

Monographie



Nichtwässrige Titrations von Säuren und Basen mit potentiometrischer Endpunktindikation

Peter Bruttel

Nichtwässrige Titrationsen von Säuren und Basen mit potentiometrischer Endpunktindikation

Peter Bruttel

Alle Rechte, auch das der Übersetzung, vorbehalten.
Gedruckt in der Schweiz bei Metrohm AG, CH-9101 Herisau, Schweiz
8.108.5086 – 1999 – 04

Inhaltsverzeichnis

1. Vorwort	3
2. Wichtige Begriffe	4
3. Bemerkungen zu den Lösungsmitteln für nichtwässrige Titrationsen	5
4. Verwendete Geräte und Zubehör	9
5. Die Titration von Säuren	9
6. Die Titration von Basen	12
7. pK_s -Werte einiger ausgewählter Säuren	14
8. pK_b -Werte einiger ausgewählter Basen	15
9. Dielektrizitätskonstanten (DK) einiger ausgewählter Lösungsmittel	16
10. Literatur	17
Zusammenstellung der Resultate: Basen als Titriermittel	18
Standardabweichungen der Elektroden	24
Titrationskurven mit der Solvotrode	
LiCl sat. in Ethanol	25
0.4 mol/L TEA-Br in Ethylenglycol	31
Zusammenstellung der Resultate: Säuren als Titriermittel	37
Standardabweichungen der Elektroden	44
Titrationskurven mit der Solvotrode	
LiCl sat. in Ethanol	45
0.4 mol/L TEA-Br in Ethylenglycol	49

1. Vorwort

Nichtwässrige Titrationsen spielen in der Analytik nach wie vor eine bedeutende Rolle, sei es, um Säuren- oder Basenzahlen in Ölen und Fetten zu bestimmen, um Produkte unterschiedlicher Säure- oder Basenstärke getrennt zu erfassen oder um wasserunlösliche Substanzen zu titrieren.

Diese Monographie stellt kein Lehrbuch dar. Vielmehr soll sie dem Praktiker helfen zu entscheiden, welche Lösungsmittel, Elektroden, Titriermittel und Geräte für seine Anwendung am besten geeignet sind. Die Monographie erhebt keinerlei Anspruch auf Vollständigkeit; auch setzt sie gewisse Basiskonntnisse in der potentiometrischen Analytik voraus.

Nichtwässrige Titrationsen sind nicht unproblematisch. Es treten dabei Effekte auf, die in dieser Form bei rein wässrigen Systemen nicht vorkommen. Hauptprobleme sind:

- Das Auftreten von Störungen durch statische Elektrizität und
- das Ansprechverhalten der verwendeten Elektroden.

Bei a) wurden schon verschiedenste Massnahmen getroffen oder zumindest versucht. Diese reichen von Titrationsen in geerdeten Lösungen über Abschirmung des ganzen Titrationsystems (Faraday-Käfig) bis hin zur Verwendung von Differenzverstärkern und der Dreielektroden-technik. Letzteres bringt in vielen Fällen Vorteile. Dies vor allem dort, wo in unpolaren Lösungsmitteln mit zusätzlich unpolaren Proben (z.B. Erdölprodukten) gearbeitet wird. Ebenfalls eine grosse Rolle spielt die Art der verwendeten Elektrode(n), womit wir zu b) kommen.

Jahrelange Erfahrungen, unter anderem auch mit nichtwässrigen Titrationsen, resultierten bei Metrohm in der Entwicklung einer speziellen, für nichtwässrige Titrationsen besonders geeigneten Elektrode – der Solvotrode 6.0229.100. Sie erfüllt alle Anforderungen, die an eine solche Elektrode gestellt werden müssen: grosse Membranoberfläche, möglichst kleiner Membranwiderstand, schnelles Ansprechverhalten, optimal angeordnetes Schliffdiaphragma, sehr gute Abschirmung und geeignete Elektrolytlösungen.

2. Wichtige Begriffe

Amphiprotisch

Merkliche Eigendissoziation (z.B. $2 \text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}_2^+ + \text{CH}_3\text{O}^-$), auch polar genannt

Aprotisch

Keine Eigendissoziation, auch unpolar genannt

Dielektrizitätskonstante (DK)

Proportionalitätsfaktor zwischen der elektrischen Verschiebung D und der elektrischen Feldstärke E im Vakuum. Die DK ist stark temperaturabhängig. Lösungsmittel mit höherer DK fördern die elektrolytische Dissoziation von Elektrolyten. Die DK ist eine stoffspezifische Konstante, die stark vom Molekülbau abhängt. Sie wird mit sog. Dekametern gemessen. In unpolaren Lösungsmitteln (mit kleiner DK) sind auch starke Elektrolyte (z.B. NaCl , HClO_4 etc.) nur schwach dissoziiert.

Dissoziation

Bildung von Ionen, z.B. $\text{CH}_3\text{COOK} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{K}^+$

Nivellierung

Ausgleich auf gleiche Basen- oder Säurestärken. Eine Trennung ist in diesem Falle nicht möglich. Beispiel Schwefelsäure:

Bei der Titration, z.B. in Aceton, erhält man zwei schön ausgeprägte Stufen. Bei der Titration in Wasser wird nivelliert, man erhält nur einen Potentialsprung (für die Summe der zwei verschiedenen starken Säuren).

pK-Werte

Aciditäts- resp. Basizitätskonstanten

$$K_s = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{S}^-] / [\text{HS}]$$

$$K_b = [\text{BH}^+] [\text{OH}^-] / [\text{B}]$$

Die negativen Logarithmen dieser Werte werden in Analogie zur pH-Definition mit $\text{p}K_s$ respektive $\text{p}K_b$ bezeichnet. Je kleiner der Wert ist, desto «stärker» ist die Säure bzw. Base. Um bei der Titration in wässriger Lösung noch eine Trennung zu erreichen, sollte die Differenz ca. 5 pK-Einheiten betragen. In geeigneten nichtwässrigen Lösungsmitteln genügt dagegen eine Differenz von 2 bis 3 pK-Einheiten.

3. Bemerkungen zu den Lösungsmitteln für nichtwässrige Titrationsen

3.1. Amphiprotische Lösungsmittel – sauer

3.1.1 Eisessig

Lösungsmittel speziell für Basen. Der Wassergehalt sollte unter 1% liegen. In einigen Fällen wird Essigsäureanhydrid zugesetzt. Dies kann jedoch zu Acetylierungen und damit zu falschen Resultaten führen (primäre, sekundäre und tertiäre Amine). Für die Titration schwacher Basen wird besser ein aprotisches LM zugesetzt, z.B. Dioxan oder Toluol.

3.1.2 Ameisensäure

Wird nur zur Titration schwächster Basen, z.B. Coffein ($\text{p}K_b = 13.4$) oder Harnstoff ($\text{p}K_b = 13.8$) eingesetzt. Der Wassergehalt sollte 1% nicht übersteigen. Nicht zusammen mit kurzkettigen Alkoholen einsetzbar – Veresterungen!

3.1.3 Trifluoressigsäure

Als LM für schwächste Basen geeignet, wo der Zusatz von Essigsäureanhydrid wegen Acetylierung nicht zugelassen ist. Teures LM!

3.1.4 Andere

Propionsäure, Kresole und Phenol haben eine geringe Bedeutung. Kresole werden in Gemischen, z.B. mit Chloroform, als LM für Aminoendgruppen-Bestimmungen in Polyamiden verwendet. Da Phenol ausgezeichnete Löseeigenschaften für Salze organischer Basen hat, wurde es im Gemisch mit Chloroform und Acetonitril für solche Anwendungen vorgeschlagen.

3.2. Amphiprotische Lösungsmittel – basisch

3.2.1 Ethylendiamin

Als LM für schwache Säuren. Besitzt gute Lösungseigenschaften. Nivelliert starke Säuren – Carbonsäuren und Phenole lassen sich aber trennen. Es raucht an der Luft, ist giftig und ätzend und ebenfalls unangenehm in Geruch. Zieht Wasser und Kohlendioxid aus der Luft an (Blindwerte).

3.2.2. Butylamin

Ähnliche Eigenschaften wie Ethylendiamin, aber etwas geringeres Lösungsvermögen wie dieses. Geruchsbelästigung.

3.2.3 Benzylamin

Wenn ein LM aus dieser Klasse (3.2), dann dieses. Ähnlich Butylamin, aber bessere Lösungseigenschaften und geringere Geruchsbelästigung.

3.3. Amphiprotische Lösungsmittel – neutral

3.3.1 Methanol und Ethanol

Besitzen verglichen mit Wasser geringere Dielektrizitätskonstanten, Acidität und Basizität sind dagegen ähnlich. Eignen sich nicht zur Bestimmung schwacher Säuren wie z.B. Phenol. Die Carboxylgruppen von Dicarboxysäuren und beide Säuregruppen von Schwefelsäure können jedoch getrennt werden. Haben auch gewisse Lösungseigenschaften für organische Verbindungen, die in Wasser nicht gegeben sind.

3.3.2 Isopropanol

Besitzt vorzügliche Lösungseigenschaften, z.B. gegenüber Kohlenwasserstoffen, und wird oft als Lösungsvermittler zwischen diesen und Wasser verwendet. Als sek. Alkohol ist er eine schwächere «Säure» als die primären Alkohole und kann problemlos auch an deren Stelle verwendet werden. Die Bestimmung schwacher Säuren ist auch in diesem LM nicht möglich.

3.3.3 Tert. Butanol

Hat leider einen relativ hohen Schmelzpunkt von 25.8 °C. Es sollte daher ein Zusatz von ca. 5% Isopropanol (IPA) erfolgen. Tert. Alkohole zählen schon beinahe zu den aprotischen Lösungsmitteln. Nivelliert nicht und ist daher zur stufenweisen Titration von Säuregemischen besonders gut geeignet – bis hin zu den Phenolen.

3.3.4 Diole (Ethylenglycol / Propylenglycol)

Wegen ihrer hohen Polarität besonders als LM für Salze schwacher Säuren geeignet. Meist jedoch in 1:1 Gemischen mit Chloroform, Toluol oder IPA verwendet.

3.3.5 Ethylenglycolmonomethylether (Methylglycol, Methylcellosolve)

Kann zur Titration von schwachen Basen verwendet werden und hat auch gute Löseeigenschaften. Wird zusammen mit Essigsäureanhydrid zur Bestimmung kleiner Mengen quart. Amine in anderen Aminen verwendet (die «anderen» Amine werden dann acetyliert und sind der Bestimmung nicht mehr zugänglich).

3.4. Aprotische Lösungsmittel – sauer

3.4.1 Nitromethan und Nitroethan

Infolge ihrer hohen Polarität, die eine Dissoziation von Salzen begünstigt, wären beide sehr brauchbare LM für die Titration schwacher Basen. Leider sind beide explosions- und brandgefährlich und werden daher selten eingesetzt. Eine spezielle Anwendung wäre die Titration von Gemischen aus primären, sekundären und tertiären aliphatischen oder aromatischen Aminen in einem LM-Gemisch aus Eisessig/Dioxan/Nitromethan im Verhältnis 5:75:20.

3.5. Aprotische Lösungsmittel – sauer

3.5.1 Pyridin

Wäre nicht sein unangenehmer Geruch und seine gesundheitlichen Nebenwirkungen, wäre dieses LM besonders gut geeignet, Säuregemische zu trennen. Nivellierungen treten nur bei starken Mineralsäuren (HCl, HClO₄, 1. Proton der H₂SO₄) auf. Sonst können Säuren bis hin zum Phenol getrennt werden. Insbesondere wurde Pyridin zur Bestimmung mehrbasischer Säuren verwendet. Ein besonderer Vorteil wäre sein absoluter Mangel an Reaktionsfähigkeit mit starken Säuren, was exakte Bestimmungen zulässt.

3.5.2 Dimethylformamid (DMF)

Hat eine sehr hohe Lösefähigkeit für polare Verbindungen, ist nicht giftig und zudem geruchlos. Kann für die Bestimmung schwacher Säuren verwendet werden, jedoch nur, wenn annähernd wasserfrei gearbeitet wird (Verseifung). Hat leider eine relativ hohe Reaktionsfähigkeit, was die Bestimmung von Gemischen, die starke Säuren enthalten, verhindert (bis 20% Fehler). Gemische mit Alkoholen wirken sich auch ungünstig aus, da die Titrationskurven dann stark verflacht werden (auch bei alkoholischen Titrimitteln).

3.5.3 Dimethylsulfoxid (DMSO)

Ähnliche Eigenschaften wie DMF, ohne dessen leichte Verseifbarkeit. Achtung: Mit HClO₄ reagiert DMSO explosionsartig!!!

3.6. Aprotische Lösungsmittel – neutral

3.6.1 Aceton und MIBK

Die idealen Lösungsmittel für Säuregemische, von der HClO₄ bis hin zum Phenol. Nivellierungen treten praktisch nicht auf. Die Absorption von CO₂ aus der Luft erfolgt so langsam, dass notfalls im offenen Becher titriert werden kann.

3.6.2 Acetonitril

Wird zur Bestimmung verschieden stark basischer Amine verwendet. Es können aber auch Säuren getrennt werden. Acetate von Cu, Ni etc. lassen sich in diesem LM titrieren, was wahrscheinlich auf Komplexbildungen zurückzuführen ist.

3.6.3 Nitrobenzol

Ergäbe ausgezeichnete Differenzierung von Aminen verschiedener Basenstärken, sollte aber wegen seiner Giftigkeit nicht verwendet werden.

3.6.4 Ether (Diethylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, Ethylenglycoldimethylether)

Meist nur als Verdünnungslösung benutzt. HClO_4 als Titriermittel in Dioxan. Ether enthalten oft Peroxide, die bei der Titration als Säure reagieren können. In reinem Dioxan und Diethylether kann nicht potentiometrisch indiziert werden – der Widerstand ist zu hoch. Auch der Differenzverstärker würde nichts nützen. Wenn diese LM benützt werden, dann für schwache Basen.

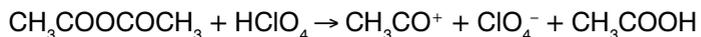
3.6.5 Kohlenwasserstoffe und chlorierte Kohlenwasserstoffe

Beispiele: Hexan, Benzol, Toluol, Chlorbenzol, Trichlorethylen, Chloroform, Tetrachlorethan etc.

Meist nur zum Verdünnen resp. Lösen benutzt. LM wie Benzol, Chlorbenzol sind sehr bedenklich. Chlorierte Kohlenwasserstoffe verschwinden mehr und mehr aus den Vorschriften. In reinen Lösungsmitteln dieser Klasse kann weder potentiometrisch noch konduktometrisch der EP indiziert werden. Nur noch Farbindikatoren möglich.

3.6.6 Essigsäureanhydrid

Wird zur Entfernung des Restwassers bei der Titration schwächster Basen (z.B. Thioharnstoff, Acetylperidin) benutzt. Das Acetylion ist eine noch stärkere Säure als das Acetoniumion ($\text{CH}_3\text{COOH}_2^+$).



Das Acetyl-Kation ist äusserst reaktiv. Primäre, sekundäre und tertiäre Amine werden acetyliert und damit der Titration entzogen. Möglichkeit zur Bestimmung quarternärer Amine neben allen anderen. Die Anwesenheit von mehr als 10% Essigsäure vermindert die Titrierbarkeit schwacher Basen durch Pufferung.

Gelschichten von Glaselektroden werden schnell dehydratisiert, dadurch träges Ansprechverhalten.

4. Verwendete Geräte und Zubehör

- 702, 716, 736 oder 751 Titrimo oder 726 Titroprocessor, 728 Magnetrührer, Metrodata-Software TiNet, Drucker und PC
- 6.3014.223 Wechseleinheiten
- 6.0229.100 Solvotrode*; Elektrolyt a) LiCl sat. in Ethanol, Elektrolyt b) TEA-Br 0.4 mol/L in Ethylenglycol

5. Die Titration von Säuren

Die Titrationsen wurden auf dem «pH-Bereich»** des Titrators im MET-Modus (Volumenschritte 0.10 mL, fixe Wartezeit 5 s) durchgeführt.

Elektroden

- 1) Solvotrode 6.0229.100, Elektrolyt LiCl sat. in Ethanol
- 2) Solvotrode 6.0229.100, Elektrolyt TBA-Br c = 0.4 mol/L in Ethylenglycol (TEA-Br = Tetraethylammoniumbromid)

Getestete Säuren (0.1 mol/L in Ethanol)

- Benzoesäure; $\text{pK}_s = 4.20$
- Phenol; $\text{pK}_s = 9.95$

Titriermittel

- a) $c(\text{TBAOH}) = 0.1 \text{ mol/L}$ in IPA (TBAOH = Tetrabutylammoniumhydroxid, IPA = Isopropanol)
- b) $c(\text{KOH}) = 0.1 \text{ mol/L}$ in IPA

Lösungsmittel

Ethanol	Methylisobutylketon (MIBK)
Isopropanol (IPA)	Dimethylformamid (DMF)
Tert. Butanol/IPA 95:5	Pyridin
Aceton	Acetonitril

2.50 mL der getesteten Säure wurden mit 50 mL des entsprechenden Lösungsmittels versetzt und mit TBAOH respektive KOH titriert.

* Die Solvotrode ist eine speziell für nichtwässrige Titrationsen entwickelte kombinierte pH-Glaselektrode

** Der pH-Begriff gilt eigentlich nur für rein wässrige Lösungen. In organischen Lösungsmitteln werden die Werte verschoben. Der Neutralpunkt liegt nicht mehr bei «pH = 7» und es können auch negative Werte oder Werte um 20 auftreten (Ausdehnung der pH-Skala). Bei «hohen» pH-Werten sind demzufolge bei Glaselektroden auch hohe Alkalifehler zu erwarten.

Ergebnisse

A) Benzoesäure ($pK_s = 4.20$)

KOH ergibt generell die grösseren Potentialsprünge als TBAOH. Dafür werden mit TBAOH symmetrischere und steilere Titrationskurven erhalten. Von 16 Bestimmungen wurden in 11 Fällen (69%) mit Elektrode 2 die grösseren Sprünge erhalten (unterstrichene Werte).

Zusammenfassung der Sprunggrössen (Durchschnitt aus 3 Bestimmungen, Delta «pH init» bis «pH end»):

Lösungsmittel	KOH/EI.1	TBAOH/EI.1	KOH/EI.2	TBAOH/EI.2
Ethanol	7.6	7.3	<u>8.1</u>	<u>7.5</u>
IPA	8.5	7.1	<u>8.7</u>	<u>8.5</u>
tert. Butanol/IPA	<u>8.9</u>	<u>9.5</u>	8.2	8.9
Aceton	<u>9.0</u>	6.4	8.1	<u>7.6</u>
MIBK	<u>7.7</u>	<u>7.6</u>	7.1	7.0
DMF	7.6	5.8	<u>8.7</u>	<u>6.5</u>
Pyridin	6.1	6.1	<u>8.0</u>	<u>7.0</u>
Acetonitril	7.3	6.7	<u>10.2</u>	<u>7.7</u>

Die höchsten pH-Werte am Titrationsende waren:

Mit KOH; 18.2 in DMF/EI.2, 16.8 in DMF/EI.1 und in Pyridin/EI.2

Mit TBAOH; 16.0 in Pyridin/EI.2, 15.9 in tert. Butanol/EI.2

Die niedrigsten pH-Werte am Titrationsende waren:

Mit KOH; 11.6 in Ethanol/EI.1, 12.4 in MIBK/EI.1

Mit TBAOH; 11.1 in Ethanol/EI.1, 11.7 in MIBK/EI.1

Li-Ionen scheinen somit einen gewissen Einfluss auf den pH-Wert zu haben (Alkali-fehler).

Der grösste Sprung wurde mit KOH/EI.2 in Acetonitril erhalten (Delta 10.2 pH). Acetonitril ist aber ein problematisches Lösungsmittel. Bei der Titration entstanden klebrige Niederschläge mit beiden Titriermitteln, die zur Verstopfung des Diaphragmas führten. Nach jeder Titration sollte daher bei diesem LM die Elektrode gereinigt werden (H_2O und Ethanol).

Sehr gute Lösungsmittel für mittelstarke Säuren sind tert. Butanol/IPA, Aceton, DMF und Isopropanol (IPA).

B) Phenol ($pK_s = 9.95$)

Mit TBAOH als Titriermittel wird in der Regel der Endpunkt eher gefunden. Elektrode 2 ergibt in der Regel besser auswertbare Titrationskurven.

Zusammenfassung der Sprunggrössen (Durchschnitt aus 3 Bestimmungen, Delta «pH init» bis «pH end»).

Lösungsmittel	KOH/EI.1	TBAOH/EI.1	KOH/EI.2	TBAOH/EI.2
Ethanol	<u>3.7</u> —	3.3 —	<u>3.8</u> —	3.3 —
IPA	4.4 -	3.8 +	<u>5.0</u> +	<u>4.9</u> +
tert. Butanol/IPA	<u>4.6</u> -	4.3 +	<u>4.6</u> +	<u>6.8</u> ++
Aceton	<u>4.4</u> ++	3.3 ++	3.9 +	<u>3.9</u> ++
MIBK	<u>6.0</u> -	<u>6.0</u> —	5.7 -	5.6 —
DMF	4.5 ++	3.7 +	<u>5.4</u> ++	<u>4.3</u> ++
Pyridin	3.2 +	4.4 ++	<u>5.3</u> +	<u>4.8</u> +
Acetonitril	3.4 +	4.0 ++	<u>5.4</u> ++	<u>4.1</u> ++

— keine Kurve

- Kurve angedeutet

+ EP gefunden

++ gut auswertbare, schöne Kurve

Von 16 Bestimmungen wurden in 12 Fällen (75%) mit Elektrode 2 die grösseren Sprünge erhalten.

Die höchsten pH-Werte am Titrationsende waren:

Mit KOH; 17.4 in DMF/EI.2, 16.4 in Pyridin/EI.2

Mit TBAOH; 16.0 in DMF/EI.2 und in Pyridin/EI.2

Die niedrigsten pH-Werte am Titrationsende waren:

Mit KOH; 11.6 in Ethanol/EI.1, 12.8 in MIBK/EI.1

Mit TBAOH; 11.1 in Ethanol/EI.1, 11.5 in MIBK/EI.1

Der grösste Sprung wurde mit TBAOH/EI.2 in tert. Butanol/IPA erhalten (Delta 6.8 pH). Acetonitril ergibt schöne Kurven. Leider entstanden auch hier klebrige Niederschläge am Diaphragma, die eine Elektrodenreinigung (H_2O und Ethanol) nach jeder Bestimmung nötig machten.

Sehr gute Lösungsmittel für schwache Säuren sind Aceton, DMF und tert. Butanol/IPA (in Ethanol werden keine Titrationskurven erhalten, es ist zu «wasser-ähnlich»).

6. Die Titration von Basen

Die Titrationsen wurden auf dem «pH-Bereich»** des Titrators im MET-Modus (Volumenschritte 0.10 mL, fixe Wartezeit 5 s) durchgeführt.

** Siehe unter 5. «Die Titration von Säuren»

Elektroden

- 1) Solvotrode 6.0229.100, Elektrolyt LiCl sat. in Ethanol
- 2) Solvotrode 6.0229.100, Elektrolyt TBA-Br c = 0.4 mol/L in Ethylenglycol (TBA-Br = Tetraethylammoniumbromid)

Getestete Basen (0.1 mol/L in Ethanol)

- Ethanolamin; $pK_B = 4.56$
- Anilin; $pK_B = 9.42$
- Harnstoff; $pK_B = 13.80$

Titriermittel

- a) $c(\text{HClO}_4) = 0.1 \text{ mol/L}$ in Eisessig
- b) $c(\text{HCl}) = 0.2 \text{ mol/L}$ in Isopropanol (IPA)

Lösungsmittel

Ethanol	Dioxan / IPA 1:1
Aceton	MIBK / Eisessig / Toluol 1:1:1 (DIN/ISO 3771)
Acetonitril	Toluol / IPA / H ₂ O 500:495:5 (ASTM D 664)

2.50 mL der getesteten Base wurden mit 50 mL des entsprechenden Lösungsmittels versetzt und mit HClO₄ resp. HCl titriert.

Ergebnisse

A) Ethanolamin ($pK_B = 4.56$)

In den meisten Fällen ergab HClO₄ die besseren, grösseren und steileren Titrationskurven. Bei den Elektroden waren in je zwei Fällen die Titrationskurven identisch, mit Elektrode 1 besser resp. mit Elektrode 2 besser.

Zusammenfassung der Sprunggrössen (Durchschnitt aus 3 Bestimmungen, Delta «pH init» bis «pH end»).

Lösungsmittel	HClO ₄ /EI.1	HCl/EI.1	HClO ₄ /EI.2	HCl/EI.2
Ethanol	<u>8.7</u>	<u>9.7</u>	<u>8.7</u>	9.2
Aceton	<u>11.9</u>	10.1	11.8	<u>10.4</u>
Acetonitril	<u>13.1</u>	10.7	12.9	<u>10.8</u>
Dioxan/IPA	<u>9.1</u>	7.8	9.0	<u>7.9</u>
MIBK/Eisessig/Toluol	<u>6.4</u>	4.3	5.9	<u>4.4</u>
Toluol/IPA/H ₂ O	<u>9.2</u>	7.6	8.7	<u>8.0</u>

Die niedrigsten pH-Werte am Titrationsende waren:

Mit HClO₄: -5.7 in MIBK/Eisessig/Toluol/EI.1 und -5.5 in Aceton/EI.1
 Mit HCl; -3.7 in MIBK/Eisessig/Toluol/EI.1 und -3.4 im gleichen Lösungsmittel/EI.2

Sehr gute Lösungsmittel für mittelstarke Basen sind Aceton, Acetonitril und Toluol/IPA/H₂O.

B) Anilin ($pK_B = 9.42$)

Bis auf Ethanol waren die Sprünge mit HClO₄ grösser, steiler und schöner. In vier Fällen waren die Kurven mit beiden Elektroden identisch, in zwei Fällen war Elektrode 1 besser (MIBK/Eisessig/Toluol und Toluol/IPA/H₂O).

Zusammenfassung der Sprunggrössen (Durchschnitt aus 3 Bestimmungen, Delta «pH init» bis «pH end»).

Lösungsmittel	HClO ₄ /EI.1	HCl/EI.1	HClO ₄ /EI.2	HCl/EI.2
Ethanol	<u>5.8</u>	<u>5.5</u>	5.7	5.1
Aceton	<u>7.0</u>	4.3	7.0	4.4
Acetonitril	<u>7.5</u>	<u>4.8</u>	7.4	4.6
Dioxan/IPA	<u>5.2</u>	3.8	<u>5.2</u>	<u>3.9</u>
MIBK/Eisessig/Toluol	<u>5.8</u>	<u>4.0</u>	5.7	<u>4.0</u>
Toluol/IPA/H ₂ O	<u>5.6</u>	3.6	5.3	<u>3.8</u>

Die niedrigsten pH-Werte am Titrationsende waren:

Mit HClO₄: -5.6 in MIBK/Eisessig/Toluol - EI.1 und -5.3 in Aceton - EI.1
 Mit HCl; -3.6 in MIBK/Eisessig/Toluol - EI.1 und -3.2 im gleichen Lösungsmittel - EI.2

Sehr gute Lösungsmittel für schwache Basen sind Aceton, MIBK/Eisessig/Toluol und auch Ethanol.

C) Harnstoff ($pK_B = 13.80$)

Diese sehr schwache Base konnte in keinem der getesteten Lösungsmittel bestimmt werden. Es wurden keine auswertbaren Titrationskurven erhalten!

7. pK_s-Werte einiger ausgewählter Säuren

Acrylsäure	4.26
Ameisensäure	3.75
o-Aminophenol	10.68
Benzoesäure	4.20
Bernsteinsäure 1. Stufe	4.18
Bernsteinsäure 2. Stufe	5.55
Borsäure	9.24
Bromwasserstoffsäure	ca. -6
Chloressigsäure	2.81
o-Chlorphenol	8.48
Cyanwasserstoffsäure	9.40
Dichloressigsäure	1.30
Essigsäure	4.73
Fluoressigsäure	2.57
Fluorwasserstoffsäure	3.14
Glykolsäure	3.82
o-Hydroxybenzoesäure	2.98
m-Hydroxybenzoesäure	4.08
p-Hydroxybenzoesäure	4.54
Malonsäure 1. Stufe	2.79
Malonsäure 2. Stufe	5.68
Milchsäure	3.86
o-Nitrophenol	7.23
Oxalsäure 1. Stufe	1.42
Oxalsäure 2. Stufe	4.31
Perchlorsäure	ca. -9
Phenol	9.95
Phosphorsäure 1. Stufe	1.96
Phosphorsäure 2. Stufe	7.12
Phosphorsäure 3. Stufe	12.36
o-Phthalsäure 1. Stufe	2.90
o-Phthalsäure 2. Stufe	5.51
Pikrinsäure	0.71
Propionsäure	4.87
Salicylsäure	2.98
Salpetersäure	-1.32
Salzsäure	ca. -3
Schwefelsäure 1. Stufe	ca. -3
Schwefelsäure 2. Stufe	1.92
Schwefelwasserstoffsäure 1. Stufe	6.90
Schwefelwasserstoffsäure 2. Stufe	12.90
Sorbinsäure	4.77
Trichloressigsäure	0.70
Trifluoressigsäure	0.23
Weinsäure 1. Stufe	3.01
Weinsäure 2. Stufe	4.16
Zitronensäure 1. Stufe	3.13
Zitronensäure 2. Stufe	4.76
Zitronensäure 3. Stufe	6.40

8. pK_b-Werte einiger ausgewählter Basen

Acridin	9.89
o-Aminobenzoesäure	11.85
m-Aminobenzoesäure	10.92
p-Aminobenzoesäure	11.64
Ammoniak	4.75
Anilin	9.42
Benzidin 1. Stufe	9.30
Benzidin 2. Stufe	10.37
Benzimidazol	8.47
Benzylamin	4.62
Brucein	3.10
Chinin 1. Stufe	6.66
Chinin 2. Stufe	9.48
Coffein	13.39
Collidin	6.69
Cyclohexylamin	3.36
Diethanolamin	5.12
Diethylamin	3.00
Dimethylamin	3.30
Diphenylamin	8.79
Ethanolamin	4.56
Ethylamin	3.33
Ethylendiamin 1. Stufe	3.91
Ethylendiamin 2. Stufe	7.00
Harnstoff	13.80
Imidazol	7.00
Methylamin	3.36
α-Naphthylamin	10.08
o-Nitroanilin	14.13
o-Phenylendiamin 1. Stufe	9.53
o-Phenylendiamin 2. Stufe	>12
Piperazin 1. Stufe	4.18
Piperazin 2. Stufe	8.32
2-Picolin	7.52
Piperidin	2.80
n-Propylamin	3.42
Pyridin	8.81
Pyrimidin	1.30
o-Toluidin	9.61
Triethanolamin	6.23
Triethylamin	3.28
Trimethylamin	4.20

9. Dielektrizitätskonstanten (DK) einiger ausgewählter Lösungsmittel

Aceton	21.2 (20 °C)
Acetonitril	36.0 (20 °C)
Ameisensäure	58.5 (25 °C)
Benzylalkohol	13.0 (20 °C)
Butylamin	5.3 (25 °C)
Chlorbenzol	5.6 (25 °C)
Cyclohexan	2.0 (20 °C)
Cyclohexanol	16.8 (25 °C)
Diethylether	4.2 (25 °C)
Dioxan	2.2 (25 °C)
DMF	27.0 (25 °C)
Essigsäure	6.2 (20 °C)

Ethanol	25.1 (20 °C)
Ethylendiamin	12.9 (25 °C)
Ethylenglycol	38.7 (20 °C)
Isopropanol	19.0 (20 °C)
Methanol	33.6 (20 °C)
MIBK	18.5 (25 °C)
Phenol	9.7 (48 °C)
Pyridin	13.5 (20 °C)
Tert. Butanol	10.9 (30 °C)
Tetrachlorkohlenstoff	2.2 (20 °C)
Toluol	2.4 (20 °C)
Wasser	80.4 (20 °C)

10. Literatur

Gyenes, I.

Titrationen in nichtwässrigen Medien

Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1970

Huber, W.

Titrationen in nichtwässrigen Lösungsmitteln

Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt a.M. 1964

Stammbach, K.

Titrationen in nichtwässrigen Lösungsmitteln

SLZ (Sonderdruck) aus den Jahren 1969/1970

Oehme, F., Richter, W.

Instrumentelle Titrationstechnik

Hüthig Verlag, Heidelberg 1983 (ISBN 3-7785-0802-4)

Metrohm-Monographie «**Moderne Titrationstechnik**»

Metrohm-Monographie «**Elektroden in der Potentiometrie**»

Metrohm Application Bulletins:

- Nr. 39 Potentiometrische Bestimmung von Nitriersäure
- Nr. 68 Potentiometrische Bestimmung von Carboxyl- und Aminoendgruppen in Polyestern und Polyamiden
- Nr. 80 Bestimmung der Säure- und Basenzahl in Erdölprodukten
- Nr. 175 Nichtwässrige Titration von Fettsäuren in Heptanextrakten
- Nr. 200 Bestimmung der Säurezahl, der Hydroxylzahl und der Isocyanate in Kunststoffmaterialien durch automatische potentiometrische Titration
- Nr. 206 Titerbestimmung in der Potentiometrie

Zusammenstellung der Resultate: Basen als Titrimittel

- a) Elektrode mit LiCl sat. in Ethanol
b) Elektrode mit TEA-Br in Ethylenglykol

I. Benzoesäure; Titrimittel KOH in IPA

Lsg.-mittel	Elektr.	pH init	pH end	d pH	pH EP	«TAN»	Bemerkungen
Ethanol	a)	3.9	11.9	8.0	8.65	0.104	
Ethanol	a)	4.2	11.6	7.4	8.73	0.102	
Ethanol	a)	4.2	11.7	7.5	9.00	0.104	
Ethanol	b)	4.5	12.5	8.0	9.13	0.106	
Ethanol	b)	4.5	12.5	8.0	9.10	0.104	
Ethanol	b)	4.5	12.8	8.3	9.12	0.104	
Isopropanol	a)	5.0	13.5	8.5	9.63	0.106	
Isopropanol	a)	5.2	13.6	8.4	9.42	0.105	
Isopropanol	a)	5.0	13.6	8.6	9.59	0.108	
Isopropanol	b)	6.0	14.2	8.2	10.02	0.108	
Isopropanol	b)	5.6	14.2	8.6	10.56	0.106	
Isopropanol	b)	4.5	13.8	9.3	10.39	0.112	
Tert.Butanol	a)	5.5	14.4	8.9	10.76	0.111	
Tert.Butanol	a)	5.9	14.6	8.7	10.65	0.111	
Tert.Butanol	a)	5.4	14.6	9.2	10.56	0.109	
Tert.Butanol	b)	6.4	14.8	8.4	10.58	0.116	
Tert.Butanol	b)	6.5	14.7	8.2	10.38	0.112	
Tert.Butanol	b)	6.6	14.7	8.1	10.27	0.112	
Aceton	a)	5.3	14.0	8.7	10.98	0.104	
Aceton	a)	5.5	14.7	9.2	10.38	0.105	
Aceton	a)	6.5	15.6	9.1	10.38	0.104	
Aceton	b)	8.0	15.9	7.9	11.50	0.104	
Aceton	b)	8.2	16.1	7.9	11.73	0.104	
Aceton	b)	7.3	15.8	8.5	11.13	0.104	
MIBK	a)	5.9	13.6	7.7	9.83	0.117	
MIBK	a)	6.0	13.5	7.5	9.77	0.116	
MIBK	a)	5.9	13.7	7.8	9.82	0.116	
MIBK	b)	5.7	12.5	6.8	7.73	0.116	
MIBK	b)	5.6	12.4	6.8	7.96	0.115	
MIBK	b)	7.1	14.7	7.6	9.81	0.116	
DMF	a)	8.1	16.8	8.7	12.38	0.118	
DMF	a)	8.4	16.0	7.6	11.33	0.117	
DMF	a)	8.3	15.8	7.5	11.34	0.120	

Lsg.-mittel	Elektr.	pH init	pH end	d pH	pH EP	«TAN»	Bemerkungen
DMF	b)	8.8	18.0	9.2	13.67	0.114	
DMF	b)	9.3	18.2	8.9	13.38	0.116	
DMF	b)	9.5	17.5	8.0	13.01	0.114	
Pyridin	a)	7.7	13.7	6.0	10.12	0.113	
Pyridin	a)	8.0	13.8	5.8	10.52	0.116	
Pyridin	a)	7.7	14.3	6.6	10.32	0.114	
Pyridin	b)	9.0	16.8	7.8	13.68	0.110	
Pyridin	b)	8.7	16.7	8.0	13.03	0.111	
Pyridin	b)	8.7	16.8	8.1	13.17	0.113	
Acetonitril	a)	6.9	13.6	6.7	9.47	0.107	Diaphragmaring war
Acetonitril	a)	6.1	13.8	7.7	8.95	0.104	nach Titr. verstopft
Acetonitril	a)	6.2	13.8	7.6	9.63	0.107	
Acetonitril	b)	5.8	16.3	10.5	12.36	0.104	Diaphragmaring war
Acetonitril	b)	6.0	16.3	10.3	12.51	0.104	nach Titr. verstopft
Acetonitril	b)	6.2	16.0	9.8	11.98	0.104	

II. Phenol; Titrimittel KOH in IPA

Lsg.-mittel	Elektr.	pH init	pH end	d pH	pH EP	«TAN»	Bemerkungen
Ethanol	a)	7.8	11.7	3.9	-	-	
Ethanol	a)	8.2	11.7	3.5	-	-	
Ethanol	a)	7.9	11.6	3.7	-	-	
Ethanol	b)	9.2	12.8	3.6	-	-	
Ethanol	b)	8.9	12.7	3.8	-	-	
Ethanol	b)	8.6	12.7	4.1	-	-	
Isopropanol	a)	9.0	13.7	4.7	-	-	
Isopropanol	a)	9.0	13.8	4.8	-	-	
Isopropanol	a)	9.8	13.6	3.8	-	-	
Isopropanol	b)	9.3	14.3	5.0	13.48	0.105	
Isopropanol	b)	9.1	14.2	5.1	13.51	0.105	
Isopropanol	b)	9.4	14.2	4.8	13.33	0.103	
Tert.Butanol	a)	8.7	14.0	5.3	-	-	
Tert.Butanol	a)	9.2	14.2	5.0	-	-	
Tert.Butanol	a)	10.8	14.2	3.4	-	-	
Tert.Butanol	b)	9.6	14.5	4.9	13.42	0.113	
Tert.Butanol	b)	10.1	14.5	4.4	13.55	0.114	
Tert.Butanol	b)	10.1	14.5	4.4	13.41	0.108	
Aceton	a)	10.7	15.0	4.3	14.00	0.103	
Aceton	a)	10.7	15.0	4.3	13.61	0.103	
Aceton	a)	10.4	15.0	4.6	14.04	0.103	

Lsg.-mittel	Elektr.	pH init	pH end	d pH	pH EP	«TAN»	Bemerkungen
Aceton	b)	11.4	15.7	4.3	14.68	0.106	
Aceton	b)	11.8	15.6	3.8	14.43	0.106	
Aceton	b)	12.1	15.6	3.5	14.52	0.107	
MIBK	a)	6.6	13.3	6.7	-	-	
MIBK	a)	6.8	12.8	6.0	-	-	
MIBK	a)	7.6	13.0	5.4	-	-	
MIBK	b)	8.2	14.4	6.2	-	-	
MIBK	b)	8.6	14.6	6.0	-	-	
MIBK	b)	9.2	14.0	4.8	-	-	
DMF	a)	10.2	15.8	5.6	14.17	0.117	
DMF	a)	11.4	15.4	4.0	13.32	0.120	
DMF	a)	11.7	15.5	3.8	13.52	0.121	
DMF	b)	11.3	17.4	6.1	15.78	0.115	
DMF	b)	12.3	17.2	4.9	15.57	0.119	
DMF	b)	12.1	17.2	5.1	15.59	0.115	
Pyridin	a)	9.6	12.6	3.0	11.51	0.118	
Pyridin	a)	9.7	13.2	3.5	11.87	0.120	
Pyridin	a)	10.4	13.4	3.0	11.98	0.121	
Pyridin	b)	9.4	16.0	6.6	14.85	0.116	
Pyridin	b)	11.9	16.4	4.5	15.47	0.115	
Pyridin	b)	11.4	16.3	4.9	15.29	0.117	
Acetonitril	a)	9.7	13.3	3.6	11.77	0.105	Diaphragmaring war
Acetonitril	a)	10.3	13.4	3.1	11.88	0.105	nach Tit. verstopft
Acetonitril	a)	10.3	13.7	3.4	11.78	0.106	
Acetonitril	b)	10.5	15.9	5.4	14.65	0.104	Diaphragmaring war
Acetonitril	b)	10.8	16.2	5.4	14.80	0.103	nach Tit. verstopft
Acetonitril	b)	10.7	16.2	5.5	14.73	0.103	

III. Benzoesäure; Titriermittel TBAOH in IPA

Lsg.-mittel	Elektr.	pH init	pH end	d pH	pH EP	«TAN»	Bemerkungen
Ethanol	a)	3.9	11.1	7.2	8.50	0.103	
Ethanol	a)	3.8	11.3	7.5	8.49	0.104	
Ethanol	a)	3.8	11.2	7.4	8.34	0.103	
Ethanol	b)	4.8	12.1	7.3	9.94	0.100	
Ethanol	b)	4.6	12.6	8.0	9.51	0.104	
Ethanol	b)	4.7	11.8	7.1	9.20	0.101	
Isopropanol	a)	5.0	12.3	7.3	9.91	0.103	
Isopropanol	a)	5.0	11.8	6.8	9.52	0.104	
Isopropanol	a)	5.5	12.7	7.2	9.61	0.104	

Lsg.-mittel	Elektr.	pH init	pH end	d pH	pH EP	«TAN»	Bemerkungen
Isopropanol	b)	5.5	14.0	8.5	11.08	0.104	
Isopropanol	b)	5.8	14.2	8.4	11.30	0.104	
Isopropanol	b)	5.5	14.0	8.5	10.98	0.104	
Tert.Butanol	a)	5.9	15.3	9.4	11.10	0.105	
Tert.Butanol	a)	5.7	15.3	9.6	10.88	0.100	
Tert.Butanol	a)	5.8	15.3	9.5	11.67	0.108	
Tert.Butanol	b)	7.3	15.9	8.6	12.05	0.104	
Tert.Butanol	b)	6.8	15.8	9.0	12.82	0.107	
Tert.Butanol	b)	6.7	15.7	9.0	11.87	0.104	
Aceton	a)	7.5	13.0	5.5	11.33	0.103	
Aceton	a)	6.8	13.5	6.7	11.27	0.103	
Aceton	a)	6.4	13.4	7.0	10.97	0.102	
Aceton	b)	8.2	15.4	7.2	12.91	0.103	
Aceton	b)	8.0	15.8	7.8	13.13	0.103	
Aceton	b)	7.5	15.2	7.7	12.53	0.103	
MIBK	a)	4.4	11.7	7.3	9.09	0.108	
MIBK	a)	4.0	11.7	7.7	8.72	0.109	
MIBK	a)	4.1	11.8	7.7	8.75	0.104	
MIBK	b)	5.7	12.5	6.8	9.55	0.108	
MIBK	b)	5.6	12.6	7.0	10.04	0.111	
MIBK	b)	5.5	12.6	7.1	9.59	0.108	
DMF	a)	8.3	14.1	5.8	10.77	0.108	
DMF	a)	8.4	14.0	5.6	11.18	0.114	
DMF	a)	8.3	14.2	5.9	11.01	0.112	
DMF	b)	9.3	15.7	6.4	12.53	0.108	
DMF	b)	8.9	15.7	6.8	12.82	0.111	
DMF	b)	9.3	15.7	6.4	12.49	0.112	
Pyridin	a)	7.6	13.6	6.0	11.48	0.110	
Pyridin	a)	7.7	13.7	6.0	11.53	0.110	
Pyridin	a)	7.6	14.0	6.4	11.73	0.113	
Pyridin	b)	9.1	16.0	6.9	13.90	0.115	
Pyridin	b)	9.0	16.0	7.0	13.80	0.111	
Pyridin	b)	8.7	15.7	7.0	13.11	0.109	
Acetonitril	a)	6.2	12.8	6.6	10.35	0.104	Diaphragmaring war
Acetonitril	a)	6.7	13.0	6.3	10.16	0.104	nach Tit. verstopft
Acetonitril	a)	5.8	13.0	7.2	10.64	0.103	
Acetonitril	b)	4.0	11.6	7.6	10.04	0.103	Diaphragmaring war
Acetonitril	b)	6.0	13.3	7.3	11.22	0.102	nach Tit. verstopft
Acetonitril	b)	6.3	14.4	8.1	11.78	0.103	

IV. Phenol; Titriermittel TBAOH in IPA

Lsg.-mittel	Elektr.	pH init	pH end	d pH	pH EP	«TAN»	Bemerkungen
Ethanol	a)	7.8	11.1	3.3	-	-	
Ethanol	a)	7.8	11.2	3.4	-	-	
Ethanol	a)	7.9	11.2	3.3	-	-	
Ethanol	b)	8.6	12.2	3.6	-	-	
Ethanol	b)	9.3	12.3	3.0	-	-	
Ethanol	b)	8.9	12.3	3.4	-	-	
Isopropanol	a)	8.7	12.3	3.6	11.93	0.106	
Isopropanol	a)	8.7	12.3	3.6	11.88	0.104	
Isopropanol	a)	7.5	11.6	4.1	11.26	0.101	
Isopropanol	b)	9.3	14.0	4.7	13.59	0.112	
Isopropanol	b)	9.5	13.8	4.3	13.31	0.105	
Isopropanol	b)	8.4	14.2	5.8	13.50	0.105	
Tert.Butanol	a)	9.6	13.3	3.7	12.68	0.104	
Tert.Butanol	a)	8.8	13.9	5.1	13.26	0.106	
Tert.Butanol	a)	7.4	11.6	4.2	11.18	0.107	
Tert.Butanol	b)	9.6	15.7	6.1	14.71	0.103	
Tert.Butanol	b)	8.5	16.2	7.7	15.15	0.101	
Tert.Butanol	b)	9.5	16.1	6.6	15.26	0.105	
Aceton	a)	9.6	13.0	3.4	12.07	0.104	
Aceton	a)	11.2	13.8	2.6	13.17	0.105	
Aceton	a)	10.1	14.0	3.9	13.33	0.104	
Aceton	b)	11.2	15.2	4.0	14.64	0.102	
Aceton	b)	11.3	15.1	3.8	14.58	0.101	
Aceton	b)	11.6	15.5	3.9	14.87	0.104	
MIBK	a)	5.0	11.5	6.5	-	-	
MIBK	a)	6.2	11.7	5.5	-	-	
MIBK	a)	5.6	11.6	6.0	-	-	
MIBK	b)	6.8	12.5	5.7	-	-	
MIBK	b)	7.5	12.5	5.0	-	-	
MIBK	b)	6.5	12.6	6.1	-	-	
DMF	a)	10.6	14.8	4.2	13.65	0.115	
DMF	a)	10.6	13.8	3.2	12.94	0.116	
DMF	a)	10.5	14.2	3.7	13.27	0.113	
DMF	b)	11.5	16.0	4.5	14.71	0.112	
DMF	b)	11.3	15.7	4.4	14.63	0.114	
DMF	b)	11.8	15.9	4.1	14.68	0.116	

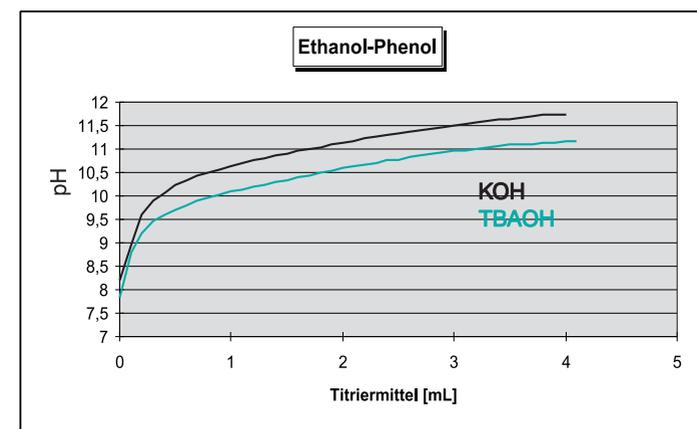
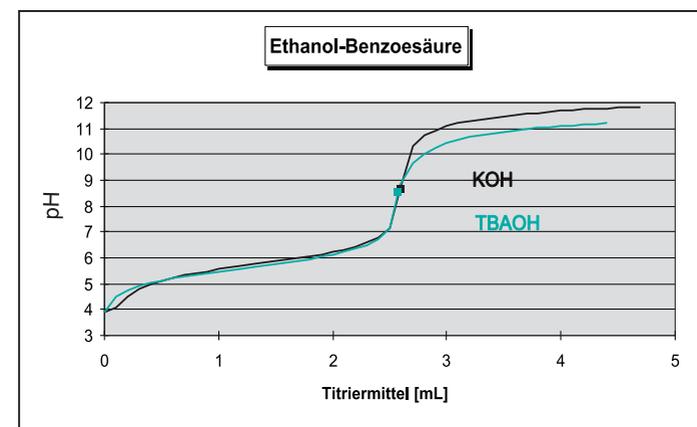
Lsg.-mittel	Elektr.	pH init	pH end	d pH	pH EP	«TAN»	Bemerkungen
Pyridin	a)	9.7	14.1	4.4	13.14	0.113	
Pyridin	a)	9.6	14.2	4.6	13.22	0.116	
Pyridin	a)	10.0	14.2	4.2	13.18	0.117	
Pyridin	b)	9.7	14.8	5.1	14.20	0.120	
Pyridin	b)	11.2	16.0	4.8	14.94	0.114	
Pyridin	b)	11.2	15.8	4.6	14.91	0.114	
Acetonitril	a)	8.5	12.7	4.2	11.54	0.104	Diaphragmaring war
Acetonitril	a)	9.3	13.1	3.8	11.96	0.106	nach Titr. verstopft
Acetonitril	a)	9.4	13.3	3.9	12.29	0.107	
Acetonitril	b)	10.0	14.2	4.2	13.28	0.104	Diaphragmaring war
Acetonitril	b)	10.3	14.3	4.0	13.46	0.105	nach Titr. verstopft
Acetonitril	b)	10.4	14.4	4.0	13.47	0.103	

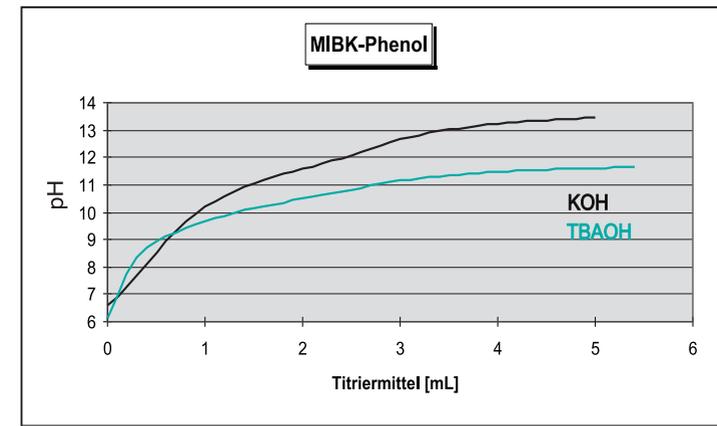
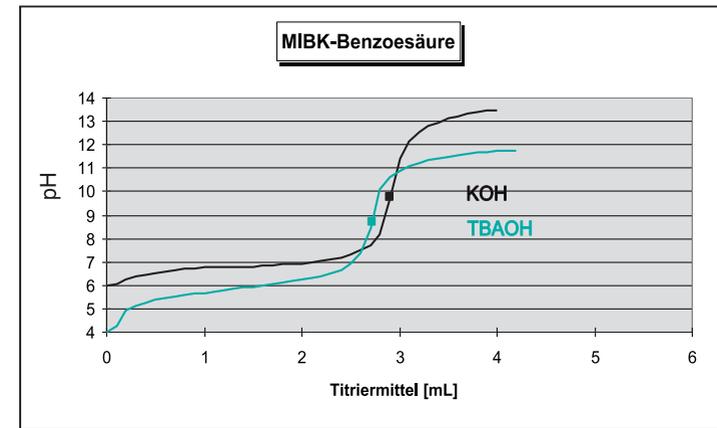
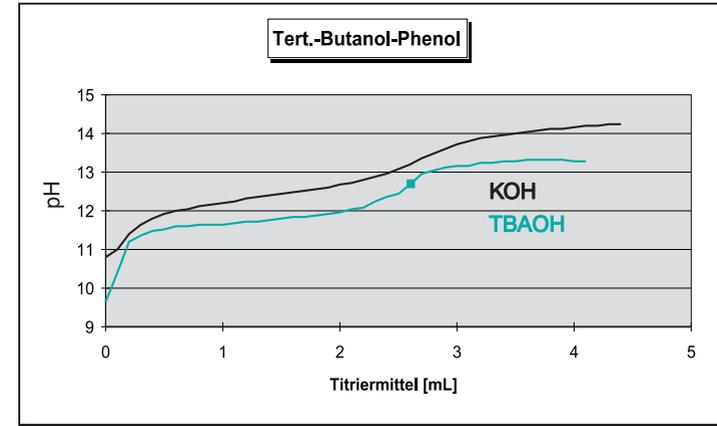
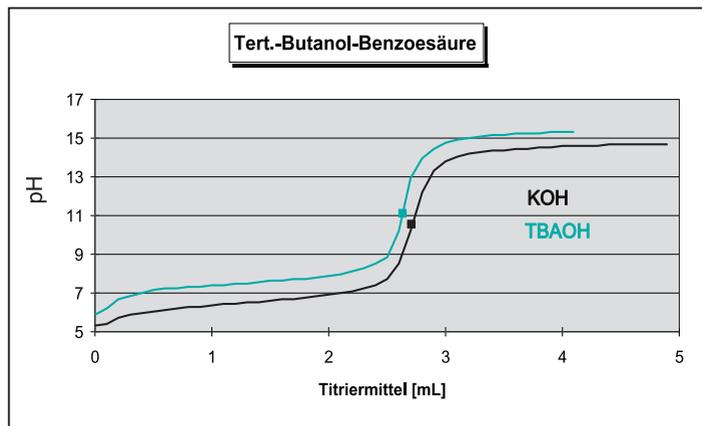
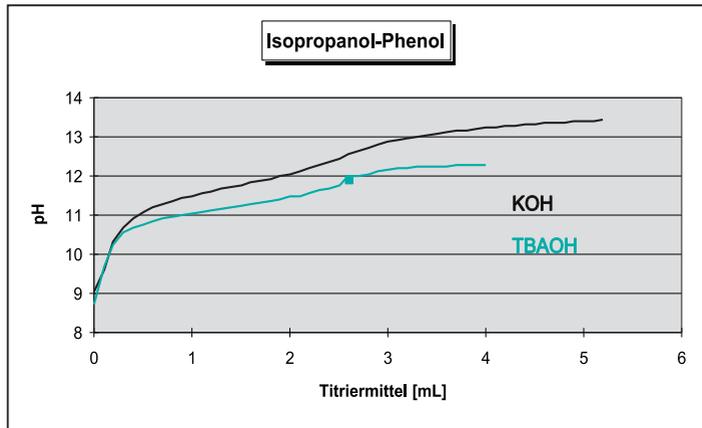
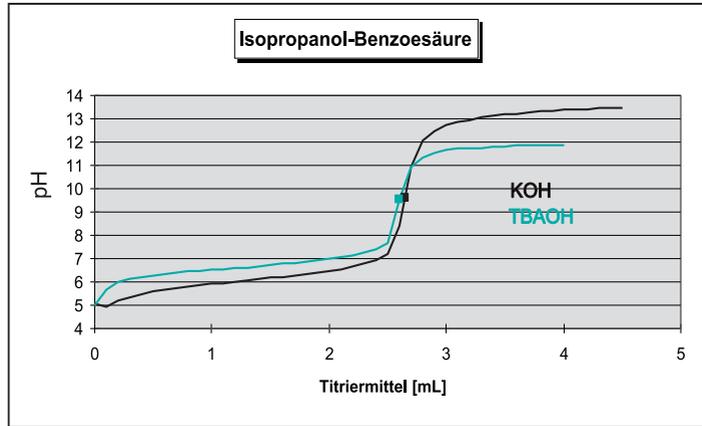
Standardabweichungen der Elektroden

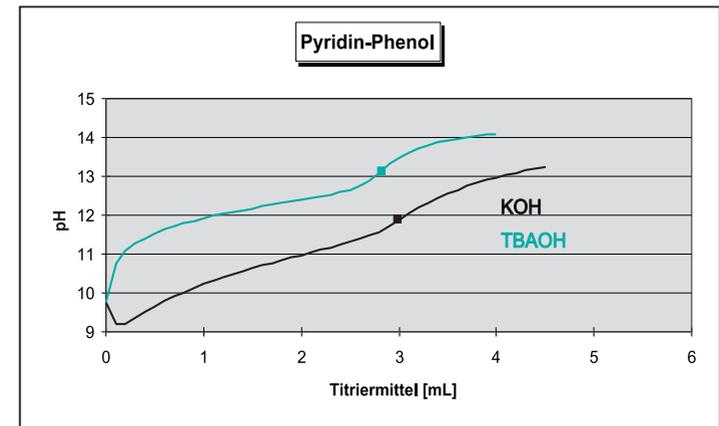
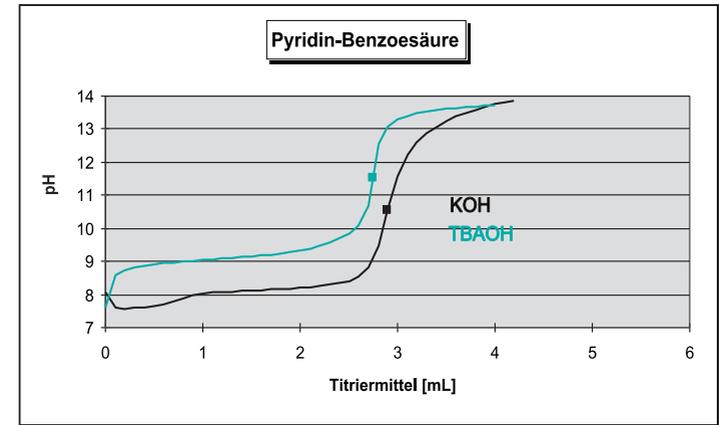
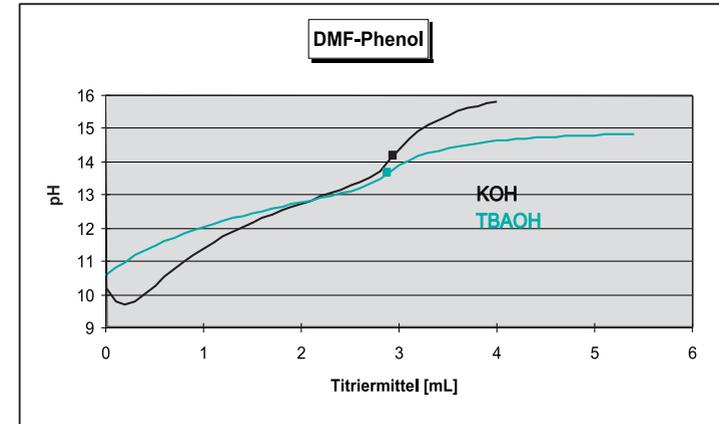
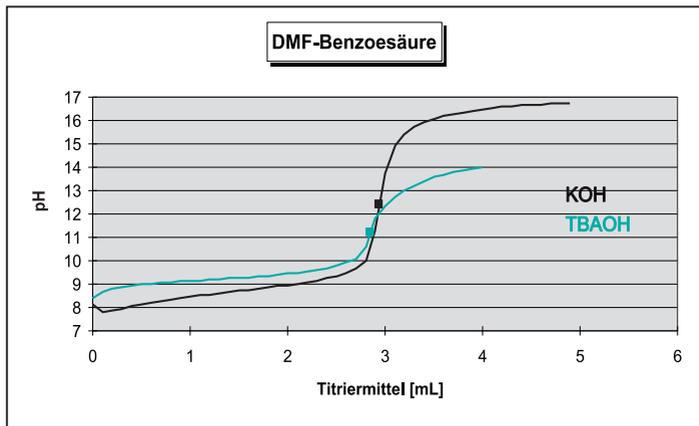
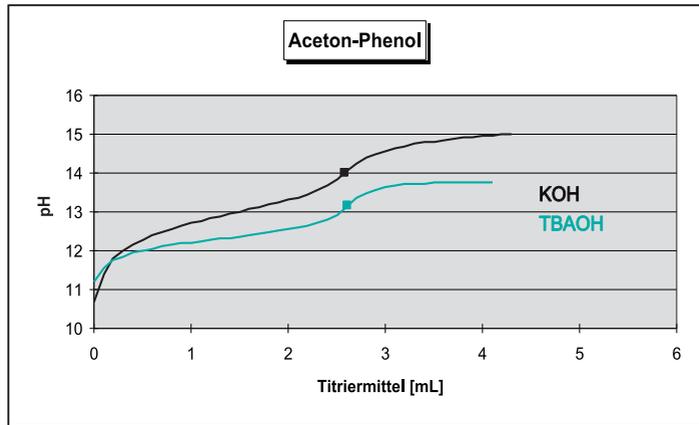
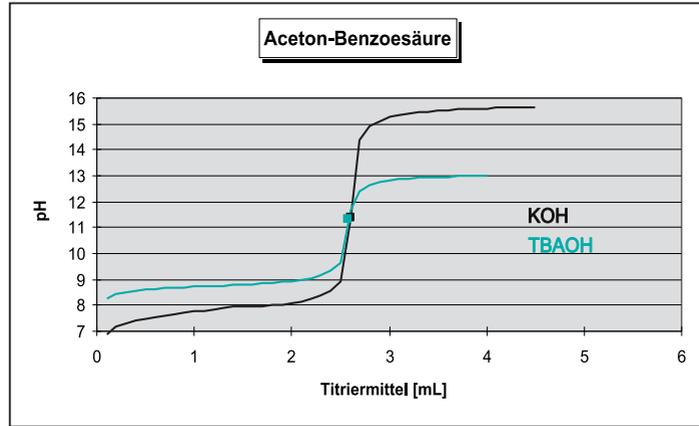
Elektrode	s pH init	s pH end	s d pH	s pH EP
LiCl sat. in Ethanol (KOH)	0.309	0.181	0.349	0.149
TEA-Br in Ethylenglycol (KOH)	0.333	0.178	0.332	0.186
LiCl sat. in Ethanol (TBAOH)	0.297	0.227	0.281	0.160
TEA-Br in Ethylenglycol (TBA)	0.323	0.217	0.258	0.218
LiCl sat. in Ethanol	0.303	0.204	0.315	0.155
TEA-Br in Ethylenglycol	0.328	0.197	0.295	0.202

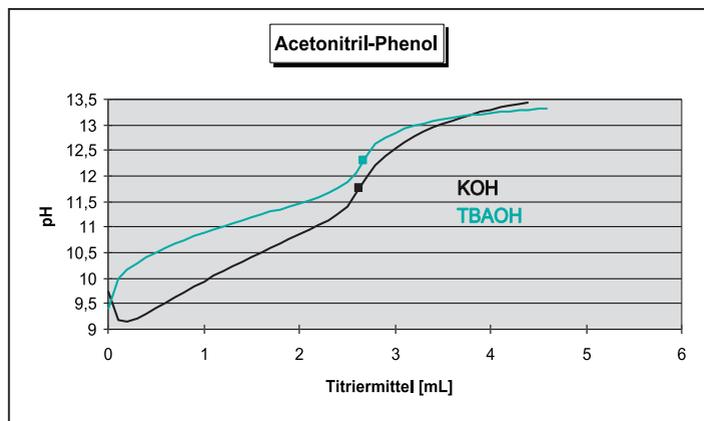
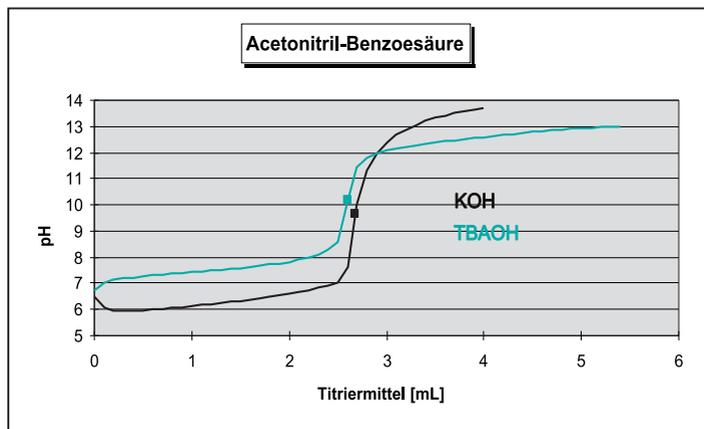
Elektrode	Durchschnitt d pH
LiCl sat. in Ethanol (KOH)	6.1
TEA-Br in Ethylenglycol (KOH)	6.6
LiCl sat. in Ethanol (TBAOH)	5.6
TEA-Br in Ethylenglycol (TBA)	6.1
LiCl sat. in Ethanol	5.8
TEA-Br in Ethylenglycol	6.4

Titrationskurven mit der Solvotrode (LiCl sat. in Ethanol)

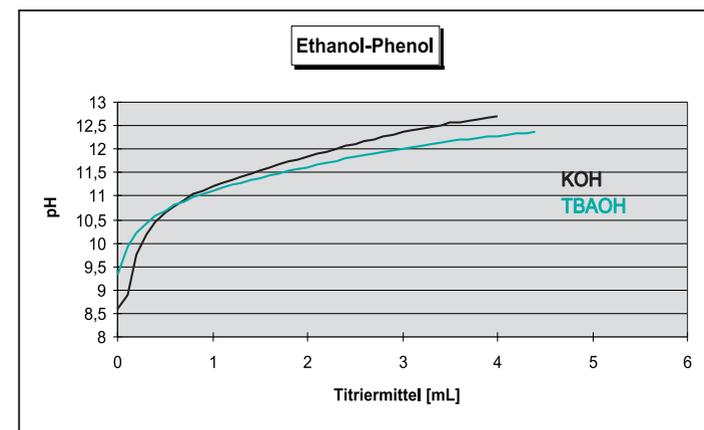
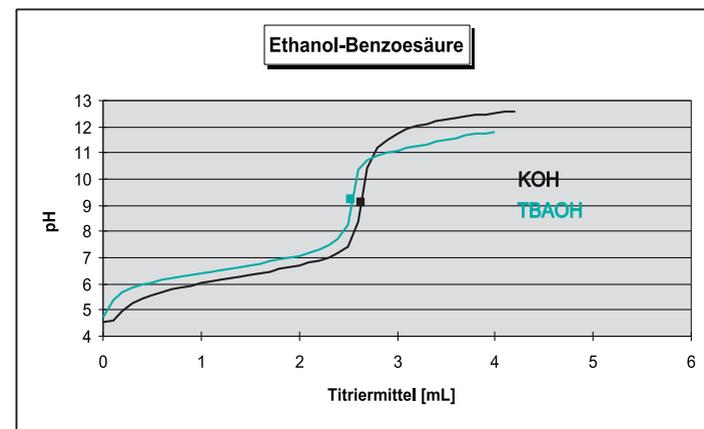


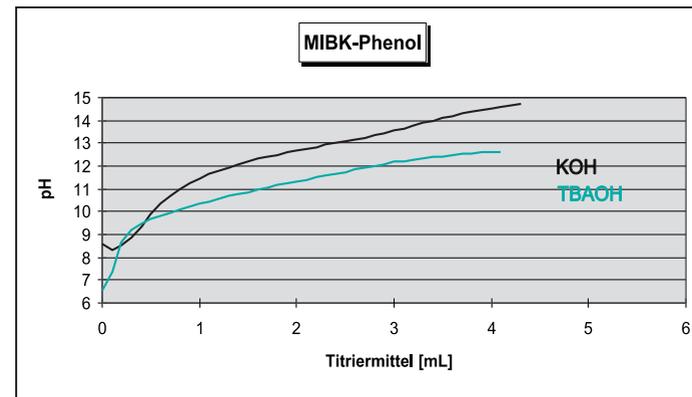
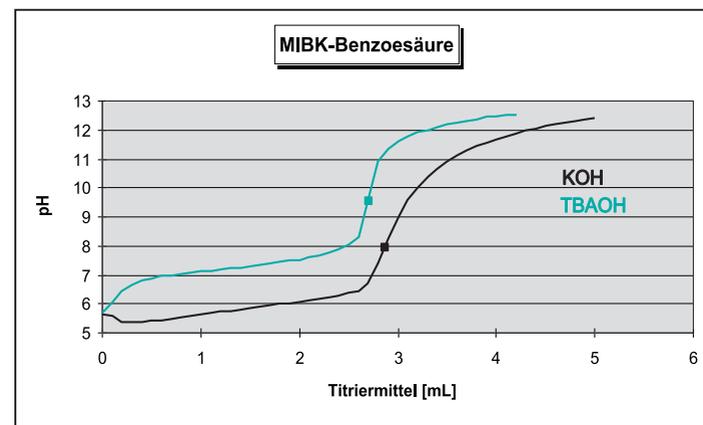
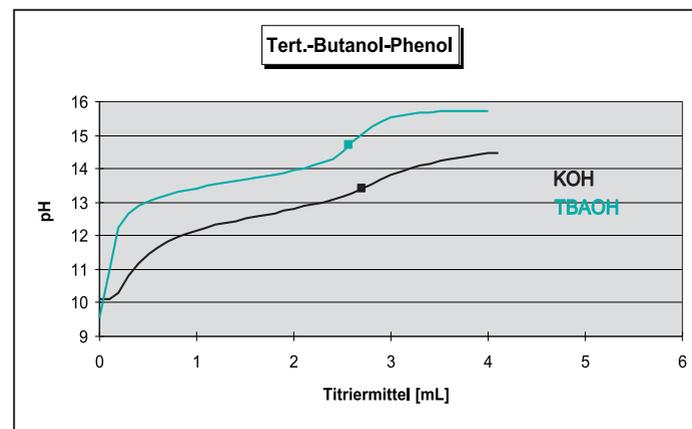
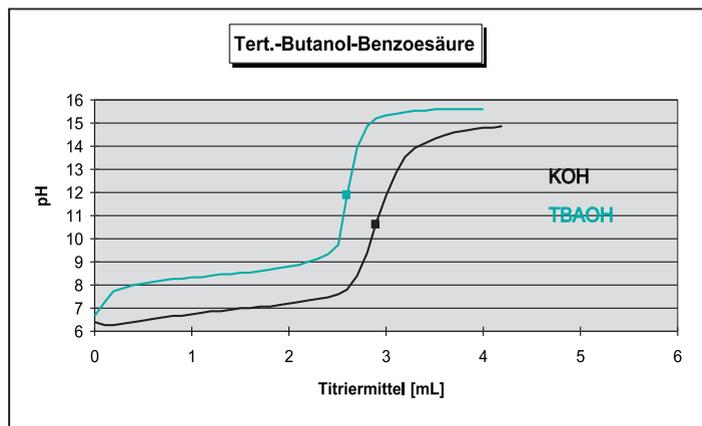
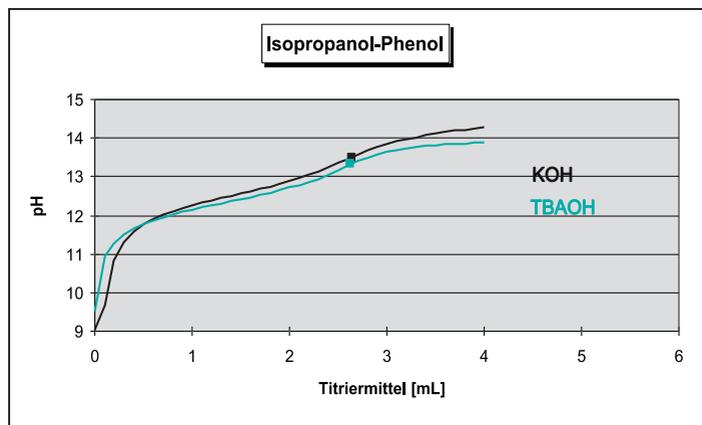
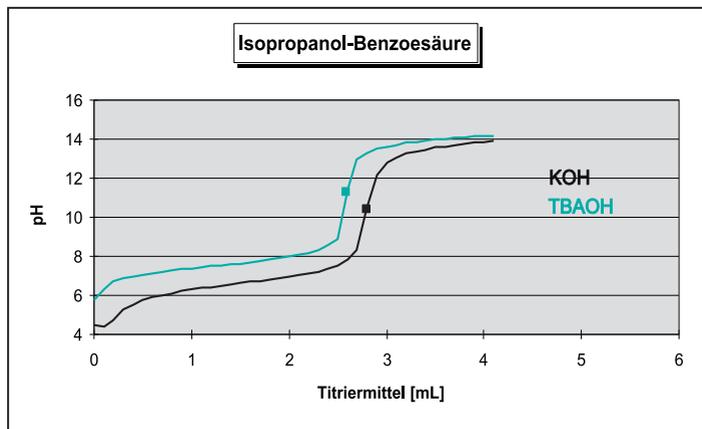


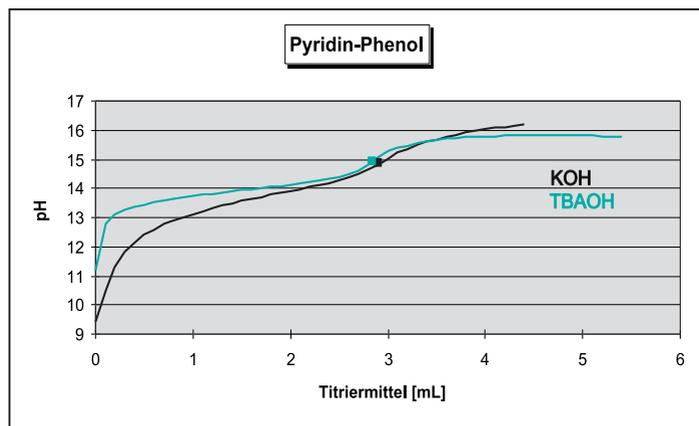
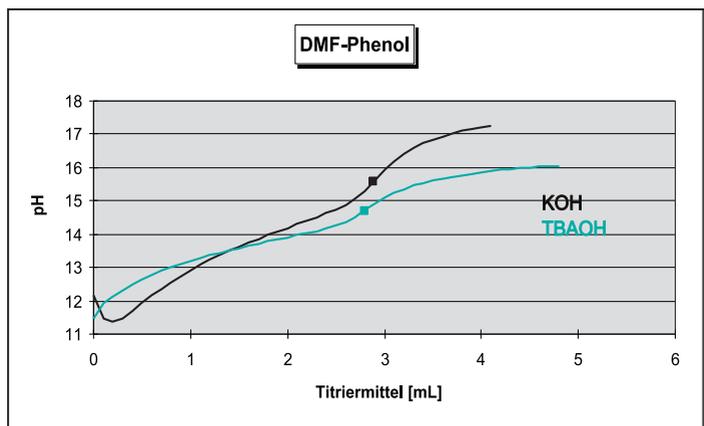
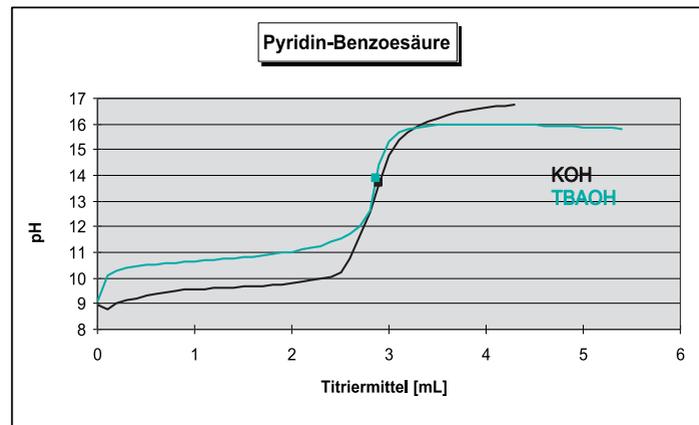
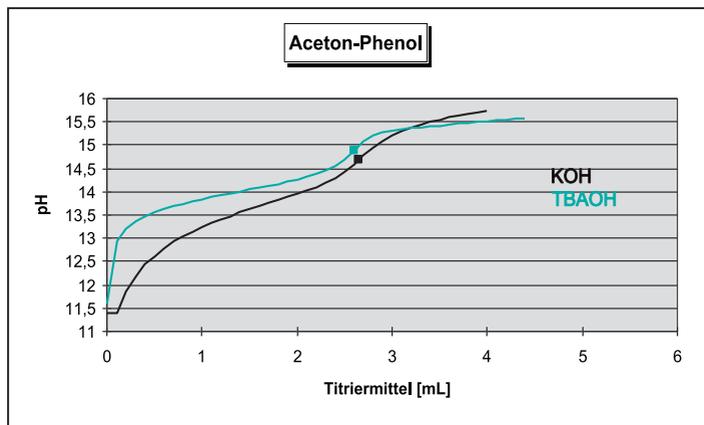
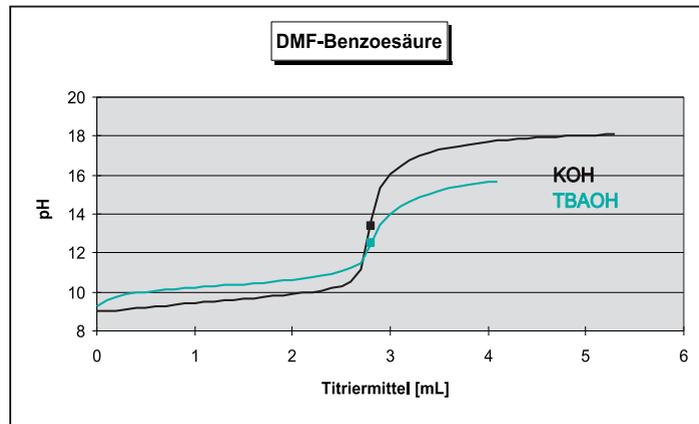
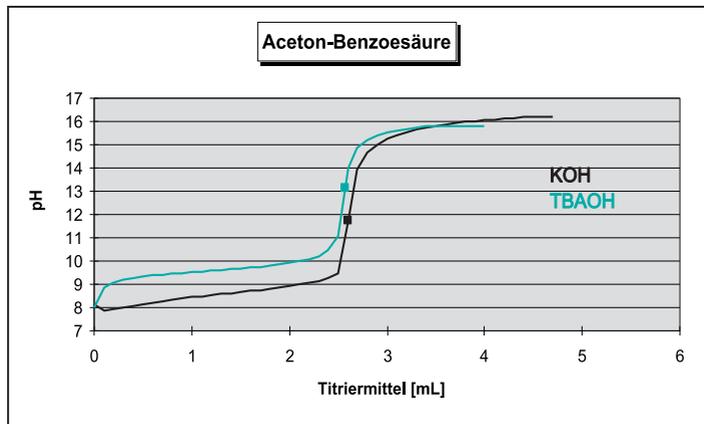


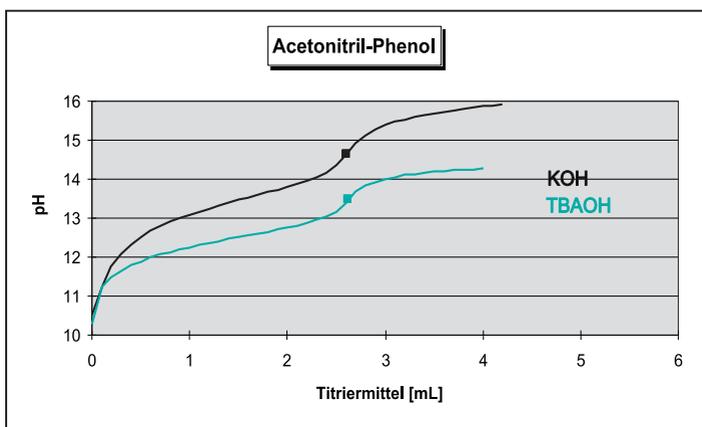
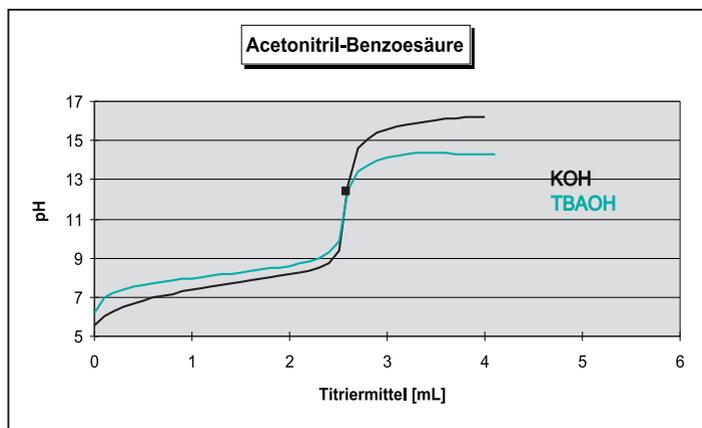


Titration curves with the solvent electrode (0.4 mol/L TEA-Br in Ethylenglycol)









Zusammenstellung der Resultate: Säuren als Titrimittel

- a) Elektrode mit LiCl sat. in Ethanol
- b) Elektrode mit TEA-Br in Ethylenglykol

I. Ethanolamin; Titrimittel Perchlorsäure in Eisessig

Lsg.-mittel	Elektr.	pH init	pH end	d pH	pH EP	«TAN»
Ethanol	a)	6.7	-1.9	8.6	0.56	0.100
Ethanol	a)	6.8	-1.8	8.6	0.40	0.100
Ethanol	a)	7.1	-1.7	8.8	0.65	0.100
Ethanol	b)	7.3	-1.0	8.3	1.40	0.101
Ethanol	b)	7.6	-1.0	8.6	1.03	0.099
Ethanol	b)	8.1	-1.0	9.1	1.30	0.100
Aceton	a)	6.4	-5.4	11.8	-1.75	0.098
Aceton	a)	6.5	-5.5	12.0	-0.90	0.096
Aceton	a)	6.4	-5.5	11.9	-2.31	0.099
Aceton	b)	7.6	-4.2	11.8	-1.12	0.099
Aceton	b)	7.5	-4.2	11.7	-1.02	0.100
Aceton	b)	7.7	-4.2	11.9	-0.30	0.098
Acetonitril	a)	7.8	-5.2	13.0	-1.86	0.100
Acetonitril	a)	7.7	-5.4	13.1	-0.79	0.100
Acetonitril	a)	7.8	-5.3	13.1	-2.08	0.099
Acetonitril	b)	8.4	-4.6	13.0	-1.03	0.098
Acetonitril	b)	8.4	-4.3	12.7	-1.29	0.100
Acetonitril	b)	8.5	-4.4	12.9	-1.51	0.099
Dioxan/IPA 1:1	a)	5.8	-3.2	9.0	-0.17	0.102
Dioxan/IPA 1:1	a)	5.8	-3.3	9.1	-0.53	0.102
Dioxan/IPA 1:1	a)	6.0	-3.3	9.3	-0.58	0.102
Dioxan/IPA 1:1	b)	6.8	-2.4	9.2	0.31	0.100
Dioxan/IPA 1:1	b)	6.7	-2.3	9.0	0.30	0.099
Dioxan/IPA 1:1	b)	6.7	-2.2	8.9	1.01	0.100
MIBK/Eisessig/Toluol 1:1:1	a)	0.7	-5.7	6.4	-3.11	0.100
MIBK/Eisessig/Toluol 1:1:1	a)	0.7	-5.7	6.4	-2.66	0.101
MIBK/Eisessig/Toluol 1:1:1	a)	0.7	-5.7	6.4	-3.31	0.100
MIBK/Eisessig/Toluol 1:1:1	b)	0.7	-5.2	5.9	-2.98	0.099
MIBK/Eisessig/Toluol 1:1:1	b)	1.0	-5.0	6.0	-2.66	0.099
MIBK/Eisessig/Toluol 1:1:1	b)	1.1	-4.8	5.9	-2.49	0.100
Toluol/IPA/Wasser 500:495:5	a)	6.7	-2.9	9.6	-0.58	0.099
Toluol/IPA/Wasser 500:495:5	a)	6.5	-2.7	9.2	-0.40	0.099
Toluol/IPA/Wasser 500:495:5	a)	6.4	-2.3	8.7	0.38	0.100

Lsg.-mittel	Elektr.	pH init	pH end	d pH	pH EP	«TAN»
Toluol/IPA/Wasser 500:495:5	b)	7.4	-1.2	8.6	1.02	0.100
Toluol/IPA/Wasser 500:495:5	b)	7.6	-1.2	8.8	0.92	0.098
Toluol/IPA/Wasser 500:495:5	b)	7.3	-1.4	8.7	0.77	0.100

II. Anilin; Titriermittel Perchlorsäure in Eisessig

Lsg.-mittel	Elektr.	pH init	pH end	d pH	pH EP	«TAN»
Ethanol	a)	4.2	-1.6	5.8	-0.01	0.100
Ethanol	a)	4.2	-1.6	5.8	-0.06	0.100
Ethanol	a)	4.2	-1.6	5.8	-0.08	0.100
Ethanol	b)	4.7	-0.8	5.5	0.57	0.101
Ethanol	b)	5.1	-0.9	6.0	0.60	0.101
Ethanol	b)	4.8	-0.9	5.7	0.61	0.100
Aceton	a)	1.8	-5.2	7.0	-2.83	0.099
Aceton	a)	1.8	-5.2	7.0	-2.84	0.099
Aceton	a)	1.8	-5.3	7.1	-2.86	0.100
Aceton	b)	3.0	-4.0	7.0	-1.47	0.100
Aceton	b)	2.9	-4.1	7.0	-1.49	0.100
Aceton	b)	3.0	-4.1	7.1	-1.73	0.100
Acetonitril	a)	2.5	-5.0	7.5	-2.56	0.101
Acetonitril	a)	2.5	-5.1	7.6	-2.71	0.100
Acetonitril	a)	2.5	-4.9	7.4	-2.56	0.100
Acetonitril	b)	3.0	-4.4	7.4	-1.97	0.101
Acetonitril	b)	3.0	-4.4	7.4	-1.93	0.101
Acetonitril	b)	3.0	-4.5	7.5	-2.05	0.100
Dioxan/IPA 1:1	a)	1.8	-3.4	5.2	-1.78	0.097
Dioxan/IPA 1:1	a)	2.0	-3.3	5.3	-1.76	0.097
Dioxan/IPA 1:1	a)	2.0	-3.2	5.2	-1.75	0.098
Dioxan/IPA 1:1	b)	3.0	-2.2	5.2	-0.66	0.098
Dioxan/IPA 1:1	b)	3.0	-2.3	5.3	-0.72	0.098
Dioxan/IPA 1:1	b)	3.0	-2.2	5.2	-0.71	0.097
MIBK/Eisessig/Toluol 1:1:1	a)	0.3	-5.6	5.9	-3.15	0.100
MIBK/Eisessig/Toluol 1:1:1	a)	0.3	-5.6	5.9	-3.01	0.101
MIBK/Eisessig/Toluol 1:1:1	a)	0.2	-5.5	5.7	-3.22	0.100
MIBK/Eisessig/Toluol 1:1:1	b)	0.7	-5.1	5.8	-2.53	0.100
MIBK/Eisessig/Toluol 1:1:1	b)	0.7	-4.9	5.6	-2.48	0.100
MIBK/Eisessig/Toluol 1:1:1	b)	0.7	-4.9	5.6	-2.41	0.101

Lsg.-mittel	Elektr.	pH init	pH end	d pH	pH EP	«TAN»
Toluol/IPA/Wasser 500:495:5	a)	3.0	-2.6	5.6	-1.07	0.101
Toluol/IPA/Wasser 500:495:5	a)	3.2	-2.6	5.8	-1.05	0.101
Toluol/IPA/Wasser 500:495:5	a)	3.1	-2.4	5.5	-1.03	0.101
Toluol/IPA/Wasser 500:495:5	b)	4.1	-1.2	5.3	0.07	0.101
Toluol/IPA/Wasser 500:495:5	b)	3.8	-1.5	5.3	-0.02	0.101
Toluol/IPA/Wasser 500:495:5	b)	4.0	-1.2	5.2	-0.07	0.101

III. Harnstoff; Titriermittel Perchlorsäure in Eisessig

Lsg.-mittel	Elektr.	pH init	pH end	d pH	pH EP	«TAN»
Ethanol	a)	-	-	-	-	-
Ethanol	a)	-	-	-	-	-
Ethanol	a)	-	-	-	-	-
Ethanol	b)	-	-	-	-	-
Ethanol	b)	-	-	-	-	-
Ethanol	b)	-	-	-	-	-
Aceton	a)	-	-	-	-	-
Aceton	a)	-	-	-	-	-
Aceton	a)	-	-	-	-	-
Aceton	b)	-	-	-	-	-
Aceton	b)	-	-	-	-	-
Aceton	b)	-	-	-	-	-
Aceton	b)	-	-	-	-	-
Aceton	b)	-	-	-	-	-
Aceton	b)	-	-	-	-	-
Acetonitril	a)	-	-	-	-	-
Acetonitril	a)	-	-	-	-	-
Acetonitril	a)	-	-	-	-	-
Acetonitril	b)	-	-	-	-	-
Acetonitril	b)	-	-	-	-	-
Acetonitril	b)	-	-	-	-	-
Dioxan/IPA 1:1	a)	-	-	-	-	-
Dioxan/IPA 1:1	a)	-	-	-	-	-
Dioxan/IPA 1:1	a)	-	-	-	-	-
Dioxan/IPA 1:1	b)	-	-	-	-	-
Dioxan/IPA 1:1	b)	-	-	-	-	-
Dioxan/IPA 1:1	b)	-	-	-	-	-
MIBK/Eisessig/Toluol 1:1:1	a)	-	-	-	-	-
MIBK/Eisessig/Toluol 1:1:1	a)	-	-	-	-	-
MIBK/Eisessig/Toluol 1:1:1	a)	-	-	-	-	-

Lsg.-mittel	Elektr.	pH init	pH end	d pH	pH EP	«TAN»
MIBK/Eisessig/Toluol 1:1:1	b)	-	-	-	-	-
MIBK/Eisessig/Toluol 1:1:1	b)	-	-	-	-	-
MIBK/Eisessig/Toluol 1:1:1	b)	-	-	-	-	-
Toluol/IPA/Wasser 500:495:5	a)	-	-	-	-	-
Toluol/IPA/Wasser 500:495:5	a)	-	-	-	-	-
Toluol/IPA/Wasser 500:495:5	a)	-	-	-	-	-
Toluol/IPA/Wasser 500:495:5	b)	-	-	-	-	-
Toluol/IPA/Wasser 500:495:5	b)	-	-	-	-	-
Toluol/IPA/Wasser 500:495:5	b)	-	-	-	-	-

IV. Ethanolamin; Titriermittel HCl in IPA

Lsg.-mittel	Elektr.	pH init	pH end	d pH	pH EP	«TAN»
Ethanol	a)	8.5	-1.1	9.6	1.99	0.102
Ethanol	a)	8.4	-1.3	9.7	2.28	0.104
Ethanol	a)	8.4	-1.3	9.7	1.83	0.103
Ethanol	b)	8.7	-0.4	9.1	2.83	0.102
Ethanol	b)	8.8	-0.4	9.2	2.91	0.101
Ethanol	b)	8.8	-0.5	9.3	2.85	0.101
Aceton	a)	8.1	-2.0	10.1	2.13	0.100
Aceton	a)	8.4	-1.8	10.2	2.10	0.100
Aceton	a)	8.3	-1.8	10.1	2.40	0.099
Aceton	b)	9.4	-1.1	10.5	2.92	0.100
Aceton	b)	9.3	-1.1	10.4	3.05	0.099
Aceton	b)	9.2	-1.2	10.4	3.12	0.099
Acetonitril	a)	8.7	-2.0	10.7	1.72	0.102
Acetonitril	a)	8.7	-2.0	10.7	2.10	0.101
Acetonitril	a)	8.8	-2.0	10.8	1.96	0.101
Acetonitril	b)	9.0	-1.8	10.8	3.02	0.100
Acetonitril	b)	9.0	-1.8	10.8	2.98	0.100
Acetonitril	b)	9.1	-1.8	10.9	2.17	0.101
Dioxan/IPA 1:1	a)	6.4	-1.5	7.9	1.94	0.099
Dioxan/IPA 1:1	a)	6.1	-1.6	7.7	1.95	0.099
Dioxan/IPA 1:1	a)	6.3	-1.6	7.9	1.59	0.100
Dioxan/IPA 1:1	b)	7.0	-0.8	7.8	3.00	0.098
Dioxan/IPA 1:1	b)	7.1	-0.7	7.8	3.00	0.098
Dioxan/IPA 1:1	b)	7.2	-0.8	8.0	2.94	0.098

Lsg.-mittel	Elektr.	pH init	pH end	d pH	pH EP	«TAN»
MIBK/Eisessig/Toluol 1:1:1	a)	0.6	-3.7	4.3	-1.47	0.099
MIBK/Eisessig/Toluol 1:1:1	a)	0.6	-3.6	4.2	-1.40	0.099
MIBK/Eisessig/Toluol 1:1:1	a)	0.7	-3.7	4.4	-1.35	0.099
MIBK/Eisessig/Toluol 1:1:1	b)	1.0	-3.4	4.4	1.04	0.098
MIBK/Eisessig/Toluol 1:1:1	b)	1.1	-3.3	4.4	-0.94	0.098
MIBK/Eisessig/Toluol 1:1:1	b)	1.0	-3.3	4.3	-1.03	0.098
Toluol/IPA/Wasser 500:495:5	a)	6.9	-0.5	7.4	2.33	0.101
Toluol/IPA/Wasser 500:495:5	a)	6.6	-0.5	7.1	2.88	0.099
Toluol/IPA/Wasser 500:495:5	a)	7.9	-0.5	8.4	2.84	0.100
Toluol/IPA/Wasser 500:495:5	b)	7.6	0.2	7.4	3.55	0.099
Toluol/IPA/Wasser 500:495:5	b)	8.3	0.2	8.1	3.83	0.099
Toluol/IPA/Wasser 500:495:5	b)	8.6	0.2	8.4	4.29	0.098

V. Anilin; Titriermittel HCl in IPA

Lsg.-mittel	Elektr.	pH init	pH end	d pH	pH EP	«TAN»
Ethanol	a)	4.1	-1.4	5.5	0.30	0.100
Ethanol	a)	4.4	-1.2	5.6	0.32	0.099
Ethanol	a)	4.2	-1.3	5.5	0.28	0.100
Ethanol	b)	4.6	-0.5	5.1	0.91	0.099
Ethanol	b)	4.8	-0.5	5.3	0.87	0.100
Ethanol	b)	4.5	-0.5	5.0	0.92	0.099
Aceton	a)	2.2	-2.1	4.3	-0.50	0.100
Aceton	a)	2.2	-2.0	4.2	-0.38	0.099
Aceton	a)	2.4	-2.0	4.4	-0.41	0.100
Aceton	b)	3.0	-1.2	4.2	0.40	0.099
Aceton	b)	2.8	-1.6	4.4	0.48	0.099
Aceton	b)	3.2	-1.3	4.5	0.31	0.100
Acetonitril	a)	2.4	-2.5	4.9	-0.91	0.100
Acetonitril	a)	2.5	-2.4	4.9	-0.98	0.100
Acetonitril	a)	1.8	-2.7	4.5	-1.19	0.099
Acetonitril	b)	2.6	-2.1	4.7	-0.63	0.100
Acetonitril	b)	2.6	-2.0	4.6	-0.59	0.100
Acetonitril	b)	2.5	-2.0	4.5	-0.60	0.100
Dioxan/IPA 1:1	a)	2.2	-1.6	3.8	-0.44	0.099
Dioxan/IPA 1:1	a)	2.3	-1.6	3.9	-0.47	0.100
Dioxan/IPA 1:1	a)	2.2	-1.6	3.8	-0.44	0.099

Lsg.-mittel	Elektr.	pH init	pH end	d pH	pH EP	«TAN»
Dioxan/IPA 1:1	b)	3.0	-0.8	3.8	0.40	0.099
Dioxan/IPA 1:1	b)	3.2	-0.8	4.0	0.36	0.099
Dioxan/IPA 1:1	b)	3.0	-0.8	3.8	0.32	0.099
MIBK/Eisessig/Toluol 1:1:1	a)	0.5	-3.5	4.0	-1.84	0.100
MIBK/Eisessig/Toluol 1:1:1	a)	0.4	-3.6	4.0	-1.83	0.100
MIBK/Eisessig/Toluol 1:1:1	a)	0.5	-3.5	4.0	-1.77	0.100
MIBK/Eisessig/Toluol 1:1:1	b)	0.9	-3.2	4.1	-1.41	0.099
MIBK/Eisessig/Toluol 1:1:1	b)	0.8	-3.2	4.0	-1.39	0.099
MIBK/Eisessig/Toluol 1:1:1	b)	0.8	-3.2	4.0	-1.47	0.100
Toluol/IPA/Wasser 500:495:5	a)	3.3	-0.5	3.8	0.46	0.099
Toluol/IPA/Wasser 500:495:5	a)	3.1	-0.5	3.6	0.43	0.099
Toluol/IPA/Wasser 500:495:5	a)	3.0	-0.4	3.4	0.46	0.099
Toluol/IPA/Wasser 500:495:5	b)	3.7	-0.1	3.8	1.08	0.098
Toluol/IPA/Wasser 500:495:5	b)	3.5	-0.4	3.9	1.06	0.098
Toluol/IPA/Wasser 500:495:5	b)	3.5	-0.1	3.6	1.04	0.098

VI. Harnstoff; Titriermittel HCl in IPA

Lsg.-mittel	Elektr.	pH init	pH end	d pH	pH EP	«TAN»
Ethanol	a)	-	-	-	-	-
Ethanol	a)	-	-	-	-	-
Ethanol	a)	-	-	-	-	-
Ethanol	b)	-	-	-	-	-
Ethanol	b)	-	-	-	-	-
Ethanol	b)	-	-	-	-	-
Aceton	a)	-	-	-	-	-
Aceton	a)	-	-	-	-	-
Aceton	a)	-	-	-	-	-
Aceton	b)	-	-	-	-	-
Aceton	b)	-	-	-	-	-
Aceton	b)	-	-	-	-	-
Acetonitril	a)	-	-	-	-	-
Acetonitril	a)	-	-	-	-	-
Acetonitril	a)	-	-	-	-	-
Acetonitril	b)	-	-	-	-	-
Acetonitril	b)	-	-	-	-	-
Acetonitril	b)	-	-	-	-	-

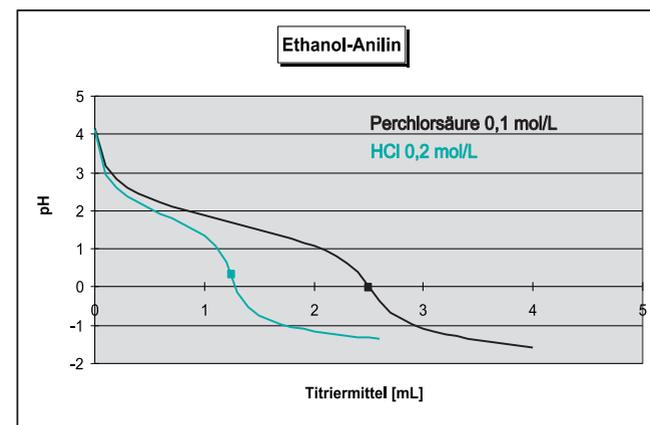
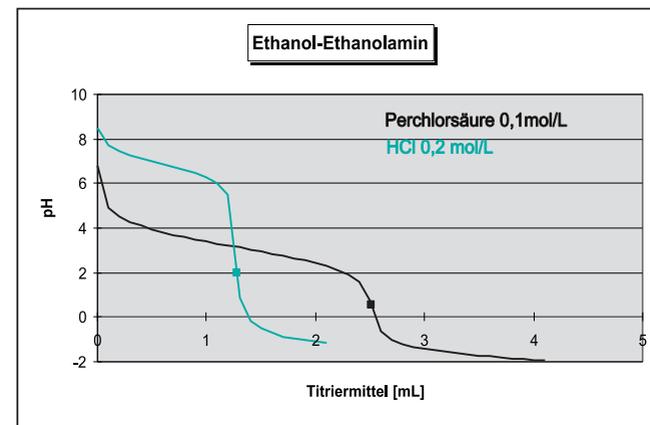
Lsg.-mittel	Elektr.	pH init	pH end	d pH	pH EP	«TAN»
Dioxan/IPA 1:1	a)	-	-	-	-	-
Dioxan/IPA 1:1	a)	-	-	-	-	-
Dioxan/IPA 1:1	a)	-	-	-	-	-
Dioxan/IPA 1:1	b)	-	-	-	-	-
Dioxan/IPA 1:1	b)	-	-	-	-	-
Dioxan/IPA 1:1	b)	-	-	-	-	-
MIBK/Eisessig/Toluol 1:1:1	a)	-	-	-	-	-
MIBK/Eisessig/Toluol 1:1:1	a)	-	-	-	-	-
MIBK/Eisessig/Toluol 1:1:1	a)	-	-	-	-	-
MIBK/Eisessig/Toluol 1:1:1	b)	-	-	-	-	-
MIBK/Eisessig/Toluol 1:1:1	b)	-	-	-	-	-
MIBK/Eisessig/Toluol 1:1:1	b)	-	-	-	-	-
Toluol/IPA/Wasser 500:495:5	a)	-	-	-	-	-
Toluol/IPA/Wasser 500:495:5	a)	-	-	-	-	-
Toluol/IPA/Wasser 500:495:5	a)	-	-	-	-	-
Toluol/IPA/Wasser 500:495:5	b)	-	-	-	-	-
Toluol/IPA/Wasser 500:495:5	b)	-	-	-	-	-
Toluol/IPA/Wasser 500:495:5	b)	-	-	-	-	-

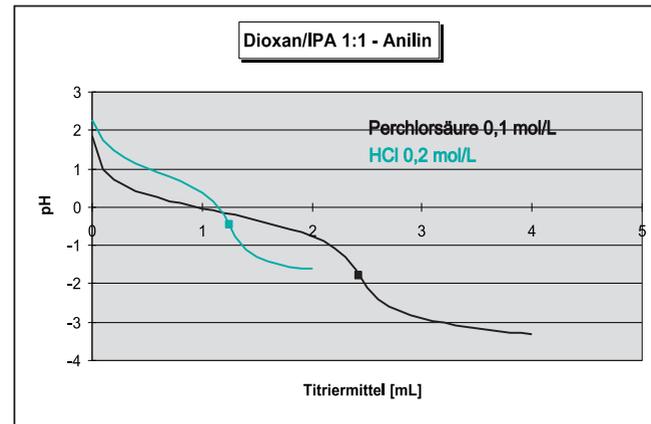
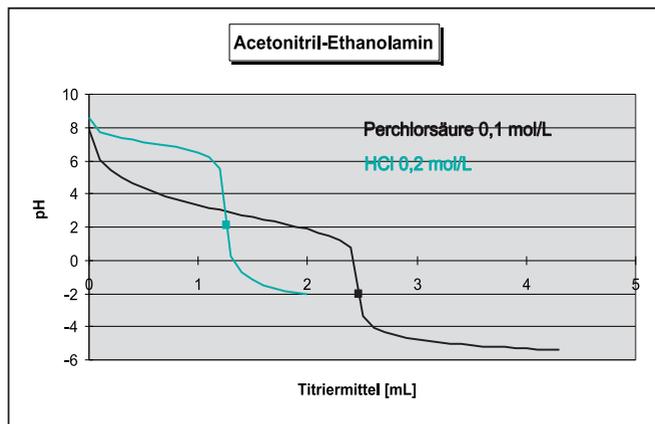
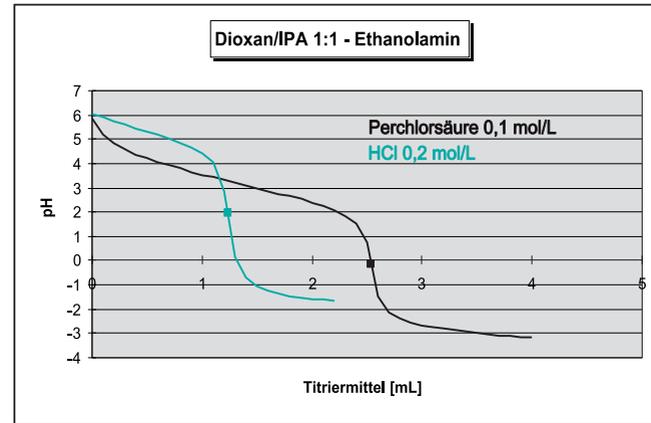
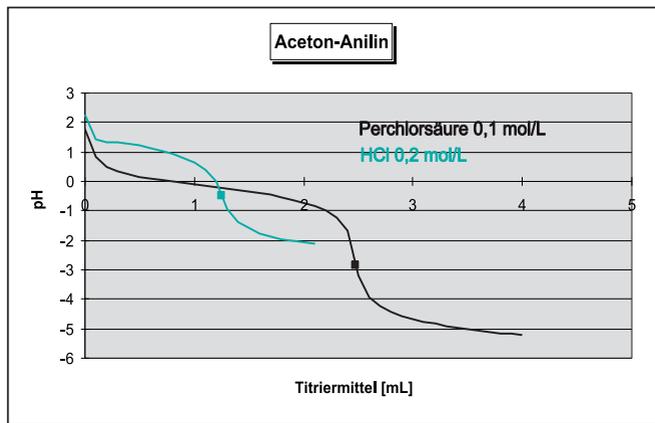
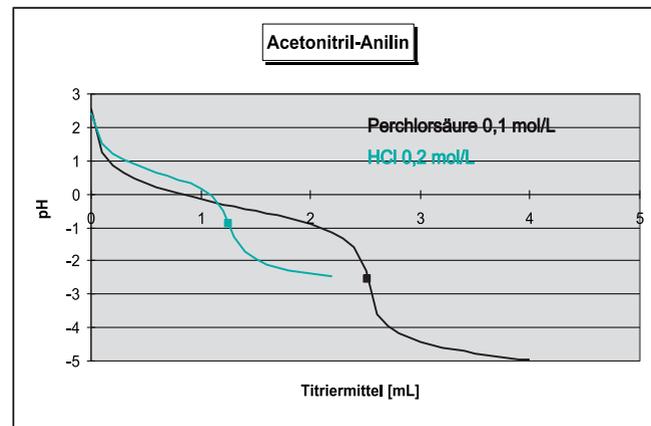
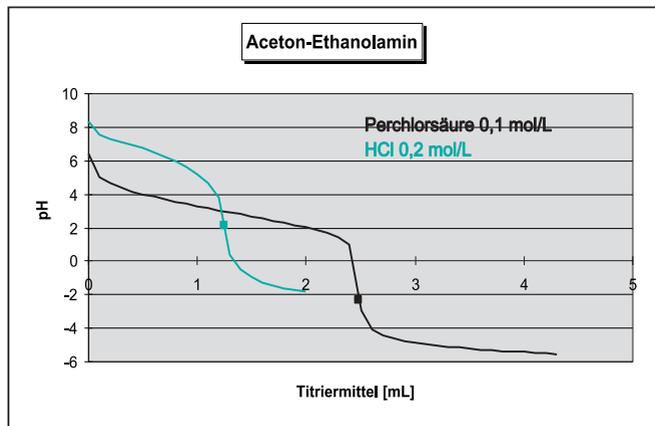
Standardabweichungen der Elektroden

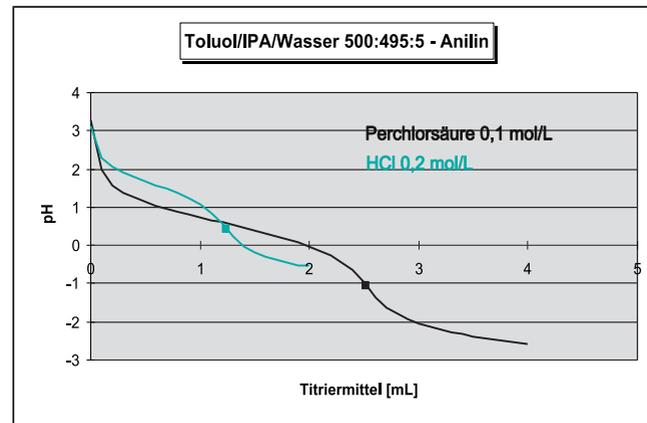
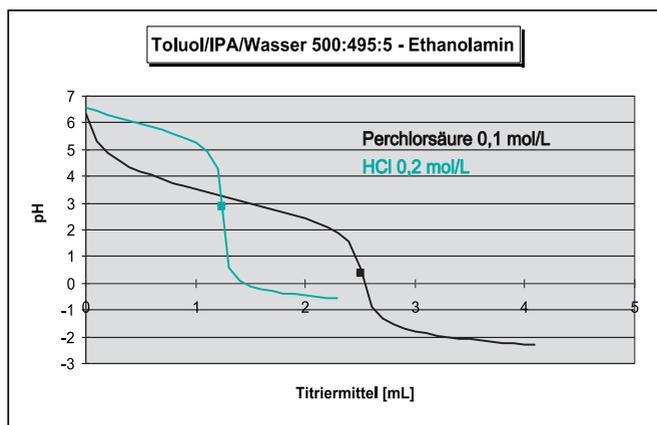
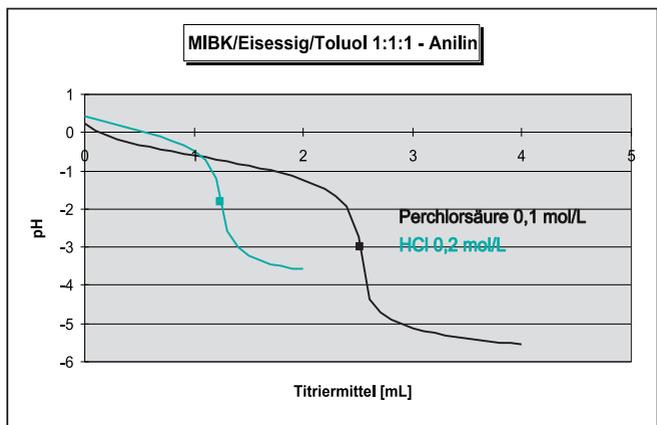
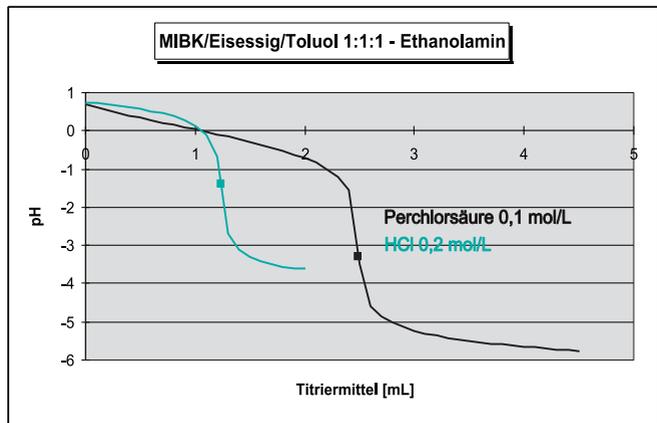
Elektrode	s pH init	s pH end	s d pH	s pH EP
LiCl sat. in Ethanol (Perchlorsäure)	0.059	0.072	0.093	0.196
TEA-Br in Ethylenglycol (Perchlorsäure)	0.095	0.074	0.107	0.140
LiCl sat. in Ethanol (HCl)	0.141	0.053	0.117	0.099
TEA-Br in Ethylenglycol (HCl)	0.108	0.046	0.111	0.166
LiCl sat. in Ethanol	0.100	0.062	0.105	0.147
TEA-Br in Ethylenglycol	0.102	0.060	0.109	0.153

Elektrode	Durchschnitt d pH
LiCl sat. in Ethanol (Perchlorsäure)	7.9
TEA-Br in Ethylenglycol (Perchlorsäure)	7.8
LiCl sat. in Ethanol (HCl)	6.4
TEA-Br in Ethylenglycol (HCl)	6.4
LiCl sat. in Ethanol	7.2
TEA-Br in Ethylenglycol	7.1

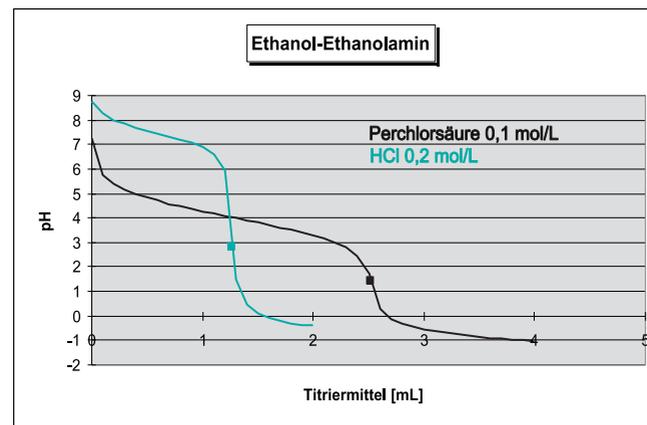
Titrationen mit der Solvotrode (LiCl sat. in Ethanol)

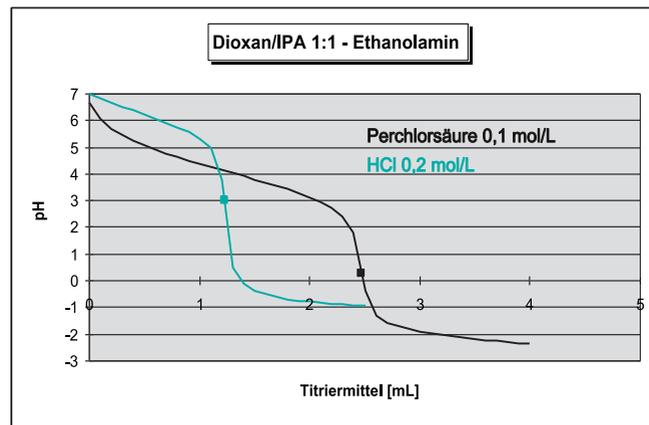
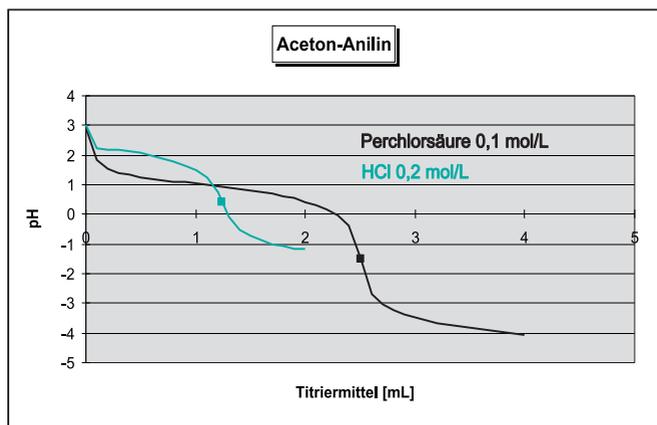
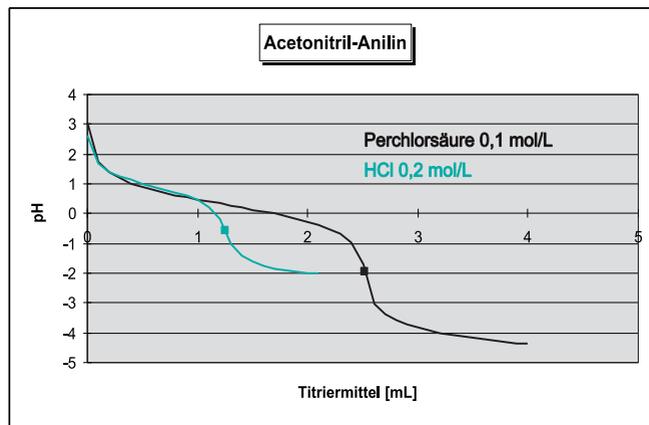
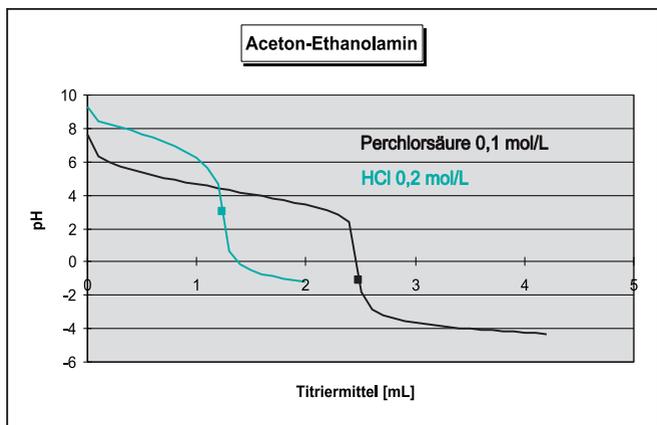
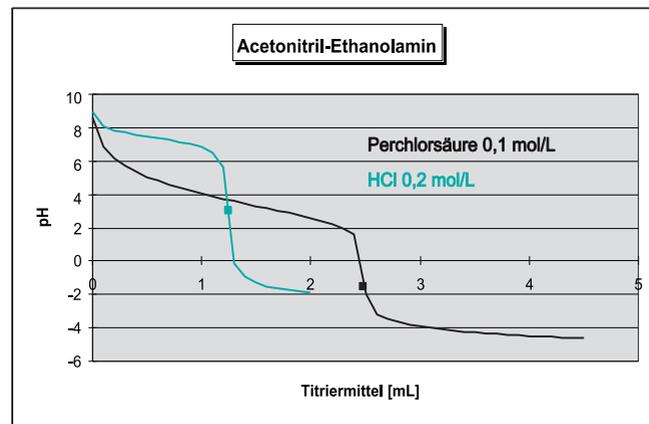
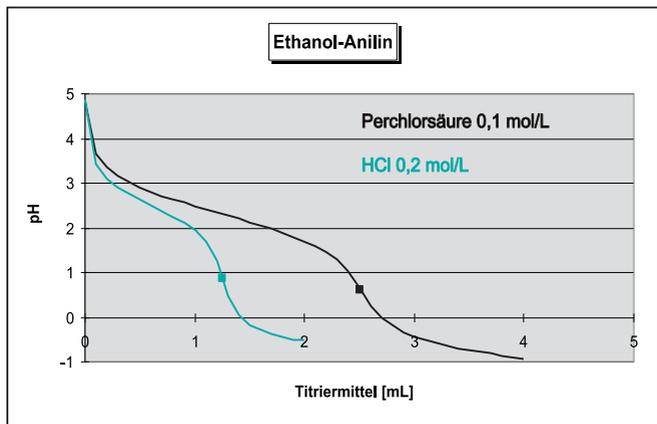


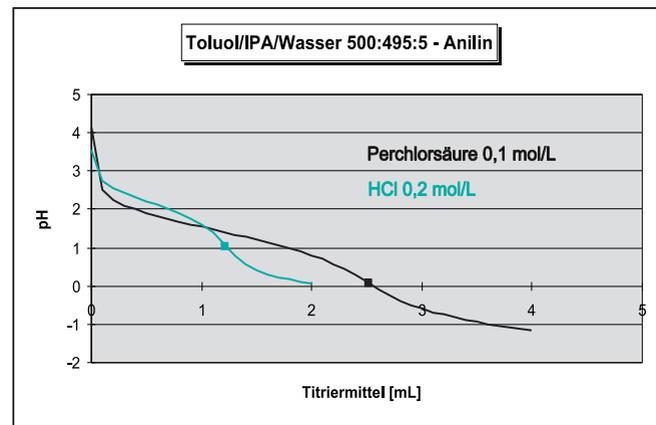
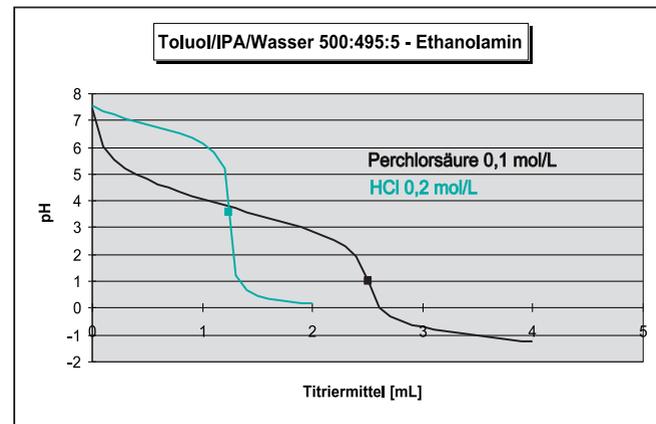
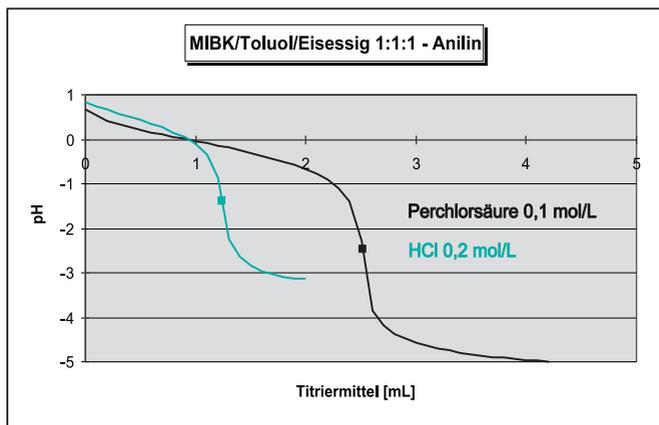
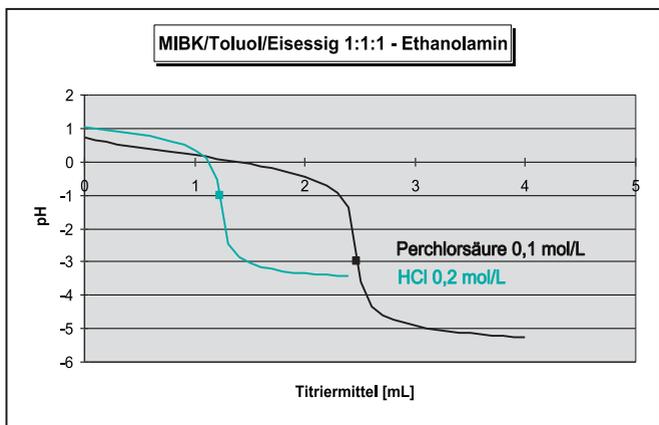
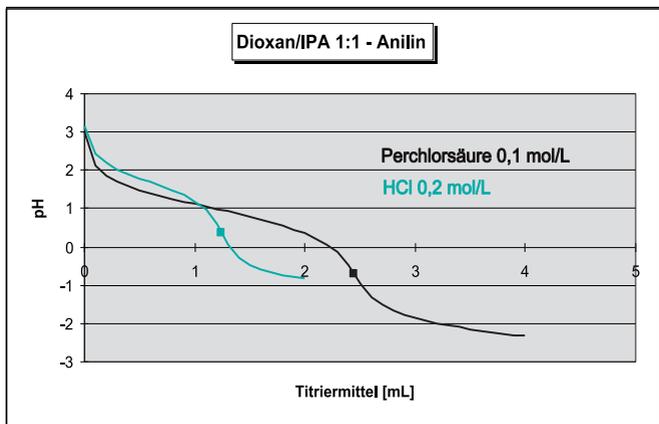




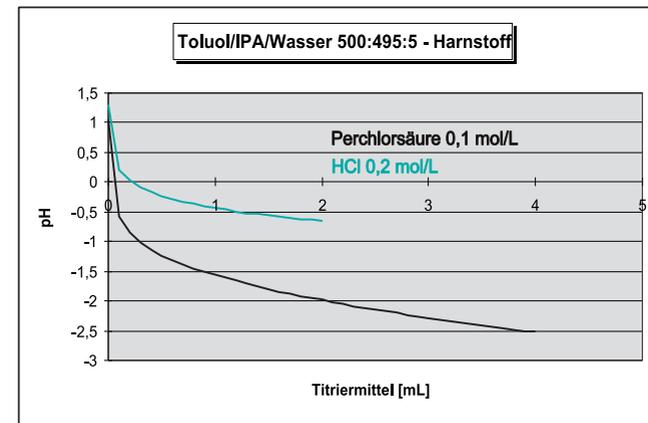
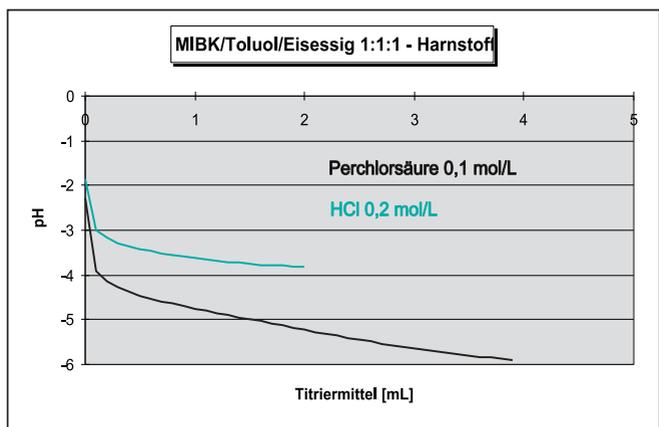
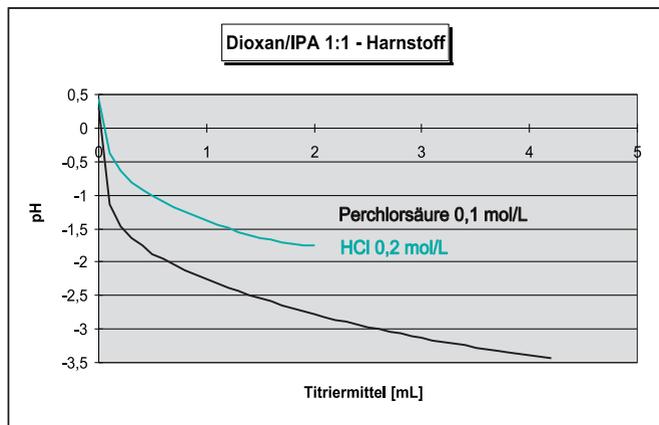
Titration curves with the solvent electrode (0.4 mol/L TEA-Br in Ethylenglycol)





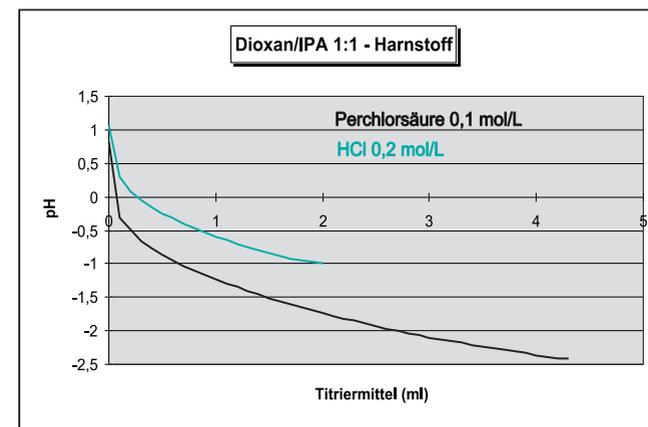


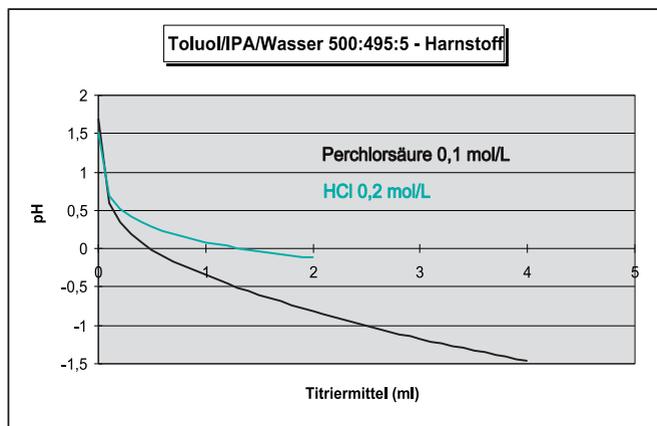
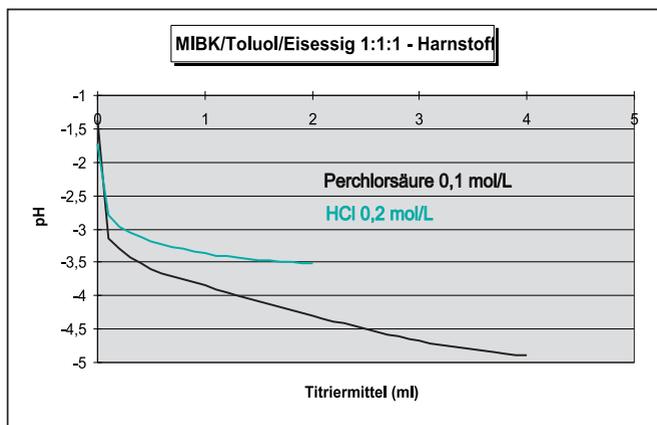
Titrationen mit der Solvotrode (LiCl sat. in Ethanol)



Titrationen mit der Solvotrode (0.4 mol/L TEA-Br in Ethylenglycol)

Titrationen mit der Solvotrode (0.4 mol/L TEA-Br in Ethylenglycol)





www.metrohm.com

