

# POTENTIOMETRIE

## Theorie

Titriert man eine schwache Säure mit einer starken Base (oder umgekehrt), so ändert sich der pH-Wert im Laufe der Titration auf sehr charakteristische Art und Weise.

Vor Beginn der Laugenzugabe ergibt sich der pH-Wert näherungsweise zu:

$$pH = \frac{1}{2}(pK_s - \log c_0) \quad (1)$$

Dabei ist  $pK_s$  der negative dekadische Logarithmus der Säuredissoziationskonstante und  $c_0$  die ursprünglich eingesetzte Säurekonzentration (obige Gleichung lässt sich sehr einfach aus dem Ausdruck für die Säurekonstante ableiten, dann ist auch sofort ersichtlich, wo die Vereinfachung liegt).

Die während der Titration entstehende Kurve lässt sich näherungsweise mit Gleichung 2 beschreiben:

$$pH = pK_s + \log \frac{\tau}{1-\tau} \quad (2)$$

wobei  $\tau = c_B / c_0$  (Quotient aus der Konzentration der zugegebenen Base und der vorgelegten Säure).

**Bei  $\tau = 0,5$  ist  $pH = pK_s$** , an dieser Stelle hat die Kurve einen Wendepunkt. Bei  $\tau = 1$  wird die gesamte vorgelegte Säuremenge in ihre konjugierte Base überführt, man spricht dabei vom Äquivalenzpunkt. Titriert man über den Äquivalenzpunkt weiter, lässt sich die Kurve mit Gleichung 3 beschreiben:

$$pH = \frac{1}{2}(pK_w + pK_s + \log c_0) \quad (3)$$

wobei  $K_w$  das Ionenprodukt des Wassers ist.

Anhand obiger Daten sieht man, dass aus der Titrationskurve sowohl qualitative Aussagen durch den  $pK_s$ -Wert als auch quantitative Aussagen durch den Äquivalenzpunkt gemacht werden können.

## Arbeitsvorschrift

Im vorliegenden Beispiel soll der pH-Wert bei der Titration einer unbekanntes Säure bei schrittweiser Zugabe des Titrators (0,1 M NaOH) verfolgt werden. Die jeweiligen Messwerte am pH-Meter werden elektronisch ausgelesen. Dazu startet man mit dem Befehl „PH“ am Computer die Messung. Nach einer Abfrage, ob das pH-Meter angeschlossen ist, erfolgt die Eingabe der Personaldaten (Platznummer [beliebige Zahl eingeben] und Name). Danach kann gewählt werden, ob man eine Messung durchführen oder eine frühere Messung auswerten will. Ersteres ist natürlich nur bei eingeschaltetem pH-Meter möglich, ansonsten wird eine entsprechende Meldung angezeigt.

Die Messung erfolgt in zwei Schritten:

1. Eichung des pH-Meters
2. Bestimmung der Titrationskurve

zu 1.)

Die Eichung erfolgt mit zwei Pufferlösungen mit pH=4 und pH=7, die Zahlenwerte müssen am Bildschirm eingegeben werden, alle weiteren Schritte erfolgen nach den Angaben des Rechners am Bildschirm.

zu 2.)

25 ml der ausgegebenen Probe werden mit ca. 75 ml destilliertem Wasser versetzt und die Glaselektrode eingetaucht (VORSICHT auf den Rührkern des Magnetrührers; die Glaselektroden sind empfindlich und teuer). Zu Beginn der Messung stellt man den Titrator auf Position "T3" ein, das entspricht einem Zugabevolumen von 0,5 ml **pro Tastendruck**. Zu Beginn der Messung wird der pH-Wert gemäß den Anordnungen am Bildschirm ausgelesen. Danach erfolgt die schrittweise Zugabe des Titrators. Unmittelbar nach jeder Zugabe ist die Messung durch Drücken einer beliebigen Taste (**außer A, E, G und K**) zu starten. Mit der Taste **A** kann bei lange driftenden Messwerten ein Auslesen des Wertes erzwungen werden, **E** beendet die Messung. Die Verwendung von Taste **A** nach kurzer Zeit im Bereich des Äquivalenzpunktes kann das Ergebnis verfälschen!

In der Nähe des Äquivalenzpunktes muss das Zugabevolumen auf 0,1 ml umgestellt werden, um die berechnete Titrationskurve in diesem kritischen Bereich besser anpassen zu können. Dazu dreht man den Einstellknopf am Titrator auf Position T1, und schaltet das Zugabevolumen durch Drücken der Taste **K** um (dies liest sofort den nächsten Messwert aus, daher also Titrator umstellen, Volumen zugeben und erst dann K drücken). Nach einiger Zeit dann wieder auf "T3" umstellen und am Computer mit **G** auf größeres Zugabevolumen umstellen.

Es ist am sinnvollsten, zuerst eine orientierende Titration mit konstantem Zugabevolumen von 0,5 ml durchzuführen und dann zwei weitere genaue Titrations mit Umstellung am Wendepunkt.

Am Ende der Titration wird **E** zur Beendigung der Titration eingegeben (zur Schonung der Elektrode sollte nicht über pH 10,5 – 11 hinaustitriert werden). Anschließend fordert das Programm zur Eingabe von Schätzwerten für Äquivalenzverbrauch und  $pK_s$ -Wert auf. Nach deren Eingabe (vgl. Theorie für  $pK_s$ -Ermittlung!) liefert das Programm ein Fehlerquadrat für die Kurvenannäherung und eine simulierte Titrationskurve (= strichlierte Kurve). Durch wiederholte Eingabe der beiden Parameter (Taste "L" für neuen Parametersatz) soll eine möglichst gute Übereinstimmung zwischen experimentell erhaltener und simulierter Kurve erzielt werden. Anschließend kann die Kurve mit der Taste "P" ausgedruckt werden.

Im Protokoll sind anzugeben:

- Ausdruck einer beispielhaften Titrationskurve
- Konzentration der ausgegebenen Säure (in mmol/l) und  $pK_s$ -Wert (Mittelwert aus zwei Bestimmungen)