

Tab. 2: Zunahme der Heizzeit und der Heizenergie bei gleichbleibender Wassermenge (32 g) mit wachsender Anzahl von Eiern

Anzahl der Eier	Zunahme der Heizzeit [s]	Zunahme der Energie [kJ]
0	0	
1	25,6	10,3
2	54,7	22,0
3	78,9	31,8
5	130,8	52,7

sik, Vorträge der Frühjahrstagung 1977. Gießen 1977, S. 473.

[2] *Weltner, K.*: Technik und naturwissenschaftlicher Unterricht. Der mathem. und naturw. Unterricht 24 (1971) S. 65

[3] *Otto, G.*: Technik als Denkweise und Handlungsform; in: H. Sellin, B. Wesels (Hrsg.): Beiträge zur Didaktik der technischen Bildung. Beltz Weinheim 1970, S. 162

# Thermometrische Titrationsen – ein Einstieg in die Thermochemie im Sekundarstufen-I-Unterricht?

Von Lutz Stäudel, Angela Stille und Holger Wöhrmann

## 1. Einleitung

Die Tatsache, daß die meisten chemischen Reaktionen von einem spürbaren Energieumsatz begleitet werden, der sich im einfachsten Fall in einer Temperaturänderung des Reaktionsgemisches äußert, ist lange bekannt und zählt zu den ersten — mitunter schmerzlichen — Erfahrungen eines jeden Chemikers. Wenn wir gar an Reaktionen denken wie die Oxidation von Trinitrotoluol, so überkommt uns ein leichtes Schaudern ob der dabei schlagartig freigesetzten Energien. Glücklicherweise besitzen nicht alle Reaktionen eine derartige Wärmetönung; dennoch ist es möglich, auch sehr geringe Reaktionsenthalpien im Sinne der Analytischen Chemie zu nutzen. Darüber hinaus ergibt sich die Möglichkeit, durch solche Untersuchungen die kalorischen Daten chemischer Reaktionen zu ermitteln.

## 2. Theoretische Grundlagen

Reagieren nämlich zwei Stoffe A und B unter Bildung von 1 Mol Endprodukt AB, so wird dabei die Reaktionsenthalpie  $\Delta H$ , bei kleineren Ansätzen oder unvollständig ab-

laufenden Reaktionen nur der entsprechende Bruchteil  $n \cdot \Delta H$  umgesetzt.

Aus der bei der Reaktion meßbaren Temperaturänderung  $\Delta T$  läßt sich die Reaktionsenthalpie berechnen:

$$-n \cdot \Delta H = \Delta T \cdot C_p \quad (1),$$

wobei  $C_p$  die Wärmekapazität des gesamten Systems bei konstantem Druck ist. Die Temperaturänderung  $\Delta T$  steht also einerseits in Beziehung zur Reaktionsenthalpie  $\Delta H$ , ist zum anderen aber auch von den umgesetzten Stoffmengen abhängig.

Die genannten Erkenntnisse wurden erstmals 1910 von *H. Howard* [1] zum Verdünnen rauchender Schwefelsäure ausgenutzt, wobei er aus der Temperaturerhöhung bei bekannter molarer Verdünnungswärme die Konzentration der Schwefelsäure berechnete.

1913 stellten *Bell* und *Cowell* [2] neutrale Lösungen von Ammoniumcitrat her, indem sie zu Citronensäure solange Ammoniak zusetzten, bis sich die Mischung nicht weiter erwärmte.

Diese beiden Beispiele zeigen zugleich, in welcher Weise Reaktionsenthalpien für analytische Zwecke genutzt werden können. Im ersten Fall nämlich, einer sogenannten „enthalpiemetricen Titration“, entspricht die gemessene Tempera-

turänderung der Reaktionsenthalpie.

Bei dem zweiten Beispiel, einer „thermometrischen Titration“ wird der Gang der Temperaturänderung zur Endpunktsanzeige der Reaktion benutzt.

Reagieren also zwei Stoffe A und B zu AB, wobei sich die Temperatur des Systems um  $\Delta T$  ändert, dann bedeutet das, daß bei kontinuierlicher oder schrittweiser Zugabe von B zu A kontinuierlich oder stufenweise eine Erwärmung oder Abkühlung des Systems eintritt. Diese Temperaturänderung erfolgt solange, bis die Komponente B im Überschuß vorliegt; jetzt ist — von Verdünnungseffekten abgesehen — keine Temperaturänderung mehr zu beobachten; der Endpunkt der thermometrischen Titration ist erreicht.

Abbildung 1 zeigt eine idealisierte Form einer solchen thermometrischen Titrationskurve.

An sich wird bei einem anisotherm geführten Prozeß die Temperaturänderung als Funktion des zugegebenen Reagenzolumens bestimmt:

$$\Delta T = f(v).$$

Ist die Zugabe der Titerflüssigkeit durch ein bekanntes Zeitgesetz (Titerzugabe durch ein Dosiergerät) gesteuert, so kann die Temperaturänderung stattdessen wie in Abb. 1

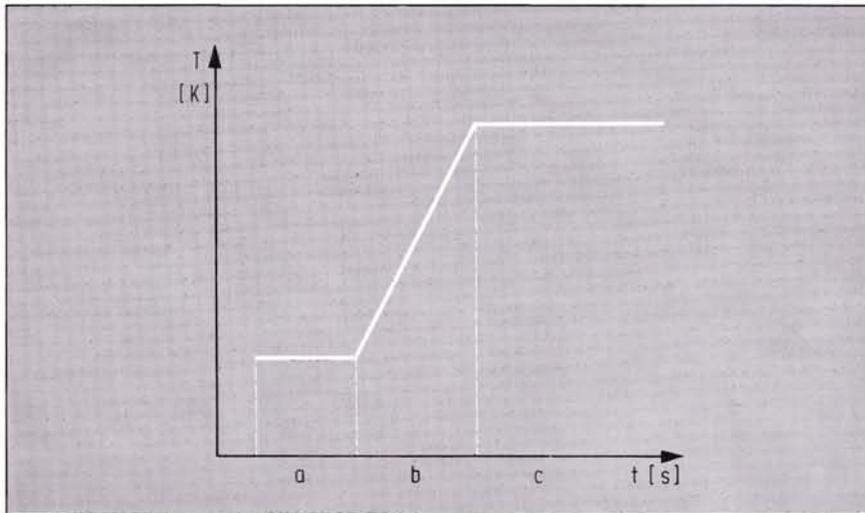


Abb. 1: Thermometrische Titrationskurve. a) Vorperiode (Ausgangsstoff A); b) Reaktionsperiode (Titerzugabe: Reaktion von A und B); c) Nachperiode

als Funktion der Zeit aufgetragen werden:

$$\Delta T = f(t).$$

### 3. Apparatives

Titriereinrichtungen zur Durchführung thermometrischer Titrationen werden im Handel bei uns nicht angeboten. Im Ausland werden verschiedene Geräte<sup>1)</sup> vertrieben, die jedoch jeweils nur für bestimmte

<sup>1)</sup> z. B.: Aminco-Titra-Thermo-Mat (American Instrument Co. Inc), Titration Calorimeter (LKB Instruments Ltd.)

Fragestellungen brauchbar und leider sehr teuer sind.

Für Unterrichtszwecke in der Sekundarstufe II ist von uns eine leicht nachbaubare Apparatur [3] erstellt worden, die im wesentlichen aus einem Dosiergerät, einem Reaktionsgefäß und einer Temperaturmeß- und -registriereinrichtung besteht.

Darüber hinaus wurde von uns eine Apparatur entwickelt, die auch höchsten analytischen Ansprüchen genügt [4].

Die Temperaturmessung erfolgt dabei mit Thermistoren (Wider-

standsthermometern). Einen Eindruck eines solchen doch recht aufwendigen Titrierstandes vermittelt Abbildung 2.

Unsere Erfahrungen aus der Schulpraxis und die in den uns bekannten Lehrplänen und Rahmenrichtlinien für die Sekundarstufe I aufgeführten Lehrinhalte und Lernziele zur Thermochemie lassen es ratsam erscheinen, in dieser Schulstufe nur einfachere thermometrische Titrationen durchzuführen und aufwendige Apparaturen zu vermeiden. Für die im folgenden aufgeführten Reaktionsbeispiele benötigt man zur Titerzugabe eine Bürette, einen Plastik- oder Styroporbecher als Reaktionsgefäß und ein Thermometer zur Temperaturmessung. In vielen Fällen hängen Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Ergebnisse von der guten Durchmischung der Reaktionspartner ab, die am besten mit einem einfachen Magnetrührer erreicht wird.

Abbildung 3 zeigt eine derartige einfache Versuchsanordnung.

### 4. Reaktionsbeispiele

Seit der ersten Beschreibung der „thermometrischen Titration“ [2] ist diese Methode zur Endpunktsanzeige bei Säure-Base-Titrationen, Fällungstitrationen, Komplexbil-

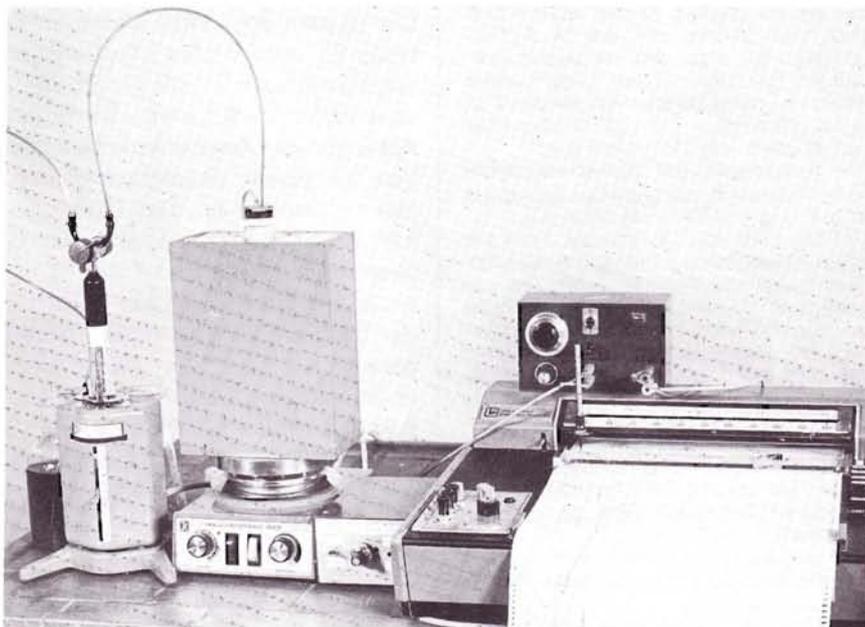


Abb. 2: Titrierstand zur Durchführung Thermometrischer Titrationen

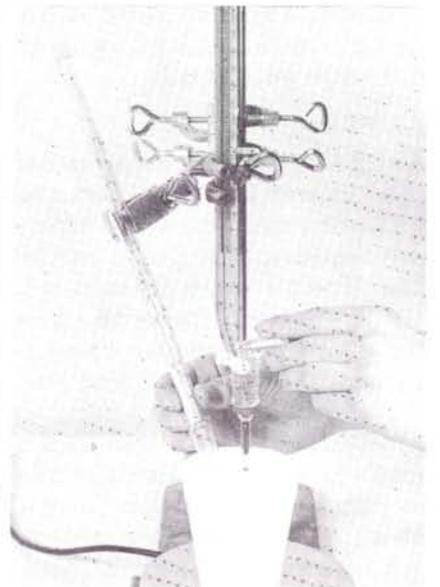


Abb. 3: Versuchsanordnung zur Durchführung einfacher Thermometrischer Titrationen

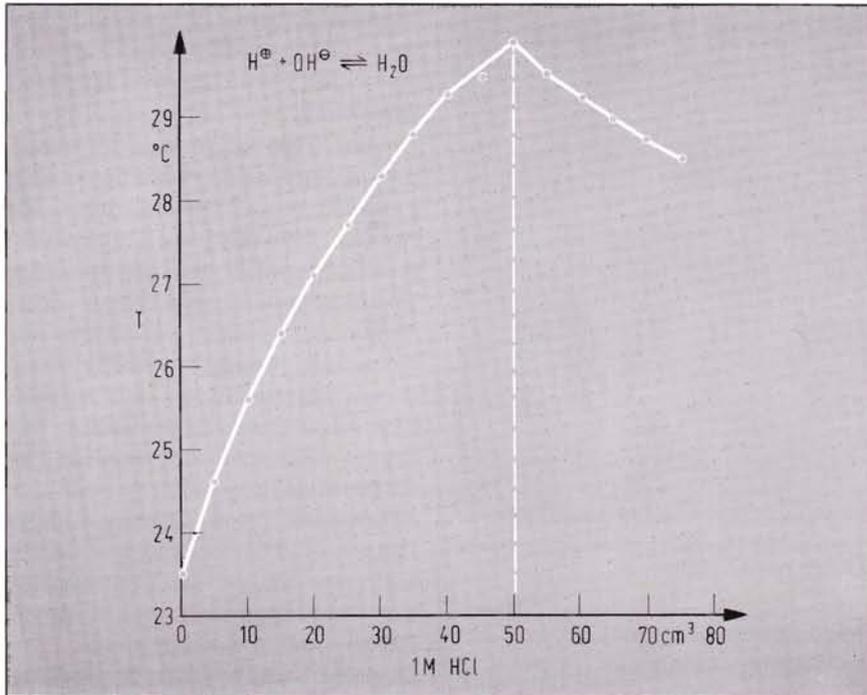


Abb. 4: Thermometrische Titration von 1 M NaOH mit 1 M HCl<sup>2)</sup>

dungsreaktionen und Redox-titrationen herangezogen worden [5]. Die Methode ist unabhängig vom Lösungsmittel und vom Zustand der Lösung (Aufschlammung, Emulsion, Farbe usw.).

#### 4.1. Neutralisationstitrations

Die Durchführung Thermometrischer Neutralisationstitrations für Unterrichtszwecke ist schon mehrfach beschrieben worden [6, 7, 8]. Abbildung 4 zeigt die entsprechende Kurve für die Titration von 50 ml 1 M NaOH mit 1 M HCl.

#### 4.2. Fällungstitrations

Auch Fällungsreaktionen in Wasser oder anderen Lösungsmitteln sind praktisch immer von Wärmetönungen begleitet. Zwar gibt es zahlreiche erprobte Möglichkeiten der Endpunktsanzeige; besonders aber bei trüben und verunreinigten Lösungen ist die Durchführung thermometrisch angezeigter Titrations angebracht. Dies trifft auch für das folgende Anwendungsbeispiel zu: Im Rahmen eines Unterrichtsvorhabens „Wasser“ wurde die Möglichkeit untersucht, Flußwasser durch

<sup>2)</sup> Abbildung nach einer Schülerzeichnung

Ufer- oder Sandfiltration zu Trinkwasser aufzubereiten. Der Salzgehalt, der sich durch solche Maßnahmen nicht ändert, wurde vor und nach der Durchführung einer Modellfiltration als Gesamtchlorid mit AgNO<sub>3</sub>-Lösung thermometrisch bestimmt.

*Versuchsanleitung: Filterwirkung des Bodens auf den Salzgehalt von Flußwasser*

— Mische 50 ml des unfiltrierten Flußwassers mit 5 ml Salpetersäure (2 M), gib die Flüssigkeit in den Styroporbeker und titriere mit 0,5 M AgNO<sub>3</sub>-Lösung. Verfolge den Temperaturverlauf der Reaktion mit dem Thermometer (Messung nach Zugabe von jeweils 2 ml AgNO<sub>3</sub>-Lösung), und trage die abgelesenen Werte in ein Diagramm ein.

Der Knickpunkt der Kurve entspricht dem Verbrauch von AgNO<sub>3</sub>-Lösung zur Ausfällung des Chlorids als AgCl.

— Fülle eine Glassäule (∅ ca. 3 cm) mit Hahn abwechselnd mit gut gewaschenem Sand und dünnen Schichten von gekörnter Aktivkohle. Da sich beim trockenen Einfüllen oft Luftblasen bilden, ist es besser, die Füllmaterialien als Aufschlammung in die Säule zu geben.

Gieße nach und nach ca. 1 Liter Flußwasser auf die Säule und laß das Filtrat in Auffanggefäße tropfen (Abb. 5). (Bei einer Füllhöhe der Säule von 20 cm dauert dieser Arbeitsvorgang ca. 3 bis 4 Stunden).

— Vergleiche Aussehen und Geruch des Flußwassers vor und nach der Filtration.

— Führe mit der filtrierten Probe eine weitere Titration mit AgNO<sub>3</sub>-Lösung

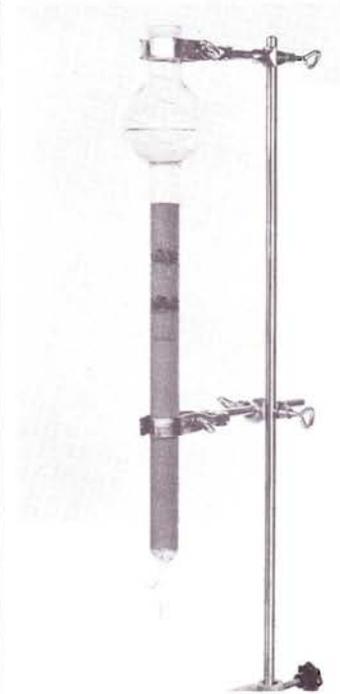


Abb. 5: Säule mit Füllung

durch, und vergleiche den Chlorid — (Salz-)gehalt.

Diese Untersuchungsreihe zeigt anschaulich die Grenzen der Möglichkeiten, Flußwasser durch Ufer- oder Sandfiltration zu Trinkwasser aufzubereiten: Limitierender Faktor ist der Salzgehalt, der besonders bei merklichem Anteil von Bromiden zu einer erheblichen Gefahrenquelle für die Gesundheit werden kann [9].

Das in dem genannten Unterrichtsbeispiel untersuchte Flußwasser stammt aus der Werra (Witzenhausen), in der die Salzbelastung durch Ablaugen der Kaliindustrie tatsächlich zu einem ökologischen Problem geworden ist. Der Chloridgehalt betrug 8,7 g pro Liter (entsprechend einem Salzgehalt von 13,1 g NaCl pro Liter). Erfassbar sind mit der dargestellten Methode Chloridgehalte > 2 g pro Liter. Dabei kann noch eine Temperaturerhöhung von 0,5° C beobachtet werden.

Der Vergleich der Meßergebnisse vor und nach der Filtration kann je nach Kenntnisstand der Schüler entweder durch einfachen Vergleich des AgNO<sub>3</sub>-Verbrauchs oder über eine Umrechnung auf das ausgefällte Chlorid erfolgen.

### 4.3. Redox-Titrationen

Redox-titrationen zwischen anorganischen Ionen laufen meist ohne zeitliche Verzögerung ab; bei entsprechender Wahl der Reaktionspartner gelingt auch die vollständige Überführung der zu bestimmenden Ionenwerte von einer Oxidationsstufe in die andere.

Zu den bekanntesten Oxidationsmitteln zählt Kaliumdichromat ( $K_2Cr_2O_7$ ), das gegenüber anderen Titer-substanzen mehrere gewichtige Vorzüge aufweist:

— Es ist eine Ur-titersubstanz, von der man ohne Titerstellung eine Lösung definierten Gehalts und Wirkungswertes herstellen kann.

— Die Lösungen sind stabil — im Gegensatz etwa zu  $KMnO_4$ -Lösungen.

— Chloridionen in saurer Lösung (Salzsäure) stören die Titration nicht.

Trotzdem bemerken *Jander, Jahr* und *Knoll* in dem Standwerk „Maßanalyse“ [10], daß „die praktische Bedeutung der Methode nur gering (ist). Der Grund dafür ist in der schwierigen Erkennbarkeit des Titrationsendpunktes zu suchen“. (Übergang vom orangen  $Cr_2O_7^{2-}$  zum smaragdgrünen  $Cr^{3+}$ -Ion).

Redox-Indikatoren wie das im Labor verwendete Diphenylamin sind in der Schule nicht dazu angetan, das Verständnis für die ohnehin schon schwierigen Redox-Reaktionen zu fördern [11]. Die thermometrische Endpunktbestimmung schafft auch hier Abhilfe.

Das unten aufgeführte Anwendungsbeispiel gehört zu einer Unterrichtsreihe zum Thema „Metalle“.

*Versuchsanleitung: Metallgehalt von Eisenerzen*

— (Bei leicht löslichen Erzen)

Löse je genau 1 g Spateisenerz bzw. Brauneisenerz in einem Erlenmeyerkolben mit 50 ml halbkonzentrierter Salzsäure unter Erwärmen auf (Schutzbrille!).

Bei schwerlöslichen Erzen stattdessen: Vermische je genau 1 g Hämatit bzw. Magnetit mit der sechsfachen Menge  $KHSO_4$  und erhitze das Gemenge in einem Porzellantiegel oder einem Reagenzglas aus Quarz solange, bis eine klare Schmelze entstanden ist (Schutzbrille!). Schrecke die Schmelze ab, und

löse den Schmelzkuchen in verdünnter Salzsäure.

— Versetze die Lösung mit 25 ml schwefliger Säure, und erhitze zum Sieden<sup>3)</sup> (5 Minuten).

— Verschließe den Kolben, und lasse die Lösung auf Zimmertemperatur abkühlen.

— Titriere die abgekühlte Lösung mit 0,25 M  $K_2Cr_2O_7$ -Lösung, und verfolge den Reaktionsverlauf durch Ablesen der Temperatur nach Zugabe von jeweils 0,5 ml.

— Trage die Meßwerte in ein Diagramm ein. 1 ml verbrauchter  $K_2Cr_2O_7$ -Lösung entspricht dabei 1,5 mM Eisen-Ionen in der Lösung.

— Berechne den Eisengehalt der untersuchten Erze! (1 Mol Fe: 56 g).

Ergebnisse:

Spateisenerz ( $FeCO_3$ ):

bis 48 Gew.-% Fe

Brauneisenerz ( $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$ ):

bis 63 Gew.-% Fe

Hämatit ( $Fe_2O_3$ ): bis 70 Gew.-% Fe

Magnetit ( $Fe_3O_4$ ): bis 72 Gew.-% Fe

Die tatsächlich gefundenen Eisengehalte liegen aufgrund des stets vorliegenden Ganganteils bis zu 10 % niedriger. Technische Erze enthalten bis zu 65 Gewichtsprozent Eisen [12]. Die gewonnenen Ergebnisse lassen nur bedingt Rückschlüsse auf die Bruttoformeln der untersuchten Eisenoxide zu; jedoch sind sie von Bedeutung für das Verständnis des technischen Hochofenprozesses und der technischen Erzgewinnung und -aufbereitung.

Zwei praktische Hinweise zur Durchführung der Eisenbestimmung:

— Pulverförmige Erze sollten vor dem Auswiegen gut getrocknet werden.

— Beim Abkühlen der reduzierten Analysenlösung sollte jedes Schütteln unterbleiben, da sonst ein Teil der  $Fe^{2+}$ -Ionen durch den Sauerstoff der überstehenden Luft wieder oxidiert wird.

### 4.4. Komplexbildungsreaktionen

Prinzipiell können auch Komplexbildungsreaktionen thermometrisch kontrolliert werden, z. B. die chela-

<sup>3)</sup> Erklärung: Die enthaltenen Eisenionen werden von der Oxidationsstufe + III ( $Fe^{3+}$ ) zur Oxidationsstufe + II ( $Fe^{2+}$ ) reduziert; gleichzeitig entsteht aus  $H_2SO_3$  Schwefelsäure ( $H_2SO_4$ ). Die überschüssige schweflige Säure zerfällt beim Sieden in  $H_2O$  und  $SO_2$ , welches als Gas entweicht.

tometrische Bestimmung der Wasserhärte mit Titriplex [13].

Das folgende Beispiel der Bildung des Kupfer-Tetramin-Komplexes wurde von uns deshalb ausgewählt, weil hier bei bekannten Konzentrationen der verwendeten Lösungen für eine weitgehend bekannte Reaktion Aussagen über die Stöchiometrie der gebildeten Verbindung gewonnen werden können. Gewöhnlich wird dem Schüler diese Reaktion zwar als Musterbeispiel einer Komplexbildung mit Änderung der Eigenfarbe und auch als einprägsamer Nachweis für  $Cu^{2+}$ -Ionen vorgestellt; die Zusammensetzung des Komplexes wird jedoch lediglich mitgeteilt. Dabei handelt es sich hier um einen Komplex mit der nicht ganz häufig auftretenden Koordinationszahl 4. Die Aufklärung der Zusammensetzung mittels thermometrischer Titration kann nun sicher nicht theoretische Erklärungen für die Existenz genau dieses Komplexes ersetzen; sie macht aber diese neue Verbindungsklasse für den Schüler von ihrer Struktur her anschaulicher und „begreifbarer“.

*Versuchsanleitung: Bildung des Kupfertetramin-Komplexes*

— 20 ml  $CuSO_4$ -Lösung (1 molar) werden nach und nach mit 100 ml  $NH_3$ -Lösung (1 molar) versetzt und jeweils nach Zugabe von 5 ml die Temperatur gemessen.

— Trage die beobachteten Temperaturwerte in einer Graphik gegen die zugegebene Menge der  $NH_3$ -Lösung auf.

— Auswertung: Der Knickpunkt der ausgezogenen Kurve markiert das Ende der Komplexbildung.

— Wieviele Moleküle  $NH_3$  wurden durch ein Molekül  $Cu^{2+}$  gebunden?

Wie aus Abbildung 6 sichtbar, ist das Ende der Komplexbildung relativ deutlich zu erkennen. Die Auswertung mit Entwicklung einer Formel kann anschließend im Unterrichtsgespräch erfolgen. Zu erwähnen ist, daß es sich bei dieser Reaktion eigentlich um einen Austausch der mehr oder weniger fest gebundenen Wasser-Liganden durch  $NH_3$ -Moleküle handelt. Die Farbänderung läßt sich vor diesem Hintergrund qualitativ als Beeinflussung der Elektronenhülle des Zentralions durch die unterschiedlich festen Bindungen der Liganden erklären.

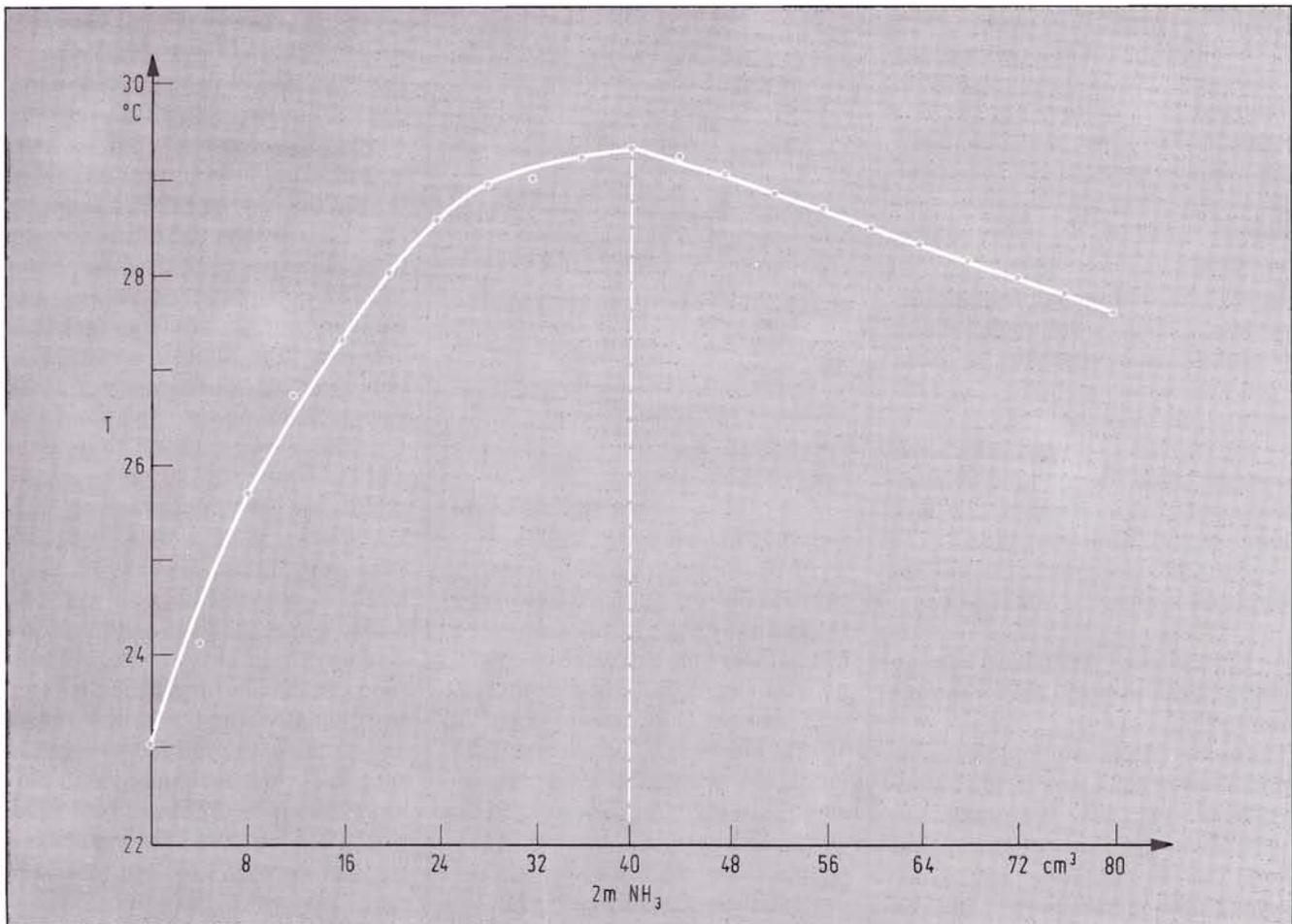


Abb. 6: Thermometrisch kontrollierte Bildung von  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

Hinweis zur Durchführung: Es empfiehlt sich, die Titration im Abzug vorzunehmen.

## 5. Ermittlung von Reaktionswärmen

Am Beispiel der unter 4.1. beschriebenen thermometrischen Titration von Natronlauge mit Salzsäure soll die Berechnung von Reaktionswärmen, in diesem Fall also die Ermittlung der Neutralisationsenthalpie  $\Delta H$  demonstriert werden.

Bei der genannten Bestimmung wurden 50 ml 1 M NaOH mit 2 M HCl titriert. Erwartungsgemäß ist der Endpunkt der thermometrischen Titration bei Zugabe von 50 ml 1 M HCl erreicht; die Temperaturänderung  $\Delta T$  beträgt 6,4 K (Abb. 4). Wie unter 2. ausgeführt, gilt Gleichung (1):

$$-\Delta H = \frac{\Delta T \cdot C_p}{n}$$

Bei der Umsetzung gleicher molarer Mengen NaOH und HCl ergibt sich für n:

$$n = \frac{c}{2\varrho}$$

Daraus folgt die Größengleichung: (2)

$$\Delta H = \frac{2 \cdot \Delta T \cdot C_p \cdot \varrho}{c}$$

$\Delta H$ : Enthalpieänderung [kJ/Mol]

$\Delta T$ : Temperaturänderung [K]

$C_p$ : Wärmekapazität [ $\frac{\text{kJ}}{\text{K} \cdot \text{kg}}$ ]

$\varrho$ : Dichte [ $\frac{\text{kg}}{\text{l}}$ ]

$c$ : Konzentration [ $\frac{\text{Mol}}{\text{l}}$ ]

Unter den erwähnten Bedingungen ist  $C_p = 4,187 \text{ kJ/K} \cdot \text{kg}$  und  $\varrho = 1 \text{ kg/l}$ .

Für  $\Delta T$  wurden 6,4 K gemessen, die Konzentration war 1 Mol/l. Dann ergibt sich:

$$-\Delta H = \frac{2 \cdot 6,4 \cdot 4,187 \cdot 1 \text{ kJ}}{1 \text{ Mol}}$$

$$= 53,59 \frac{\text{kJ}}{\text{Mol}}$$

$$-\Delta H_{\text{theor.}} = 56,5 \text{ kJ/Mol}$$

Von Schülern einer 9. Jahrgangsstufe wurden bei diesem Versuch Temperaturänderungen zwischen 6,3 und 6,6 K gemessen, was zu  $\Delta H$ -Werten zwischen 52,75 und 55,26 kJ/Mol führt. Diese Ergebnisse sind sehr zufriedenstellend.

Im Unterricht der Sekundarstufe I ist es unter Umständen empfehlenswert, statt der Größengleichung (2) zunächst nur mit einer einfachen Zahlengleichung zu arbeiten. Wenn man  $C_p$  und  $\varrho$  nämlich gleich 1 setzt, ergibt sich:

$$-\Delta H = \frac{2 \Delta T}{c} \quad (3)$$

Im genannten Beispiel errechnet sich  $\Delta H$  dann zu:

$$-\Delta H = \frac{2 \cdot 6,4}{1} = 12,8.$$

Als Dimension für  $\Delta H$  muß man nun zwar kcal/Mol gelten lassen, doch hat sich dies im Unterricht oft als sehr nützlich erwiesen; das Ergebnis konnte später von den Schülern auch leicht in kJ/Mol umgerechnet werden.

Abschließend wollen wir noch darauf hinweisen, daß bessere Versuchsergebnisse, also genauere  $\Delta H$ -Werte durch enthalpiometrische Titrationsen ermittelt werden. Da man zur Bestimmung von  $\Delta H$ -Werten am einfachsten mit Lösungen bekannter Konzentration arbeitet und nur die gesamte Temperaturänderung  $\Delta T$ , nicht aber der Temperaturverlauf von Interesse ist, sollte man die Reaktionspartner möglichst schnell umsetzen und eben auch nur die gesamte Temperaturänderung messen. Gerade im Unterricht — Schüler arbeiten nun einmal langsamer als der Chemiker im Labor — fällt bei der thermometrischen Titration der Wärmeaustausch mit der Umgebung deutlich ins Gewicht. Aus thermometri-

schen Titrationsen berechnete  $\Delta H$ -Werte exothermer Reaktionen liegen daher immer zu niedrig, worauf andere Autoren bisher nie verwiesen haben. Unter Berücksichtigung der oben genannten Hinweise liegt hier jedoch ein Verfahren vor, mit dessen Hilfe im Sekundarstufen-Unterricht in einfacher und anschaulicher Weise und mit geringem experimentellen Aufwand ein Einstieg in die Thermochemie ermöglicht wird. Im Sekundarstufen-II-Unterricht kann die Methode wieder aufgegriffen und mit etwas mehr Aufwand auch zur Bestimmung anderer thermodynamischer Daten ( $K$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta G$ ) herangezogen werden [6, 14].

#### Literatur

- [1] H. Howard: The heat of chemical reactions as a basis for a new analytical method. *J. Soc. Chem. Ind. (London)* 29 (1910) S. 3.
- [2] J. M. Bell, C. F. Cowell: Methodes for the preparation of neutral solutions of ammonium citrate. *J. Am. Chem. Soc.* 35 (1913) S. 49.
- [3] H. J. Morgret, G. Thiel, H. Wöhrmann:

Thermometrische Titrationsen, *MNU* 32 (1979) S. 478.

- [4] L. Stäudel, A. Stille, H. Wöhrmann: Thermometrische Titrationsen von Alkalimetall- und Ammoniumionen mit Natriumtetraphenylborat (Kalignost). *GIT-Fachz. Lab.* 23 (1979) S. 291.

- [5] G. A. Vaughan: *Thermometric and Enthalpimetric Titrimetry*. London: van Nostrand Reinhold 1973.

- [6] J. Jordan: *Thermometric Titrations*, *J. Chem. Educ.* 40 (1963) Seite A5—A21.

- [7] H. J. Schmidt, M. Wainwright, D. Finke: *Chemieunterricht nach den Reformprogrammen in Großbritannien*, *Praxis (Chemie)* 23 (1974) S. 63

- [8] H. J. Schmidt: *Chemische Experimente für die Sekundarstufe II und ihre Durchführung — ein Vorbereitungskurs für Chemielehrer*. *ChED* 1 (1975), S. 213.

- [9] K. Bätjer: *Zwei Beispiele aus dem Projekt Weserwasser*. Vortrag auf der GDGP-Jahrestagung 1979 in Koblenz.

- [10] G. Jander, K. F. Jahr, H. Knoll: *Ma-Banalyse*. Berlin 1969 (Götschen Band Nr. 221/221a), S. 74

- [11] H. Wöhrmann: *Das Lösen von Redoxgleichungen*. *NiU-P/C* 26 (1978) S. 146.

- [12] R. Fladt, K. Günther, A. Kemper: *Unterrichtseinheit „Eisen und Stahl“*. Stuttgart: Klett 1972, S. 12.

- [13] J. Jordan, T. G. Alleman: *Thermochemical titrations (Enthalpy titrations)*. *Anal. Chem.* 29 (1975) S. 9.

- [14] H. J. V. Tyrell: *End-Point Sharpness in Thermometric Titrimetry*. *Talanta* 14 (1967) S. 843.