



Versuch PC A E1

Konduktometrische und Potentiometrische Titration

Aufgabenstellung

Mit einer Leitfähigkeitstitration sind verschiedene Säure-Base-Titrations mit starken und schwachen Elektrolyten durchzuführen. Weiterhin soll eine potentiometrische Titration durchgeführt werden. Für alle aufgenommenen Titrationskurven sind die Äquivalenzpunkte zu bestimmen. Zudem soll die Zusammensetzung einer Mischung aus Essigsäure und Salzsäure zu ermittelt werden.

Grundlagen

Konduktometrie:

Die Leitfähigkeit einer Elektrolytlösung verändert sich in Abhängigkeit von der Konzentration der ladungstransportierenden Ionen. Wird während einer Titration die Konzentration durch z.B. eine chemische Reaktion zwischen einem Ion und dem Titrationsmittel verändert, so verändert sich dementsprechend die Leitfähigkeit der Lösung. Diese Veränderung kann zur Indizierung bei Titrations eingesetzt werden. Die zugefügten Titrationsmittel sind in der Regel selbst Elektrolyte. Der Reaktionsverlauf lässt sich verfolgen, wenn die ausgetauschten Ionensorten unterschiedliche Ionenäquivalentleitfähigkeiten aufweisen. Wird bei einer Säure-Base-Titration eine Lauge mit einer Säure umgesetzt, so nimmt zunächst die Konzentration der besonders gut leitenden Protonen ab, während nur mäßig gut leitfähige Kationen des Titrationsmittels zugefügt werden. Nach dem Äquivalenzpunkt nimmt durch Zugabe der Hydroxidionen aus dem Titrationsmittel, mit einer ebenfalls hohen Äquivalentleitfähigkeit, die Leitfähigkeit der Lösung wieder rasch zu. In dem nun V-förmigen Verlauf der Leitfähigkeit vs. Zugabe-Kurve ist der Äquivalenzpunkt leicht als Minimum auszumachen.

Verwendet man Mischungen aus starken und schwachen Elektrolyten, so ist der Kurvenverlauf etwas komplexer, siehe Abbildung 1.

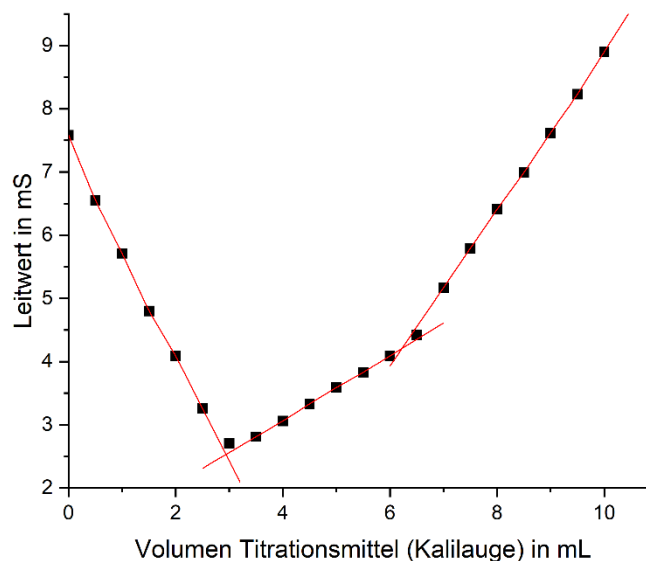


Abbildung 1: Typische konduktometrische Titrationskurve für eine Lösung unbekanntem Gehalts an Essig- und Salzsäure mit KOH als Maßlösung.



Messprinzip:

Mithilfe eines Leitfähigkeitsmessgerätes wird die spezifische Leitfähigkeit gemessen (Abbildung 2).

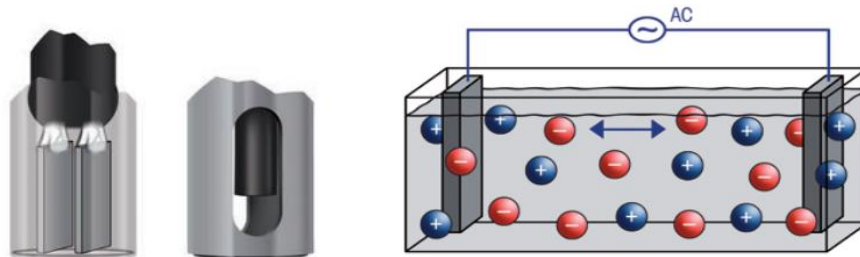


Abbildung 2: Schematischer Aufbau einer zweipoligen Leitfähigkeitsmesszelle, entnommen aus [1]

Eine Leitfähigkeitsmessung erfolgt grundsätzlich mit Hilfe von einem Elektrodenpaar, an welches eine Spannung angelegt wird. Das Messgerät misst den fließenden Strom und kann daraus unter Einbeziehung der Elektrodengeometrie die spezifische Leitfähigkeit berechnen. Um Polarisierungseffekte zu verringern, wird die Messung unter Wechselspannung durchgeführt. Nichtsdestotrotz können Polarisierungseffekte bei Proben mit hoher Leitfähigkeit nicht vollständig vermieden werden.^[1,2] Daher eignet sich die zweipolige Leitfähigkeitszelle nur für die Analyse von reinem Wasser, stark verdünnten wässrigen Lösungen und nicht wässrigen Lösungen. Der typische Messbereich beträgt $0,001 \mu\text{S}/\text{cm}$ bis $1000 \mu\text{S}/\text{cm}$.^[1]

Zur Analyse von Proben mit höherer Leitfähigkeit können vierpolige Leitfähigkeitsmesszellen (wie in dem vorliegenden Praktikumsversuch) eingesetzt werden. Diese enthält im Wesentlichen zwei äußere Strompole, an denen ein Wechselstrom anliegt und zwei innere Messpole, welche in dem elektrischen Feld der Strompole platziert sind und die Spannung mit einem hochohmigen Verstärker messen. Durch diesen Aufbau fließt nur sehr wenig Strom durch die inneren Elektroden, sodass keine Polarisierungseffekte auftreten, die die Messung beeinflussen.^[1,2] Das Messsystem kann damit Leitfähigkeiten in einem großen Messbereich zwischen $10 \mu\text{S}/\text{cm}$ bis $1000 \text{mS}/\text{cm}$ erfassen.^[1]

Potentiometrie:

Ein weiteres elektrochemisches Verfahren zur quantitativen Analyse stellt die Potentiometrie dar, welche die Abhängigkeit des elektrochemischen Potentials von der Konzentration ausnutzt. Für Säure-Base-Titrationen, wie sie im folgenden Versuch durchgeführt werden sollen, wird der pH-Wert verfolgt, während Maßlösung schrittweise zugesetzt wird. Eine Messkurve ist in der Abbildung 3 exemplarisch für die Titration von Kalilauge mit Salzsäure dargestellt.

Durch die Zugabe von Maßlösung verringert sich fortschreitend die Konzentration der OH^- -Ionen in der Lösung, während die Konzentration von H^+ -Ionen zunimmt. Durch den logarithmischen Zusammenhang zwischen der Säurekonzentration und des pH-Werts nach Gl. (1) erhält man somit zuerst einen flachen Abfall des pH-Werts, welcher am Äquivalenzpunkt



deutlich steiler wird. Nach dem Äquivalenzpunkt kann erneut ein flacher Abfall des pH-Werts beobachtet werden.

$$pH = -\log [H^+] \quad (1)$$

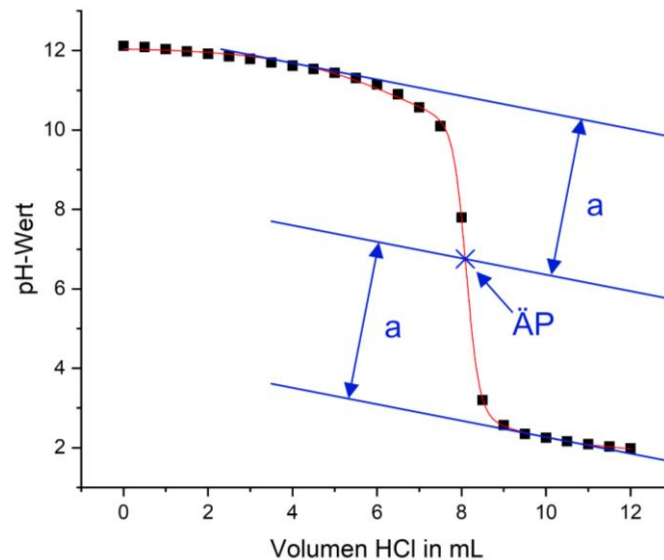


Abbildung 3: Typischer Kurvenverlauf für die potentiometrische Titration von Kalilauge (Analyselösung) mit Salzsäure (Maßlösung). Blau eingezeichnet ist die Bestimmung des Äquivalenzpunktes (ÄP) nach der Tangentenmethode.

Zur genauen Bestimmung des Äquivalenzpunkts kann die Tangentenmethode eingesetzt werden: Dazu werden, wie in der Abbildung 3 gezeigt, zwei parallele Tangenten an die flachen Abschnitte der Kurve angelegt. Anschließend wird eine dritte Linie parallel und mittig zu den beiden Tangenten eingezeichnet. Der Schnittpunkt dieser mit der Titrationskurve kennzeichnet den Äquivalenzpunkt.

Alternativ kann die Auswertung über die Bestimmung der 1. Ableitung bzw. 2. Ableitung erfolgen, wobei der Wendepunkt der Titrationskurve bestimmt wird, welcher dem Äquivalenzpunkt entspricht.

Messprinzip einer pH-Messkette:

Eine pH-Messkette besteht im Wesentlichen aus einer Messelektrode (Glaselektrode) und einer Referenzelektrode, welche im elektrischen Kontakt zueinanderstehen. Die Referenzelektrode ist eine Elektrode zweiter Art und liefert ein bekanntes, stabiles Potential. Bei der Messelektrode handelt es sich um ein Glasrohr mit einer dünnwandigen Glaskugel, welches mit einer Pufferlösung eines bekannten pH-Werts (meist $pH=7$) gefüllt ist. Die Wirkungsweise der Glaselektrode beruht darauf, dass Glasoberflächen in wässrigen Lösungen eine Quellschicht ausbilden (Dicke der Quellschicht: 5 bis 500 nm).^[3] Dabei werden die im SiO_2 -Netzwerk gebundenen Kationen gegen Wasserstoff-Ionen ausgetauscht. Zur Ausbildung solcher Quellschichten werden Glaselektroden für mehrere Tage in wässrigen Medien gelagert. Dabei entstehen zwei Quellschichten: Eine an der Innenseite mit der angrenzenden Pufferlösung und eine an der Außenseite mit der angrenzenden wässrigen Lösung der Messelektrode. Wird die



Messelektrode nun in eine Lösung unbekanntem pH-Werts getaucht, werden Wasserstoff-Ionen zwischen Lösung und äußerer Quellschicht ausgetauscht, bis sich ein stabiles Gleichgewicht aufgebaut hat. Innen verläuft derselbe Prozess mit der angrenzenden Pufferlösung. Die dazwischen liegende dünne Glasmembran weist eine gewisse elektrische Leitfähigkeit auf, da die darin befindlichen Kationen beweglich sind. Durch den elektrischen Kontakt bildet sich ein Gleichgewichtspotential zwischen der Innen- und Außenlösung auf, welches im Idealfall direkt proportional zur pH-Wert-Differenz der beiden Lösungen ist. Da dieses Gleichgewichtspotential nicht direkt bestimmbar ist, erfolgt die pH-Wert-Bestimmung durch die Ermittlung der Potentialdifferenz zwischen Glaselektrode und der Referenzelektrode.

Kontrollfragen

- 1) Erklären Sie, warum Protonen eine besonders hohe Leitfähigkeit aufweisen.
- 2) Erläutern Sie für die folgenden Titrations die zu erwartenden Kurvenverläufe (mit Skizze):

- Potentiometrische Titration von Essigsäure (Analyselösung) mit KOH (Maßlösung)
- Konduktometrische Titration von Natriumacetat (Analyselösung) mit HCl (Maßlösung)

Geben Sie dazu ebenfalls die Reaktionsgleichung an. Beziehen Sie in Ihre Überlegungen zur konduktometrischen Titration auch die Grenzleitfähigkeiten der entsprechenden Ionen (Referenzierung dieser nicht vergessen) mit ein.

- 3) Zur Kalibrierung einer pH-Elektrode wird diese bei 25 °C in Pufferlösungen mit bekannten pH-Werten (z.B. pH = 4, 7, 10) getaucht, wobei jeweils das Gleichgewichtspotential der Glaselektrode E_{eq} protokolliert wird. Dieses wird anschließend als Funktion des pH-Wertes aufgetragen. Idealerweise wird dabei eine lineare Regressionsgerade mit dem Anstieg - 59,2mV erhalten (siehe Abbildung 4). Erklären Sie den Kurvenverlauf und die erhaltene Steigung.

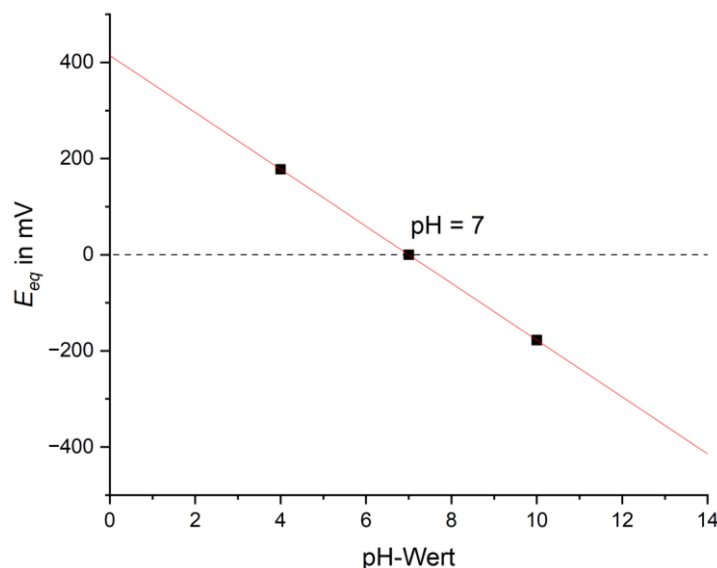


Abbildung 4: Idealer Kurvenverlauf des Gleichgewichtspotentials der Glaselektrode in Abhängigkeit des pH-Wertes der äußeren Pufferlösung.



Hinweis: In der Glaselektrode befindet sich eine Pufferlösung mit einem pH-Wert von 7.

4) Was versteht man unter dem sogenannten Alkalifehler einer pH-Messkette? Wie beeinflusst dieser den empirisch ermittelten pH-Wert?

5) Können auch Fällungstitrationsen (z.B. KCl mit AgNO_3) potentiometrisch indiziert werden? Falls ja, welcher Kurvenverlauf (Skizze) wird erwartet? Geben Sie dabei auch die ablaufende Reaktionsgleichung mit an und erläutern Sie den Kurvenverlauf. Ist ebenfalls die quantitative Bestimmung von KI neben KCl mit AgNO_3 möglich? Erläutern Sie.

Durchführung

Chemikalien und Geräte

Multiparameterlabormessgerät ProLab2500

Tauchelektroden

Magnetrührwerk

Becherglas 250 mL

Pipette 20 mL

Maßkolben 100 mL

1 M Lösungen von HCl, CH_3COOH , KOH

Versuchsablauf

1. Es sind folgende konduktometrische Titrationskurven aufzunehmen:

Vorlage (Je 5 mL, 1 M)	Maßlösung (1 M)
HCl	KOH
CH_3COOH	KOH

- Je 5 mL der 1 M Lösungen vorlegen und mit Wasser verdünnen, bis die Leitfähigkeits-Elektrode mit Sicherheit auch bei laufendem Rührwerk vollständig eintaucht.
- Einschalten des Leitfähigkeitsmessgerätes und Einstellung eines stabilen Messwerts nach jedem Titrationsschritt abwarten
- Zugabe der Maßlösung in 0,5 mL-Schritten.

2. Bestimmen Sie den Gehalt an HCl und CH_3COOH einer gegebenen Probelösung

- Die Probelösung wird in einem Maßkolben ausgegeben.
- Füllen Sie diesen mit Wasser auf.
- Legen Sie 20 mL vor und titrieren Sie mit 1 M KOH.

3. Führen Sie die Titration von Essigsäure mit 1 M KOH potentiometrisch durch. Legen Sie dazu 5 mL der 1 M Essigsäure vor und geben Sie so viel Wasser hinzu, bis die pH-Messkette auch bei laufendem Rührwerk vollständig eintaucht. Protokollieren Sie den pH-Wert als Funktion der Volumenzugabe der Maßlösung (Zugabe in 0,5 mL-Schritten).



Auswertung

- 1) Beschreiben Sie kurz die Durchführung.
- 2) Tragen Sie die konduktometrischen Titrationskurven graphisch auf und ermitteln Sie die Äquivalenzpunkte aus den Schnittpunkten der Regressionsgeraden. Die graphische Ermittlung sollte nachvollziehbar dargestellt werden (Kennzeichnung der Regressionsgeraden und des Schnittpunkts). Diskutieren Sie die Ergebnisse (Kurvenverlauf und ermittelte Äquivalenzpunkte).
- 3) Berechnen Sie die Masse an HCl und CH₃COOH in der Probelösung in mg.
- 4) Tragen Sie die potentiometrische Titrationskurve graphisch auf und ermitteln Sie den Äquivalenzpunkt mit Hilfe einer der im Skript angegebenen Methoden. Die Ermittlung sollte nachvollziehbar dargestellt werden. Ermitteln Sie ebenfalls den pK_s-Wert und vergleichen Sie diesen mit dem Literaturwert (Referenzierung nicht vergessen!)

Referenzen

Der Versuch ist adaptiert von: R. Holze: Experimental Electrochemistry, Wiley-VCH, Weinheim 2009.

[1] Leitfaden für Online-Leitfähigkeitsmessungen (Theorie und Praxis) – Mettler Toledo Prozessanalytik, https://www.prozesstechnik-portal.com/wp-content/uploads/Leitfaden_Leitfaehigkeitsmessung_DE_2016_07.pdf, abgerufen am 07.10.2022

[2] Leitfähigkeits-Fibel – Theorie der Messtechnik und Tipps für die Praxis, https://www.xylemanalytics.com/de/file%20library/resource%20library/wtw/04%20flyers%200brochures/deu/fibel_28_leitf%C3%A4higkeits-fibel_1651-kb_d-pdf.pdf, abgerufen am 07.10.2022

[3] C.H. Hamann und W. Vielstich: Elektrochemie, Wiley-VCH, Weinheim 2005, S. 149.

Literatur zur Vorbereitung:

G. Wedler: Lehrbuch der Physikalischen Chemie, VCH Weinheim, 2018.

R. Holze: Elektrochemisches Praktikum, Teubner-Verlag, Stuttgart 2000.

C.H. Hamann und W. Vielstich: Elektrochemie, Wiley-VCH, Weinheim 2005.