

Potentiometrische pH-Wert-Bestimmung

Literatur: Script S. 141 - 159

Einführung:

Der pH-Wert einer wässrigen Lösung ist der negative dekadische Logarithmus der Stoffmengenkonzentration der Hydronium-Ionen:

$$\text{pH} = -\lg c(\text{H}_3\text{O}^+)$$

Genauer als die Angabe der Konzentration ist die Angabe der Aktivität der Hydronium-Ionen a :

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

Die Aktivität einer Ionensorte ist kleiner als deren Konzentration. Die Aktivität ist gleich dem Produkt aus der Konzentration c und dem Aktivitätskoeffizienten f :

$$a = f \cdot c$$

Der Aktivitätskoeffizient kann Werte zwischen 0 und 1 annehmen. Er wird kleiner, wenn die Ionenkonzentration (Ionenstärke) in der Lösung zunimmt. In sehr verdünnten Lösungen ist die Aktivität näherungsweise gleich der Konzentration, da dann der Aktivitätskoeffizient Werte in der Nähe von 1 annimmt.

Taucht eine Glaselektrode in eine wässrige Lösung, so wird ihr Elektrodenpotential durch die Konzentration der Hydronium-Ionen bestimmt. Das Elektrodenpotential der Glaselektrode lässt sich durch eine Einstabmesskette (kombinierte Elektrode aus Glaselektrode und Bezugselektrode) messen. Es entspricht einer bestimmten Hydronium-Ionen-Konzentration

Bei der Ermittlung von pH-Werten geht man üblicherweise so vor, dass man zunächst eine Eichgerade aufstellt. Dazu werden von Lösungen bekannter Hydronium-Ionen-Konzentration die Glaselektrodenpotentiale in mV gemessen und gegen die entsprechenden pH-Werte graphisch aufgetragen oder mit Hilfe eines Auswerteprogramms die Gleichung der Eichgeraden $\text{mV} = f(\text{pH})$ ermittelt.

Aufgabe:

Der pH-Wert einer wässrigen Analysenlösung soll exakt potentiometrisch ermittelt werden. Dazu wird zunächst der zu erwartende pH-Wert mit Unitest-Papier grob bestimmt. Anschließend wird eine Eichgerade aufgenommen, wobei der grob ermittelte pH-Wert in der Mitte dieser Eichgeraden liegen sollte. Aus dem Potential der Analysenlösung und der Gleichung der Eichgeraden $\text{mV} = f(\text{pH})$ ergibt sich dann der gesuchte pH-Wert.

Durchführung:

1) pH-Wert-Bestimmung mit Unitest-Papier

Von der erhaltenen Analysenlösung wird zunächst der pH-Wert mit Unitest-Papier (Universalindikatorpapier mit Vergleichsskala für den Bereich pH 1 - 11) grob bestimmt. Dazu wird ein Tropfen der Analysenlösung mittels Glasstab entnommen und auf das mit destilliertem Wasser angefeuchtete Unitest-Papier getropft. Die resultierende Farbe wird mit der Farbe-pH-Skala verglichen und der pH-Wert notiert.

pH \approx

2) Potentiometrische pH-Wert-Bestimmung mit einem pH-Meter

Mit den ausstehenden Lösungen a) Na_2HPO_4 , $c = 0,2 \text{ mol/l}$ und b) Zitronensäure, $c = 0,1 \text{ mol/l}$ werden genau pH-definierte Puffergemische nach McIlvian hergestellt. Für die Herstellung einer Pufferlösung von gewünschtem pH-Wert (20 ml) werden die in der Tabelle angegebenen Volumina [ml] der Lösungen a und b gemischt.

	Lösung a	Lösung b		Lösung a	Lösung b
pH	V(Phosphat) [ml]	V(Zitronensäure) [ml]	pH	V(Phosphat) [ml]	V(Zitronensäure) [ml]
2,2	0,40	19,60	5,2	10,72	9,28
2,4	1,24	18,76	5,4	11,15	8,85
2,6	2,18	17,82	5,6	11,60	8,40
2,8	3,17	16,83	5,8	12,08	7,91
3,0	4,11	15,89	6,0	12,63	7,37
3,2	4,94	15,06	6,2	13,22	6,78
3,4	5,70	14,30	6,4	13,85	6,15
3,6	6,44	13,56	6,6	14,55	5,45
3,8	7,10	12,90	6,8	15,45	4,55
4,0	7,71	12,29	7,0	16,47	3,53
4,2	8,28	11,72	7,2	17,39	2,61
4,4	8,82	11,18	7,4	18,17	1,83
4,6	9,35	10,65	7,6	18,73	1,27
4,8	9,86	10,14	7,8	19,15	0,85
5,0	10,30	9,70	8,0	19,45	0,55

Es werden insgesamt 7 Puffergemische hergestellt, wobei die pH-Werte dieser Lösungen im pH-Bereich des unter 1) grob ermittelten pH-Wertes liegen sollten.

Zur Potentialmessung wird das pH-Meter eingeschaltet (nur *ON/OFF* betätigen, es ist ein Automatikmodus aktiviert) und der Displaytest abgewartet. Dann entfernen Sie vorsichtig die Schutzkappe von der Glaselektrode, spülen die Elektrode mit reichlich VE-Wasser und trocknen sie vorsichtig ab. Nun wird die Glaselektrode in das Becherglas mit der Versuchslösung getaucht und das Becherglas leicht kreisend auf dem Stativblock bewegt. Dann wird das gemessene Potential (in mV) in die untere Tabelle eingetragen, die Messung zwei Mal wiederholt und der Mittelwert gebildet.

Aus den sieben Mittelwerten und den zugehörigen pH-Werten wird die Gleichung der Eichgeraden $mV = f(pH)$ ermittelt. Nutzen Sie dazu z.B. EXCEL o.ä. Auswerteprogramme.

Von der Analysenlösung wird das Potential gemessen. Aus dem Mittelwert und der Gleichung der Eichgeraden ergibt sich der gesuchte pH-Wert.

Zwischen jeder Potential-Messung ist gründlich mit VE-Wasser zu spülen und die Messzelle zu trocknen. Nach Beendigung des Versuches ist die Schutzkappe (gefüllt mit 0, 1M KCl-Lösung) wieder vorsichtig über die Elektrode zu streifen.

Messprotokoll „Eichgerade“:

Pufferlösung	1	2	3	4	5	6	7
pH-Wert							
E [mV] Messung 1:							
Messung 2:							
Messung 3:							
Mittelwert:							

Messprotokoll „Analysenlösung“:

E [mV] Messung 1:		entspricht pH:
Messung 2:		
Messung 4:		
Mittelwert:		

