



$$\text{Ergebnis} = \text{Verbrauch Titrant} - \text{Blindwert}$$

Rücktitration

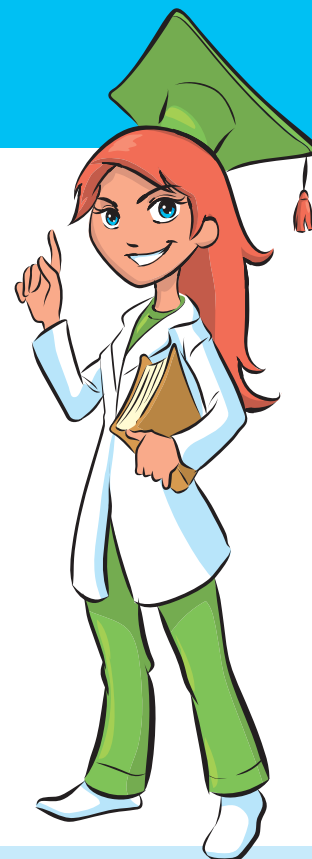
Dieser Methode bedient man sich dann, wenn die Umsetzung zu langsam abläuft und/oder der EP nicht eindeutig ermittelt werden kann. Man gibt dann einen Überschuss an Titrant A zur gelösten Probe und titriert danach den Überschuss mit einem Titranten B zum EP oder EQP.



$$\text{Ergebnis} = \text{Überschuss} - \text{Verbr. Titrant B}$$

* EP = Endpunkt; EQP = Äquivalenzpunkt

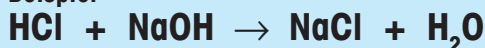
Reaktionstypen für die Titrationsen



Säure-Base-Titration

Die Reaktion kann in wässriger und nichtwässriger Phase durchgeführt werden.

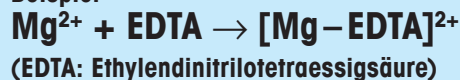
Beispiel



In der Praxis wird mit dieser Reaktion der Säuregehalt in Milch, Wein, Säften oder Ketchup, freien Fettsäuren in Speisefetten und Ölen oder die Konzentration von HCl, Ammoniak oder Aminen ermittelt.

Komplexometrische Titration

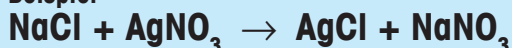
Beispiel



Die Reaktion kann verwendet werden zur Bestimmung der Gesamthärte von Wasser (Ca & Mg), des Calciumgehalts in Käse und Milch, zur Zementanalyse (Al, Fe, Mg, Ca) und der Konzentration von Ionen in galvanischen Bädern (Cu, Zn, Cd).

Fällungstitration

Beispiel

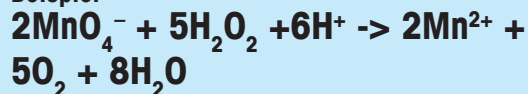


Bei der Reaktion fällt ein anfangs weißer Niederschlag von AgCl aus. Die Reaktion dient z.B. zur Bestimmung des NaCl-Gehalts in Lebensmitteln wie in Ketchup, Chips, Käse, des Chloridgehalts in Wasser, Abwasser oder zur Bestimmung des Silbergehalts in Münzen und Edelmetallen.

Redox-Titration

Zu den Redoxreaktionen zählen u.a. die Diazotierung, die Manganometrie, die Iodometrie, die Cerimetrie und die Karl Fischer-Reaktion.

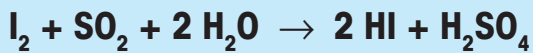
Beispiel



Die Reaktion dient z.B. zur Bestimmung von Sulfid in Wein, des Vitamin C-Gehalts in Fruchtsäften, des Goldgehalts in Legierungen, der Konzentration von Ionen galvanischer Bäder (Cu, Ni, Cr) oder zur Bestimmung von Peroxiden.

Karl Fischer-Titration

Die Karl Fischer Titration ist eine der meist verbreitetsten Titrationsarten. Sie ist in vielen Fällen der industriellen Produktion sowie in der Forschung und Entwicklung wichtig.

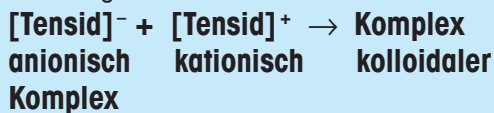


Die Karl Fischer Reaktion basiert auf der Bunsen-Reaktion. Sie ist selektiv für Wasser, verläuft schnell (1–2 min.) und erfasst einen großen Messbereich (1 ppm – 100 %).

Trübung

Bestimmung oberflächenaktiver Tenside

Die Trübungsreaktion verläuft entsprechend der Gleichung

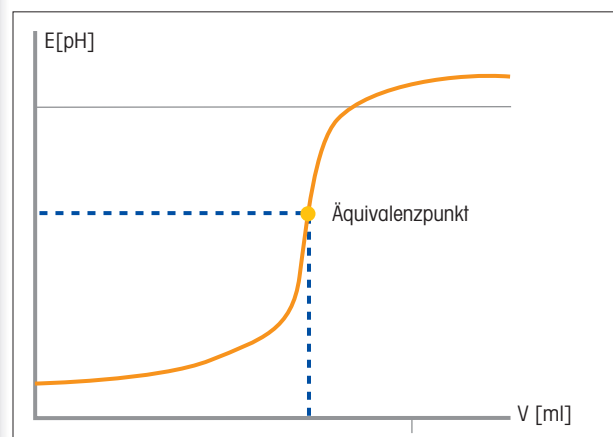


klare Lösung

trübe Lösung

Bedeutung hat die Reaktion im Bereich Waschmittel, Weichspüler, Zahnpasten, Kosmetika und Papier.

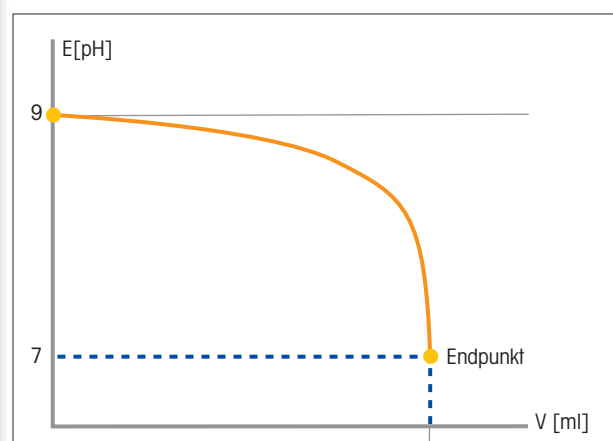
Äquivalenzpunkt Titration (EQP)



Das Ende der Titration

Der Endpunkt (EP) oder der Äquivalenzpunkt (EQP) einer quantitativen Messung wird entweder elektrochemisch (potenziometrisch, voltametrisch, amperometrisch), konduktometrisch oder fotometrisch (Farbumschlag) ermittelt.

Endpunkt Titration (EP)



Wasserbestimmung nach Karl Fischer

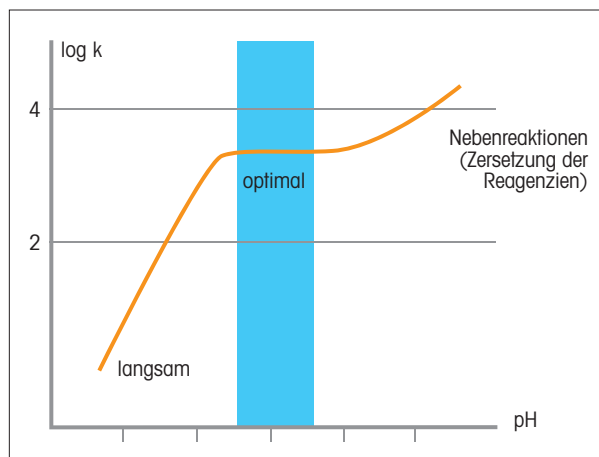
Die Kenntnis des Wassergehalts ist für die Bewertung von Rohstoffen und Endprodukten in der Forschung, Medizin, Pharma, Lebensmittelindustrie, Bauindustrie usw. von grundlegender Bedeutung. Er beeinflusst Produkteigenschaften wie die mikrobiologische Stabilität und Lagerfähigkeit, die Rieselfähigkeit und Konsistenz, Fließeigenschaften und Viskosität. So müssen z. B. die in Pharmaprodukten enthaltenen Wassermengen bekannt sein, weil ihre Haltbarkeit, Stabilität und Wirksamkeit stark vom Wassergehalt abhängen können.

Die Wasserbestimmung nach Karl Fischer ist eine Redoxreaktion (basierend auf der Bunsen-Reaktion), bei der Schwefeldioxid durch Iod in Gegenwart von Wasser oxidiert wird:



Karl Fischer-Reaktion

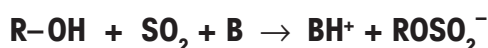
Karl Fischer-Titratoren
ab Seite 382.



Optimaler pH-Bereich: 5 - 7

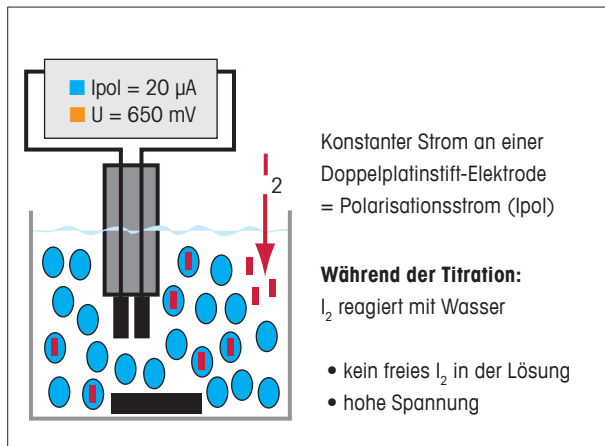
Ursprünglich wurde die Reaktion in wasserfreiem Methanol mit Iod, Schwefeldioxid und überschüssigem Pyridin als Puffer durchgeführt. Später wurde Pyridin durch das unbedenklichere Imidazol ersetzt. Die Stöchiometrie der Reaktion für das Verhältnis $\text{H}_2\text{O}:\text{I}_2:\text{SO}_2$ ist in Alkoholen 1:1, in nichtalkoholischen Lösungsmitteln 2:1. Höhere Wassergehalte (ab $\sim 1\text{mol/l}$) können ebenfalls die Stöchiometrie verändern.

In alkoholischer Lösung bildet sich zunächst ein saurer Ester der schwefeligen Säure, der durch die anwesende Base (B) neutralisiert wird. Danach erfolgt die Oxidation mit Iod zum Schwefelsäuremonoester:

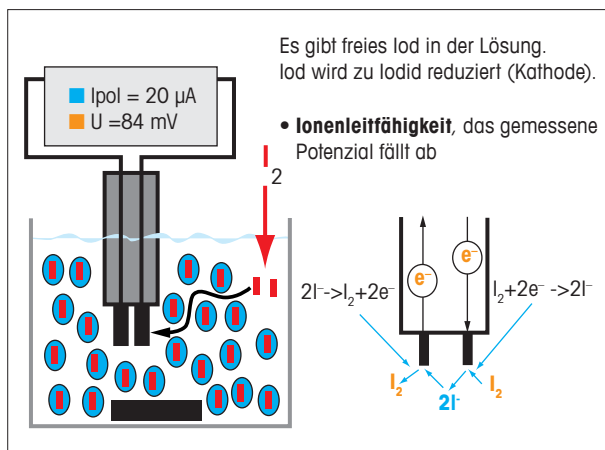


Die Umsetzung läuft so lange ab, bis das gesamte Wasser in der zu analysierenden Probe verbraucht ist. Die optimale Reaktionsgeschwindigkeit liegt etwa bei pH 5,5–7. Man benutzt deshalb Basen (Imidazol) für saure und Säuren (Salicylsäure) für basische Proben, um den pH-Wert einzuhalten. Bei $\text{pH} < 5$ ist die Reaktionsgeschwindigkeit sehr niedrig, bei $\text{pH} > 7$ ändert sich aufgrund von Nebenreaktionen die Stöchiometrie der Reaktion.

KF-Lösungen



Bivoltametrische Indikation – Endpunkt



Endpunkt – alles Wasser hat mit I_2 reagiert

Handelsübliche KF-Reagenzien werden als Zweikomponenten- oder Einkomponenten-System angeboten:

Zweikomponentensystem

Lösung a: Vorgetrocknete ($\sim 0.005\%$ H_2O), methanolische Lösung von SO_2 und einem Amin.

Lösung b: Methanolische Iod-Lösung mit einem fest eingestellten Titer, der sich auch bei längerer Lagerung nicht ändert.

Einkomponentensystem

I_2 , SO_2 und ein Amin (Imidazol) sind in Ethylenglycolmonomethylether ($CH_3O-CH_2-CH_2-OH$) gelöst. Der eingestellte Titer verringert sich bei längerer Lagerung und muss deshalb vor Verwendung durch eine Eichmessung erneut bestimmt werden.

Volumetrische Titration

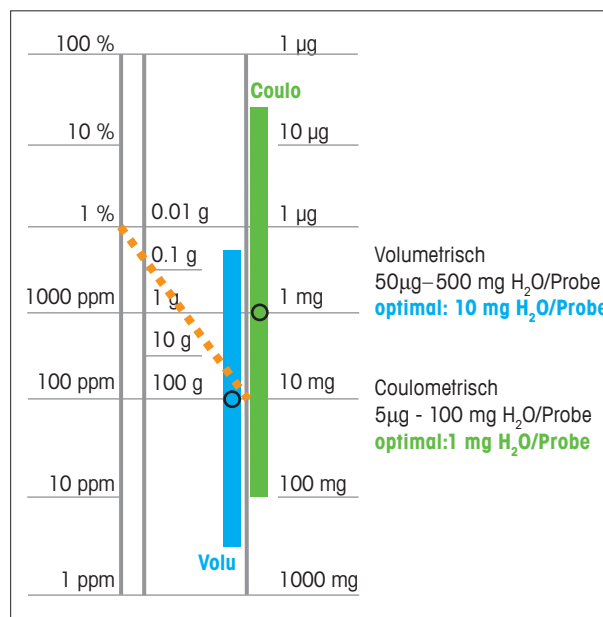
Die volumetrische Titration über eine präzise funktionierende Kolbenbürette ermöglicht die Analyse von Proben mit einem Wassergehalt zwischen 100 ppm und 100%. Das erforderliche Iod wird als Maßlösung (Titriermittel) zugegeben. Über den Verbrauch wird der Wassergehalt berechnet. Den Endpunkt der Titration erkennt man an einem geringen Jodüberschuss, der visuell, fotometrisch, potenziometrisch oder voltametrisch detektiert werden kann.

Coulometrische Titration

Bei Proben mit weniger als 1 mg Wasser ist die Coulometrie die Methode der Wahl. Das Titriermittel Iod wird nicht durch eine Bürette dosiert, sondern direkt in einer iodidhaltigen Lösung von einer Generatorelektrode durch anodische Oxidation erzeugt. Dadurch erübrigt sich auch eine Konzentrationsbestimmung des Titriermittels.

Die elektrochemische Erzeugung von Iod basiert auf dem Faradayschen Gesetz, nach dem 1 Mol erzeugtes Iod 96 485 C entsprechen. Der gemessene Strom entspricht deshalb exakt dem Wassergehalt der Probe.

Mit dieser sehr empfindlichen Methode können noch Konzentrationen von etwa 10 µg nachgewiesen werden. Bei Proben mit mehr als 5% Wasser ist die Coulometrie vergleichsweise aufwändig. Deshalb müssen kleine Probenmengen eingesetzt werden, damit nicht zu lange Titrationszeiten entstehen.



Ideale Probengröße

Vortrocknung

Feststoffe können normalerweise nicht direkt zugegeben werden. Sie werden deshalb extern extrahiert oder über einen Ausheizofen verdampft und automatisch in die Titriereinheit überführt. Diese Prozedur ist immer dann erforderlich, wenn die Probe in keinem Lösungsmittel löslich ist, mit dem Titriergemisch reagieren würde oder die Funktion der Messelektroden beeinflussen könnte.



Karl Fischer-Equipment
mit Trockner bieten wir
auf Seite 389.

Die Karl Fischer-Titration ist anspruchsvoller als die meisten anderen volumetrischen Titrationen, weil Wasser überall zugegen ist und Feuchtigkeit oder gar Wassereintritt das Ergebnis verfälschen. Außerdem können Nebenreaktionen das Ergebnis verfälschen. Dies ist z.B. der Fall, wenn Aldehyde und Ketone mit dem im Lösemittel enthaltenen Methanol reagieren.