

Bestimmung der Konzentrationen von Ca^{2+} und Mg^{2+} mit komplexometrischer Titration

1 Ziele

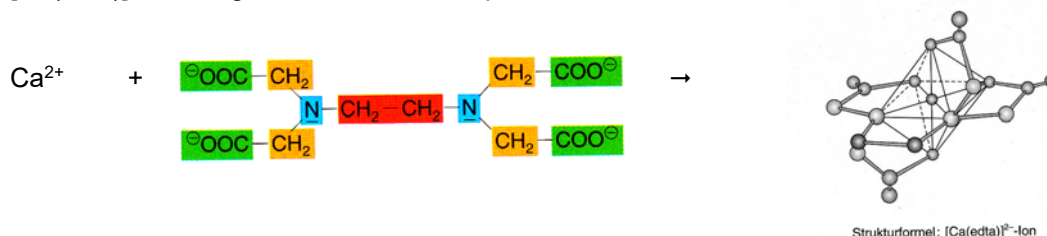
Bestimmung der Konzentrationen von Ca^{2+} und Mg^{2+} in natürlichen Gewässern. Beide Titrationsen werden als **Dreifachbestimmung** durchgeführt.

2 Vorgehen und Sicherheit

- Arbeit in 2er Gruppen
- Alle Schülerinnen und Schüler führen das Journal
- Tragen Sie die **Laborbrille**

3 Theorie

Gewässer enthalten gelöste Calcium- und Magnesiumsalze, hauptsächlich $\text{CaHCO}_3(\text{aq})$ und $\text{CaSO}_4(\text{aq})$. Ca^{2+} und Mg^{2+} machen das Wasser hart, was beispielsweise zur Ablagerung von Kalk in Pfannen (Kesselstein) führt. Zudem verhindert hartes Wasser die Wirkung von Waschmitteln. Zur Bestimmung der Wasserhärte verwendet man die sogenannte komplexometrische Titration. Hierbei reagieren Ca^{2+} und Mg^{2+} -Ionen mit der deprotonierten Ethylendiamintetraessigsäure (edta^{4-}) zu einem Komplex (siehe Abbildung). Ca^{2+} (bzw. Mg^{2+}) ist das Zentralion, edta^{4-} der (mehrzählige) Ligand, $[\text{Ca}(\text{edta})]^{2-}$ ein so genannter Chelatkomplex.



4 Bestimmung der Summenkonzentration von Ca^{2+} und Mg^{2+}

Geben Sie in ein 100 ml oder 150 ml Becherglas 40 ± 1 g (genauen Wert auf 0.01 g genau notieren!) Ihrer Wasserprobe. Fügen Sie eine Indikator-Puffertablette zu und rühren Sie bis zur vollständigen Auflösung mit dem Magnetrührer. Nun geben Sie (im Abzug!) mit einer Spritze 1 ml 25 % Ammoniak zur Lösung (der pH-Wert soll ≈ 10 sein). Anschliessend titrieren Sie unter ständigem Rühren mit 0.01 mol/L Ethylendiamintetraessigsäure-Dinatriumsalz ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{edta}$) von rot über grau bis grün. Da der Farbumschlag schleppend erfolgt, muss sehr vorsichtig titriert werden. Der Endpunkt ist erreicht, wenn sich die grüne Farbe bei Zugabe eines weiteren Tropfens nicht mehr ändert. Notieren Sie das Volumen der zugegebenen $\text{Na}_2\text{H}_2\text{edta}$ Lösung. Dieses sollte zwischen 7.5 und 15 ml liegen. Ist dies nicht der Fall, besprechen Sie das weitere Vorgehen mit Ihrer Lehrkraft. Führen Sie die Analyse insgesamt 3x durch.

5 Bestimmung der Ca^{2+} Konzentration

Geben Sie in ein 100 ml oder 150 ml Becherglas 4 ± 0.1 g (genauen Wert auf 0.01 g genau notieren!) Ihrer Wasserprobe und verdünnen Sie auf ca. 20 ml mit demin. Wasser. Tropfen Sie 0.1 mol/l NaOH zur Lösung, bis der pH-Wert (pH-Meter) zwischen 12 und 12.2 liegt. Geben Sie eine Spatelspitze des Gemisches Calconcarbonsäure / NaCl 1:100 zu, die Probelösung sollte deutlich, aber noch durchscheinend Rotviolett sein. Titrieren Sie mit **0.001 mol/l** $\text{Na}_2\text{H}_2\text{edta}$ bis zum Farbumschlag nach reinem Blau. Der Endpunkt ist erreicht, wenn sich die blaue Farbe bei Zugabe eines weiteren Tropfens nicht mehr ändert. Notieren Sie das Volumen der zugegebenen $\text{Na}_2\text{H}_2\text{edta}$ Lösung. Dieses sollte zwischen 7.5 und 15 ml liegen. Ist dies nicht der Fall, besprechen Sie das weitere Vorgehen mit Ihrer Lehrkraft. Führen Sie die Analyse insgesamt 3x durch.

Hinweis: Calconcarbonsäure wird auch als HHSNN abgekürzt, der systematische Name lautet:

2-Hydroxy-1-(2-hydroxy-4-sulfo-1-naphthylazo)-3-naphthoesäure

In beiden Titrationsen erfolgt der Farbumschlag wie oben erwähnt schleppend. Es ist daher empfehlenswert, die jeweils erste Titrationslösung aufzubewahren. Bei den nachfolgenden Titrationsen erkennen Sie besser, wenn sich die Farbe nicht mehr ändert. Hilfreich ist auch ein weisses Papier hinter dem Becherglas.

6 Auswertung

Für die Auswertung nehmen Sie an, dass die Dichte von Wasser exakt 1.00 g/cm^3 beträgt.

$$c_{\text{Probe}} \cdot V_{\text{Probe}} = c_{\text{L}} \cdot V_{\text{L}} \quad (1)$$

c_{Probe} Konzentration in der Probelösung. Erste Messung $c(\text{Ca}^{2+}) + c(\text{Mg}^{2+})$ (mol/l),
zweite Messung $c(\text{Ca}^{2+})$.

V_{Probe} Volumen der vorgelegten Probelösung (L)

c_{L} Konzentration der zugegebenen Ligandlösung $\text{Na}_2\text{H}_2\text{edta}$ (mol/L)

V_{L} Volumen der zugegebenen Ligandlösung $\text{Na}_2\text{H}_2\text{edta}$ (L)

Zur Berechnung von c_{Probe} muss Gleichung (1) umgewandelt werden:
$$c_{\text{Probe}} = \frac{c_{\text{L}} \cdot V_{\text{L}}}{V_{\text{Probe}}} \quad (2)$$

Bei jeder Messung können sowohl systematische (z.B. eine Waage zeigt eine um 1 % zu hohe Masse an) als auch zufällige Fehler (z.B. Ablesen der Bürette, Bestimmung des Farbumschlages) passieren. Dies bedeutet, dass bei wiederholten Messungen die einzelnen Werte mehr oder weniger stark voneinander abweichen. Hier nehmen wir an, dass sich nur zufällige Fehler ereignen. Um die Güte einer Messung abschätzen zu können, müssen Labormessungen mehrfach wiederholt werden (eine Messung ist keine Messung!). Erhält man bei dreifacher Wiederholung die Werte 9, 11, 10 so ist das Vertrauen in die Messung sicherlich höher als bei den Messwerten 5, 15, 10. Im folgenden berechnen Sie für Ihre drei Messwerte den Mittelwert, die so genannte Standardabweichung und den Variationskoeffizient.

Als erstes werden die Resultate der ersten Messung $c(\text{Ca}^{2+}) + c(\text{Mg}^{2+})$ ausgewertet. Der Mittelwert \bar{x} ist die Summe aller Messwerte x_i geteilt durch die Anzahl Messungen n :

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

Nummer der Messung n	x_i	\bar{x}	$(x_i - \bar{x})^2$
1			
2			
3			
Summe:		$\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2$	

Die Standardabweichung kann mit der Summe aller Fehlerquadrate $\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2$ und der Anzahl

Messungen n berechnet werden: $s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n}}$. Der Variationskoeffizient vk ist gleich der

Standardabweichung in % des Mittelwertes: $vk = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100$

Resultate werden angegeben als $\bar{x} \pm s$ (vk %), wobei der Variationskoeffizient häufig weggelassen wird. Geben Sie hier Ihr Resultat an:

$$c(\text{Ca}^{2+}) + c(\text{Mg}^{2+}) = \underline{\hspace{2cm}}$$

Es versteht sich, dass das Vertrauen in den Mittelwert \bar{x} einer Messreihe mit abnehmendem s (und somit auch abnehmendem vk) zunimmt.

Im Programm Excel lautet der Befehl für die nach obigem „Rezept“ berechnete Standardabweichung STABWN.

Beachten Sie folgendes: Es gibt verschiedene Arten, Standardabweichungen zu berechnen, wobei sich manchmal nur die Formel unterscheidet, das Resultat jedoch gleich ist, manchmal unterscheiden sich auch die Resultate. Auf die verschiedenen Spezialfälle gehen wir hier nicht ein. Wundern Sie sich aber nicht, wenn Sie an anderer Stelle ein Verfahren lernen, das zu leicht abweichenden Resultaten führt.

Nun verfahren Sie mit den Resultaten der zweiten Messung genau gleich:

n	x_i	\bar{x}	$(x_i - \bar{x})^2$
1			
2			
3			
Summe:		$\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2$	

Dies führt zum Resultat:

$$c(\text{Ca}^{2+}) = \underline{\hspace{2cm}}$$

Die Konzentration von Mg^{2+} berechnet sich wie folgt:

$$\text{Mittelwert Messung 1} - \text{Mittelwert Messung 2} = \left(c(\text{Ca}^{2+}) + c(\text{Mg}^{2+}) \right) - c(\text{Ca}^{2+})$$

Die Standardabweichung für die Differenz wird folgendermassen berechnet.

Falls

$$c(\text{Ca}^{2+}) + c(\text{Mg}^{2+}) = x \pm s$$

$$c(\text{Ca}^{2+}) = y \pm u$$

Die Standardabweichung der Differenz ist nun

$$s\left(\left(c(\text{Ca}^{2+}) + c(\text{Mg}^{2+})\right) - c(\text{Ca}^{2+})\right) = \sqrt{s^2 + u^2}$$

Dies ergibt schliesslich für die Konzentration $c(\text{Mg}^{2+})$

$$c(\text{Mg}^{2+}) = \underline{\hspace{2cm}}$$

Anmerkung: Im Bericht werden nur die Resultate mit Standardabweichung und Variationskoeffizient angegeben. Diese Blätter mit der detaillierten Auswertung legen Sie dem Bericht bei.

Umrechnung für die Einheiten der Wasserhärte^[2]

		°dH	°e	°fH	ppm	mval/l	mmol/l
Deutsche Grad	1 °dH =	1	1,253	1,78	17,8	0,357	0,1783
Englische Grad	1 °e =	0,798	1	1,43	14,3	0,285	0,142
Französische Grad	1 °fH =	0,560	0,702	1	10	0,2	0,1
ppm CaCO₃ (USA)	1 ppm =	0,056	0,07	0,1	1	0,02	0,01
mval/l Erdalkali-Ionen	1 mval/l =	2,8	3,51	5	50	1	0,50
mmol/l Erdalkali-Ionen	1 mmol/l =	5,6	7,02	10,00	100,0	2,00	1

mval/L : Stoffmengen-Äquivalenzeinheit
ppm = 1 mg/L