

Potentiometrische Messungen

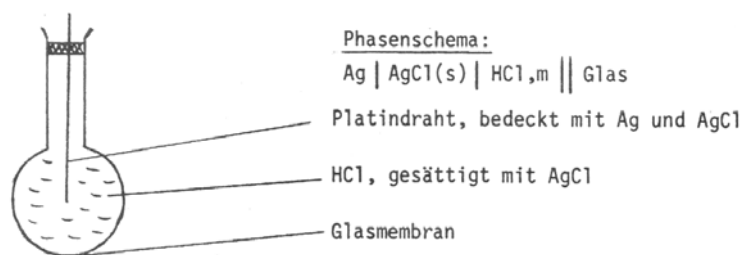
Theorie

Die Potentiometrie ist ein Verfahren der Elektroanalyse, bei dem durch eine Potentialmessung an einer Elektrolytlösung Rückschlüsse auf deren Zusammensetzung gezogen werden. Bei diesem Versuch handelt es sich um ein Verfahren der Maßanalyse mit potentiometrischer Indikation des Endpunktes einer Titration, wobei die Potentialdifferenz zwischen einer Indikatorelektrode (Glaselektrode) und einer Bezugslektrode (Kalomel- oder Ag/AgCl-Elektrode), hier in einer Einstabmesskette vereint, stromlos gemessen wird. Bei einer Titration wird eine unbekannte Menge einer Substanz (Titrand) dadurch ermittelt, dass man sie quantitativ von einem definierten Anfangszustand in einen definierten Endzustand durch Zugabe einer Reagenzlösung (Maßlösung) mit bekanntem chemischen Wirkungsgrad (Titer) überführt. Bei bekannter Reaktion, die schnell und quantitativ erfolgen muss, kann man aus dem verbrauchten Volumen an Maßlösung die Menge des zu bestimmenden Stoffes berechnen, sofern der Reaktionsendpunkt (Äquivalenzpunkt) eindeutig bestimmt werden kann. Nach Nernst ist das elektrochemische Potential der zu messenden Ionenart eine Funktion der Konzentration, die sich am Äquivalenzpunkt der Titration sprunghaft ändert, somit tritt auch gleichzeitig ein Potentialsprung auf, der die vollständige Umsetzung zwischen Titrand und Maßlösung anzeigt. Bei der graphischen Auftragung von Maßlösungsverbrauch und Potential ist der Wendepunkt der Titrationskurve gleich dem Äquivalenzpunkt.

Es gibt unter anderem Säure-Base-, Fällungs-, Redox- und Komplextitrationen, von denen bei diesem Versuch nur die ersten beiden durchgeführt wurden. Bei der Säure-Base-Titration liegt am Äquivalenzpunkt ein pH-Sprung vor. Der pH-Wert ist definiert als negativer dekadischer Logarithmus der Protonenaktivität:

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+} .$$

pH-Werte lassen sich nicht exakt bestimmen, man kann jedoch mittels Pufferlösungen eines bekannten pH-Wertes als Vergleichslösung ausreichend gute Messwerte erzielen. Für pH-Messungen wurde eine Einstabmesskette mit Glaselektrode als Indikatorelektrode verwendet: Das Potential der aufgeschwemmten Glasmembran entsteht, wenn Na^+ -Ionen gegen H^+ -Ionen durch Diffusion ausgetauscht werden. Aufgrund der unterschiedlichen Potentiale der Analysenlösung, der Glasmembran und der Salzsäure entstehen zwei Potentialsprünge; als Bezugslektrode dient wie bei der Fällungstitration entweder eine Ag/AgCl- oder eine Kalomelelektrode.



Versuch

Ziel des Versuches war, mittels potentiometrischer Titration die Äquivalentkonzentration c^* einer unbekanntes Säure und die Konzentration einer AgNO_3 -Lösung zu bestimmen. Alle relevanten Daten und Diagramme sind im Anhang festgehalten.

Zunächst wurden 20 mL einer unbekanntes Säure vorgelegt, mittels entmineralisiertem Wasser auf 150 mL verdünnt, und mit einer 0,5 molaren Natronlauge titriert. Die Äquivalentkonzentration der Säure ergab sich zu $c^* = 0,456 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Der relative theoretische Fehler der Äquivalentkonzentration setzt sich aus den Fehlern der Pipette, der Bürette und der Maßlösung, die hier jedoch als fehlerfrei angesehen wird, zusammen:

$$\left| \frac{\Delta c^*}{c^*} \right| = \left| \frac{\Delta V_P}{V_P} \right| + \left| \frac{\Delta V_B}{V_B} \right| + \left| \frac{\Delta c_L}{c_L} \right| = 1,5 \cdot 10^{-3} + 1,2 \cdot 10^{-3} = 0,3 \%$$

Der Titrationskurve ist aufgrund der zwei Wendepunkte zu entnehmen, dass eine zweiprotonige Säure vorgelegen haben muss. Bei der unbekanntes Säure handelte es sich um Oxalsäure der Äquivalentkonzentration $0,46 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, somit ergibt sich ein tatsächlicher relativer Fehler von 0,9%.

Im zweiten Versuchsteil wurden 4,15 g KJ in 250 mL Wasser gelöst, so dass eine 0,1 molare KJ-Lösung entstand, deren Titer durch Titration kontrolliert wurde und tatsächlich $0,099 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ betrug. Hernach wurden 30 mL der AgNO_3 -Lösung unbekannter Konzentration in einem Becherglas vorgelegt, mittels entmineralisiertem Wasser auf 150 mL verdünnt, und mit der KJ-Maßlösung titriert; es ergab sich eine Konzentration von $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Der relative theoretische Fehler setzt sich erneut aus den Fehlern der Pipette, der Bürette und der Maßlösung zusammen:

$$\left| \frac{\Delta c}{c} \right| = 2 \cdot \left| \frac{\Delta V_P}{V_P} \right| + \left| \frac{\Delta V_B}{V_B} \right| + \left| \frac{\Delta c_L}{c_L} \right| = 1,5 \cdot 10^{-3} + 1,0 \cdot 10^{-3} + 4,0 \cdot 10^{-3} = 0,8 \%$$

Die Konzentration der AgNO_3 -Lösung war $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, somit ergibt sich ein tatsächlicher relativer Fehler von 0%.

Werte für die Titrationskurven

<u>Titration der Säure</u>		<u>Titerbestimmung der KJ-Lösung</u>		<u>Titration der AgNO₃-Lösung</u>	
$\Delta V/\text{mL}$	pH	$\Delta V/\text{mL}$	ϕ/mV	$\Delta V/\text{mL}$	ϕ/mV
0,0	1,50	0,0	2,90	0,00	4,10
0,5	1,50	0,5	3,00	0,50	4,10
1,0	1,52	1,0	3,01	1,00	4,11
1,5	1,55	1,5	3,01	7,00	4,11
2,0	1,59	2,0	3,01	7,50	4,13
2,5	1,61	2,5	3,01	8,00	4,15
3,0	1,65	3,0	3,01	8,50	4,15
3,5	1,70	3,5	3,03	9,00	4,16
4,0	1,72	4,0	3,05	9,50	4,17
4,5	1,79	4,5	3,06	10,00	4,19
5,0	1,81	5,0	3,07	11,00	4,19
5,5	1,89	5,5	3,08	11,50	4,20
6,0	1,92	6,0	3,09	13,50	4,20
6,5	2,01	6,5	3,09	14,00	4,21
7,0	2,11	7,0	3,10	16,00	4,21
7,5	2,21	7,5	3,10	16,50	4,23
8,0	2,35	8,0	3,11	17,00	4,25
8,5	2,51	8,5	3,12	17,50	4,28
9,0	2,70	9,0	3,13	18,00	4,29
9,5	2,90	9,5	3,14	19,50	4,29
10,0	3,09	10,0	3,14	20,00	4,30
10,5	3,25	10,5	3,15	20,50	4,31
11,0	3,40	11,0	3,17	21,00	4,31
11,5	3,51	11,5	3,18	21,50	4,32
12,0	3,62	12,0	3,19	22,00	4,35
12,5	3,78	12,5	3,20	22,50	4,36
13,0	3,87	13,0	3,20	23,00	4,39
13,5	3,99	13,5	3,21	23,50	4,39
14,0	4,05	14,0	3,21	24,00	4,40
14,5	4,15	14,5	3,25	24,50	4,41
15,0	4,25	15,0	3,25	25,00	4,45
15,5	4,30	15,5	3,30	25,50	4,49
16,0	4,50	16,0	3,30	26,00	4,50
16,5	4,65	16,5	3,32	26,50	4,51
17,0	4,89	17,0	3,32	27,00	4,54
17,5	5,15	17,5	3,35	27,50	4,60
18,0	5,71	18,0	3,40	28,00	4,61
18,1	6,00	19,0	3,42	28,50	4,68
18,2	6,60	20,0	3,50	29,00	4,71
18,3	9,30	21,0	3,55	29,50	4,80
18,4	10,70	22,0	3,62	30,00	5,00
18,5	11,10	22,5	3,69	30,50	9,40
18,6	11,40	23,0	3,79	31,75	9,60
18,7	11,60	23,5	3,89	31,00	9,90
18,8	11,70	24,0	4,00	31,25	10,10
18,9	11,80	24,5	4,50	31,50	10,11
19,0	11,90	25,0	8,75	31,75	10,19
19,5	12,19	25,5	8,93	32,00	10,21
20,0	12,35	26,0	9,15	32,25	10,30
20,5	12,49	26,5	9,25	32,50	10,35
21,0	12,60	27,0	9,30	32,75	10,39
21,5	12,65	27,5	9,39	33,00	10,41
22,0	12,71	28,0	9,41	33,50	10,45
22,5	12,79	28,5	9,46	34,00	10,50
23,0	12,83	29,0	9,50	34,50	10,58
23,5	12,89	30,0	9,51	35,00	10,60
24,0	12,92	31,0	9,59	35,50	10,60
24,5	12,95	32,0	9,60	36,00	10,60
25,0	13,00	33,0	9,61	37,00	10,65