

# ANGEWANDTE CHEMIE

89. Jahrgang 1977

Heft 3

Seite 129–210

## Vollautomatische potentiometrische Titrationen

Von Siegfried Ebel und Angelika Seuring<sup>[\*]</sup>

Neue analytische  
Methoden (9)

Vollautomatische Titrationssysteme bestehen mindestens aus zwei Einheiten: dem Probenwechselsystem und dem Meßsystem, das auch die Reagenszugabe umfaßt. Vorzugsweise werden diese Systeme mit einer Recheneinheit gekoppelt. Die Möglichkeiten der vollautomatischen Titration lassen sich am besten ausschöpfen, wenn die Fehlerquellen berücksichtigt werden und das für die analytische Aufgabe optimale Auswertungsverfahren gewählt wird.

### 1. Einleitung

Potentiometrische Titrationen dienen heute in sehr vielen Laboratorien als Routinemethode zur Kontrolle von Rohstoffen, Zwischenprodukten und Endprodukten. Während das Anwendungsgebiet vor einigen Jahren im wesentlichen auf Säure/Base-, Redox- und wenige Fällungsreaktionen beschränkt war, hat die Einführung ionensensitiver Elektroden eine starke Ausweitung ermöglicht. Historisch gesehen folgten auf die rein manuelle Titration mit Hilfe von Farbindikatoren zunächst die potentiometrisch indizierte Titration, bei der die Meßwerte schrittweise aufgenommen und notiert werden mußten, später das automatische Aufzeichnen mit registrierenden Potentiographen und zuletzt die digitale potentiometrische Titration mit on-line gekoppeltem Rechnersystem. Diese Möglichkeit gestattet darüber hinaus durch Anwendung von Probenwechslern einen – bis auf die Probenvorbereitung – vollautomatischen Betrieb.

Bei oberflächlicher Betrachtungsweise scheint jeder apparative Fortschritt mit einem Gewinn an Genauigkeit und Reproduzierbarkeit verbunden zu sein, real aber treten in allen Entwicklungsstadien typische systematische Fehler auf. Diese Übersichtsarbeit will versuchen, einen kritischen Überblick über die heutigen Möglichkeiten der automatisierten Titration

mit potentiometrischer Endpunktsindikation zu geben, wobei das Hauptaugenmerk auf den Fehlerquellen und der Auswertung liegen soll. Soweit es für das Verständnis systematischer Fehler notwendig ist, werden Anmerkungen zu meßtechnischen Problemen sowie zum generellen Verlauf von Titrationskurven vorangestellt.

Den Anwender interessieren im allgemeinen nur kommerziell erhältliche Titrationssysteme; es wurde deshalb bewußt darauf verzichtet, auf spezielle, in der Literatur beschriebene Geräte einzugehen<sup>[1–5]</sup>. Außerdem wird nur die potentiometrische Endpunktsindikation behandelt, so interessant auch kolorimetrische Titrationen bezüglich ihrer Anwendung im Mikromaßstab<sup>[6]</sup> und die Entwicklung rechnergesteuerter Systeme<sup>[7]</sup> in diesem Zusammenhang sein mögen. Theoretische Grundlagen, allgemeine Einführungen und Literaturübersichten für die Gebiete Potentiometrie, potentiometrische Titrationen und Automatisierung werden in den zitierten Monographien<sup>[5, 8–19]</sup> und Review-Artikeln<sup>[20–23]</sup> gegeben.

### 2. Meßtechnische Probleme

Bei manuell durchgeföhrten Titrationen kann der Operator jederzeit – oftmals erfolgt dies unbewußt! – in das analytische Geschehen eingreifen und Fehler verhüten oder Störungen beheben. Bei vollautomatischen Systemen dagegen müssen eventuelle Störungen oder auch Bedingungen, die zu systematischen Fehlern führen können, vorher erkannt und beseitigt

[\*] Prof. Dr. S. Ebel, A. Seuring  
Fachbereich Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität  
Marbacher Weg 6, D-3550 Marburg

werden. Deshalb soll hier auf einige allgemeine meßtechnische Probleme eingegangen werden. Im speziellen Fall können weitere Störungen auftreten; hierher gehört vor allem die Störung der Meßketten-Potentialdifferenz durch die „Matrix der Analyse“<sup>[\*]</sup>.

Allen potentiometrischen Titrationskurven liegt als Meßgröße die vom zugegebenen Reagensvolumen abhängige Potentialdifferenz  $\Delta E$  der Meßkette zugrunde. Sie ist aus einer Indikatorelektrode und der Bezugselektrode aufgebaut, die fast immer durch ein Diaphragma von der Meßlösung getrennt ist. Aufgrund der Nernst-Gleichung besteht ein unmittelbarer Zusammenhang zwischen dem Potential der Meßelektrode und dem Logarithmus der Aktivität  $a_x$  des zu bestimmenden Ions. Insgesamt gilt Gl. (1), die außerdem das konstante Potential der Bezugselektrode  $E_{Bez}^\ominus$  und das oftmals sehr störende Diffusionspotential am Diaphragma  $E_j$  enthält.

$$\Delta E = -\frac{RT}{nF} \ln a_x + E_j + E_{Bez}^\ominus \quad (1)$$

Ändert sich die Aktivität  $a_x$  des zu messenden Ions durch definierte Zugabe dieses Ions (Standardzumischmethode vor allem bei ionensensitiven Elektroden) oder durch Reaktion mit dem zugefügten Reagens (Titration), so ändert sich auch die Potentialdifferenz der Meßkette. Hier ergeben sich wesentliche Probleme: alle zeitabhängigen Phänomene verfälschen den aufgrund der thermodynamischen Konstanten (Aciditätskonstante, Löslichkeitsprodukt usw.) zu erwartenden Verlauf der Titrationskurve. Im wesentlichen sind es sechs Punkte, die man besonders bei automatisierten Titrationen beachten muß.

## 2.1. Mischungseffekte

Titriert man in Lösungsmitteln niedriger Viskosität und hoher Vorlage und bestehen zwischen Vorlage und Reagens keine allzugroßen Konzentrationsunterschiede, so treten bei kräftigem Rühren meist keine nennenswerten Schwierigkeiten auf. In Lösungsmitteln wie Nitrobenzol, Chlorbenzol und Methylcellosolve dagegen können die Vermischungszeiten beachtlich sein. Bei schnell ansprechenden Elektroden äußern sie sich durch erhöhtes Rauschen, das vor allem bei Endpunkt titrationen stark stören kann, oder – zumindest kurz vor dem Erreichen des Äquivalenzpunktes – in extremen Fällen sogar durch Überschwingen des Elektrodenpotentials (vgl. Abb. 8).

## 2.2. Kinetik der chemischen Reaktion

Säure/Base-Reaktionen verlaufen so schnell, daß kinetisch bedingte Effekte ihren Verlauf nicht beeinflussen sollten. Demgegenüber können bei Fällungsreaktionen – vor allem in stark verdünnten Lösungen – erhebliche systematische Fehler auftreten. Im ersten Teil solcher Titrationskurven machen sich Übersättigungserscheinungen bemerkbar, dann folgt eine Region, in der die Übersättigung abgebaut wird. In der Nähe des Äquivalenzpunktes können Adsorptionserscheinungen zu zusätzlichen Fehlern führen. Die Kinetik der Niederschlagsbildung<sup>[24, 25]</sup> ist noch nicht in allen Einzelheiten aufgeklärt. Auch bei Titrationen organischer Substanzen können erheb-

[\*] Unter „Matrix der Analyse“ versteht man die Gesamtheit aller Begleitstoffe in der zu untersuchenden Probe.

liche, kinetisch bedingte Fehler auftreten. In diesem Zusammenhang sei z. B. an die Bestimmung primärer aromatischer Amine durch Diazotierung, die titanometrische Titration von Nitrogruppen oder die bromometrische Bestimmung aromatischer Verbindungen erinnert, die eine genaue Anpassung der Titrationsgeschwindigkeit an das analytische Problem erfordern.

## 2.3. Ansprechzeit der Meßelektrode

Glaselektroden haben in wässriger Lösung meist eine sehr kurze Ansprechzeit. In gemischten Lösungsmittelsystemen (z. B. Methanol/Wasser), in protonischen (z. B. Alkohole, Eisesig) und vor allem in aprotischen Lösungsmitteln (z. B. Dioxan, Sulfolan) ergeben sich dagegen meist wesentlich längere Ansprechzeiten<sup>[26, 27]</sup>. Diese bewirken vor allem bei steilen Titrationskurven ein merkliches Abflachen und somit einen zu hohen Reagensverbrauch. Besondere Beachtung muß man dendurch Konzentrationsunterschiede bedingten Relaxationseffekten bei der Anwendung ionensensitiver Elektroden schenken. Das Ansprechverhalten solcher Elektroden ist eingehend untersucht worden<sup>[28–31]</sup>. Vor allem bei Flüssigkeitsaustauscher- und gassensensitiven Elektroden sind die Ansprechzeiten wegen der Phasenübergänge vor der Potentialeinstellung meist wesentlich verlängert.

## 2.4. Diffusionspotentialrelaxation

Die Bezugselektrode befindet sich immer in einer Lösung mit konstanter und definierter Zusammensetzung und kann deshalb kein Anlaß zu zeitabhängigen Phänomenen sein. Jedoch können Diffusionserscheinungen das Diffusionspotential am Diaphragma ändern und somit zu systematischen Fehlern führen (Abb. 1). Im Hinblick auf die bei automatischen Titrationsystemen angestrebten kurzen Analysenzeiten sollte man diese Fehlerquelle nicht vernachlässigen.

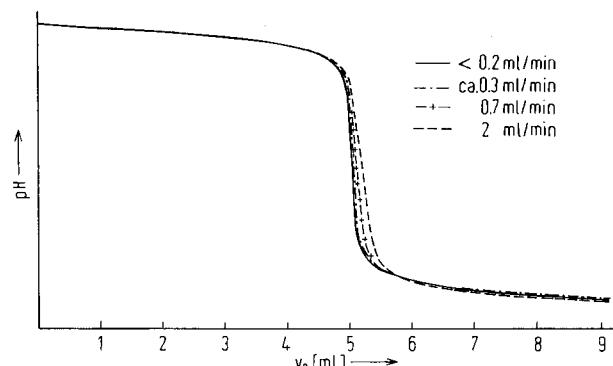


Abb. 1. Einfluß der Einstellung des Diffusionspotentials an einer kombinierten Glaselektrode auf eine Titrationskurve [32]. Angegeben ist die Zugabegeschwindigkeit einer starken Säure zur Vorlage einer starken Base.  $v_R$  = Reagensvolumen.

## 2.5. Potentialdriften

Durch äußere Einflüsse kann sich die Potentialdifferenz einer Meßkette über längere Zeiträume hinweg ändern. Solche Potentialdriften können in einer Richtung erfolgen, es können aber auch langfristige Schwankungen um einen mittleren Wert auftreten. So zeigen Glaselektroden in wasserhaltigen und

vor allem in nichtwässrigen Lösungsmittelsystemen Potentialdriften, die durch die sich ändernde Gelstruktur der äußeren Quellschicht bedingt sind. Hier kann oftmals ein Konditionieren (Zwischenwässern, Umquellen) Abhilfe schaffen. Bei ionensensitiven Elektroden sind Potentialdriften in einigen Fällen durch die Matrix der Analyse bedingt. Schließlich können bei Platinalektroden unkontrollierte Änderungen der Potentialdifferenz auftreten; sie basieren oft auf oxidativen Veränderungen oder auf Adsorptionserscheinungen.

Erwähnt werden soll noch der Befund, daß das Potential von z. B. Ag/AgCl-Bezugselektroden meßbar von der Lichtintensität abhängt, was bei normalen Titrationen praktisch nicht ins Gewicht fällt, jedoch beim vollautomatischen Probenwechselbetrieb über längere Zeiträume hinweg sehr wohl stören kann, vor allem wenn reduzierende Substanzen in das Bezugselektrodensystem eindiffundieren können (SO<sub>2</sub>-Elektroden<sup>[33]</sup>).

## 2.6. Elektrostatische Aufladungen

Im Lösungsmittel niedriger Dielektrizitätskonstante liegen geladene Teilchen nicht in freier Form, sondern überwiegend als Ionenpaare vor. Solche Lösungen leiten deshalb den elektrischen Strom nur sehr schlecht. Infolgedessen können auch zufällige elektrostatische Aufladungen über die auf Nullpotential liegende Bezugselektrode nicht schnell genug abfließen. Die Folge ist eine Veränderung der Meßketten-Potentialdifferenz, die unter Umständen nur langsam wieder den ausschließlich durch die elektrochemische Reaktion definierten Wert annimmt. Tritt eine Meßwertübernahme ein, wenn dem Meßpotential ein elektrostatisches Potential überlagert ist, so kann die Analyse in manchen Fällen (z. B. Endpunkt titration) hinselig sein.

## 3. Titrationskurven<sup>[15, 35 – 41]</sup>

Potentiometrische Titrationskurven geben den Zusammenhang zwischen der Potentialdifferenz  $\Delta E$  der Meßkette und dem zugefügten Reagensvolumen  $v_R$  wieder. Im Hinblick auf die Auswertung von Titrationskurven sind die folgenden Definitionen zu beachten.

**Äquivalenzpunkt:** Dieser Punkt ist durch die Stöchiometrie der der Titration zugrundeliegenden chemischen Reaktion sowie durch die Anfangs- und Reagenskonzentration ( $c_A, c_R$ ) eindeutig definiert.

**Wendepunkt:** Aus dem typischen Verlauf potentiometrischer Titrationskurven folgt in den meisten Fällen, daß in der Nähe des Äquivalenzpunktes ein Wendepunkt liegt. Dieser läßt sich aus dem mathematischen Ansatz der Titrationskurve berechnen.

**Endpunkt:** Die Auswertung einer Titrationskurve führt zu dem mit statistischen und systematischen Fehlern behafteten Endpunkt, der zudem vom angewendeten Verfahren abhängt.

In diesem Aufsatz soll nicht näher auf die Theorie von Titrationskurven eingegangen werden. Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß es in der Volumetrie in keinem einzigen Falle symmetrische Titrationskurven gibt. Auch Titrationskurven starker Säuren oder Basen oder isovalente Fällungstitrationen zeigen eine – wenn auch schwache – Unsymmetrie. Dies geht auch unmittelbar aus dem der Titrationskurve zugrundeliegenden Gleichungssystem (Basisgleichungssatz; hier Titration einer starken Säure mit einer starken Base) hervor:

$$a_{H_3O} \cdot a_{OH} = K_w \quad (2)$$

$$[H_3O^+] + c_T = [OH^-] + c_B \quad (3)$$

$$c_T = \frac{c_R \cdot v_R}{v_A + v_R} \quad (4)$$

$$c_B = \frac{c_A \cdot v_A}{v_A + v_R} \quad (5)$$

$c_A$  Anfangskonzentration,  $c_R$  Reagenskonzentration,  $v_A$  Anfangsvolumen,  $v_R$  Reagensvolumen.

Abgesehen davon, daß sich der mittlere Aktivitätskoeffizient  $f_+$  und damit die Verknüpfung von  $[H_3O^+]$  mit  $a_{H_3O}$  (sowie  $[OH^-]$  mit  $a_{OH}$ ) während der Titration ändert, ist die Unsymmetrie der Titrationskurve vor allem durch die Volumenänderung bedingt. Außerdem ist Gl. (3) bezüglich  $[H_3O^+]$  und  $[OH^-]$  nicht symmetrisch. Folglich können Äquivalenzpunkt und Wendepunkt nicht identisch sein, was *Roller*<sup>[34]</sup> schon 1928 bewies. Je steiler die Titrationskurve jedoch in der Nähe des Äquivalenzpunktes verläuft, desto geringer wird der Fehler sein, wenn man den Wendepunkt als Endpunkt für die Titration ansieht. Beachtlich (> 1 %) kann der Fehler bei stark unsymmetrischen Titrationen sein (heterovalente Redox- oder Fällungstitrationen).

## 4. Probenwechsler

Der Begriff „automatische Titrationen“ hat sich in den letzten Jahren wesentlich gewandelt. Während noch vor ca. 15 Jahren ein Potentiograph mit Endabschaltung bereits als automatischer Titrator bezeichnet wurde<sup>[5, 19]</sup>, verlangt man heute, daß zumindest der Probentransport und die Dosierung von Reagentien vollautomatisch erfolgen. Im Idealfall müßte die Mechanisierung jedoch soweit gehen, daß Probenvorbereitung und Probenverarbeitung (z. B. Erwärmen, Kochen unter Rückfluß) ebenfalls automatisch ablaufen. Solche Möglichkeiten können bei Betriebsautomaten durchaus realisiert werden, doch sind wirklich routinemäßig arbeitende Laborsysteme dieser Art bislang nicht bekannt.

Für Laborsysteme – von ihnen wird zumindest ein gewisses Maß an Flexibilität verlangt, d. h. sie dürfen nicht auf ein einziges Problem zugeschnitten sein – gibt es zwei prinzipielle Varianten. Im ersten Falle wird eine große Anzahl von Proben simultan verarbeitet, d. h. es muß für jede Probe eine mechanische Bürette zur Verfügung stehen<sup>[11]</sup>. Der mechanische Aufwand ist enorm, da jede Probe auch eine eigene Elektrode benötigt. Weitere Probleme bringt der multiple hochohmige

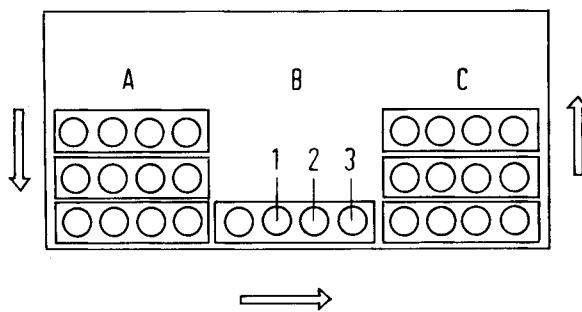


Abb. 2. Prinzip des Probenwechslers E 503 der Firma Metrohm [42, 43]. A zu bearbeitende Magazine; B in Arbeit befindliches Magazin; 1 Dosierung von Hilfslösungen, Entdeckeln der Probenbecher usw., 2 Vorlage Meßlösungen bei Rücktitrationen, 3 Titration; C bearbeitete Magazine. Die Pfeile geben die Richtung des Magazintransportes an.

Meßstellenumschalter mit sich. Im zweiten Falle wird die Probe an den Titrationsort transportiert. Hierfür genügt schon ein Transportsystem, wie es in der Säulenchromatographie verwendet wird<sup>[31]</sup>. Nachteil solcher Probenwechsler (und auch kommerzieller Systeme mit ausschließlich linearem Probentransport) ist, daß genau genommen nur ein definierter Arbeitsort zur Verfügung steht. Es lassen sich somit keinerlei mechanisierbare Schritte vor der eigentlichen Titration ausführen. Wesentlich vielseitiger sind Magazinwechsler<sup>[42, 43]</sup> (vgl. Abb. 2). In einem Magazin wird eine definierte Anzahl von Proben zu einer mechanischen Einheit vereinigt. Somit ist es möglich, die Proben individuell oder gemeinsam an einer bestimmten Stelle des Probenwechslers vorzubereiten. Weiterhin ermöglicht ein solches System zusätzliche Manipulationen vor der Titration (Zugabe von Hilfslösungen, z. B. TISAB-Lösungen beim Arbeiten mit ionensensitiven Elektroden, Pufferlösungen bei komplexometrischen Titrationen; Dosierung von Maßlösungen bei Rücktitrationen).

Weiterhin sollte man bei allen Probenwechselsystemen darauf achten, daß auch Spülvorgänge eingeschaltet werden können, damit sich Verschleppungsfehler („memory effects“) möglich klein halten lassen.

Auf der Achema 1976 wurde eine weitere sehr interessante Möglichkeit vorgestellt: ein Probenwechselsystem mit einem Multibürettentitrator. Rechnergesteuert wird das individuelle Titrationsgefäß an denjenigen Arbeitsplatz transportiert, der für den speziellen Titrationsvorgang ausgelegt ist. Hier können Dosierungen von Hilfsreagentien und die eigentliche Titration durchgeführt werden. Es ist somit möglich, auch Kleinserien oder gar wiederholt anfallende Einzelanalysen zu automatisieren<sup>[44]</sup>.

Zur Identifizierung der Proben kann im einfachsten Fall ihre Reihenfolge dienen. Es gibt aber auch Systeme mit aktiver Probenidentifizierung über magnetisch oder optisch lesbare Codierungen am Magazin<sup>[43, 45]</sup>. Mit elektronischen digitalen Waagen mit eigener Probenidentifizierung läßt sich auch die Probeneinwaage in das Gesamtsystem einbeziehen<sup>[45]</sup>.

## 5. Vollautomatische Titrationssysteme

Als vollautomatische Titrationssysteme sollen hier solche Geräte bezeichnet werden, die eine definierte Anzahl von Proben selbsttätig titrieren. Dabei können weitere Operationen (z. B. Verdünnen, Dosierung von Hilfslösungen) in den Gesamtablauf integriert sein. Nicht in die Automatisierung einbezogen sind im allgemeinen die Probennahme und die Probenvorbereitung. Anhand – mit Sicherheit subjektiv – ausgewählter Beispiele soll versucht werden, die Typen solcher vollautomatischer Titrationssysteme zu umreißen. Bei ihnen müssen alle Forderungen meßtechnischer oder elektronischer Art, die sich aus den in Abschnitt 2 und 3 behandelten Problemen ergeben, erfüllt sein.

### 5.1. Automatische analogregistrierende Systeme

Im einfachsten Fall kann man bei vollautomatischen Titrationssystemen von den bekannten analogregistrierten Titrationskurven ausgehen und sie manuell nach einem der bekannten graphischen Verfahren<sup>[46]</sup> (Tangentenverfahren<sup>[47]</sup>, Kreisverfahren nach Tübs<sup>[48]</sup>, Schnittpunktsverfahren<sup>[49]</sup>) auswerten. Das Steuergerät muß folglich nur den Probentransport

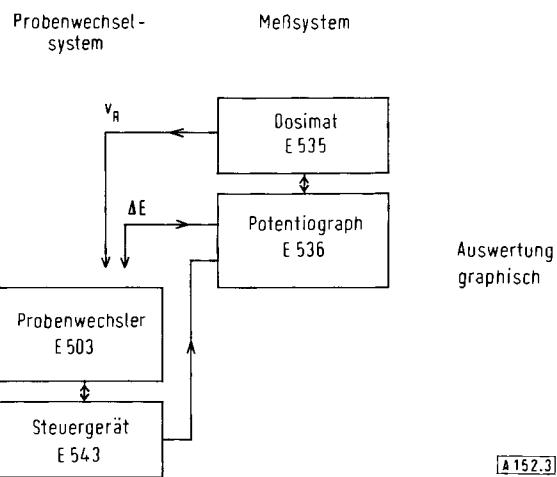


Abb. 3. Blockdiagramm des vollautomatischen analogregistrierenden Titrationssystems E 553/12 der Firma Metrohm.

und den eigentlichen Titrator steuern (Abb. 3). Ein solches System mag im ersten Moment im Zeitalter der Digitalisierung und der Computer antiquiert erscheinen, hat jedoch zwei unübersehbare Vorteile: Nach der Titration steht die gesamte Titrationskurve als Dokument zur Verfügung, aus dem der erfahrene Analytiker mehr Informationen entnehmen kann als z. B. nur den Endpunkt. Der zweite Vorteil liegt darin, daß es heute unmittelbar möglich ist, die nach dem Reagensvolumen differenzierte Titrationskurve mit Anpassung der Reagensdosierung an die Änderung der Potentialdifferenz direkt aufzunehmen, d. h. es lassen sich auch bei differenzierten Titrationskurven zeitabhängige Phänomene weitgehend eliminieren. Gerade bei komplizierteren Titrationsproblemen – z. B. bei der simultanen Bestimmung ähnlicher Komponenten (Abb.

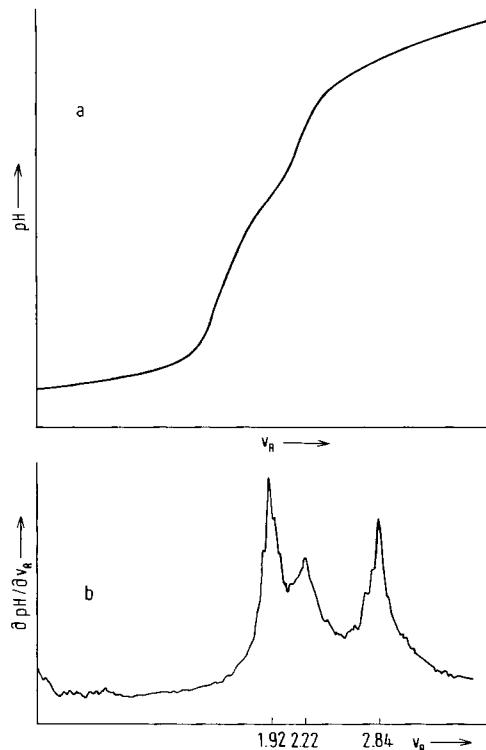


Abb. 4. Titrationskurve einer acidimetrischen Simultan-Titration; HCl ( $c_A = 0.01$  mol/Liter), Essigsäure ( $pK_a = 4.75, c_A = 0.033$  mol/Liter) und 4-Nitrophenol ( $pK_a = 7.15, c_A = 0.017$  mol/Liter); Titration mit 0.1 N NaOH; Potentiograph Metrohm E 536; kombinierte Glaselektrode. a) normale Titrationskurve, b) differenzierte Titrationskurve.

4) oder bei simultanen Bestimmungen von Komponenten mit sehr unterschiedlichen Konzentrationen (Abb. 5) – können Auswertungen manchmal ausschließlich über die differenzierte Titrationskurve vorgenommen werden.

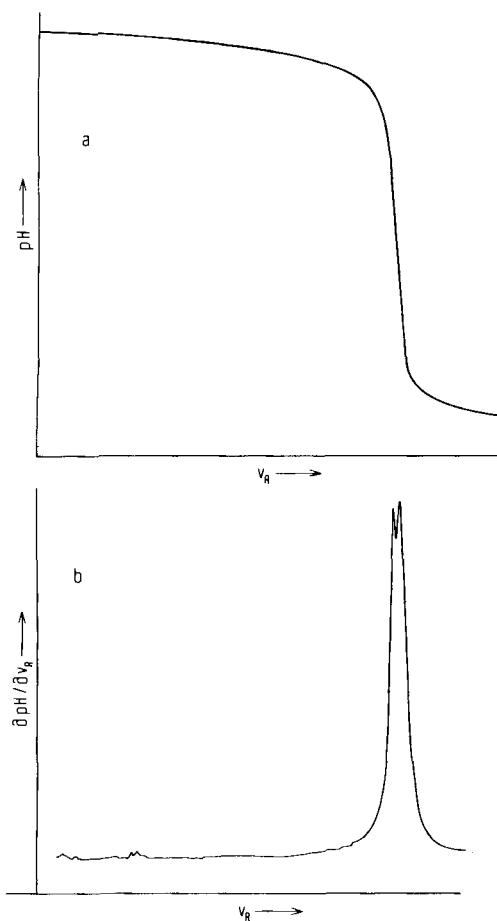


Abb. 5. Titrationskurve einer carbonathaltigen 0.1 N NaOH mit 0.1 N HCl. Potentiograph Metrohm E 536; kombinierte Glaselektrode. a) normale Titrationskurve, b) differenzierte Titrationskurve. Beide Titrationskurven mit Anpassung der Reagenszugabe an die Änderung der Potentialdifferenz.

## 5.2. Endpunkttritratoren

In der Routineanalytik werden Titrationen in sehr vielen Fällen auf eine vorgebbare Potentialdifferenz der Meßkette durchgeführt, d. h. das Steuergerät dosiert unter Berücksichtigung bestimmter Kriterien solange Reagenslösung zu, bis dieser Sollwert erreicht ist. Solche Titrationssysteme mit entsprechenden Probenwechslern zum vollautomatischen Bearbeiten einer vorgegebenen Anzahl von Proben werden von mehreren Herstellern angeboten (Metrohm, Herisau/Schweiz (Abb. 6); Mettler, Greifensee (Abb. 7); Radiometer, Kopenhagen).

Jede Abweichung des wirklichen Endpunktspotentials der Titration vom vorgewählten Endpunktspotential ist mit einem Fehler verbunden, der um so größer ist, je flacher die Titrationskurve in der Nähe des Endpunkts verläuft. Die durch solche Abweichungen bedingten Fehler sind berechenbar<sup>[50-56]</sup>, können aber auch experimentell sehr einfach bestimmt werden: man läßt zunächst auf ein definiert abweichendes Potential (z. B. -10 mV vom Sollwert) titrieren und anschließend nach Veränderung des vorgewählten Endpunktspotentials auf den richtigen Sollwert. Aus dem beide Male erhaltenen Reagensverbrauch kann der Fehler leicht ermittelt werden.

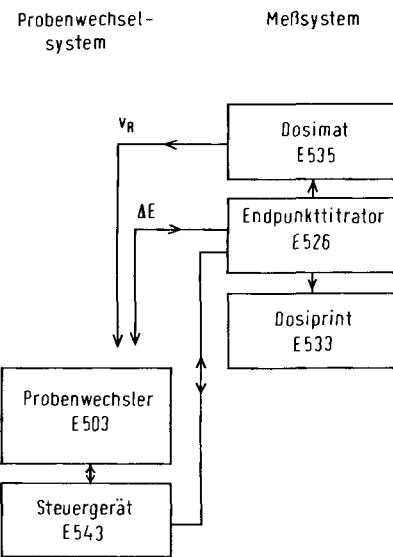


Abb. 6. Blockdiagramm des Endpunkttritrators E 553/9 der Firma Metrohm (ohne Datenverarbeitung). Das Ergebnis der Titrationen steht als Druckerprotokoll zur Verfügung.

Fehler durch Potentialdriften (vgl. Abschnitt 2) machen sich bei Endpunkttritrationen stark bemerkbar. Vor allem beim vollautomatischen Probenwechselbetrieb können innerhalb langer Meßreihen leicht Potentialdriften und somit ein systematischer Gang des Fehlers auftreten. Hinzu kommen noch Änderungen des realen Endpunktes durch Temperaturdifferenzen (vor allem beim Nachtbetrieb!) oder durch Verdunsten von Lösungsmittel sowie durch Aufnahme von CO<sub>2</sub> bei längeren Wartezeiten zwischen Probenvorbereitung und Titration, wenn die Probenbecher nicht verschlossen sind (Abhilfe: durchstoßbare Folien, durchstechbare Verschlüsse, abhebbare Kappen).

Weiterhin hängt das Endpunktspotential nicht nur von der zu bestimmenden Substanz und vom Reagens ab, sondern wird von der gesamten Matrix der Analyse beeinflußt. Hier ist vor allem der Einfluß von Fremdsalzen über den Aktivitätskoeffizienten und die Veränderung von thermodynamischen Größen durch Inertstoffe bei hohen Konzentrationen zu nennen.

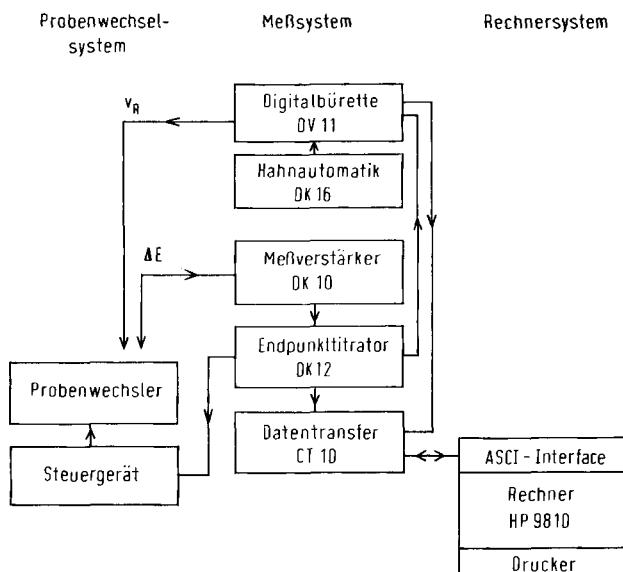


Abb. 7. Blockdiagramm des Endpunkttritrators der Firma Mettler (mit on-line-Datenverarbeitung).

nen. Zu beachten ist auch der praktisch überhaupt nicht zu kontrollierende Einfluß des Diffusionspotentials am Diaphragma der Referenzelektrode. Es ist deshalb unbedingt erforderlich, das Endpunktpotential mit einer identischen oder zumindest sehr ähnlichen Probe zu bestimmen. Außerdem empfiehlt es sich, dabei mit dem gleichen Endpunkttritor wie bei den folgenden Analysen zu arbeiten, da dann keine zusätzlichen Parameter eines anderen Gerätes eingehen<sup>[57]</sup>.

Von erheblicher Wichtigkeit ist die Anpassung der Reagenszugabe an den Verlauf der Titrationskurve: wird zu schnell titriert, so besteht – vor allem bei sehr steilen Titrationskurven – die Gefahr des Übertitrierens, andererseits möchte man aber gerade im Probenwechselbetrieb mit möglichst kurzen Analysenzeiten auskommen. Es sind mehrere Lösungen dieses Problems beschrieben worden.

Im einfachsten Falle kann man die Differenz zwischen Ist- und Soll-Wert ausnutzen, um die Pulsfrequenz einer schrittmotorgesteuerten Kolbenbürette an die Titrationskurve anzupassen, oder man verwendet die analoggebildete Ableitung der Potentialkurve zur Steuerung der Bürette. Gute kommerzielle Systeme haben darüber hinaus umschaltbare Anpassungsstufen, mit denen der Regelmechanismus dem Titrationsproblem möglichst weitgehend angeglichen werden kann.

Für langsame Redoxtitrationen (z. B. Diazotierung, Reduktion mit  $TiCl_3$ ) wurde ein spezieller Regelmechanismus vorgeschlagen<sup>[58]</sup> und auch kommerziell verwirklicht (Redoxomat; Colora, Lorch). Das typische Potential/Zeit-Verhalten inkrementaler Redoxtitrationen zeigt folgende Besonderheit: nach der Reagenszugabe ändert sich das Potential zunächst stärker als es dem Reaktionsverlauf entspricht; wenn das zugesetzte Reagens verbraucht ist, stellt sich das Potential auf den endgültigen Wert ein.

Dieser sekundäre Potentialrückgang wird zur Reagensdosierung über ein Relaisystem ausgenutzt. Am Endpunkt tritt nun kein Rückgang mehr auf, es wird folglich kein weiteres Reagens mehr zudosiert, und nach einer vorgebbaren Wartezeit wird die Titration abgebrochen. Dasselbe Relaisystem übernimmt somit Anpassung und Endpunkterkennung. Da das Potentialverhalten von Platinelektroden sich nicht immer vollständig reproduzieren läßt, sollte dieses System in einigen Fällen anderen Endpunkttritoren überlegen sein.

Erwähnt werden soll aber noch ein prinzipieller Nachteil aller Endpunkttritoren: als Ergebnis fällt lediglich ein einziger Wert an, nämlich das zum Erreichen des vorgegebenen Endpunktes notwendige Reagensvolumen  $v_E$ . Es gibt keine Möglichkeit, aus dem Ergebnis auf Störungen oder irgendwelche Eigenschaften der Probe oder den Grund einer Abweichung zu schließen.

### 5.3. Digitale Titrationsysteme

Titrationskurven oder Titrationsdaten bei automatischen Titrationsystemen werden überwiegend digital dargestellt, d. h. man erhält eine Meßwertfolge aus den Daten für zudosiertes Reagensvolumen und der zugehörigen Potentialdifferenz der verwendeten Meßkette. Prinzipiell arbeiten alle kommerziellen Systeme so, daß das Reagensvolumen in vorher wählbaren konstanten Inkrementen ausgestoßen wird. Hauptsächliche Elemente des digitalen Titrators sind die Büretteneinheit zur Reagensdosierung und die Steuereinheit, die das System überwacht und gleichzeitig als wichtigste Funktion die Elimi-

nierung zeitabhängiger Phänomene übernimmt. Die Steuereinheit für den Probenwechsler wird hiervon abgetrennt. In jedem Falle müssen die Daten bei digitalen Titrationen rechnerisch ausgewertet werden, d. h. vollautomatische digitale Titrationssysteme mit Probenwechsler wird man nach Möglichkeit immer im on-line-Betrieb mit einem Rechner einsetzen.

#### 5.3.1. Reagensdosierung

Die meisten modernen kommerziellen oder in der Literatur beschriebenen (z. B. <sup>[59]</sup>) Titrationsysteme verwenden schrittmotorgetriebene Kolbenbüretten zur Reagensdosierung. Bei diesem Antriebssystem ist die genaue Dosierung definierter Volumeninkremente wesentlich einfacher als bei synchronmotorgetriebenen oder mechanisch gesteuerten, asynchron angetriebenen Kolbenbüretten, die inzwischen weitgehend verdrängt sind. Ein weiterer Vorteil ist die leichte Digitalisierung über Zähler. Die Reagensdosierung dürfte derjenige Teil des Gesamtsystems sein, der am wenigsten zum Fehler der Analyse beiträgt. Handelsübliche Kolbenbüretten (z. B. Metrohm Dosimat E 535) erreichen Reproduzierbarkeiten von <0.01 % und Genauigkeiten von <0.04 %<sup>[60]</sup> (<0.01 %<sup>[61]</sup>).

Erwähnt werden soll noch eine sehr unkonventionelle Reagensdosierung: Über Mikromagnetventile und mechanische Chopper werden Mikrotropfen erzeugt, die über starke elektrische Felder gesteuert und schließlich gezählt werden<sup>[2, 62 – 64]</sup>. Allerdings ist die Eichung ziemlich aufwendig, so daß diese Reagensdosierung für den Routinebetrieb kaum geeignet sein dürfte.

#### 5.3.2. Ausschuß zeitabhängiger Phänomene

Zeitabhängige Phänomene können die Titrationskurve verfälschen und somit zu beachtlichen systematischen Fehlern führen. Es sind mehrere technische Möglichkeiten vorgeschlagen worden, um diese Effekte möglichst auszuschließen. Im einfachsten Falle kann man mit einer Zeitsteuerung arbeiten wie beim Metrohm Titroprint E 475<sup>[64]</sup>. Zwischen die Reagensdosierung und die Meßwertübergabe wird eine am Gerät einstellbare Wartezeit eingeschoben. Die Wartezeit muß dem speziellen Titrationsproblem angepaßt werden. Ein Nachteil dieser Methode liegt darin, daß während der gesamten Titration die gleiche Wartezeit eingehalten werden muß, obwohl sich das Potential innerhalb einer Titration verschieden schnell einstellt; es sei nur auf die längeren Potentialeinstellzeiten in der Nähe des Äquivalenzpunktes hingewiesen.

Eine andere Möglichkeit besteht darin, den zeitlichen Verlauf des Elektrodensignals nach der Reagensdosierung zur Festlegung des Momentes der Datenübergabe auszunutzen. Im einfachsten Falle geht man bei dieser Methode von der analog gebildeten 1. Ableitung aus (Abb. 8) und übergibt den Meßwert dann an das Folgesystem (Rechner, Lochstreifstanzer, Drucker), wenn die zeitliche Änderung eine einstellbare Schwelle (z. B. 1 mV/min) unterschreitet. Man wartet demnach, bis sich das chemische und mit ihm das Elektroden-Gleichgewicht (abgesehen von einem kleinen Restfehler) eingestellt hat (Mettler Gleichgewichtstritor DK/DV-System<sup>[65]</sup>). Ein ähnliches System wurde 1963 von *Boldt* und *Lackner*<sup>[66]</sup> bei sehr langsamem Redoxtitrationen eingesetzt, wobei relaisgesteuerte Analogwertspeicher verwendet wurden. Bei rechnergesteuerten Titrationssystemen kann auch der Rechner unmittelbar die Funktion des Gleichgewichtstritators übernehmen.

Anfält und Jagner<sup>[11]</sup> haben ein solches System beschrieben, bei dem zugleich über eine entsprechende Mittelwertbildung

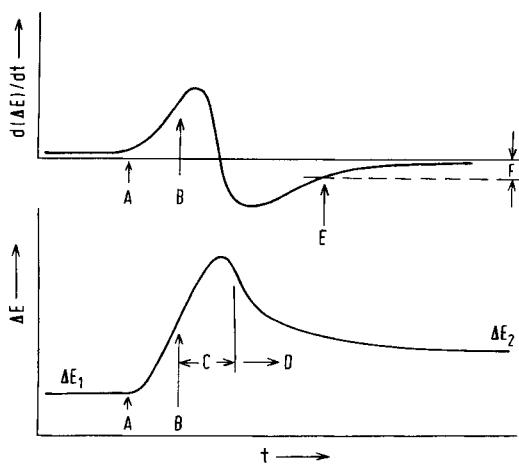


Abb. 8. Zeitabhängigkeit des Potentialverlaufs bei diskontinuierlichen Titrationen. Unten: normales Meßsignal, oben: nach der Zeit differenziertes Meßsignal. A Beginn der Zudosierung, B Ende der Zudosierung, C Überschwingen des Meßkettenpotentials (tritt nicht bei allen Titrationstypen auf); Wartezeit zur Verhinderung von Potentialübernahmefehlern, D Einstellphase des Meßkettenpotentials (und der Anzeige) auf das Gleichgewichtspotential, E Potentialübergabe an den Rechner oder Datenspeicher, F Schaltschwelle,  $\Delta E_1$  Gleichgewichtspotential vor der Reagensdosierung,  $\Delta E_2$  Gleichgewichtspotential nach der Reagensdosierung.

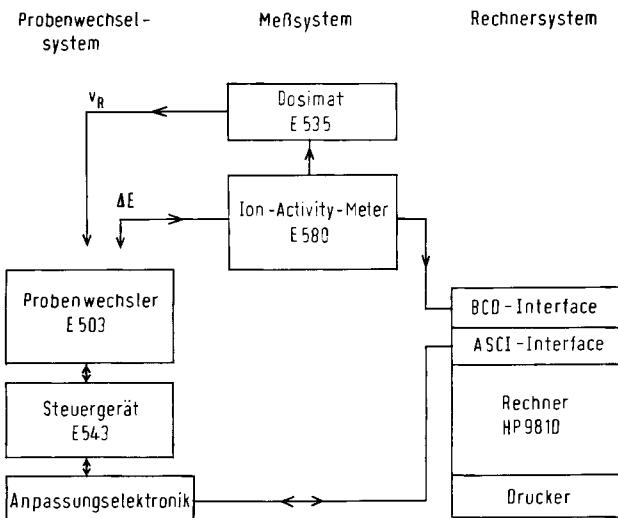


Abb. 9. Blockdiagramm eines aus kommerziellen Bausteinen aufgebauten vollautomatischen Systems für die Direktpotentiometrie mit ionensensitiven Elektroden [69].

eine Verringerung statistischer Schwankungen und eine Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses erfolgt. Solche Systeme bewähren sich nach unseren Erfahrungen vor allem beim Arbeiten mit ionensensitiven Elektroden<sup>[67]</sup>. Abbildung 9 zeigt das Blockdiagramm eines fast ausschließlich aus kommerziellen Bausteinen aufgebauten Systems (lediglich eine logische Anpassung des Rechnerimpulses an das Eingangssignal des Steuergerätes ist erforderlich<sup>[68]</sup>).

### 5.3.3. Datenverarbeitung

Digitale Titrationen setzen eine numerische Berechnung des Endpunktes voraus. Bei vollautomatischen Titrationssy-

stemen ist der Datenanfall so groß, daß man eine Datenverarbeitung unbedingt benötigt. Es ist ein alter Streit oder noch mehr eine Weltanschauung, ob man im on-line-Betrieb mit einem Rechner arbeitet oder erst alle Daten auf Band oder Lochstreifen zwischenspeichert. Vom Preis/Leistungsverhältnis her gesehen ist die direkte Datenverarbeitung mit einem sehr leistungsfähigen Tischrechner (z. B. Hewlett-Packard HP 9810, 9815, 9830) als optimal anzusehen, da ein Rechner mit dem notwendigen Interface praktisch genausoviel kostet wie ein Lochstreifenstanzer oder gar eine Magnetbandeinheit mit dem notwendigen Interface. Die Blockdiagramme (Abb. 10 und 11) zeigen vollautomatische digitale Titrationssysteme, die ausschließlich aus kommerziellen Teilen aufgebaut sind und sich bei uns im Betrieb bewährt haben.

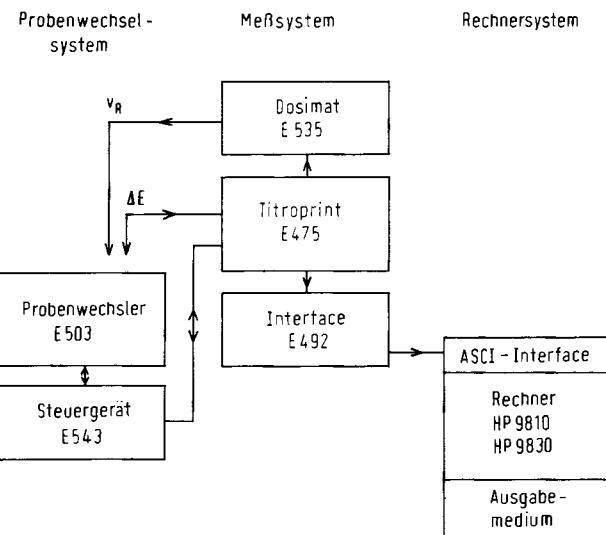


Abb. 10. Blockdiagramm eines vollautomatischen digitalen Titrationssystems auf Basis des Metrohm Titroprint E 475.

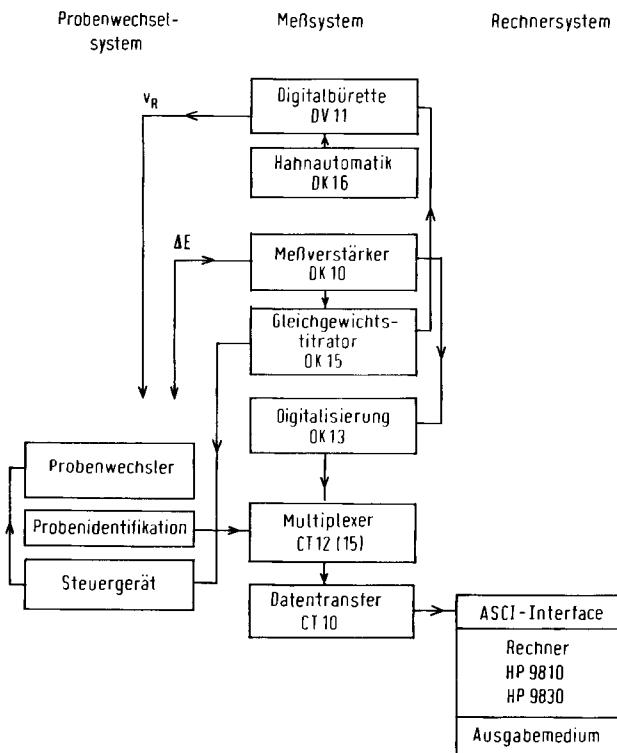


Abb. 11. Blockdiagramm eines vollautomatischen digitalen Titrationssystems auf Basis des Mettler Gleichgewichtstitrators (DK/DV-System).

## 5.4. Mikroprozessorgesteuerte Systeme

1976 wurde von der Firma Radiometer ein mikroprozessorgesteuertes Titrationssystem<sup>[70]</sup> vorgestellt. Dabei wird aus fünf übernommenen Daten der Mittelwert gebildet (digitale Rauschunterdrückung). Dieser Wert wird dann als Meßpunkt erkannt, wenn die Potentialänderung kleiner als 0.4 mV/s ist oder 45 s nach der letzten Reagensdosierung vergangen sind. Aus der nach dem Reagensvolumen differenzierten Titrationskurve wird die Größe des nächsten Volumeninkrementes nach Gl. (7) ermittelt.

$$\frac{\partial \Delta E}{\partial v_{R(n,n-1)}} \approx \frac{|\Delta E_n - \Delta E_{n-1}|}{\Delta v_{R(n,n-1)}} \quad (6)$$

$$\Delta v_{R(n,n+1)} = \frac{a}{b + \frac{2 \partial \Delta E}{\partial v_{R(n,n-1)}} - \frac{\partial \Delta E}{\partial v_{R(n-1,n-2)}}} + c \quad (7)$$

a, b, c vorgebbare empirisch ermittelte Konstanten

Weiterhin wird nach jeder Reagensdosierung abgeprüft, ob ein Wendepunkt der Titrationskurve durchlaufen wurde. Ist das der Fall, so wird der Wendepunkt nach einem wegen des Vorliegens nichtäquidistanter Reagensvolumeninkremente modifizierten Hahn-Weiler- oder Kolthoff-Furmann-Verfahren berechnet. Die Titrationskurve kann mehrere Wendepunkte aufweisen, d. h. es können auch Simultantitrationen durchgeführt werden.

## 6. Auswertung digitaler Titrationen<sup>[71]</sup>

Für die Bestimmung des Endpunktes einer digitalen Titration sind viele Verfahren beschrieben worden, die man in drei Gruppen einordnen kann:

1. Näherungsverfahren. Sie verwenden meist nur drei Punkte in der Nähe des Äquivalenzpunktes.

2. Mathematische Verfahren. Sie verwenden alle Meßpunkte und setzen die Kenntnis des mathematischen Verlaufs der Titrationskurve voraus.

3. Approximationsverfahren. Sie verwenden alle Meßpunkte, approximieren die Titrationskurve durch eine gewählte Funktion und ermitteln den Wendepunkt.

Diese Einteilung enthält keine Aussagen über die erreichbare Genauigkeit, die Anfälligkeit des Verfahrens gegen zufällige Fehler oder die Empfindlichkeit gegenüber zeitabhängigen Phänomenen.

### 6.1. Näherungsverfahren

Die ersten Methoden zur Auswertung digitaler Titrationen wurden bereits 1926 beschrieben. Das ist nicht verwunderlich, denn zunächst mußten die potentiometrischen Titrationskurven manuell und schrittweise aufgenommen werden. Hahn und Weiler<sup>[72]</sup> gingen von der Näherung aus, daß Äquivalenzpunkt und Wendepunkt zusammenfallen, d. h. daß die Titrationskurve zu diesem Punkt symmetrisch ist. In einer weiteren Vereinfachung dienen die Differenzquotienten statt der differenzierten Titrationskurve zur Bestimmung des Wendepunktes. Dasselbe Verfahren wurde von Kolthoff und Furmann<sup>[73]</sup> in einer allgemeineren Schreibweise angegeben.

Aufgrund experimenteller Arbeiten und theoretischer Betrachtungen gelangte Hahn<sup>[15, 74]</sup> zu einigen verbesserten Ver-

fahren. Ausgangspunkt seiner Überlegungen war dabei, daß die „Außenzone“ der Titration nur wenig Potentialänderung zeigt, während die „Innenzone“ praktisch den gesamten Potentialsprung beherbergt. Aus heutigem Blickwinkel wohl am interessantesten ist das bereits 1928 von Hahn<sup>[75]</sup> angegebene Nomogramm-Verfahren, das später von Fortuin<sup>[76]</sup> in ähnlicher Form nochmals publiziert und hierdurch eigentlich erst bekannt wurde. Für automatisierte Titrationen wurden hierauf aufbauend numerische Versionen von Wolf<sup>[77]</sup> sowie von Keller und Richter<sup>[78]</sup> veröffentlicht. Gerade das zuletzt genannte Verfahren, das durch systematische Approximationen überlebungen<sup>[79]</sup> entstanden ist, liefert bei geringem rechnerischem Aufwand fast unglaublich gute Ergebnisse. Es ist – wie Fehlersimulationsrechnungen zeigen – allen anderen Näherungsverfahren weit überlegen<sup>[80–82]</sup> und oftmals sogar zuverlässiger als die wesentlich aufwendigeren mathematischen Verfahren. Erwähnt werden soll noch, daß alle Näherungsverfahren eigentlich nur bei Titrationen starker Säuren oder bei isovalenten Fällungstitrationen begründbar sind, doch lassen sie sich ohne weiteres auch bei Titrationen schwacher Säuren oder bei Titrationen in wasserfreiem Eisessig<sup>[77, 83]</sup> anwenden. Unsymmetrische Titrationskurven (z. B. bei heterovalenten Fällungstitrationen) lassen sich dann auswerten, wenn man die Unsymmetrie über einen aus der Stöchiometrie sich unmittelbar ergebenden Heterovalenzausgleich berücksichtigt<sup>[84]</sup>.

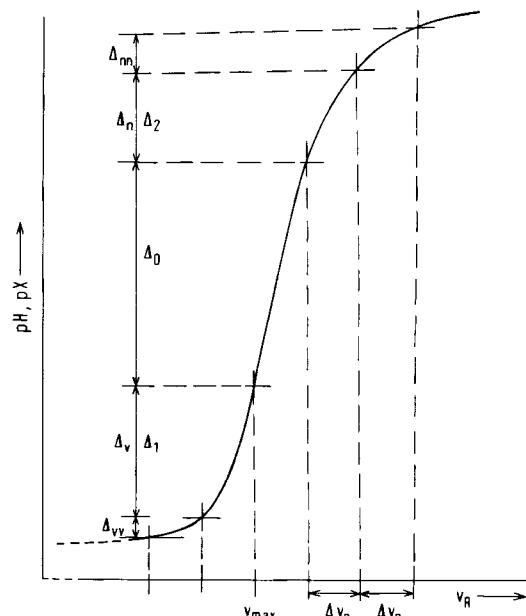


Abb. 12. Auswertung digitaler potentiometrischer Titrationen über Näherungsverfahren. Die Indices v und n beziehen sich auf Volumeninkremente vor bzw. nach dem größten Potentialsprung.  $\Delta_0 > \Delta_1 > \Delta_2$ .

Alle Näherungsverfahren verwenden zur Auswertung digitaler potentiometrischer Titrationen lediglich die drei größten Potentialschritte und setzen gleichgroße Reagensvolumeninkremente voraus. Mit der Hilfsgröße  $\rho$  [siehe Gl. (11) bis (17)] läßt sich der Endpunkt bei allen Verfahren nach Gl. (8) berechnen (Symbolerläuterung vgl. Abb. 12;  $v_E$  ist das zum Erreichen des Äquivalenzpunktes erforderliche Reagensvolumen).

$$v_E = v_{\max} + a \Delta v_R + b \cdot \rho \cdot \Delta v_R \quad (8)$$

$$a = \begin{cases} 0 & \text{für } \Delta_v > \Delta_n; \Delta_1 \text{ vor } \Delta_0 \\ 1 & \text{für } \Delta_v < \Delta_n; \Delta_1 \text{ nach } \Delta_0 \end{cases} \quad (9)$$

$$b = \begin{cases} +1 & \text{für } \Delta_v > \Delta_n; \Delta_1 \text{ vor } \Delta_0 \\ -1 & \text{für } \Delta_v < \Delta_n; \Delta_1 \text{ nach } \Delta_0 \end{cases} \quad (10)$$

$$\rho = \frac{\Delta_0 - \Delta_1}{2\Delta_0 - \Delta_1 - \Delta_2} \quad [72, 73] \quad (11)$$

$$\rho = \frac{\Delta_2}{2\Delta_1} \quad [15, 74] \quad (12)$$

$$\text{Bedingungen: } \Delta_1 \leq 2\Delta_2; \rho \geq \frac{\Delta_1}{\Delta_0}; \rho \geq 0.3$$

$$\rho = 1.58 \cdot \lg \frac{\Delta_2}{\Delta_3} \quad [15, 74] \quad (13)$$

$$\text{Bedingungen: } \Delta_2 < 1.5\Delta_3 \quad [a]$$

$$\rho = \frac{\Delta_2}{2\Delta_1} - 0.35 \cdot \left( 0.3 - \frac{\Delta_2}{2\Delta_1} \right) \quad [15, 74] \quad (14)$$

$$\text{Bedingungen: } 0.3 \geq \frac{\Delta_2}{2\Delta_1} \geq 0.15$$

$$\rho = 0.5 \cdot R_2 - 0.2 \cdot R_1^2 \quad [75, 76] \quad (15)$$

$$\rho = [0.5 \cdot R_2 - 0.3 \cdot R_1^2 (1 - R_2)] (1 - R_1^6) \quad [77] \quad (16)$$

$$\rho = \frac{18R_2 - 5R_2^2 - 10R_1^2 R_2 - 3}{20 - 20R_1^2 R_2} \quad [78] \quad (17)$$

$$\text{Bedingungen: } \rho \geq 0.1$$

$$R_1 = \frac{\Delta_1}{\Delta_0}, \quad R_2 = \frac{\Delta_2}{\Delta_1}$$

[a]  $\Delta_3$  ist in Analogie zu  $\Delta_1, \Delta_2$  als viertgrößter Potentialschritt definiert.

Einige Verfahren sind nur unter den angegebenen Bedingungen anwendbar. Falls diese Bedingungen nicht erfüllt sind, gelangt man meist dadurch zum Ziel, daß man jeweils zwei Potentialschritte zusammenfaßt, wobei  $\Delta_0 + \Delta_1$  zum neuen  $\Delta_0$  wird.

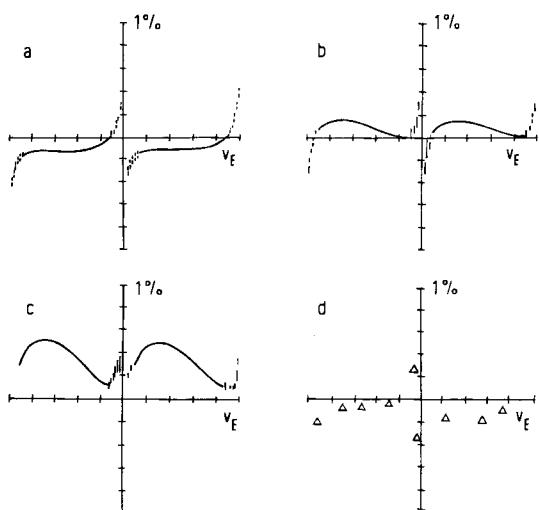


Abb. 13. Fehler des Näherungsverfahrens nach Hahn-Fortuin [75, 76] in der numerischen Version nach Keller-Richter [78] bei verschiedenen Größen des durch zeitabhängige Phänomene bedingten Potentialübernahmefehlers [80, 81] sowie praktische Ergebnisse [86]. a) Ohne zeitbedingte Fehler, b) Potentialeinstellung 98 % des theoretischen Wertes, c) Potentialeinstellung 95 % des theoretischen Wertes, d) praktische Ergebnisse. Titration einer schwachen Säure:  $c_A \approx 0.02 \text{ mol/Liter}$ ,  $c_R \approx 0.1 \text{ mol/Liter}$ ,  $pK_a \approx 6$ .

Ein Nachteil aller Näherungsverfahren ist darin zu sehen, daß lediglich drei Meßpunkte in der Nähe des Äquivalenzpunktes für die Auswertung herangezogen werden. Gerade diese Meßpunkte jedoch können durch die oben besprochenen zeitabhängigen Phänomene (Potentialeinstellung der Elektrode, Kinetik der Titrationsreaktion, Zeitkonstante des Meßsystems usw.) mit Fehlern behaftet sein. Der hierdurch bedingte Fehler des Analysenergebnisses läßt sich abschätzen<sup>[80, 81]</sup> (vgl. Abb. 13). Man kann davon ausgehen, daß unmittelbar am Endpunkt ein Potentialübernahmefehler von z.B. 1 % oder 2 % eintritt, d. h. um diesen Betrag wird die größte Potentialdifferenz zu klein sein. Dieser Unterschied wird dann bei der nächsten Potentialdifferenz als positiver systematischer Fehler auftreten. Es ist jedoch auch möglich, mit Zeitkonstanten behaftete Titrationen zu berechnen<sup>[85]</sup> und daraus den Auswerte Fehler zu ermitteln.

## 6.2. Mathematische Verfahren

Unter dem Oberbegriff „mathematische Verfahren“ sollen alle Auswertungsmethoden zusammengefaßt werden, die unmittelbar vom mathematischen Ansatz für die Titrationskurve ausgehen. Hier sind zum einen die auf Arbeiten von Gran<sup>[87, 88]</sup> basierenden Methoden und zum anderen die nichtlineare Regression oder Multiparameter-Ausgleichsrechnung zu nennen. Dem zum Teil recht beachtlichen Rechenaufwand steht als Vorteil gegenüber, daß die einzelnen Meßpunkte je nach ihrer Fehleranfälligkeit unterschiedlich gewichtet werden können. Weiterhin wird bei diesen Verfahren der Äquivalenzpunkt und nicht der Wendepunkt der Titrationskurve ermittelt. Als Nachteil ist anzuführen, daß die mathematischen Grundlagen der auszuwertenden Titrationskurve bekannt sein müssen und jeder Titrationstyp unterschiedlich behandelt werden muß.

Gran<sup>[88]</sup> veröffentlichte 1952 ein graphisches Verfahren zur Ermittlung des Äquivalenzpunktes potentiometrischer Titrationen, das auf einer Linearisierung der Titrationskurve beruht. Die angegebenen Formeln [Gl. (18) bis (22)] in Tabelle 1 sind jedoch nur Näherungssätze, die später verbessert wurden<sup>[60, 89, 90]</sup>. Der Hauptfehler beim Auswerten nach Gran ist die Annahme, daß die resultierende Funktion linear verläuft. Da alle multiplikativen Faktoren („Elektrodensteilheit“, Aktivitätskoeffizient) eine schwache Krümmung bewirken<sup>[60, 91]</sup>, ist versucht worden, diese Faktoren durch eine iterative Einrechnung zu berücksichtigen<sup>[92, 93]</sup>.

Bei Titrationen schwacher Säuren werten einige Autoren lediglich Teilbereiche aus; geeignet sind annähernd lineare<sup>[94]</sup> oder mit geringeren Meßfehlern behaftete Bereiche<sup>[32]</sup>. In diesen Fällen werden die vorderen Meßpunkte und die in unmittelbarer Nähe des Äquivalenzpunktes nicht mit einbezogen. Darüber hinaus wurden neben linearen Ausgleichsrechnungen (basierend auf den einfachen Ansätzen)<sup>[95-97]</sup> oder linearen Ausgleichsrechnungen mit systematischer Überprüfung, ob noch ein linearer Zusammenhang besteht<sup>[40]</sup>, auch Ausgleichsrechnungen über Polynome<sup>[60, 92]</sup> (Orthogonalpolynome<sup>[98]</sup> 3. und 4. Grades) vorgeschlagen.

Während das Gran-Verfahren für acidimetrische Titrationen ausgehend vom Massenwirkungsgesetz, von der Elektroneutralitätsbedingung und von Gleichgewichtskonstanten exakt behandelt werden kann<sup>[60, 89, 92]</sup>, ist dies bei anderen Titrationstypen bislang praktisch nicht der Fall. Es wurde zwar die vollständige Formel für isovalente Fällungstitration-

Tabelle 1. Berechnung der Gran-Funktion  $\Gamma$  für verschiedene Titrationstypen.  $\sigma$  „Elektrodensteilheit“ (Korrekturfaktor),  $f_{\pm}$  Aktivitätskoeffizient,  $K_1$  Löslichkeitsprodukt,  $K_w$  Ionenprodukt des Wassers,  $K_a$  Aciditätskonstante,  $x$  stöchiometrischer Faktor,  $k$  beliebig wählbare, für die Auswertung günstige Konstante.

Näherungsformeln [a]	exakte Formeln [b]
Titration einer starken Säure	$\Gamma = \frac{v_A + v_R}{c_R} \cdot 10^{-pH}$ (18)
$H_3O^+ \xrightarrow{-OH^-} H_2O$	$\Gamma = \frac{v_A + v_R}{c_R} \cdot K_w \cdot 10^{pH}$ (19)
Titration einer schwachen Säure	$\Gamma = \frac{v_R}{K_a} \cdot 10^{-pH}$ (20)
$HAc \xrightarrow{-OH^-} H_2O + Ac^-$	$\Gamma = \frac{v_A + v_R}{c_R} \cdot K_w \cdot 10^{pH}$ (19)
Fällungstitration	$\Gamma = (v_A + v_R) \cdot 10^{\frac{x}{\sigma}(\Delta E - k)}$ (21)
$xA^{\pm} \xrightarrow{-xX^{\pm}} A_x X_a$	$\Gamma = (v_A + v_R) \cdot 10^{\frac{(x-x)}{\sigma}(k - \Delta E)}$ (22)
	$\Gamma = (v_A + v_R) \left[ x \cdot \frac{a_x}{f_x} - x \cdot \frac{1}{f_A} \cdot \left( \frac{K_1}{a_x} \right)^{\frac{1}{x}} \right]$ (25)
	mit $a_x = 10^{\{-\frac{x}{\sigma}(\Delta E - E^\ominus)\}}$ (26)

[a] Jeweils obere Formel für den vorderen Ast und untere Formel für den hinteren Ast der Titrationskurve.

[b] Eine Formel beschreibt den gesamten Verlauf der Titrationskurve.

nen beschrieben<sup>[93]</sup>, und es soll auch bei Einrechnung des Aktivitätskoeffizienten ein linearer Zusammenhang bestehen. Reale Titrationskurven geben aber fast immer leicht gekrümmte Gran-Funktionen<sup>[99, 100]</sup> (vgl. Abb. 14).

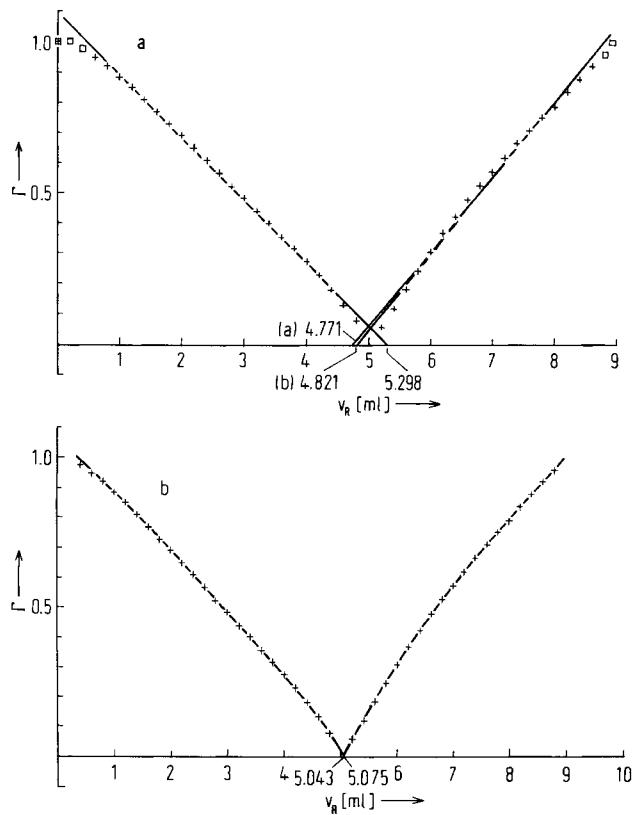


Abb. 14. Gran-Funktion  $\Gamma$  einer isovalenten Fällungstitration ( $AgNO_3 + NaCl$ ). a) Iteratives Verfahren nach [93], b) Ausgleich über Orthogonalpolynome [100].  $AgNO_3$ ;  $c_A = 0.0168$  mol/Liter,  $v_A = 30.0$  ml; Titration mit  $0.1$  N  $NaCl$ .

Bei Redoxtitrationen wurden bislang keine systematischen Untersuchungen durchgeführt. Hier dürften vor allem Probleme der Indikatorelektrode einer Linearisierung entgegenstehen.

Acidimetrische Titrationen in gemischten Lösungsmittelsystemen und Titrationen schwacher Basen in wasserfreiem Eis-

essig mit  $0.1$  N  $HClO_4$  lassen sich über modifizierte Gran-Funktionen<sup>[83, 101]</sup> und Ausgleichung über Polynome auswerten.

Ebenfalls vom mathematischen Ansatz der Titrationskurve geht die nichtlineare Regressionsanalyse oder Multiparameter-Ausgleichsrechnung aus. Ziel des numerischen Prozesses ist es, eine Funktion  $Y_{ber}$  in Abhängigkeit von mehreren Parametern  $p_i$  (bei Säure/Base-Titration z. B.  $c_A$ ,  $K_a$ ,  $E^\ominus$ ) anhand experimenteller Daten  $Y_i$  so zu bestimmen, daß die Fehlerquadratsumme  $S$  zum Minimum wird.

$$Y_{ber} = f(p_1, p_2, p_3, \dots, x) \quad (27)$$

$$S = \sum (Y_i - Y_{ber})^2 \xrightarrow{\text{min}} \quad (28)$$

Solche Lösungswege wurden zur Bestimmung von Stabilitätskonstanten gemischter Komplexe (Rechenprogramm Legatrop<sup>[102]</sup>) beschrieben und auch zur Auswertung von Titrationskurven herangezogen<sup>[103]</sup>. Vor allem Meites publizierte Programme (Curfit<sup>[104]</sup>, CFT3<sup>[105]</sup>), die auch zur Auswertung von Titrationskurven verwendet werden können<sup>[106]</sup>. Diesen allgemeineren Kurvenanpassungsmethoden stehen Rechen-

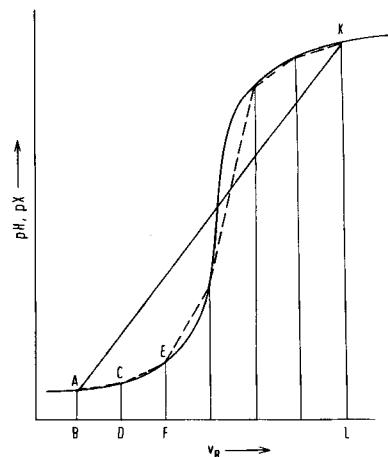


Abb. 15. Prinzip der Auswertung digitaler potentiometrischer Titrationen nach Kohn-Zitko [110] (in der Ausführung nach [111, 112]).  $v_E$  ist definiert:  $F_T = F_p$ , Trapezfläche  $F_T$ : ABLK, Polygonzugfläche  $F_p$ : Summe der Trapezflächen ABDC, CDFE usw.

verfahren gegenüber, die über eine abgebrochene Taylor-Reihe arbeiten und die partiellen Differentiationen des Kurvenansatzes nach allen Parametern benötigen (allgemeine Einführung vgl. z. B. <sup>[107]</sup>). Dieser Weg wurde für die multiple Standardzumischmethode ionensensitiver Elektroden <sup>[108]</sup>, für acidimetrische Titrationen <sup>[100, 109]</sup>, Fällungstitrationen <sup>[100]</sup> und Titrationen in wasserfreiem Eisessig <sup>[83]</sup> beschrieben.

### 6.3. Approximationsverfahren

Eine Mittelrolle spielen Auswerteverfahren, die unter dem Sammelbegriff Approximationsverfahren zusammengefaßt werden sollen. Ähnlich den Näherungsverfahren setzen sie *nicht* die mathematische Kenntnis der Titrationskurve voraus, d. h. sie sind auch nicht vom Titrationstyp abhängig und ermitteln folglich auch nicht den Äquivalenzpunkt, sondern den Wendepunkt. Andererseits beziehen sie wie die mathematischen Verfahren prinzipiell alle Meßpunkte in die Auswertung ein, sind also nicht in so hohem Maße von Potentialübernahmefehlern in der Nähe des Endpunktes abhängig. An erster Stelle wäre hier ein graphisches, auf Kohn und Zitko <sup>[110]</sup> zurückgehendes Verfahren zu nennen, das später für digitale Titrationen ausgearbeitet wurde <sup>[111]</sup>. Bei diesem Verfahren ergibt sich der Endpunkt  $v_E$  bei Gleichheit der Trapezfläche  $F_T$  und der Polygonzugfläche  $F_P$  (siehe Abb. 15). Die Auswertung konnte vor allem bei schwach unsymmetrischen Titrationskurven verbessert werden, da leicht eine Asymmetriekorrektur angebracht werden kann <sup>[83, 112]</sup>. Das Verfahren eignet sich deshalb vor allem auch bei Titrationen in wasserfreiem Eisessig.

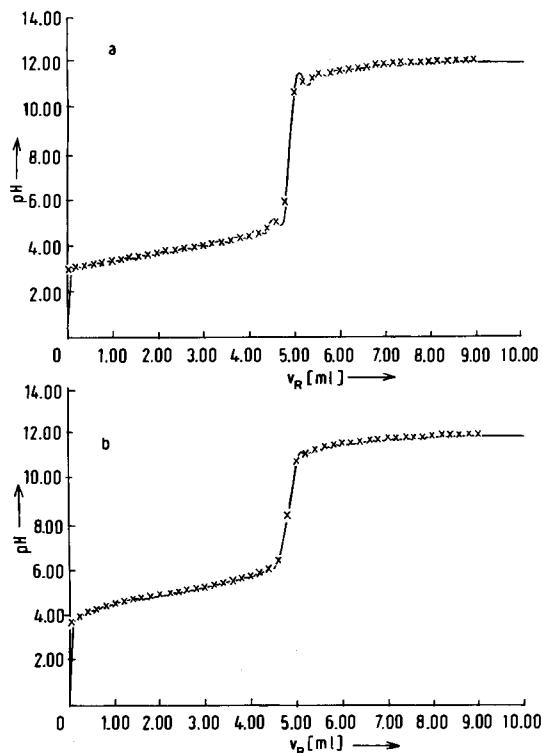


Abb. 16. Fourier-Approximation einer digitalen potentiometrischen Titrationskurve <sup>[113]</sup>. a) Keine Stützstelle in der Nähe des Äquivalenzpunktes, b) Stützstelle in der Nähe des Äquivalenzpunktes. Vorlage: a)  $\approx 25$  ml 0.02 N Mandelsäure, b)  $\approx 25$  ml 0.02 N Essigsäure.

Vielversprechend könnte die Auswertung digitaler potentiometrischer Titrationskurven über Fourier-Reihen <sup>[113]</sup> sein. Der Endpunkt ergibt sich aus dem Wendepunkt mit maximaler

Steigung (vgl. Abb. 16). Der Fehler hängt von der Größe der zudosierten Reagensvolumeninkremente ab.

## 7. Anwendungsbeispiele

### 7.1. Direktpotentiometrie

Eine Reihe analytischer Probleme ist mit ionensensitiven Elektroden relativ einfach zu lösen <sup>[114]</sup>. Muß man den vollen Ansprechbereich solcher Elektroden ausnutzen, ist es immer noch am besten, unter definierten Bedingungen die Eichfunktion der Elektrode zu bestimmen und die Proben unter möglichst den gleichen Bedingungen zu analysieren. Bei einem vollautomatischen System (Abb. 9) wird zunächst mit z. B. vier Proben (z. B.  $c_A = 10^{-2}, 10^{-3}, 10^{-4}, 10^{-5}$ ) die Eichgerade festgelegt, dann folgen mehrere Analysen. Wegen der Potentialdriften empfiehlt es sich, nach einer zu ermittelnden Anzahl Analysen (vom Problem und von der Elektrode abhängig) wiederum eine Eichung durchzuführen <sup>[69]</sup>. Der Rechner muß die Positionen der Eichlösungen auf dem Probenwechsler kennen. Ein solches „selbststeichendes“ System arbeitet mit ziemlich hohen Probenfrequenzen (z. B. Chloridbestimmung in Trink- und Brauchwasser: ca. 40 Proben/Stunde <sup>[115]</sup>). Durch Erweiterung des Systems (zweite Hubstation am Probenwechsler mit angeschlossenem Dosimat) kann die TISAB-Lösung („Total Ionic Strength Adjustment Buffer“) unmittelbar vor der Messung zugefügt werden (wichtig z. B. bei  $\text{Na}^+$ -Bestimmung unter Verwendung von Nitroliothanol wegen der  $\text{CO}_2$ -Aufnahme aus der Luft) (vgl. Abb. 17).

### 7.2. Einfache Standardzumischmethode

Beim Arbeiten mit ionensensitiven Elektroden verwendet man oftmals die Standardzumischmethode <sup>[116, 117]</sup>. Dabei wird die Konzentration des zu messenden Ions durch definierte Zugabe dieses Ions verändert. Die in den Abbildungen 9 und 10 gezeigten Systeme eignen sich für diese Meßtechnik. Zur Auswertung werden lediglich zwei Meßpunkte bei  $v_R = 0.0$  und z. B.  $v_R = 10.0$  ml herangezogen; alle anderen Meßdaten werden vom Rechner negiert. Zur Auswertung ist keine Eichfunktion, aber die Kenntnis der „Elektrodensteilheit“  $\sigma$  erforderlich. Potentialdriften machen sich wenig bemerkbar, da das Standardpotential der verwendeten Meßkette nicht bekannt zu sein braucht. Aus der Differenz der Potentialwerte an den beiden Meßpunkten  $\Delta(\Delta E)$  ergibt sich die gesuchte Konzentration  $c_x$  im vorgelegten Volumen  $v_x$  aus der Konzentration  $c_s$  und dem Volumen der zudosierten Standardlösung  $v_s$ :

$$c_x = c_s \cdot v_s \cdot \frac{\beta}{v_x + v_s + v_x \cdot \beta} \quad (29)$$

$$\beta = 10 \uparrow \left\{ -\frac{\Delta(\Delta E)}{\sigma} \right\} \quad (30)$$

Durch Zugabe einer TISAB-Lösung muß dafür gesorgt werden, daß immer unter gleichen Bedingungen (pH, Ionenstärke) gearbeitet wird. Das Verfahren wird in seiner Genauigkeit vor allem von der Meßgenauigkeit bestimmt und arbeitet nur in einem begrenzten Konzentrationsbereich mit einem annehmbaren Fehler (Fehlerbetrachtung vgl. z. B. <sup>[118]</sup>).

### 7.3. Multiple Standardzumischmethode

Bei der einfachen Standardzumischmethode geht jeder Meßfehler bei der Potentialbestimmung unmittelbar in das Ergebnis ein. Es ist deshalb vorgeschlagen worden, eine Reihe von Meßpunkten aufzunehmen und die gesuchte Konzentration über eine Ausgleichsrechnung zu ermitteln. Für jeden Meßpunkt gilt folgender Zusammenhang zwischen dem Meßkettenpotential und der Konzentration des potentialbestimmenden Ions (Voraussetzung ist auch hierbei das Arbeiten bei konstanter Ionenstärke):

$$\Delta E_i = E^\ominus + \sigma \cdot \lg \left\{ \frac{c_x v_x + c_s v_s}{v_x + v_s} \right\} \quad (31)$$

Das vorliegende Problem kann durch eine nichtlineare Regressionsanalyse (Multiparameter-Ausgleichsrechnung)<sup>[108]</sup> oder durch Umformung und Linearisierung<sup>[119]</sup> mit anschließendem Geradenausgleich gelöst werden (vgl. auch<sup>[120]</sup>). Die in den Blockdiagrammen angegebenen programmierbaren Tischrechner (Hewlett-Packard 9810 und 9830) arbeiten so schnell, daß ein vollautomatischer Betrieb gewährleistet ist und die Zeit zwischen zwei Proben für die Auswertung genügt.

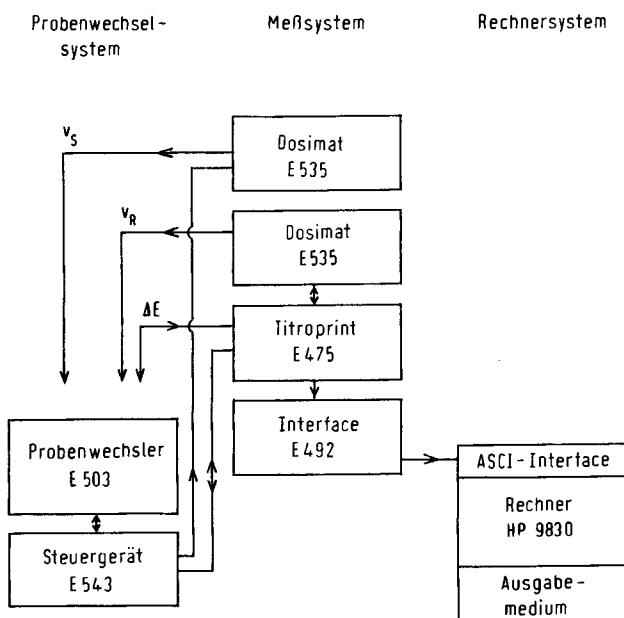


Abb. 17. Vollautomatisches System für indirekte Bestimmungen [69]: der obere Dosimat dosiert bei der ersten Hubstation ein Reagens im Überschuß zu, das bei der zweiten Hubstation zurücktitriert wird. Das System eignet sich auch für indirekte Bestimmungen mit ionensensitiven Elektroden.

Wenn das in Abbildung 10 gezeigte System geringfügig erweitert wird (Abb. 17), lassen sich auch indirekte Bestimmungen durchführen. So kann z. B. Sulfat bestimmt werden, indem bei der ersten Hubstation ein definiertes Volumen Bleisalzlösung zudosiert und damit das Sulfat ausgefällt wird. Der Bleiüberschuß wird dann mit einem der beiden beschriebenen Auswertungsverfahren über die multiple Standardzumischmethode ermittelt; die Standardlösung wird bei der zweiten Hubstation zugefügt<sup>[69]</sup>.

Auch bei der multiplen Standardzumischmethode muß mit größeren Abweichungen gerechnet werden, wenn die Reagenskonzentration nicht optimal auf die Konzentration des zu bestimmenden Ions abgestimmt ist<sup>[115, 121]</sup>.

### 7.4. Endpunkt titrationen

Bei Endpunkt titrationen ist neben den in Abschnitt 5.2 aufgeführten Problemen beim vollautomatischen Betrieb (vor allem bei Fällungstitrationen) zu beachten, daß ein vom Reagensverbrauch abhängiger systematischer Fehler auftreten kann. Unter Umständen ist dieser reproduzierbar und läßt sich bei der Auswertung berücksichtigen. Wir untersuchten dieses Problem bei der Chloridbestimmung in Trink- und Brauchwasser<sup>[115]</sup>.

### 7.5. Digitale Titrationen

Die Auswertungsproblematik wurde in Abschnitt 5.3 geschildert. Die genannten Verfahren eignen sich für acidimetrische Titrationen (auch in Eisessig als Lösungsmittel), Fällungstitrationen und zum Teil auch für Redoxtitrationen. Im letzten Falle ist gerade bei vollautomatischen Systemen eine gute Ausarbeitung der Arbeitsmethodik wichtig. Einige aufwendige Auswertungsverfahren (z. B. nichtlineare Regressionsanalyse, Gran-Verfahren mit Optimierungsrechnung) benötigen beim Tischrechnerbetrieb recht lange Rechenzeiten. Die Rechenzeit ist jedoch durch die am Steuergerät des Probenwechslers vorliegende Zeit zwischen zwei Proben begrenzt (das System in Abb. 10 besitzt nur eine passive Datenübergabe). Bei Systemen mit aktiver Datenübernahme – nicht das Interface übermittelt die Daten, sondern der Rechner ruft diese vom Interface ab (Abb. 11) – spielt die Zeit zwischen den Proben dagegen keine primäre Rolle<sup>[122, 123]</sup>.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung der in dieser Übersicht erwähnten eigenen Arbeiten durch Sach- und Personalmittel, dem Fonds der Chemischen Industrie für Sachmittel, den Geräteherstellern für Leihgaben und Spenden sowie besonders allen Mitarbeitern – U. Bethge, Dr. A. Binder, Dr. C. P. Christiansen, E. Glaser, Dr. S. Kalb, E. Koch, Dr. R. Krömmelbein, Dr. W. Parzefall und P. Surmann – für die fruchtbare Zusammenarbeit auf dem Gebiete der Auswertung und Automatisierung elektroanalytischer Verfahren.

Eingegangen am 26. August 1976 [A 152]

- [1] T. Anfält, D. Jagner, *Anal. Chim. Acta* 57, 177 (1971).
- [2] T. W. Hunter, J. T. Sinnamon, G. Hieftje, *Anal. Chem.* 47, 497 (1975).
- [3] A. Johansson, L. Pehrsson, *Analyst* 95, 652 (1970).
- [4] J. J. Kankare, P. O. Kosonen, P. O. Vihera, *Anal. Chem.* 46, 1362 (1974).
- [5] J. P. Philips: *Automatic Titrators*. Academic Press, London 1954.
- [6] J. Slanina et al., *Z. Anal. Chem.* 260, 354 (1972).
- [7] K. A. Mueller, M. F. Burke, *Anal. Chem.* 43, 641 (1971).
- [8] R. G. Bates: *Determination of pH*. Wiley, New York 1964.
- [9] K. Cammann: *Das Arbeiten mit ionensensitiven Elektroden*. Springer, Berlin 1973.
- [10] R. A. Durst: *Ion-selective electrodes*. NBS Spec. Publ. 314, Washington 1969.
- [11] S. Ebel, W. Parzefall: *Experimentelle Einführung in die Potentiometrie*. Verlag Chemie, Weinheim 1975.
- [12] G. Eisenmann: *Glass Electrodes for Hydrogen and other Cations*. Dekker, New York 1967.
- [13] J. K. Foreman, P. B. Stockwell: *Automatic Chemical Analysis*. Ellis Horwood/Wiley, New York 1975.
- [14] I. Gyenes: *Titrationen in nichtwässrigen Lösungsmitteln*. Enke, Stuttgart 1970.
- [15] F. L. Hahn: *pH und potentiometrische Titrierungen*. Akadem. Verlagsges., Frankfurt 1964.
- [16] D. J. G. Ives, G. J. Janz: *Reference Electrodes*. Academic Press, New York 1969.
- [17] H. L. Kies: *Rev. Anal. Chem.* 2, 9 (1974).
- [18] G. Kraft, J. Fischer: *Indikation von Titrationen*. de Gruyter, Berlin 1972.

[19] D. C. M. Squirrel: Automatic Methods in Volumetric Analysis. Hilger Watts, London 1964.

[20] D. K. Roe, *Anal. Chem.* 38, 416 R (1966).

[21] E. C. Toren, *Anal. Chem.* 40, 402 R (1968).

[22] E. C. Toren, P. M. Gross, R. P. Buck, *Anal. Chem.* 42, 284 R (1970).

[23] R. P. Buck, *Anal. Chem.* 44, 270 R (1972); 46, 28 R (1974); 48, 23 R (1976).

[24] A. E. Nielsen: Kinetics of Precipitation. Pergamon Press, Oxford 1964.

[25] A. G. Walton: Formation and Properties of Precipitates. Chemical Analysis Vol. 23. Interscience, New York 1967.

[26] B. Karlberg, G. Johansson, *Talanta* 16, 1545 (1969).

[27] B. Karlberg, *Anal. Chim. Acta* 66, 93 (1973).

[28] M. Mascini, A. Napoli, *Anal. Chem.* 46, 447 (1974).

[29] G. J. Moody, J. D. R. Thomas, *Lab. Pract.* 23, 475 (1974).

[30] B. Fleet, T. H. Ryan, M. J. D. Brand, *Anal. Chem.* 46, 12 (1974).

[31] J. Mertens, P. van den Winkel, D. L. Massart, *Anal. Chem.* 48, 272 (1976).

[32] S. Ebel, R. Krömmelbein, *Z. Anal. Chem.* 256, 28 (1971).

[33] A. Binder, S. Ebel, M. Kaal, T. Thron, *Dtsch. Lebensm. Rundsch.* 71, 246 (1975).

[34] P. S. Roller, *J. Am. Chem. Soc.* 50, 1 (1928); 54, 3485 (1932); 57, 98 (1935).

[35] G. M. Fleck: Equilibria in Solution. Holt Rinehart & Winston, New York 1966.

[36] I. M. Kolthoff, P. J. Elving: Treatise on Analytical Chemistry. Bd. I, 1, S. 243ff.; Intersc. Encyclopediae, New York 1959.

[37] F. Seel: Grundlagen der analytischen Chemie. 6. Aufl. Verlag Chemie, Weinheim 1976.

[38] S. Ebel, *Z. Anal. Chem.* 245, 353 (1969).

[39] S. Ebel, *Arch. Pharm.* 302, 856 (1969).

[40] D. Dryssen, D. Jagner, F. Wengelin: Computer Calculation of Ionic Equilibria and Titration Procedures. Wiley, New York 1968.

[41] S. 65ff. in [11].

[42] H. J. Keller, *Neue Tech. A* 1972 (2), 2.

[43] H. J. Keller, *Chem. Rundsch.* 25, 815 (1972).

[44] R. W. Arndt, *Achema-Vortrag*, Frankfurt 1976.

[45] W. Rellstab, *Achema-Vortrag*, Frankfurt 1973.

[46] S. 77ff. in [11].

[47] S. 123 in [18].

[48] C. F. Tubbs, *Anal. Chem.* 26, 1670 (1954).

[49] S. Ebel, *Z. Anal. Chem.* 245, 108 (1969).

[50] J. Butcher, Q. Fernando, *J. Chem. Educ.* 43, 546 (1966).

[51] Q. Fernando, J. Butcher, *J. Chem. Educ.* 44, 166 (1967).

[52] J. N. Butler, *J. Chem. Educ.* 40, 66 (1963).

[53] H. L. Christpherson, *J. Chem. Educ.* 40, 63 (1963).

[54] L. Erdey, G. Svehla, *Anal. Chim. Acta* 40, 473 (1968).

[55] A. Ringbom: Complexation in Analytical Chemistry. Wiley, New York 1963.

[56] S. Schwarzenbach: Die komplexometrische Titration. Enke, Stuttgart 1957.

[57] S. 106 in [11].

[58] G. Halfter, G. Köhler, *Chem. Ing. Tech.* 30, 340 (1958).

[59] J. J. Kankare, P. O. Kosonen, P. O. Vihera, *Anal. Chem.* 46, 1362 (1974).

[60] R. Krömmelbein, Dissertation, Universität Marburg 1973.

[61] D. Jagner, *Anal. Chim. Acta* 50, 15 (1970).

[62] G. M. Hieftje, B. M. Manadarano, *Anal. Chem.* 44, 1616 (1972).

[63] D. G. Mitchell, K. M. Aldous, *Analyst* 98, 580 (1973).

[64] S. Wolf, *Chem. Ztg. Chem. Appar.* 93, 676 (1969).

[65] W. Rellstab, *Chem. Rundsch.* 25, 1571 (1972).

[66] P. Boldt, H. Lackner, *Chem. Ing. Tech.* 35, 707 (1963).

[67] S. Ebel, A. Seuring, noch unveröffentlicht.

[68] S. Ebel, J. Hocke, unveröffentlichte Versuche.

[69] U. Bethge, S. Ebel, H. Mohr, A. Seuring, Unterlagen zu einem Kurs „Vollautomatische Titrationssysteme“. Stuttgart-Filderstadt 1976.

[70] H. Malmvig, *Achema-Vortrag*, Frankfurt 1976.

[71] S. 112ff. in [11].

[72] F. L. Hahn, G. Weiler, *Z. Anal. Chem.* 69, 417 (1926).

[73] I. M. Kolthoff, N. H. Furmann: Potentiometric Titrations. Wiley, New York 1949.

[74] F. L. Hahn, *Z. Anal. Chem.* 163, 169 (1958).

[75] F. L. Hahn, M. Frommer, R. Schulze, *Z. Phys. Chem.* 133, 390 (1928).

[76] J. M. H. Fortuin, *Anal. Chim. Acta* 24, 175 (1961).

[77] S. Wolf, *Z. Anal. Chem.* 250, 13 (1970).

[78] H. J. Keller, W. Richter, *Metrohm Bull.* 2, 173 (1971).

[79] H. Kobler, W. Richter, persönliche Mitteilung.

[80] S. Ebel, S. Kalb, *Z. Anal. Chem.* 278, 105 (1976).

[81] S. Kalb, Dissertation, Universität Marburg 1975.

[82] S. Ebel, S. Kalb, *Metrohm Monographien* Band 2, voraussichtlich 1977.

[83] C. P. Christiansen, Dissertation, Universität Marburg 1975.

[84] S. Ebel, S. Kalb, *Z. Anal. Chem.* 278, 109 (1976).

[85] S. Ebel, J. Hocke, unveröffentlichte Ergebnisse.

[86] Ergebnisse aus einem GDCh-Fortbildungskurs „Vollautomatische Titrationen“ (vgl. [69]).

[87] G. Gran, *Acta Chem. Scand.* 4, 559 (1950).

[88] G. Gran, *Analyst* 77, 661 (1952).

[89] F. Ingman, E. Still, *Talanta* 13, 1431 (1966).

[90] A. Johansson, *Analyst* 95, 535 (1970).

[91] S. Ebel, R. Krömmelbein, *Z. Anal. Chem.* 256, 31 (1971).

[92] S. Ebel, R. Krömmelbein, *Z. Anal. Chem.* 264, 342 (1973).

[93] C. McCallum, D. Midgley, *Anal. Chim. Acta* 65, 155 (1973).

[94] A. Iivaska, E. Wänninen, *Anal. Lett.* 6, 961 (1973).

[95] T. Anfält, D. Jagner, *Anal. Chim. Acta* 57, 165 (1971).

[96] T. Anfält, D. Dryssen, D. Jagner, *Anal. Chim. Acta* 43, 478 (1968).

[97] D. Jagner, K. Aren, *Anal. Chim. Acta* 52, 491 (1970).

[98] R. Ludwig: Methoden der Fehler- und Ausgleichsrechnung. Vieweg, Braunschweig 1969.

[99] C. McCallum, D. Midgley, *Talanta* 21, 723 (1974).

[100] W. Parzefall, Dissertation, Universität Marburg 1976.

[101] S. Ebel, *Chem. Ing. Tech.* 46, 811 (1974).

[102] L. G. Sillen, *Acta Chem. Scand.* 16, 159, 173 (1962); 18, 1085 (1964).

[103] S. 211 in [40].

[104] T. Meites, M. Meites, *Talanta* 19, 1131 (1972).

[105] L. Meites: The General Multiparametric Curve Fitting Program CFT 3. Computing Laboratory, Potsdam, N. Y. 1973.

[106] D. M. Barry, L. Meites, *Anal. Chim. Acta* 68, 435 (1974).

[107] W. E. Wentworth, *J. Chem. Educ.* 42, 97, 162 (1965).

[108] M. J. D. Brand, G. A. Rechnitz, *Anal. Chem.* 42, 1172 (1970).

[109] K. Waldmeier, R. Rellstab, *Z. Anal. Chem.* 264, 337 (1973).

[110] R. Kohn, V. Zitko, *Chem. Zvesti* 12, 261 (1958).

[111] D. C. Cormos, I. Marusciac, *Stud. Univ. Babes-Bolyai, Ser. Chem.* 16, 27 (1971).

[112] C. P. Christiansen, S. Ebel, *Z. Anal. Chem.*, im Druck.

[113] P. Surman, Diplomarbeit, Universität Marburg 1974.

[114] Vgl. z. B. S. 34 in [11].

[115] A. Seuring, geplante Dissertation, Universität Marburg.

[116] R. A. Durst in [12].

[117] Orion-Newsletters 1, 9 (1969); 2, 5 (1970).

[118] S. 39ff. in [11].

[119] A. Liberti, M. Mascini, *Anal. Chem.* 41, 676 (1969).

[120] S. 44ff. in [11].

[121] I. Buffle, N. Parthasarathy, D. Monnier, *Anal. Chim. Acta* 59, 427 (1972).

[122] I. Buffle, *Anal. Chim. Acta* 59, 439 (1972).

[123] N. Parthasarathy, I. Buffle, D. Monnier, *Anal. Chim. Acta* 59, 447 (1972).