

CCA-1360

YU ISSN 0011-1643

UDC 543.257

Kurzmittteilung

**Die potentiometrische Fällungstitrations mit der Glaselektrode.  
Elektroanalytische Endpunktbestimmung im System  
 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ — $\text{K}_2\text{CrO}_4$**

*Danilo Dobčnik*

*Institut für Chemie, Technische Hochschule, Universität Maribor, Smetanova 17,  
62000 Maribor, Jugoslawien*

Eingegangen am 17. Juni 1982.

Die hydrolytischen potentiometrischen Fällungstitrations  $\text{Ba}^{2+}$  mit  $\text{CrO}_4^{2-}$ , und umgekehrt  $\text{CrO}_4^{2-}$  mit  $\text{Ba}^{2+}$  Ionen mit Hilfe der Glaselektrode in 50% Methanollösungen werden beschrieben. Der Indikationsvergleich des Endpunktes wird mit zwei Methoden, deren Anwendung aus den Formen der Titrationskurven ersichtlich ist, angegeben. Die relativen Standardabweichungen der beschriebenen Titrations sind 0.19 und 0.15%.

Das Prinzip der Fällungstitrations von Anionen in nichtgepufferten Lösungen basiert auf der Hydrolyse des Titrator-Metallions, wodurch die instrumentelle Indikation des Endpunktes unter Aufzeichnung der Veränderung des pH-Wertes der titrierten Lösung ermöglicht wird.

Dieses Prinzip wurde von Baudisch et al.<sup>1</sup> bei der Sulfatbestimmung in wässrigen Lösungen unter Zusatz eines nichtpolaren Lösungsmittels angewendet.

Gaál et al.<sup>2</sup> haben die biamperometrischen und bipotentiometrischen Titrations unter Anwendung einer Reihe von Elektrodenpaaren beschrieben und den Vergleich mit den potentiometrischen Fällungstitrations mit der Glaselektrode zur Sulfat und Oxalatbestimmung mit dem Titrator  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  hergestellt. Der Endpunkt wird im Umschlag der Titrationskurve indiziert. Auf dieselbe Weise wird auch das Fluorid mit Lanthannitrat und Thoriumnitrat in 75% Äthanollösungen titriert<sup>3,4</sup>.

Frenzel et al.<sup>5</sup> weisen auf die potentiometrische Bestimmung des Bleies mit Kaliumchromat in wässriger Lösung bei ausgewählten pH-Wert mit Hilfe der Glaselektrode hin. Der Äquivalentpunkt ist mit dem Tangentenschnittpunkt bestimmt. Auf diese Weise wird auch der Endpunkt bei Feststellung des Kalziums im Trinkwasser<sup>6</sup> und Kupfers in Legierungen des Typs Cu—Sn<sup>7</sup> mit dem Titrator  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  in 50% Methanollösungen bestimmt.

Im vorliegenden Beitrag wird der Vergleich beider Indikationsarten im System  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ — $\text{K}_2\text{CrO}_4$  dargestellt.

## EXPERIMENTELLES

*Chemikalien und Lösungen*

Sämtliche angewendeten Chemikalien trugen die Bezeichnung p. a. Die entsprechenden Lösungen wurden auf herkömmliche Art vorbereitet.

Als komparative Bestimmung wurde Barium mit  $K_2CrO_4$  Lösung konduktometrisch titriert.

*Geräte*

pH-Meter, Orion Research — 701, Glaselektrode Type 91-01-00, Referenzelektrode Type 90-00-01, Magnetmischer, automatische Mikrobürette mit Gradierung 0,02 ml. Die Glaselektrode wurde mit dem Phthalatpuffer (pH 4,01) und Boratpuffer (pH 9,50) kalibriert.

*Chromat Titration mit  $Ba(NO_3)_2$  als Titrator*

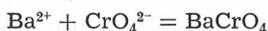
Im Polythylenkolben werden 5 ml 0,1 M Lösung des Kaliumchromats abgemessen, mit Wasser auf 50 ml verdünnt, 50 ml Methanol zugegeben und mit 0,1 M Titratorlösung titriert.

*Barium Titration mit  $K_2CrO_4$  als Titratoren*

5 ml 0,1 M Lösung  $Ba(NO_3)_2$  werden auf dieselbe Art wie bei vorangegangenem Verfahren verdünnt. Der anfängliche pH-Wert der titrierten Lösung wird mit 0,1 M HCl und 0,1 M NaOH auf 4,0 angesetzt und mit 0,1 M Titratorlösung titriert. Die Titrationsgeschwindigkeit beträgt 0,4 ml/min.

## DISKUSSION UND ERGEBNISSE

Der Titration des  $Ba^{2+}$  mit  $K_2CrO_4$  liegt die Doppelrolle des Titrators zugrunde. Nach der Fällungsphase, in der das schwerlösliche Salz ausgeschieden wird



kommt es nach Überschreitung des Äquivalenzpunktes zur hydrolytischen Reaktion des Anions

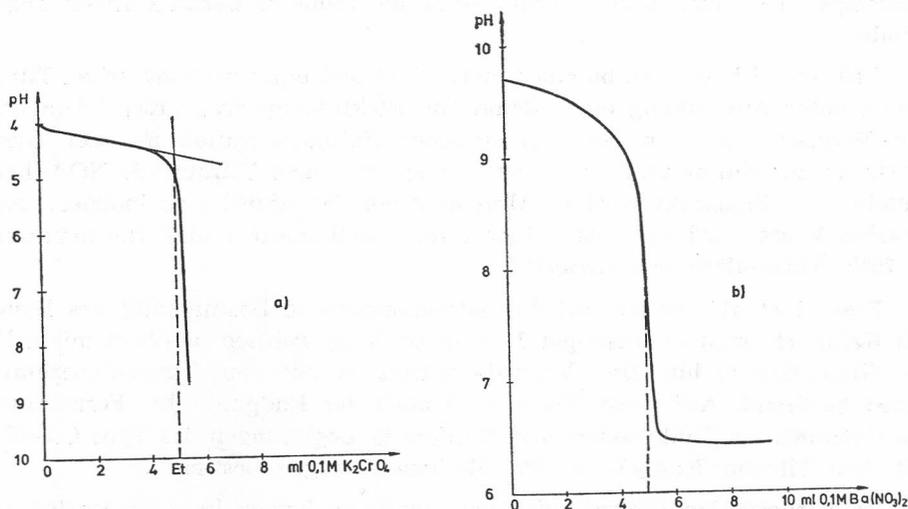
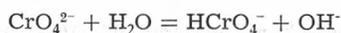


Abbildung 1. Titrations a)  $Ba^{2+}$  mit  $K_2CrO_4$  und b)  $CrO_4^{2-}$  mit  $Ba(NO_3)_2$  Titratorlösung



wodurch der pH-Wert der Probelösung zunimmt.

Die optimalen Titrationsbedingungen (der lineare Titrationskurven — Verlauf in beiden Phasen und die maximale Neigungsänderung im Äquivalenzpunkt) wurden unter Zugabe weniger polaren Lösungsmittels (Methanol) und mit entsprechend ausgewähltem pH-Wert der Probelösung ( $\text{pH} = 4,0$ ) erreicht.

Bei Titrationsen von  $\text{CrO}_4^{2-}$  mit dem Titrator  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  verursachte jedoch die Hydrolyse des Titrator-Kations während des Titrationsverlaufs eine Veränderung des pH-Wertes. Die Titrationskurven weisen eine charakteristische asymmetrische S-Form auf. Die Indikations des Endpunktes wurde numerisch, so wie von Bartscher<sup>8</sup> beschrieben ist, durchgeführt. Aus der Tabelle I. sind die Endpunktvolumina und Gehalte der zu bestimmenden Substanz in Millimolen und die relativen Standardabweichungen ersichtlich.

TABELE I  
Titrationsergebnisse

Titrationsart	Bestimmung $\text{Ba}^{2+}$ Titrator $\text{K}_2\text{CrO}_4^-$	Bestimmung $\text{CrO}_4^{2-}$ Titrator $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$
Komparative konduktometrische Anzahl von Titrationsen	10	10
Potentiometrische Bestimmung $V_{E.P.}$ (ml)	4,998	4,995*
Gehalt (mM/100 ml)	0,4998	0,4995
Relative Standardabweichung (‰)	0,19	0,15
Bestimmung Gehalt (mM/100 ml)	0,5003	0,4994

\* Numerisch bestimmte Endpunktvolumina nach Bartscher<sup>8</sup>

Die Ergebnisse weisen auf gute Übereinstimmung beider Indikationsarten hin, da sich die Unterschiede, bei Bestimmung der Endpunktvolumina, im Bereich der Genauigkeitswerte des auf der Bürette abgelesenen Volumens befinden.

Im pH Bereich der Titrationsen sollen puffernde Substanzen nicht vorhanden sein. Einen Mehrverbrauch verursachen jene wenigen Elemente (Pb, Ag) die wie Ba ebenfalls schwerlösliche Chromate bilden. Bei Titrationsen von  $\text{CrO}_4^{2-}$  mit Titrator  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  verursachen die meisten Störungen  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  und  $\text{CO}_3^{2-}$  Ionen.

Eine Größe des Störungseinflusses ist abhängig vom Gehalt der Störungs-elemente und der Matrix der analysierenden Substanz.

#### LITERATUR

1. I. Baudisch, G. Beilstein und H. E. Neuenhausen, *Z. analyt. Chem.* **235** (1968) 251.
2. F. F. Gaal, L. S. Jovanović, Z. S. Jevrić, J. N. Ilijević und V. D. Canić, *Mikrochim. Acta* (Wien) **1** (1978) 27.
3. F. F. Gaal, L. S. Jovanović und V. D. Canić, *Z. Anal. Chem.* **282** (1976) 439.
4. F. F. Gaal, L. S. Jovanović und V. D. Canić, *Bull. Soc. Chim. Beograd* **41** (1976) 383.
5. F. Frenzel und E. Hartwagner, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **289** (1978) 366.
6. D. Dobčnik und L. Vodeb, *Bull. Soc. Chim. Slovene* **27** (1980) 1.

7. D. Dobčnik, *Bull. Soc. Chim. Beograd* **46** (1981) 160 C.  
8. W. Bratscher, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **297** (1979) 132.

#### SAŽETAK

**Potenciometrijska taložna titracija uz staklenu elektrodu — Elektroanalitičko određivanje završne točke titracije u sustavu  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  —  $\text{K}_2\text{CrO}_4$**

*Danilo Dobčnik*

Opisana je potenciometrijska taložna titracija  $\text{Ba}^{2+}$  sa  $\text{CrO}_4^{2-}$  i, obrnuto,  $\text{CrO}_4^{2-}$  sa ionima  $\text{Ba}^{2+}$  uz staklenu elektrodu u vodenoj otopini metanola (volumni udjel  $\varphi(\text{CH}_3\text{OH}) = 0,5$ ). Određivanje završne točke titracije ovisi o obliku krivulje titracije. Relativna standardna pogreška određivanja završne točke za navedene titracije iznosi 0,19 i 0,15%.