

Potentiometrische Titration und Bestimmung der Pufferkapazität eines Essigsäure/Acetatpuffers

Gruppe A10 Martin Podszus und Sven Siebler

1. Theoretische Grundlagen:

Puffer sind Lösungen bestehend aus einer schwachen Säure und deren konjugierter, ebenfalls schwacher, Base.

Sie ändern bei Säure – oder Basenzugabe ihren pH – Wert nur geringfügig, zumindest solange ihre Pufferkapazität nicht überschritten wird.

Die Pufferkapazität ist am höchsten, wenn Säure und Base im Verhältnis eins zu eins vorliegen (äquimolar). Ein Puffer kann in etwa so lange puffern, bis das Verhältnis von Base und Säure zehn zu eins beträgt. Dies bedeutet, dass Sie in der Lage sind etwa zwei pH Einheiten zu puffern. Das heißt, der pH – Wert kann um plus oder minus eins um den pH – Wert des Puffers schwanken.

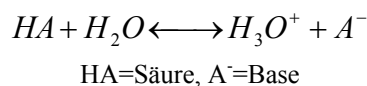
Der Dissoziationsgrad α einer schwachen Säure ergibt sich durch:

$$\alpha = \frac{[H_3O^+]}{[Hac_{Anfang}]} \quad (1)$$

Der pH – Wert eines Puffers lässt sich aber auch errechnen. Dies ist mit der Henderson – Hasselbalch- Gleichung möglich:

$$pH = pK_s + \lg \frac{[Base]}{[Säure]} \quad (2)$$

Sie ergibt sich aus dem Massewirkungsgesetz (MWG). Mittels der Protolyse – Gleichung



stellen wir das MWG auf. Hieraus stellen wir $c(H_3O^+)$ frei und logarithmieren die erhaltene Gleichung:

$$-\lg \{c(H_3O^+)\} = -\lg \{K_s\} - \lg \frac{c(HA)}{c(A^-)},$$

das entspricht:

$$pH = pK_s - \lg \frac{c(HA)}{c(A^-)}$$

durch Umformen ergibt sich dann die Henderson – Hasselbalch – Gleichung

Puffer werden in der Industrie benötigt um pH – empfindliche Reaktionen durchführen zu können. Der Puffer dient dann dazu die Reaktionsbedingungen innerhalb eines bestimmten pH – Bereiches zu halten, um die Reaktion zu ermöglichen, bzw. am laufen zu halten. Aber auch im alltäglichen Leben sind Puffer von allergrößter und sogar lebenswichtiger Bedeutung.

Das wohl wichtigste Beispiel hierfür ist das menschliche Blut, denn sein pH – Wert darf nicht unter 6,9 sinken, da sonst Tod durch Acidose eintritt. Er darf aber auch nicht über 7,6 ansteigen, da sonst Tod durch Alkalose eintritt. Dies wird vom menschlichen Körper durch eine Vielzahl von Puffersystemen gewährleistet.

Da Elektrodenpotentiale stark Konzentrationsabhängig sind, was mit diesem Versuch gezeigt werden soll, kann man die Potentiometrie oder potentiometrischen Messungen zur Bestimmung der Konzentration heranziehen.

Sie sind geeignet auch kleinste Konzentrationen zu bestimmen.

Auch bei der Potentiometrie benutzt man wieder die Nernst'sche Gleichung:

$$E = E_0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{\prod a_{ox}^{v_{ox}}}{\prod a_{red}^{v_{red}}} \quad (3)$$

um die Aktivitäten zu berechnen und dann hieraus die pH – Werte zu ermitteln.

In der Praxis benutzt man zur Messung des pH – Wertes die so genannte Einstabsmesskette, oder auch Glaselektrode genannt.

Ihre Funktionsweise beruht darauf, dass man eine Bezugselektrode, oder auch Halbzelle, mit einem bekannten Potential hat, an die eine Messelektrode mit unbekanntem, beziehungsweise von der Umgebung abhängigem Potential gekoppelt ist.

Die beiden Halbzellen sind durch eine Glasmembran getrennt, in deren Silikatgerüst sich Natrium – Ionen auf Zwischengitterplätzen befinden. Die innere und äußere Glasschicht, die Quellschicht, wird durch Wässern aktiviert. Dabei werden dann Natrium – Ionen gegen Hydronium – Ionen ausgetauscht. Hierbei stellt sich schnell ein Gleichgewicht ein.

Man kann sich diese Glasschicht formal nun aus vier hintereinander geschaltete Wasserstoffhalbzellen vorstellen. Die Hydronium – Ionen – Konzentration an den inneren drei Grenzschichten bleibt konstant und somit auch das jeweilige Potential. An der äußeren Grenzschicht ist das Potential jedoch vom pH – Wert der Probelösung abhängig und es ändert sich daher. Durch diese Potentialdifferenz kann man dann den pH – Wert berechnen.

Diese potentiometrische Titration hat in der Praxis enorme Wichtigkeit. So nutzt man dieses Verfahren zum Beispiel für die Gewässer - und Abwasserüberwachung. Da man auf diese Weise auch geringe Mengen von Stoffen bestimmen kann, was bei toxischen Stoffen, wie Schwermetallen von essentieller Bedeutung für die Umwelt und alle Lebewesen ist.

2. Aufgabenstellung

2.1 Fällungtitration einer Meerwasserprobe

2.1.1 Durchführung

Zuerst wird Meerwasserprobe so verdünnt, dass der Äquivalenzpunkt ungefähr nach 5ml erreicht wird. So können wir einen unnötigen Verbrauch an Silbernitrat minimieren. Wir verdünnen die Probe also ca. ein drittel.

Nun baut man die Messzelle entsprechend der Anleitung auf und nimmt während der Titration die Spannungswerte mit Hilfe von CASSY auf. Gemessen wird das Potential einer Ag-Stab Elektrode mit einer Hg₂SO₄ Bezugs elektrode.

Damit man eine genaue Titrationskurve erhält, wird in 0,1ml Schritten mit 0,1N AgNO₃ titriert.

Aus dem gemessenen Äquivalenzpunkt ermittelt man dann die genaue NaCl Konzentration der Probe

2.1.2 Messergebnisse und Auswertung

Bei Erreichen des Äquivalenzpunktes ist die Anzahl der Cl⁻ Ionen genau gleich mit der Ag⁺ Ionen Konzentration. Es ist also somit möglich über den Verbrauch an Silbernitrat auf den Gehalt an NaCl zu schließen.

Der Äquivalenzpunkt der Titration befindet sich bei 6,57ml.

Der Verbrauch an Ag⁺ Ionen beträgt somit:

$$6,57 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}} = 6,57 \cdot 10^{-4} \text{ mol Ag}^+ / \text{ml Probe}$$

Dies entspricht einer Molarität von: 0,657 mol/l

Da ein Mol Silberionen auch genau ein Mol Chlorid Ionen fallen, entspricht dies unserem NaCl Gehalt. Eine Umrechnung mit der Molmasse liefert:

$$38,4 \text{ g/l NaCl.}$$

2.1.3 Fehlerbetrachtung

Unser erhaltener Wert für den Gehalt an NaCl ist ein bisschen hoch geraten.

Gründe hierfür könnten in der Bestimmung des Äquivalenzpunktes und somit des Verbrauches an Silbernitrat zu finden sein. Weiterhin sind auch Ungenauigkeiten beim Pipetieren der Probe nicht auszuschließen.

2.2 Säure – Base- Titration von Phosphorsäure

2.2.1 Durchführung

Zuvor wird die pH Box mit Hilfe der beiden Pufferlösungen gemäß dem Skript geeicht. Nun werden 5ml einer 0,1N H₃PO₄ vorgelegt und auf 50ml verdünnt.

Anschließend wird mit 0,1N NaOH titriert. Die Bestimmung der ÄP findet per CASSY statt.

2.2.2 Messergebnisse und Auswertung

Die Titrationskurve befindet sich im Anhang. Die Äquivalenzpunkte wurden von CASSY-Lab berechnet und eingezeichnet. Sie befinden sich bei:

ÄP1: 1,7ml pH=4,19

ÄP2: 3,6ml pH=9,11

Ein Vergleich mit der Literatur liefert:¹

ÄP1: pH=4,5

ÄP2: pH=9,5

¹ Holleman-Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 101. Auflage, de Gruyter, 1995

Nun soll das Potential der Innenableitung der Einstabsmesskette zu Beginn, am Ende und am ÄP bestimmt werden:

Die Glaselektrode besteht aus zwei Halbzellen, deren Potential gegeneinander bei pH=7 genau gleich ist.

Es gilt wieder die Nernst'sche Gleichung

$$\Delta E = \frac{0,059}{z} \cdot \log \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}, \text{ wobei } pH = -\log a(H_3O^+)$$

Am Anfang der Titration gilt also:

$$\Delta E_{Start} = 0,059 \cdot (7 - 2,6) = 0,26V$$

Am ersten ÄP:

$$\Delta E_{\text{ÄP1}} = 0,059 \cdot (7 - 4,19) = 0,17V$$

Am zweiten ÄP:

$$\Delta E_{\text{ÄP2}} = 0,059 \cdot (7 - 9,11) = -0,13V$$

Am Ende der Titration:

$$\Delta E_{Ende} = 0,059 \cdot (7 - 11,17) = -0,25V$$

2.2.3 Fehlerbetrachtung

Die größten Fehler bei diesem Versuch sind wohl in der Titration selbst zu suchen. Hierbei können eben nicht immer genau 0,1ml Schritte eingehalten werden und somit weichen die Ergebnisse von den theoretisch erwarteten ab. Aber diese Abweichungen sind nur gering.

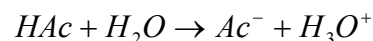
2.3 Bestimmung der Pufferkapazität

2.3.1 Durchführung

Als erstes setzt man den Essigsäure/Acetatpuffer an. Dies geschieht durch Vorlage von 10ml 1M Essigsäure. Zu dieser wird dann schrittweise Natriumacetatlösung gegeben. Vor jedem Einzelschritt wird der pH-Wert bestimmt und festgehalten. Wenn dies geschehen ist, werden 5ml dieses Puffers auf 100ml verdünnt und hiervon werden 10ml mit 0,1N H₂SO₄ titriert bis der pH-Wert 2 erreicht wird.

2.3.2 Messergebnisse und Auswertung

a) Berechnung des K-Wertes der Essigsäure:



$$K = \frac{[Ac^-] \cdot [H^+]}{[HAc] \cdot [H_2O]}$$

Vor Beginn der Titration gilt $[Ac^-] = [H^+]$, $[HAc] \approx 1 \frac{mol}{l}$, $c_{Wasser} = 55,85 mol/l$

$$K = \frac{[H_3O^+]^2}{[HAc] \cdot [H_2O]} = \frac{\left(10^{-2,19} \frac{mol}{l}\right)^2}{\left[1 \frac{mol}{l}\right] \cdot \left[55,85 \frac{mol}{l}\right]} = 7,464 \cdot 10^{-7}$$

Normalerweise berechnet man für eine Säure den K_s Wert. Dieser unterscheidet sich geringfügig vom oben berechneten K Wert:

$$K_s = \frac{[H_3O^+]^2}{[HAc]} = \frac{\left(10^{-2,19} \frac{\text{mol}}{\text{l}}\right)^2}{\left[1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}\right]} = 4,169 \cdot 10^{-5}$$

b) Berechnung des Dissoziationsgrad α :

Es gilt

$$[H_3O^+] = \alpha \cdot c_{HAc}$$

$$\alpha = \frac{[H_3O^+]}{c_{HAc}} = \frac{10^{-2,19} \frac{\text{mol}}{\text{l}}}{1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}} = 0,00646$$

Der Dissoziationsgrad 1M Essigsäure beträgt also ca. 6%.

c) Die Ergebnisse für den Acetatpuffer sind:

Zugabe an Ac^- in ml	Gesamtvolumen in ml	$c_{Ac^-} \left[\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right]$	gemessener pH	$c_{HAc} \left[\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right]$	Diss.grad α
0	10	0	2,19	1	$6,46 \cdot 10^{-3}$
1,1	11,1	0,099	3,52	1,643	$1,838 \cdot 10^{-4}$
2,5	12,5	0,2	3,87	1,483	$9,096 \cdot 10^{-5}$
4,3	14,3	0,3	4,11	1,28	$6,064 \cdot 10^{-5}$
10	20	0,5	4,53	0,811	$3,639 \cdot 10^{-5}$
23,3	33,3	0,7	4,94	0,442	$4,845 \cdot 10^{-6}$
40	50	0,8	5,18	0,291	$1,923 \cdot 10^{-6}$
90	100	0,9	5,53	0,146	$4,309 \cdot 10^{-7}$

Beispielrechnung für die Zugabe von 1,1ml Natriumacetat:

Zuerst berechnet man die Konzentration der Acetat-Ionen

$$[Ac^-] = \frac{c_{NaCH_3COO} \cdot V_{NaCH_3COO}}{V_{ges}} = \frac{1 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot 0,0011\text{l}}{0,0111\text{l}} = 0,099 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

Hieraus kann man nun die gesuchte Konzentration der Essigsäure nach Henderson Hasselbalch berechnen:

$$pH = pK_s - \lg \frac{[HAc]}{[Ac^-]}$$

$$[HAc] = 10^{pK_s - pH} \cdot [Ac^-]$$

$$[HAc] = 10^{4,74 - 3,52} \cdot 0,099 \frac{\text{mol}}{\text{l}} = 1,643 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

Mit dieser Konzentration und dem gemessenen pH- Wert ist es nun möglich den Dissoziationsgrad zu bestimmen:

$$\alpha = \frac{[H_3O^+]}{c_{HAc}}$$

$$= \frac{10^{-3,52} \frac{mol}{l}}{1,643 \frac{mol}{l}} = 1,838 \cdot 10^{-4}$$

d) Berechnung von Pufferwerten:

Hierzu wird die Gleichung

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

verwendet.

Das Problem bei dieser Gleichung ist, dass von einem bekannten Volumen V ausgegangen wird. Dies ist bei uns allerdings leider nicht der Fall, da im Skript stand, dass aufgefüllt werden sollte bis die Messzelle genügend eintaucht. Somit kennen wir unser genaues Volumen nicht.

Daher verwenden wir zur Berechnung eine Gleichung bei der das Gesamtvolumen keine Rolle spielt. Wir verwenden die Gleichung von van Slyke²

$$\beta = \frac{dn}{dpH}$$

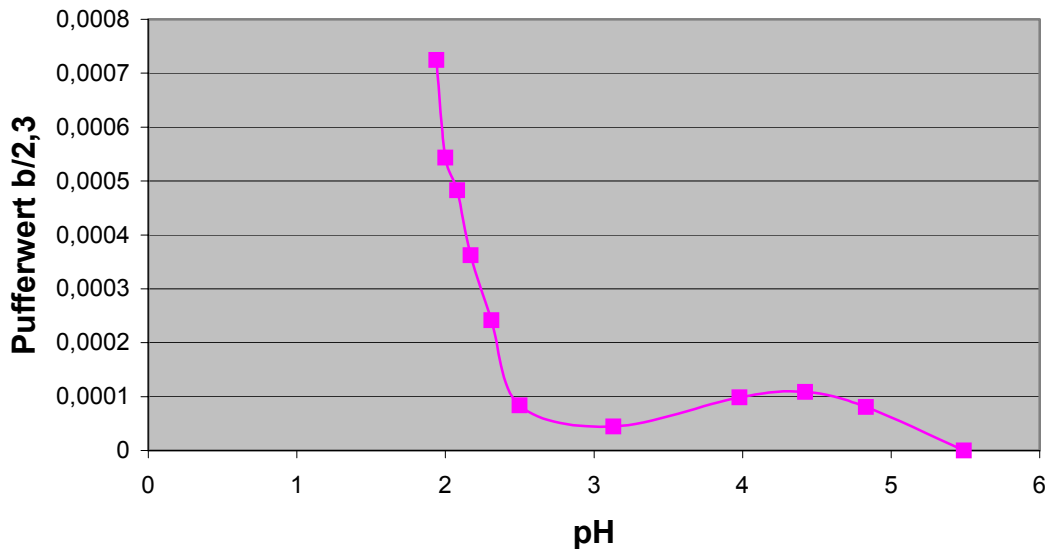
dn = zugesetzte Säuremenge, dpH = pH Änderung

V _{H2SO4} in ml	pH Wert	dpH	dn	beta
0	5,49	0		
0,5	5,1	0,39	0,00005	0,000128
1	4,83	0,27	0,00005	0,000185
1,5	4,62	0,21	0,00005	0,000238
2	4,42	0,2	0,00005	0,000250
2,5	4,2	0,22	0,00005	0,000227
3	3,98	0,22	0,00005	0,000227
3,5	3,62	0,36	0,00005	0,000139
4	3,13	0,49	0,00005	0,000102
4,5	2,76	0,37	0,00005	0,000135
5	2,5	0,26	0,00005	0,000192
5,5	2,4	0,1	0,00005	0,000500
6	2,31	0,09	0,00005	0,000556
6,5	2,23	0,08	0,00005	0,000625
7	2,17	0,06	0,00005	0,000833
8	2,08	0,09	0,0001	0,001111
8,5	2,04	0,04	0,00005	0,001250
9	2	0,04	0,00005	0,001250
10	1,94	0,06	0,0001	0,001667

² Kunze, U. / Schwedt, G.: Grundlagen der qualitativen und quantitativen Analyse. 4. erw. u. überarb. Aufl..Stuttgart; New York: Thieme 1996, S.143 ff

Nun werden die errechneten Pufferwerte als $\frac{\beta}{2,3}$ gegen den gemessenen pH-Wert aufgetragen:

Pufferwertberechnung



Anhand dieses Graphen erkennt man, wie bei ca. pH=4,5 die maximale Pufferkapazität erreicht wird (kleines Maximum). Bei weiterer Säurezugabe sinkt der Pufferwert wieder ab und die Pufferkapazität wird bei ca. pH=3 überschritten. Dies entspricht damit in etwa den Erwartungen, da die Kapazität ja ca. 2 pH-Werten entspricht.

e) pH-Wert von zwei verschiedenen Schwefelsäuren

Fall A: 1ml 0,05M H₂SO₄ in 50ml dest. Wasser

Fall B: 10ml 0,05M H₂SO₄ in 50ml dest. Wasser

Die Konzentration berechnet sich für Fall A durch

$$c_{H_2SO_4} = \frac{n}{V} = \frac{5 \cdot 10^{-5} \text{ mol}}{0,051 \text{ l}} = 9,8 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

Da Schwefelsäure allerdings eine zweiprotonige Säure ist, muss dieser Wert verdoppelt werden. Man erhält also:

$$c_{H_3O^+} = 1,961 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

Zur Berechnung der Aktivität dieser Lösung benötigen wir wieder den Aktivitätskoeffizienten. Diesen erhalten wir mit Hilfe des Debye Hückel Grenzgesetzes:

$$\lg f^{\pm} = -0,5091 \cdot z^2 \cdot \sqrt{I}$$

Für die Ionenstärke erhalten wir:

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i \cdot z_i^2 = \frac{9,8 \cdot 10^{-4} \cdot 4 + 1,961 \cdot 10^{-3}}{2} = 2,941 \cdot 10^{-3}$$

$$\lg f_{H^+}^{\pm} = -0,5091 \cdot 1 \cdot \sqrt{2,941 \cdot 10^{-3}} = -0,0276$$

$$f_{H^+}^{\pm} = 0,938$$

Nun können wir also den pH-Wert als negativen dekadischen Logarithmus der H_3O^+ Aktivität bestimmen:

$$pH = paH = -\lg(f \cdot c) = -\lg(0,938 \cdot 1,961 \cdot 10^{-3}) = 2,735$$

Es resultiert bei Zugabe von 1ml 0,05M H₂SO₄ zu 50ml dest. Wasser ein pH-Wert von 2,735.

Für Fall B ergeben sich die Ergebnisse analog:

$$c_{H_2SO_4} = 8,33 \cdot 10^{-3} \frac{mol}{l}$$

$$c_{H_3O^+} = 1,66 \cdot 10^{-2} \frac{mol}{l}$$

$$I = 0,0187$$

Da die Ionenstärke > 0,01 ist, wird der Aktivitätskoeffizient nach dem erweiterten Debye Hückel Gesetz berechnet:

$$f_{H^+}^{\pm} = 0,869$$

$$a_{H_3O^+} = 1,443 \cdot 10^{-2} \frac{mol}{l}$$

$$pH = 1,84$$

2.3.3 Fehlerbetrachtung

Da bei diesem ganzen Versuch sehr viel verdünnt bzw. pipetiert werden musste, ist der dadurch entstehende Fehler durch ungenaues Ablesen, Reste die in der Pipette verbleiben, etc. natürlich um einiges größer als in anderen Versuchen. Dies trifft vor allem auf das Ansetzen des Puffers zu.

Dies erklärt auch den pH-Wert von 4,53 bei Zugabe von 10ml Natriumacetat. Im Idealfall hätte man hier den pKs-Wert von 4,74 erhalten, da es sich in diesem Fall um einen äquimolaren Puffer handelt.

Ein weiterer großer Fehler ist leider erst bei der Auswertung aufgefallen. Wir haben es leider versäumt das Gesamtvolumen unseres Puffers zu messen, somit mussten wir bei der Auswertung leider einen etwas anderen Weg gehen, als vorgeschrieben war.