

PC A E1 - **Konduktometrische und Potentiometrische Titration**

Aufgabenstellung

Mit einer Leitfähigkeitstitration sind verschiedene Säure-Base-Titrations mit starken und schwachen Elektrolyten durchzuführen. Des Weiteren soll eine potentiometrische Titration durchgeführt werden. Für alle aufgenommenen Titrationskurven sind Anzahl und Position(en) der Äquivalenzpunkte zu bestimmen. Abschließend soll die Zusammensetzung einer Mischung aus Essigsäure und Salzsäure ermittelt werden.

Grundlagen

Konduktometrie:

Die Leitfähigkeit einer Elektrolytlösung verändert sich in Abhängigkeit von der Konzentration der ladungstransportierenden Ionen. Wird während einer Titration die Konzentration bspw. durch eine chemische Reaktion zwischen einem Ion und dem Titrationsmittel verändert, so ändert sich dementsprechend auch 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 Säure mit einer Lauge umgesetzt, so nimmt zunächst die Konzentration der besonders gut leitenden Protonen ab, während nur mäßig gut leitfähige Kationen des Titrationsmittels zugefügt werden. Nach dem sogenannten „Äquivalenzpunkt“ nimmt durch Zugabe der Hydroxidionen aus dem Titrationsmittel, mit einer ebenfalls hohen Äquivalentleitfähigkeit, die Leitfähigkeit der Lösung wieder rasch zu. In dem V-förmigen Verlauf der Leitfähigkeit-Volumenzugabe-Kurve ist der Äquivalenzpunkt leicht als Minimum auszumachen.

Verwendet man Mischungen aus starken und schwachen Elektrolyten, so ist der Kurvenverlauf etwas komplexer, wie in Abbildung 1 gezeigt wird.

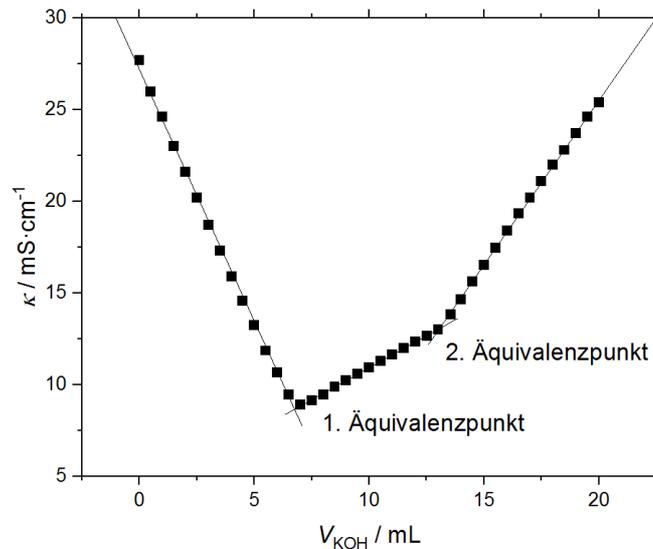


Abbildung 1: Typische konduktometrische Titrationskurve für eine Lösung unbekanntes Gehalts an Essig- und Salzsäure mit KOH als Maßlösung und Kennzeichnung beider Äquivalenzpunkte.

Messprinzip:

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

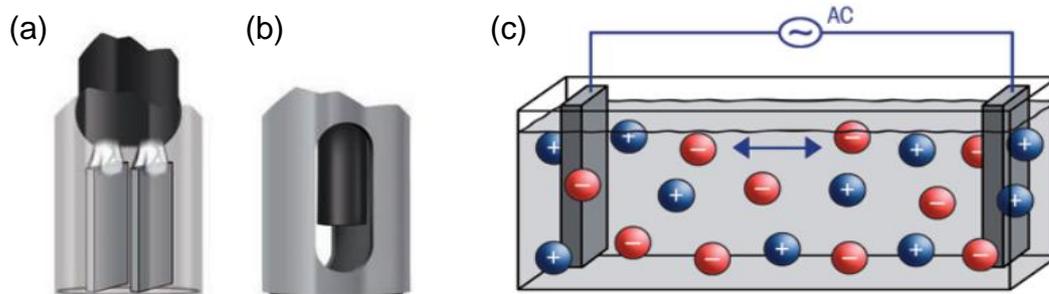


Abbildung 2: Schematischer Aufbau einer zweipoligen Leitfähigkeitsmesszelle, (a) offene Bauweise, (b) geschlossene Bauweise, (c) schematische Darstellung; entnommen aus [1]

Eine Leitfähigkeitsmessung erfolgt grundsätzlich mit Hilfe eines Elektrodenpaares, 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, welche die Messung beeinflussen.^[1,2] Das Messsystem kann damit Leitfähigkeiten in einem großen Messbereich zwischen 10 $\mu\text{S/cm}$ bis 1 S/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 für die Titration von Kalilauge mit Salzsäure ist in Abbildung 3 exemplarisch 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 Überschreiten des Äquivalenzpunktes kann erneut ein flacher Abfall des pH-Werts beobachtet werden.

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] \quad (1)$$

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

Alternativ (siehe Abb. 3(b)) kann die Auswertung über die Bestimmung der 2. Ableitung erfolgen, wobei der Wendepunkt der Titrationskurve bestimmt wird, welcher dem Äquivalenzpunkt entspricht.

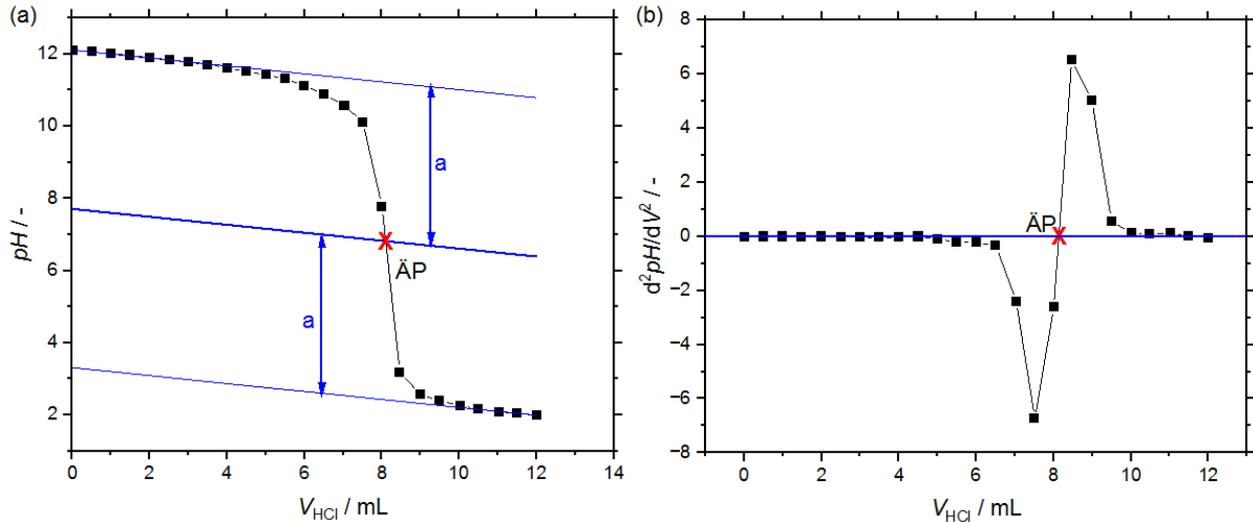


Abbildung 3: (a) Typischer Kurvenverlauf für die potentiometrische Titration von Kalilauge (Analyselösung) mit Salzsäure (Maßlösung). Blau eingezeichnet ist die Bestimmung des Äquivalenzpunktes (ÄP) nach der Tangentenmethode, (b) zweite Ableitung und Bestimmung des ÄP nach der Ableitungsmethode.

Messprinzip:

Wesentlicher Bestandteil der pH-Elektrode ist ein Glasrohr, welches mit einer dünnwandigen, meist kugelförmigen Glasmembran abschließt. Im Inneren des Glasrohrs befindet sich eine Pufferlösung bekannten pH-Werts (meist $\text{pH} = 7$) sowie eine Ableit-elektrode (Elektrode zweiter Art).

Die Wirkungsweise der pH-Elektrode 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 (z.B. Na^+) 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.

Wird die pH-Elektrode nun in eine Lösung unbekanntes 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 der Alkalimetalle beweglich sind. Durch den elektrischen Kontakt bildet sich ein Gleichgewichtspotential zwischen der Innenlösung (Puffer bekannten pH-Werts) und der Außenlösung (Lösung unbekanntes pH-Werts) aus, welches im Idealfall direkt proportional zur pH-Wert-Differenz der beiden Lösungen ist. Dieses Gleichgewichtspotential kann aus der Potentialdifferenz von zwei Ableitelektroden (eine im Inneren des Glasrohrs, wie oben beschrieben, und eine zusätzliche außerhalb) bestimmt werden.

Hashtags zur Vorbereitung

Potentiometrie, Konduktometrie, pH-Wert, Nernst-Gleichung, Leitfähigkeit, Säuren/Basen, starke/schwache Elektrolyte

Kontrollfragen

1) Geben Sie die Gefährdungshinweise (H- und P-Sätze) aller im Versuch zu verwendenden Chemikalien bzw. entstehenden Produkte an. Beachten Sie dabei die gegebenen Konzentrationen. Beurteilen Sie zusammenfassend die Gefährdung und nennen Sie die notwendigen Schutzmaßnahmen.

2) Erklären Sie, warum Protonen eine besonders hohe Leitfähigkeit aufweisen.

3) Erläutern Sie (mit Skizze) für die folgenden Titrationskurven die zu erwartenden Kurvenverläufe:

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

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

4) Zur Kalibrierung einer pH-Elektrode wird diese bei 25 °C in Pufferlösungen mit bekannten pH-Werten (z.B. $pH = 4.01, 7.01, 10.01$) 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 -59.2 mV erhalten (siehe Abbildung 4). Erklären Sie den Kurvenverlauf und die erhaltene Steigung.

Hinweis: In der Glaselektrode befindet sich eine Pufferlösung ($pH = 7$).

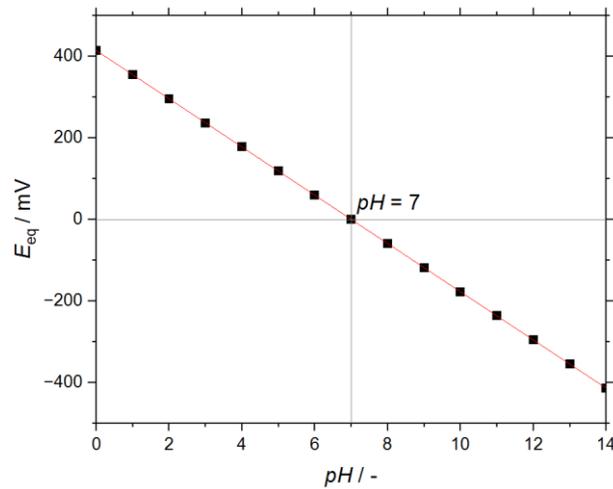


Abbildung 4: Idealer Kurvenverlauf des Gleichgewichtspotentials der Glaselektrode in Abhängigkeit des pH-Wertes der äußeren Pufferlösung.

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

6) **Potentiometrisch** können auch Fällungstitrationen (z.B. KCl mit $AgNO_3$) indiziert werden. Erläutern Sie, welcher Kurvenverlauf (Skizze) erwartet wird? Geben Sie dabei auch die ablaufende Reaktionsgleichung an. Ist ebenfalls die quantitative Bestimmung von KI neben KCl mit $AgNO_3$ möglich? Erläutern Sie.

Durchführung

Chemikalien und Geräte

- Multiparameterlabormessgerät ProLab2500 (Konduktometrie)
- HANNA edge pH-Meter (Potentiometrie)
- Magnetrührwerk und Rührfisch
- Becherglas 100 mL
- Vollpipetten 20 mL + 5 mL
- Maßkolben 100 mL mit Lösung unbekannter Konzentration aus HCl und CH_3COOH
- 1 M Lösungen von HCl, CH_3COOH , KOH
- Deionisiertes Wasser (DI)
- Bürette 25 mL mit Trichter

Versuchsablauf

1. Es sind folgende konduktometrische Titrationskurven aufzunehmen:

Vorlage	Maßlösung
1 M HCl	1 M KOH
1 M CH ₃ COOH	1 M KOH

- Je 5 mL der 1 M Lösungen vorlegen und mit Wasser (ca. 40 mL) verdünnen, bis die Leitfähigkeitselektrode mit Sicherheit auch bei laufendem Rührwerk vollständig eintaucht.
- Bürette mit Maßlösung spülen und Nullwert einstellen
- Einschalten des Leitfähigkeitsmessgerätes (Spülen der Elektroden mit DI bis ein Leitwert $<0.2 \mu\text{S}/\text{cm}$ erreicht ist) 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 CH₃COOH einer gegebenen Probelösung konduktometrisch:

- Die Probelösung wird in einem 100 mL Maßkolben ausgegeben.
- Füllen Sie diesen mit DI Wasser auf.
- Legen Sie 20 mL vor und titrieren Sie mit 1 M KOH.

3. Es sind folgende potentiometrische Titrationskurven aufzunehmen:

Vorlage	Maßlösung
1 M HCl	1 M KOH
1 M CH ₃ COOH	1 M KOH

- Je 5 mL der 1 M Lösungen vorlegen und mit Wasser (ca. 40 mL) verdünnen, bis die pH-Elektrode mit Sicherheit auch bei laufendem Rührwerk vollständig eintaucht.
- Einschalten des Messgerätes (Spülen der Elektroden mit DI) und Einstellung eines stabilen Messwerts nach jedem Titrationsschritt abwarten
- Zugabe der Maßlösung in 0.5 mL-Schritten.

Auswertung

Hinweise: Beachten Sie die [Hinweise zur Erstellung eines Protokolls](#). Experimentell ermittelte sowie berechnete Ergebnisse sind möglichst tabellarisch zusammenzufassen. Achten Sie auf nachvollziehbare Rechenwege!

*Zur grafischen Auswertung nutzen Sie bitte OriginPro (kostenfreie [Home Use Lizenz](#) ist über die Webseite des URZ erhältlich)! Hilfreiche Tutorials zur Benutzung von OriginPro finden Sie zum Beispiel [hier](#)! Bei Fragen und Problemen sprechen Sie bitte rechtzeitig mit dem/der Betreuer*in.*

- 1) Beschreiben Sie kurz die Durchführung.
- 2) Tragen Sie die konduktometrischen Titrationskurven graphisch auf und ermitteln Sie den Äquivalenzpunkt 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) Nehmen Sie an, dass die gemessenen Säuren tatsächlich 1 M sind, die KOH-Plättchen jedoch Wasser enthalten. Berechnen Sie einen Korrekturfaktor f für die tatsächliche Konzentration der verwendeten KOH-Lösung.
- 4) Berechnen Sie die **Masse** an HCl (37 vol%) und CH₃COOH (Eisessig, 99.7 vol%) in der Probelösung (bezogen auf den gesamten Maßkolben). Achten Sie dabei auf Ihre Ergebnisse aus Aufgabe 3.
- 5) Tragen Sie die potentiometrischen Titrationskurven graphisch auf und ermitteln Sie den Äquivalenzpunkt mit Hilfe einer der im Skript angegebenen Methoden. Die Ermittlung sollte nachvollziehbar dargestellt und diskutiert werden. Ermitteln Sie ebenfalls den pK_s -Wert der Essigsäure und vergleichen Sie diesen mit dem Literaturwert (Quellenangaben nicht vergessen!).
- 6) Führen Sie eine kurze Diskussion der Ergebnisse und eine Fehlerbetrachtung durch.
- 7) Geben Sie zusammen mit dem Protokoll Ihre Messdaten in einer maschinenlesbaren Form (z.B. als digitalisierte Tabelle oder Origindatei) ab.

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%20brochures/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**.