
Application Bulletin

Von Interesse für: Allgemein, Kunststoffe, Sprengstoffe

A 1, 3, 6, 11, 14

Potentiometrische Titration von Nitriersäure

Zusammenfassung

Es wird eine potentiometrische, nichtwässrige Methode zur Bestimmung von Nitriersäure mit Cyclohexylamin als Titriermittel beschrieben. Schwefelsäure und Salpetersäure können quantitativ erfasst werden.

Theorie

Bei der nichtwässrigen Titration von Schwefelsäure-/Salpetersäuregemischen erhält man zwei Potentialsprünge. Der erste Potentialsprung entspricht dabei der Summe Salpetersäure plus $\frac{1}{2}$ Schwefelsäure und die Differenz vom ersten zum zweiten Potentialsprung somit der restlichen $\frac{1}{2}$ Schwefelsäure.

pK_s -Werte: $HNO_3 = -1.32$ / $H_2SO_4 = ca. -3$ (1.Stufe) und 1.92 (2.Stufe)

In der Literatur wurden schon verschiedene Titriermittel vorgeschlagen (Piperidin, alkoholische KOH, Kaliummethylat, TBAOH). Ausser dem unangenehmen Piperidin werden alle diese Titriermittel vom Kohlendioxid der Luft beeinflusst, was zu Schwierigkeiten bei den Titrationsen oder gar zu grossen Fehlern führen kann. Beim TBAOH entstehen durch Zerfall zudem tertiäre Amine, die ebenfalls stören. Beim Cyclohexylamin treten diese Störungen nicht auf. Es ist titerstabil.

Geräte und Zubehör

- Titrino oder Titrande mit Dosino oder Dosimat
 - Magnet-Schwenkrührer
 - Wechseleinheit
 - Solvotrode 6.0229.100 mit Elektrodenkabel 6.2104.020
 - ev. Drucker und Druckerkabel
-

Reagenzien

- Titriermittel: $c(\text{Cyclohexylamin}) = 0.5 \text{ mol/L}$ in Methanol
- Lösungsmittel: Methanol p.a. und demineralisiertes Wasser
- Standard: $c(H_2SO_4) = 1.000 \text{ mol/L}$ (in H_2O)

Titerbestimmung

Im Becherglas werden 90 mL Methanol mit 2.00 mL H₂SO₄ versetzt und mit Cyclohexylamin bis nach dem zweiten Endpunkt titriert. Es werden zwei Titer bestimmt:

- Titer 1 für den Verbrauch bis zum 1. EP (C31)
4.00 / EP1
 - Titer 2 für die Verbrauchsdifferenz zwischen dem 1. und dem 2. EP (C32)
4.00 / (EP2-EP1)
-

Analyse

In einen 100 mL Messkolben werden 20 mL dest. Wasser gegeben. Der Kolben wird verschlossen und gewogen. Nach Zugabe von ca. 1 mL Nitriersäureprobe wird sofort wieder verschlossen, gemischt und erneut gewogen (Bestimmung der Probeneinwaage). Man füllt mit Methanol bei 20 °C zur Marke auf und mischt gut. Ein Anteil von 10.0 mL wird in ein Becherglas pipettiert, mit 90 mL Methanol versetzt und mit Cyclohexylamin bis nach dem zweiten EP titriert.

Berechnungen

$$\begin{aligned} \text{RS1 (mL Cyclohexylamin)} &= (\text{EP2} - \text{EP1}) \\ \text{RS2 (g/kg HNO}_3\text{)} &= (\text{EP1} - \text{RS1}) * \text{C31} * \text{C01} / \text{C00} \\ \text{RS3 (g/kg H}_2\text{SO}_4\text{)} &= \text{RS1} * \text{C32} * \text{C02} / \text{C00} \end{aligned}$$

C00 = Probeneinwaage in g/10 (1/10 Originalprobe)

C01 = Äquivalentgewicht HNO₃ (31.506)

C02 = Äquivalentgewicht H₂SO₄ (49.037)

C31 = Titer 1

C32 = Titer 2

Literatur

- Bruttel, P.
Nichtwässrige Titration von Säuren und Basen mit potentiometrischer Endpunktindikation
Metrohm-Monographie 50241-04.1999

Abbildungen

```
'fr
785 DMP Titrimo      02287  785.0010
user
date 1999-05-10     time 10:11      10
U(init)            469 mV DET U      *****
EP1                 3.965 ml         384 mV
EP2                 8.031 ml         164 mV
C31                 1.009
C32                 0.984
stop V reached
=====
```

```
'cu
785 DMP Titrimo      02287  785.0010
user
date 1999-05-10     time 10:11      10
start V            0.000 ml DET U      *****
2.0 ml/div         dU=100.0 mV/div
```

'BMP-File: C:\DATASCAN\AQ7RS7.bmp
=====

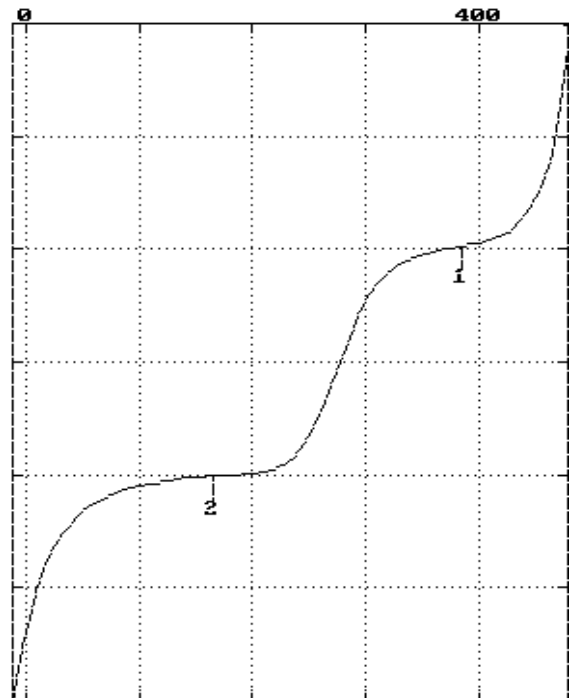


Abb. 1 Titrationskurve mit Titerbestimmung (Titrimo)

```
'fr
785 DMP Titrimo      02287  785.0010
user
date 1999-05-10     time 11:10      12
U(init)            414 mV DET U      *****
smpl size          0.1898 g
EP1                 3.890 ml         337 mV
EP2                 5.739 ml         164 mV
C6H13N             1.849ml
g/kgHNO3           341.847 g/kg
g/kgH2SO4          470.07 g/kg
stop V reached
=====
```

```
'cu
785 DMP Titrimo      02287  785.0010
user
date 1999-05-10     time 11:10      12
start V            0.000 ml DET U      *****
2.0 ml/div         dU=100.0 mV/div
```

'BMP-File: C:\DATASCAN\AQ7TCM.bmp
=====

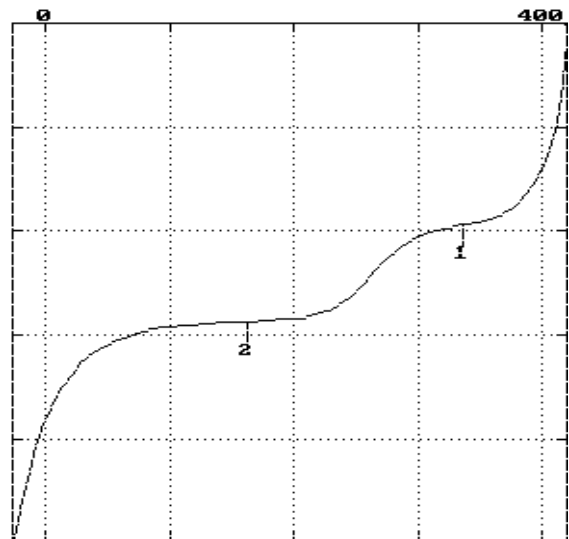


Abb. 2 Resultatblock/Titrationskurve einer Probe (Titrimo)