

Versuch 4: Konzentrationsbestimmung mit der potentiometrischen Titration und Bestimmung der Pufferkapazität eines Essigsäure/Acetatpuffers

1. Theorie und Aufgabenstellung

Theorie und Methode

Bei der **potentiometrischen Titration** haben die Messung des elektrochemischen Potentials und deren Auswertung die Rolle des Indikators übernommen.

Das Verfahren wird unter anderem bei Säure-Base-Titrationsen oder Redox-titrationsen angewandt.

Für die Säure-Base-Titration verwendet man eine Glaselektrode. Bei der argentometrischen Titration wird eine Ag-Elektrode als Meßelektrode und eine Hg₂SO₄-Elektrode als Bezugselektrode verwendet.

Das Potential einer Metallionen-Elektrode läßt sich über die **Nernst'sche Gleichung** berechnen:

$$E_0 = E_{00} + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}}$$

E₀ : Elektrodenpotential

E₀₀: Standardpotential (Tabellenwerte)

R : Gaskonstante (8,314 JK⁻¹mol⁻¹)

T : absolute Temperatur (K)

z : Anzahl ausgetauschter Elektronen

F : Faraday-Konstante (96485 Cmol⁻¹)

a_{ox}/ a_{red} : Aktivität der oxidierten und reduzierten Phase (mol/l)

Das elektrochemische Potential E₀ der zu messenden Ionenart ist eine Funktion der Konzentration. Sie ändert sich am Äquivalenzpunkt sprunghaft. Die Konzentrationsänderung wird durch einen Potentialsprung angezeigt.

Da die Bezugselektrode eine Halbzelle mit bekanntem Potential darstellt, können durch die Messung der Potentialdifferenz Rückschlüsse auf das unbekannte Potential gezogen werden.

Bei der **argentometrischen Titration** erreicht die Konzentrationsänderung der Silber-Ionen am Äquivalenzpunkt ihren größten Wert, da sie hier um einen Betrag vermindert wird, der dem Löslichkeitsprodukt K_L des Silberchlorids entspricht: K_L = c(Ag⁺) · c(Cl⁻).

Bei der **Säure-Base-Titration** nutzt man für die elektrochemische Bestimmung des pH-Wertes einer Lösung die pH-Abhängigkeit des Potentials. Dabei wird die Potentialdifferenz zwischen zwei durch eine Membran getrennten Halbzellen mit bekanntem pH-Wert der einen (Bezugselektrode) und unbekanntem pH-Wert in der anderen Halbzelle (Meßelektrode) gemessen. Im Praktikum wird zur Messung eine Einstabmeßkette (Glaselektrode) benutzt.

Bleibt beim Zusatz von Säuren oder Basen der pH-Wert wäßriger Lösungen konstant, so handelt es sich um **gepufferte Lösungen**. In gepufferten Lösungen liegen schwache Säuren (oder Basen) und das Salz der gleichen Säure (oder Base) in einem dynamischen Gleichgewicht vor.

Versetzt man wie in unserem Versuch einen Essigsäure/Acetatpuffer mit einer starken Säure, so werden die Protonen der starken Säure durch die Acetat-Ionen unter Bildung der Essigsäure abgefangen; der pH-Wert bleibt konstant.

Gibt man eine schwache Säure und deren Salz im Konzentrationsverhältnis 1:1 ($c(\text{Ac}^-) = c(\text{HAc})$) vor, so liegt der pH-Wert der Pufferlösung nach der **Henderson-Hasselbach-Gleichung** beim pK_s -Wert der Säure:

$$pH = pK_s + \log \frac{c_{\text{Ac}^-}}{c_{\text{HAc}}} = pK_s$$

Der **Pufferwert β** ist als Maß für die „Belastbarkeit“ des Puffers bei Zugabe einer Säure bzw. Base definiert. Er ergibt sich aus der Steigung der Kurve, die man erhält, wenn man die zugeführte Protonenkonzentration der Säure gegen den gemessenen pH-Wert aufträgt. Die größte Pufferkapazität einer Pufferlösung liegt nach der Henderson-Hasselbach-Gleichung bei $pH = pK_s$.

Aufgabenstellung

- (1) Fällungstitration einer unbekanntes „Meerwasserprobe“ (NaCl) mit AgNO_3
- (2) Säure-Base-Titration: H_3PO_4 mit NaOH
- (3) Bestimmung der Pufferkapazität eines Essigsäure/Acetatpuffers

2. Versuchsdurchführung

2.1 Fällungstitration einer unbekanntes „Meerwasserprobe“ (NaCl) mit AgNO_3

2.1.1 Geräte und Chemikalien

Potentiograph METROHM E 536, Dosimat E 535 mit Rührstand, Silberstab-Elektrode (Meßelektrode), Hg_2SO_4 -Elektrode (Bezugselektrode), Multimeter (GOULD, mit hohem Eingangswiderstand), 2 x 100 ml Meßkolben, 5 ml Vollpipette, 10 ml und 50 ml Meßzylinder, 1 ml und 10 ml Meßpipette, Magnetrührkern, Magnetrührstab (lang), 400 ml und 100 ml Becherglas, Rollrandglas (hoch), „Meerwasser“ (= ca. 30g/l NaCl -Lösung), 0,1 M AgNO_3 im Dosimatenaufsatz

2.1.2 Durchführung

Für die Bestimmung der Konzentration der Ionen der „Meerwasserprobe“ wird diese so verdünnt, dass der Äquivalenzpunkt nach Zugabe von ca. 5 ml 0,1 M AgNO_3 erreicht ist. Mit der Angabe von 30 g/l für die Konzentration in der „Meerwasserprobe“ ergibt sich über die Beziehung, dass bei der Fällungstitration auf ein Teilchen Fällungsreagenz genau ein Teilchen der zu titrierenden Lösung kommt (Ag^+ (des Fällungsreagenz) + Cl^- (der „Meerwasserprobe“) $\rightarrow \text{AgCl}_{(s)}$), annähernd folgende Verdünnung:

$$n(\text{NaCl}) = \frac{m(\text{NaCl})}{M(\text{NaCl})} \approx \frac{30 \text{ g}}{60 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,5 \text{ mol}$$

$$c(\text{NaCl}) = 0,5 \frac{\text{mol}}{\text{l}} = 0,5 \frac{\text{mmol}}{\text{ml}}$$

$$n(\text{AgNO}_3) = c(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3) = 0,1 \frac{\text{mmol}}{\text{ml}} \cdot 5 \text{ ml} = 0,5 \text{ mmol}$$

Da in diesem Fall ist der Äquivalenzpunkt bei $n(\text{NaCl}) = n(\text{AgNO}_3)$ erreicht ist, müssen Aufgrund folgender Berechnung 1ml der „Meerwasserprobe“ verdünnt werden:

$$V_{\text{NaCl(aqu)}} = \frac{n}{c} = \frac{0,5\text{mmol} \cdot 1\text{ml}}{0,5\text{mmol}} = 1\text{ml}$$

Die „Meerwasserprobe“ wird in das Titriergefäß am Dosimeter einpipettiert und mit dest. Wasser auf 50 ml verdünnt.

Anschließend werden die Ag-Elektrode (Meßelektrode) und die Hg_2SO_4 -Elektrode (Bezugselektrode) in das Reaktionsgefäß gebracht.

Der Titrivorgang verläuft vollautomatisch. Während der Titration zeichnet der angeschlossenen x-y-Schreiber die Titrationskurve. Der gewählte Papierdurchlauf beträgt 200mm/100% Vol., was bei diesem Versuch einen Maßstab von 10 ml auf 20 cm bedeutet.

Ist die Titration beendet, schaltet sich der Potentiograph automatisch ab.

Zur genaueren Auswertung wird die Titration wiederholt und die Kurve der ersten Ableitung „dU/dVol“ in das erste Diagramm miteingezeichnet.

2.1.3 Darstellung und Auswertung der Meßergebnisse

Die vom x-y-Schreiber aufgenommenen Kurven liegen im Anhang bei.

Der Wendepunkt des Graphen der Potentialdifferenz gegen die titrierte Menge 0,1 M AgNO_3 -Lösung ist der Äquivalenzpunkt, der durch das Maximum der Kurve der ersten Ableitung bestätigt wird.

Anmerkung:Begründungen für Abweichungen werden in der Fehlerbetrachtung gegeben.

Mithilfe der graphisch am Äquivalenzpunkt ermittelten verbrauchten AgNO_3 -Lösung läßt sich die Salzkonzentration der „Meerwasserprobe“ bestimmen:

Der Verbrauch an 0,1 M AgNO_3 -Lösung bis zum Äquivalenzpunkt beträgt 5,6 ml (Mittelwert aus Maximum der ersten Ableitung und Wendepunkt der Titrationskurve).

Das Volumen von 5,6 ml der 0,1 M AgNO_3 entspricht einer Ag^+ -Stoffmenge von 0,00056 mol.

Somit befanden sich 0,00056 mol Cl^- - Ionen in der „Meerwasserprobe“, da im Verhältnis 1:1 titriert wurde.

Diese Molmenge befand sich in dem vorgelegten 1 ml der „Meerwasserprobe“, sodass sich umgerechnet auf einen Liter eine Cl^- -Konzentration (und somit auch NaCl-Konzentration) von 0,56 mol/l ergibt.

Über die Beziehung $m = n \cdot M$ ergibt sich eine Konzentration von etwa:

$$0,56 \text{ mol/l} \cdot 58,44 \text{ g/mol} = 32,73 \text{ g/l} .$$

2.2 Säure-Base-Titration: H₃PO₄ mit NaOH

2.2.1 Geräte und Chemikalien

Potentiograph METROHM E 536, Dosimat E 535 mit Rührstand, Einstabmeßkette (Glaselektrode), Multimeter (GOULD, mit hohem Eingangswiderstand), 2 x 100 ml Meßkolben, 5 ml Vollpipette, 10 ml und 50 ml Meßzylinder, 1 ml und 10 ml Meßpipette, Magnetrührkern, Magnetrührstab (lang), 400 ml und 100 ml Becherglas, Rollrandglas (hoch), 0,1 M H₃PO₄, 0,1 M NaOH, Pufferlösungen: pH 7 (Phosphatpuffer) und pH 4 (Citratpuffer)

2.2.2 Durchführung

In das Reaktionsgefäß werden 5 ml der 0,1 N H₃PO₄- Lösung vorgelegt und mit reinem Wasser auf 50 ml verdünnt. Zusätzlich werden die Einstabmeßkette und der Zulauf der 0,1 M NaOH, die sich im Dosimaten befindet, eingesetzt und der Magnetrührkern hinzugegeben. Der Potentiograph mit x-y-Schreiber wird mithilfe der Pufferlösungen auf pH 7 und pH 4 kalibriert. Der Papiervorlauf wird nicht geändert, sodass 20 cm 10 ml NaOH-Zugabe entsprechen.

Im ersten Teil des Versuches wird der pH- Wert gegen das zugegebene Volumen aufgetragen. Im zweiten Teil wiederholt man den Versuch und läßt durch eine veränderte Einstellung am x-y-Schreiber die erste Ableitung dU/dVol in das gleiche Diagramm eintragen.

2.2.3 Darstellung und Auswertung der Meßergebnisse

(Sämtliche Aufzeichnungen des x-y-Schreibers befinden sich im Anhang.)

Bestimmung der pH-Werte:

Am Anfang der Titration betrug der pH-Wert der Lösung im Reaktionsgefäß 2,9.

Nach dem Verlauf des Graphen zu urteilen, befindet sich der erste Äquivalenzpunkt bei einer Zugabe von 1,6 ml der 0,1 M NaOH bei einem pH-Wert von 4,85.

Der zweite Äquivalenzpunkt ist schon nicht mehr genau bestimmbar, da sich das Gerät ausschaltete. Dementsprechend konnte auch der zu erwartende dritte Äquivalenzpunkt von der dreiprotonigen H₃PO₄ aus der aufgezeichneten Kurve nicht abgelesen werden.

Die Titration wurde von dem Gerät nach einer Zugabe von 3,62 ml 0,1 M NaOH und einem pH-Wert von 8,2 eigenständig gestoppt.

Anmerkung:

Bei der H₃PO₄ handelt es sich um eine dreiprotonige Säure, sodass drei Äquivalenzpunkte zu erwarten sind. Diese sind nach der Beziehung $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_{\text{S}1} + \text{pK}_{\text{S}2})$ etc. und bei Literaturwerten für $\text{pK}_{\text{S}1} = 1,96$, $\text{pK}_{\text{S}2} = 7,12$ und $\text{pK}_{\text{S}3} = 12,32$ ⁽¹⁾ bei den pH-Werten 4,54 für den ersten Äquivalenzpunkt und 9,72 für den zweiten Äquivalenzpunkt zu erwarten.

Die Ionisierungsenergie für die Abspaltung des letzten Protons ist verhältnismäßig hoch, weshalb das Gleichgewicht weit auf der Seite der HPO₄²⁻ bleibt. Der dritte Äquivalenzpunkt ist somit undeutlich.

¹ Vgl. Kunze, U. R./ Schwedt, G.: Grundlagen der qualitativen und quantitativen Analyse. 4. erw. u. überarb. Aufl..Stuttgart; New York: Thieme 1996, S.135

Bestimmung des Potentials der Innenableitung gegenüber der Außenableitung der Glaselektrode:

In der verwendeten Einstabmeßkette befinden sich zwei Halbzellen, wobei eine mit konstantem Potential als Bezugslektrode gilt, während die zweite, deren Potential pH-abhängig ist (Glaselektrode), die Funktion der Meßelektrode übernimmt.

Die Potentiale der beiden Halbzellen sind bei pH 7 gleich.

Es gilt die Nernst'sche Gleichung:

$$\Delta E = \frac{0,059}{z} \cdot \log \frac{a_{ox}}{a_{red}}$$

wobei $\text{pH} = -\log a(\text{H}_3\text{O}^+)$.

- Dementsprechend folgt für das Anfangspotential bei einem pH-Wert von 2,9 :
 $\Delta E_{\text{Anfang}} = 0,059\text{V} \cdot (7 - 2,9) = 0,242\text{V}$.
- Analog gilt für die Potentialdifferenz beim ersten Äquivalenzpunkt:
 $\Delta E_{1.\text{Äquivalenzpunkt}} = 0,059\text{V} \cdot (7 - 4,85) = 0,127\text{V}$.
- Am Endpunkt (d.h. nach Abbruch der Titration bei Zugabe von 3,62 ml der NaOH durch das Gerät) ergibt sich folgende Differenz des Potentials:
 $\Delta E_{\text{Ende}} = 0,059\text{V} \cdot (7 - 8,2) = -0,071\text{V}$.

2.3 Bestimmung der Pufferkapazität eines Essigsäure/Acetatpuffers

2.3.1 Geräte und Chemiekalien

Bürette, Potentiograph METROHM E 536, Dosimat E 535 mit Rührstand, Einstabmeßkette (Glaselektrode), Multimeter (GOULD, mit hohem Eingangswiderstand), 2 x 100 ml Meßkolben, 5 ml Vollpipette, 10 ml und 50 ml Meßzylinder, 1 ml und 10 ml Meßpipette, Magnetrührkern, Magnetrührstab (lang), 400 ml und 100 ml Becherglas, Rollrandglas (hoch), 1 M CH_3COOH , 1 M CH_3COONa , 0,05 M H_2SO_4

2.3.2 Durchführung

Ansetzen eines Essigsäure/Acetatpuffers:

Zu 10 ml der 1 M CH_3COOH werden nacheinander unter Rühren 1.1 ml, 1.4 ml, 1.8 ml, 5.7 ml, 13.3 ml, 16.7 ml und 50 ml einer 1 M CH_3COONa -Lösung hinzugegeben.

Die pH-Werte jedes Einzelschrittes werden gemessen und notiert.

Bestimmung der Pufferkapazität:

Von der frisch hergestellten Pufferlösung werden 5 ml mit reinem Wasser auf 100 ml verdünnt. Nur 10 ml dieser Lösung werden in das Reaktionsgefäß überführt und jenes soweit mit reinem Wasser aufgefüllt, dass die Glaselektrode gerade in die Lösung taucht.

Anschließend titriert man diese Lösung so lange mit 0,05 M H_2SO_4 , bis der pH-Wert 2 erreicht ist. Die Titrationskurve wird automatisch vom x-y-Schreiber aufgenommen.

Diesmal wird ein Papiervorschub gewählt, bei dem 1 cm gleich 1 ml verbrauchter Titerlösung entspricht.

2.3.3 Darstellung und Auswertung der Meßergebnisse

(Sämtliche Aufzeichnungen des x-y-Schreibers, auf die sich die aufgeführten Werte beziehen, befinden sich im Anhang.)

Teilmeßergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengetragen:

Zugabe CH₃COONa [ml]	0	1.1	1.4	1.8	5.7	13.3	16.7	50.0
PH-Wert	2.30	3.65	4.00	4.25	4.65	5.05	5.30	5.75

a) Berechnung der Gleichgewichtskonstanten K



Die Gleichgewichtskonstante K ist nach dem MWG (Massenwirkungsgesetz) somit:

$$K = \frac{[H^+] \cdot [Ac^-]}{[HAc]}$$

Der pH-Wert ist als negativer dekadischer Logarithmus der H⁺-Ionen-Konzentration definiert. Vor Beginn der Titration ist [H⁺] = [Ac⁻].

Da die Essigsäure einen sehr kleinen Dissoziationsgrad hat, kann die Änderung der Konzentration in Bezug auf den Ausgangszustand vernachlässigt werden; sie entspricht ungefähr der Ausgangskonzentration mit [HAc] = c₀ = 1 mol/l.

Der pH-Wert der 1 M Essigsäure wurde im Experiment mit 2,30 gemessen.

Eingesetzt in das MWG bedeutet das für K:

$$K = \frac{\left(10^{-2,30} \frac{\text{mol}}{\text{l}}\right)^2}{1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}} = 2,5 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{l}}; pK_s = 4,6$$

Der negative dekadische Logarithmus der Gleichgewichtskonstanten K gibt den pK_s-Wert der jeweiligen Säure an.

Der im Versuch ermittelte pK_s-Wert für die Essigsäure weicht mit 4,6 um 3,1% vom Literaturwert mit 4,75⁽²⁾ ab.

a) Berechnung des Dissoziationsgrades α der Essigsäure

Unter dem Dissoziationsgrad α versteht man den Quotienten aus der Zahl der dissoziierten Teilchen N_d und der Gesamtzahl N₀ bzw. das entsprechende Konzentrationsverhältnis.

Bei der schwachen Essigsäure gilt:

$$\alpha = \frac{N_d}{N_0} = \frac{c_d}{c_0} \qquad \alpha = \frac{c(H_3O^+)}{c_0(HAc)} = \frac{10^{-2,30} \frac{\text{mol}}{\text{l}}}{1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}} = 0,005$$

Der Dissoziationsgrad der 1 M Essigsäure beträgt demnach 5%.

² ebd.8

b) Berechnung des Dissoziationsgrades α der Essigsäure in der Lösung nach Zugabe verschiedener Mengen 1 M Natriumacetat-Lösung

CH ₃ COONa [ml]	Gesamtvolumen [ml]	C (H ₃ O ⁺) [mol/l]	c (HAc) [mol/l]	α
0,0	10,0	$5,01 \cdot 10^{-3}$	1,00	$5,01 \cdot 10^{-3}$
1,1	11,1	$2,24 \cdot 10^{-4}$	0,90	$2,49 \cdot 10^{-4}$
2,5	12,5	$1,00 \cdot 10^{-4}$	0,80	$1,25 \cdot 10^{-4}$
4,3	14,3	$5,62 \cdot 10^{-5}$	0,70	$8,03 \cdot 10^{-5}$
10,0	20,0	$2,24 \cdot 10^{-5}$	0,50	$4,48 \cdot 10^{-5}$
23,3	33,3	$8,91 \cdot 10^{-6}$	0,25	$3,56 \cdot 10^{-5}$
40,0	50,0	$5,01 \cdot 10^{-6}$	0,16	$3,13 \cdot 10^{-5}$
90,0	100,0	$1,77 \cdot 10^{-6}$	0,06	$2,95 \cdot 10^{-5}$

Beispielrechnungen

- Für den Anfangswert mit 10 ml Essigsäure und 0 ml Essigsäureacetatzugabe errechnen sich die tabellierte Werte wie folgt:

*Aus dem pH-Wert von 2,3 ergibt sich eine H₃O⁺-Ionen-Konzentration von $c(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-2,30} \text{ mol/l} = 5,01 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$.

*Nach dem MWG entspricht das einer Essigsäurekonzentration von $c(\text{HAc}) = c(\text{H}_3\text{O}^+)^2 : K = (5,01 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l})^2 : (2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}) = 1,004 \text{ mol/l}$.

*Der Dissoziationsgrad α ist somit:

$$\alpha = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+)}{c(\text{HAc})} = 501 \cdot 10^{-3}$$

- Die Werte nach Zugabe von 1,1 ml 1 M Essigsäureacetat- Lösung errechnen sich wie folgt:

*Aus dem pH-Wert von 3,65 ergibt sich eine H₃O⁺-Ionen-Konzentration von $c(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-3,65} \text{ mol/l} = 2,24 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$

*Durch die Zugabe von zusätzlichen Ac⁻ Ionen gestaltet sich das Aufstellen des MWG etwas schwieriger:

$$c(\text{HAc}) = (c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{Ac}^-)) : K$$

*Dabei berechnet sich die Konzentration der Acetat-Ionen folgendermaßen:

$$c(\text{Ac}^-) = c(\text{Ac}^-)_{\text{aus der Essigsäure}} + c(\text{Ac}^-)_{\text{zugegeben}} \\ = c(\text{H}_3\text{O}^+) + c(\text{Ac}^-)_{\text{zugegeben}}$$

*Die Konzentration der zugegeben Acetat-Ionen errechnet sich aus:

$$c(\text{Ac}^-)_{\text{zugegeben}} = n(\text{Ac}^-)_{\text{zugegeben}} : V_{\text{gesamt}} \\ = c(\text{Ac}^-)_0 \cdot V_{\text{zugegeben}} : V_{\text{gesamt}} \\ = 1 \text{ mmol/ml} \cdot 1,1 \text{ ml} : 11,1 \text{ ml} \\ = 0,1 \text{ mol/l}$$

*Dementsprechend ergibt sich für die Gesamtkonzentration der Acetat-Ionen:

$$c(\text{Ac}^-) = 2,24 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l} + 0,1 \text{ mol/l}$$

→Die Konzentration der Essigsäure bei diesem Mischungsverhältnis liegt somit bei:

$$c(\text{HAc}) = ((2,24 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}) \cdot (2,24 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l} + 0,1 \text{ mol/l})) : (2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}) = 0,898 \text{ mol/l}$$

*Der Dissoziationsgrad α ist somit:

$$\alpha = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+)}{c(\text{HAc})} = 2,49 \cdot 10^{-4}$$

c) Berechnung der Pufferwerte

Meßwerttabelle

(Die in der Tabelle aufgeführten Werte wurden der im Anhang beigelegten graphischen Darstellung entnommen.)

Zugabe 0,05 M H ₂ SO ₄ [ml]	0,0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,6
pH-Werte	5,65	4,70	4,00	3,10	2,65	2,40	2,25	2,15	2,10	2,00

Der Pufferwert β wird nach folgender Formel berechnet:

$$\beta = \frac{1}{V} \cdot \frac{da}{dpH} \approx \frac{1}{V} \cdot \frac{\Delta a}{\Delta pH}$$

β : Pufferwert

V : Volumen der vorliegenden Pufferlösung im jeweils betrachteten Einzelschritt des Versuches, angegeben in Liter

Δa : im jeweiligen Einzelschritt zugefügte Säuremenge H^+ in Mol

ΔpH : in dem Einzelschritt gemessene pH-Wert-Änderung

Anmerkung:

In der gegebenen Formel wird mit definiertem Volumen gearbeitet, was wir aufgrund im Skript nachzulesender Versuchsdurchführung nicht beachtet haben. Im Skript heißt es nur, man verdünne die 10 ml der Pufferlösung so mit dest. Wasser, dass die pH-Elektrode vollständig eintaucht.

Erst bei der Auswertung fällt auf, dass wir die Zugabe des Wassers hätten messen und protokollieren müssen, um nach geforderter Formel rechnen zu können.

Uns ist es aufgrund dieses Umstandes nicht möglich, den Pufferwert β mit obiger Gleichung zu rechnen.

Beim Nachschlagen in verschiedener Literatur stießen wir aber auf eine Gleichung zur Berechnung des Pufferwertes, bei der das Gesamtvolumen nicht mit in die Berechnung einfließt.

Unsere Berechnungen beziehen sich somit auf diese (nachzulesen in Kunze, U. / Schwedt, G.: Grundlagen der qualitativen und quantitativen Analyse. 4. erw. u. überarb. Aufl..Stuttgart; New York: Thieme 1996, S.143 ff).

Nach *van Slyke* ist der Pufferwert (oder auch die Pufferkapazität) β als Kehrwert von $d(\text{pH})/dn$ definiert, wobei es sich bei n um die zugesetzte Menge an Säure handelt:

$$\beta = \frac{dn}{d(\text{pH})}$$

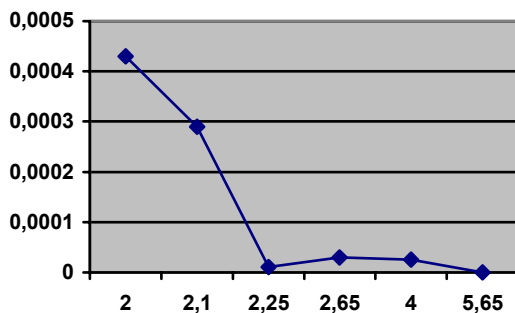
Daraus resultierende Meßwerte sind in folgender Tabelle festgehalten:

V H ₂ SO ₄ [ml]	n (H ₂ SO ₄) [mol]	dn(H ₂ SO ₄) [mol]	pH	dpH	β [mol]
0,0	0	0	5,65	0,00	0
1,0	0,0001	0,0001	4,00	1,65	0,00006
2,0	0,0001	0,0001	2,65	1,35	0,00007
3,0	0,0001	0,0001	2,25	0,40	0,00025
4,0	0,0001	0,0001	2,10	0,15	0,00067
4,6	0,0001	0,0001	2,00	0,10	0,00100

Beispielrechnung:

β (bei 1ml H₂SO₄-Zugabe) = 0,0001mol/1,65 = 0,0000606mol

Die berechneten Pufferwerte werden als $\beta/2,3$ gegen den gemessenen pH-Wert aufgetragen:



d) Berechnung der pH-Werte unterschiedlicher H₂SO₄-Lösungen

- (1) pH-Wert, der sich ergibt, wenn man 1 ml einer 0,05 M H₂SO₄ zu 50 ml dest. H₂O gibt;
- (2) pH-Wert, der sich ergibt, wenn man 10 ml einer 0,05 M H₂SO₄ zu 50 ml dest. H₂O gibt.

$$c = \frac{n}{V} = \frac{0,05 \text{ mmol}}{51 \text{ ml}} = 9,8 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

Im ersten Fall

beträgt die Konzentration c in dem Gesamtvolumen von 51 ml:

Da H₂SO₄ zweiprotonig ist, ergibt sich für die H⁺-Ionen-Konzentration der doppelte Betrag mit $1,96 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$.

Die Aktivität a errechnet sich aus dem Produkt der Konzentration c und dem mittleren Aktivitätskoeffizienten f der zu betrachtenden Ionen: $a = f \cdot c$.

Der mittlere Aktivitätskoeffizient f der H_3O^+ -Ionen läßt sich mithilfe des Debye-Hückel-Grenzgesetzes ermitteln, was wie folgt lautet:

- $\log f = -0,5091 \cdot n_i \cdot \sqrt{I}$ für $I < 0,01$
- $\log f = (-0,5091 \cdot n_i \cdot \sqrt{I}) : (\sqrt{I} + 1)$ für $I > 0,01$

Dabei ist die Ionenstärke I gleich:

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i \cdot n_i^2$$

f : Aktivitätskoeffizient

n_i : Ionenladungszahl (i = Anzahl)

I : Ionenstärke

c_i : Konzentration (i = Anzahl)

Aus der berechneten Konzentration ergibt sich unter der Annahme vollständiger Dissoziation eine Ionenstärke I von:

$$I = \frac{1}{2} (9,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l} \cdot 4 + 1,96 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l} \cdot 1) = 7,25 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l},$$

aus der sich nach obiger Gleichung ein Aktivitätskoeffizient f von:

$$f = 10^{-0,5091 \cdot 1 \cdot \sqrt{I}} = 0,969 \text{ berechnen läßt.}$$

→ Aufgrund der Beziehung $\text{pH} = \text{paH} = -\log a$ erhält man einen pH-Wert von:

$$\text{pH} = -\log (f \cdot c) = -\log (0,969 \cdot 1,96 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}) = 2,72 .$$

Analog berechnen sich die Werte *im zweiten Fall*:

$$c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 8,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$c(\text{H}^+) = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

$$I = 2,49 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

Da die Ionenstärke größer als 0,01 ist, tritt das zweite Gesetz von Debye-Hückel in Kraft.

Für den Aktivitätskoeffizienten ergibt sich danach:

$$f = 0,852$$

$$a = 1,36 \cdot 10^{-2}$$

$$\text{pH} = 1,87$$

3. Fehlerbetrachtung

Bei allen durchgeführten Titrations sollten auftretende Fehler eigentlich unwahrscheinlich sein, da das System vollautomatisch arbeitet.

In unserem Fall kam es trotzdem(, oder gerade deshalb?) zu einigen Problemen, die aber glücklicherweise immer noch eine sinnvolle Auswertung zuließen.

Wie in der Versuchsdurchführung beschrieben veränderten wir nur die geforderten Einstellungen an dem Gerät und ließen alle anderen Schalter, wie gefordert, so wie sie waren.

Leider hatte man vergessen, das gerade von der Reparatur zurückgekommene Gerät wieder richtig einzustellen, bevor es zum Praktikum zugelassen wurde.

Da wir die erste Gruppe sind, die diesen Versuch mit repariertem Gerät durchgeführt, leiden unsere durch den x-y-Schreiber aufgenommenen Werte unter den unkorrekten Einstellungen der von uns nicht zu verändernden Parameter.

Wir wunderten uns zwar, warum sich das Gerät noch vor Beendigung der Titrations allein ausschaltete, aber auch die Assistenten hatten dafür keine Erklärung.

Inzwischen ist geklärt, dass die Schalter *STOP %U* und *autokontrol*, an denen wir ausdrücklich nichts verändern sollten, falsch eingestellt waren.

Um solche Fehler in Zukunft zu vermeiden, wäre es vielleicht sinnvoll, anstelle von „an den anderen Einstellungen ist nichts zu ändern“ lieber kurz darauf hinzuweisen, was dort eingestellt sein muß.

Sonst ist nur zu erwähnen, dass das Ansetzen der Lösungen bzw. Pipettieren und die nicht gleichmäßige Vermischung zu Fehlern führen könnten.

Der Pufferbereich des Essigsäure/Acetatpuffers blieb relativ klein, was auf die nach Versuchsanweisung herzustellende Lösung mit einer zu hohen Acetat-Ionen-Konzentration und somit nicht optimalen Puffermischung zurückzuführen ist.