

A 24 pH-Messung mit der Glaselektrode - Potentiometrische Titration

Aufgabe:

Bestimmen Sie den Titer einer gegebenen Phosphorsäurelösung sowie die Dissoziationskonstanten K_1 und K_2 von Phosphorsäure und die Dissoziationskonstante K_B einer NH_4OH -Lösung.

Grundlagen:

Titriert man eine schwache Säure $\text{RH} \rightleftharpoons \text{R}_{\text{aq}}^- + \text{H}_{\text{aq}}^+$ in wässrigem Medium fortlaufend mit einer Lauge, so verschiebt sich das Gleichgewicht in zunehmendem Maße auf die Seite der Produkte bis die vorgegebene Menge an Säure neutralisiert ist. Das ist am Wendepunkt der pH (V_{Lauge})-Kurve der Fall, wobei V das Volumen der zugegebenen Säure ist.

Das Dissoziationsgleichgewicht lautet (ohne Berücksichtigung der Aktivitätskoeffizienten):

$$K_S = \frac{[\text{R}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{RH}]} \quad (1)$$

oder

$$\log K_S = \log [\text{H}^+] + \log \frac{[\text{R}^-]}{[\text{RH}]} \quad (2)$$

$$\text{p}K_S = \text{pH} + \log \frac{[\text{RH}]}{[\text{R}^-]}, \quad (3)$$

mit $\text{p}K = -\log K_S$.

Nach Zugabe der Hälfte der zur Neutralisation benötigten Menge Säure (Pufferpunkt) gilt $[\text{RH}] = [\text{R}^-]$ und daher gemäß Gl. (2) $\text{p}K_S = \text{pH}$.

Ähnlich wie die $\text{p}K_S$ -Werte schwacher Säuren lassen sich auch die $\text{p}K_S$ -Werte schwacher Basen durch potentiometrische Titration bestimmen. Hierbei ist es sinnvoll, statt des

Basengleichgewichtes das der korrespondierenden Säure zu bestimmen. So ist der K_S -Wert im Fall der Reaktion $(\text{NH}_4^+)_{\text{aq}} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_{\text{aq}}^+$ definiert über

$$K_S = \frac{[\text{NH}_3] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \quad (4)$$

bzw. für korrespondierende Basenreaktion $\text{NH}_4\text{OH} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ über

$$K_B = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} \quad (5)$$

Berücksichtigt man das Ionenprodukt des Wassers $K_W = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$ sowie $[\text{NH}_3] = [\text{NH}_4\text{OH}]$, so erhält man:

$$\frac{K_B}{K_W} = \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3] \cdot [\text{H}^+]} = \frac{1}{K_S} \quad (6)$$

Somit ist:

$$K_S = K_W/K_B \quad \text{bzw.} \quad \text{p}K_S = -\log K_W + \log K_B \quad (7)$$

Aus dem $\text{p}K_S$ -Wert kann man somit den K_B -Wert berechnen.

Durchführung:

Die Bestimmung des pH-Wertes erfolgt mit einer selektiv auf H^+ -Ionen ansprechenden Glaselektrode. Das pH-Messgerät zeigt die gemessenen Spannungswerte direkt als pH-Wert an. Eine genaue Betriebsanleitung des pH-Messgerätes befindet sich in der Platzvorschrift am Arbeitsplatz.

- Zur Titration der Phosphorsäure werden 10 ml der zu bestimmenden Phosphorsäurelösung auf 100 ml verdünnt und mit 0,1 n NaOH bis etwa zu einem pH-Wert von 11 titriert (je ca. 1 cm³ Lauge, wenn sich der pH-Wert bei Laugenzugabe stark ändert je ca. 0,1 cm³).
- Titrieren Sie 0,01 n NH₃-Lösung mit 0,1 n HCl potentiometrisch und berechnen Sie aus der Kurve $\text{pH} = f(\text{cm}^3 \text{ zugegebener Säure})$ die Dissoziationskonstante.

Auswertung:

1. Ermitteln Sie den Titer der gegebenen Phosphorsäurelösung. Tragen Sie in einem Diagramm den gemessenen pH-Wert gegen die zugegebene Menge Lauge auf. Aus der Titrationskurve $\text{pH} = f(V_{\text{Lauge}})$ sind die Dissoziationskonstanten K_1 und K_2 zu ermitteln.
2. Geben Sie an, unter welchen Vereinfachungen die angegebenen Beziehungen zur Ermittlung der Dissoziationskonstante gelten.
3. Bestimmen Sie die Dissoziationskonstante K_B einer NH₄OH-Lösung durch potentiometrische Titration mit HCl.
4. Vergleichen Sie Ihre Messwerte mit den aus der Literatur bekannten Werten.

Was man wissen sollte:

Aufbau und Arbeitsweise einer Glaselektrode, elektrochemische Grundlagen der potentiometrischen Titration (d.h. elektrochemisches Potential, Nernst-Gleichung, Elektroden 2. Art etc.)

Zusatzfrage:

Was ist eine ionensensitive Elektrode?