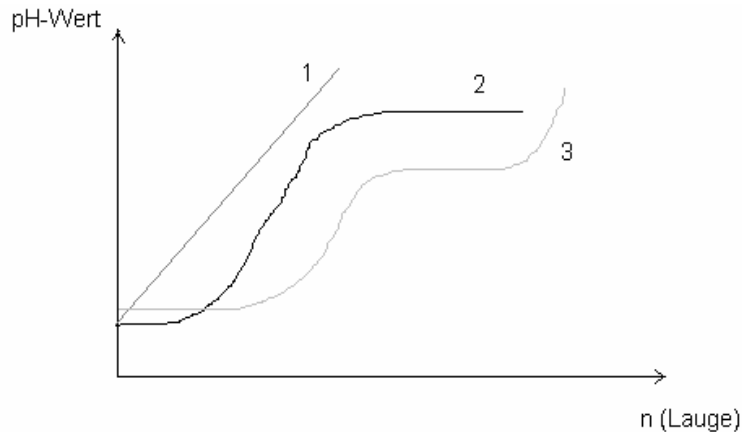


Versuchsprotokoll

Einleitung

Dieser Versuch dient der Untersuchung der Veränderung des pH-Wertes einer Lösung während einer Neutralisationsreaktion mit Hilfe des pH-Meters. Folgende Veränderungen des pH-Wertes wurden von den Mitschülern erwartet:



1. Der pH-Wert steigt sofort nach Zugabe der Lauge linear an und steigt auch nach Erreichen eines eventuellen Äquivalenzpunktes in gleicher Form weiter, solange Lauge hinzugefügt wird.
2. Der pH-Wert steigt zu Beginn des Versuches nicht oder nur sehr langsam an. Am Äquivalenzpunkt kommt es zu einem exponentiellen Anstieg des pH-Wertes, bis die Neutralisation erfolgt ist (vermutet bei pH-7). Hier stagniert der pH-Wert und lässt sich auch durch die Zugabe von weiterer Lauge nicht oder nur sehr langsam erhöhen.
3. Die Veränderung des pH-Wertes läuft wie bei 2 beschrieben, allerdings lässt sich der pH-Wert bei dieser Theorie nach Erreichen des Äquivalenzpunktes noch weiter steigern.

Messprinzip des pH-Meters

Das klassische pH-Meter besteht aus einer Bezugs- und einer Messelektrode. Die Bezugselektrode hat ein bekanntes und konstantes Potential. Die Messelektrode hat ein vom pH-Wert (bzw. der Hydroniumionen-Konzentration) abhängiges Potential. Es sind also zwei unterschiedlich geladene Elektroden. Je größer die Potentialdifferenz, desto mehr Strom wird gemessen und vom pH-Meter in Spannung (in Millivolt) angezeigt.

Das von uns benutzte pH-Meter arbeitet mit einer kombinierten Glaselektrode, d.h. die oben genannten Elektroden sind in einem Gerät vereint. Die für Elektronen durchlässige Glasmembrane misst das Potential der Lösung (abgeschirmt durch eine Pufferbezugslösung). Im äußeren Mantel befindet sich das Bezugselektrodensystem mit einem Silberdraht, Silberchlorid und einer Elektrolytlösung. Wie bei der klassischen Variante wird hier die Differenz der Potentiale bestimmt und über ein Koaxialkabel an das pH-Meter weitergegeben.

Material

Geräte:

- pH-Meter: pH 540 GLP WTW (digital)

Chemikalien:

- Salzsäure, $M(\text{HCl}) = 36,401 \text{ g/mol}$, $\rho = 1,19 \text{ kg/l}$, $w = 37\%$
- Essigsäure, $M(\text{CH}_3\text{COOH}) = 60,05 \text{ g/mol}$, $\rho = 1,05 \text{ g/cm}^3 = 1,05 \text{ g/ml}$, $w = 99,7\%$

Berechnung der Verdünnung der benötigten Säuren

Wir benötigen von jeder Säure eine 0,1-M Lösung

Umrechnung der Salzsäure:

$$M(\text{HCl}) = 36,401 \text{ g/mol}$$

$$w = 37\%$$

$$\rho = 1,19 \text{ kg/l (entspricht der Masse der Lösung bei 1 Liter Volumen)}$$

$$m(\text{HCl}) = w \cdot m(\text{Lösung}) = 1,19 \text{ kg} \cdot 0,37 = 0,4403 \text{ kg}$$

$$n(\text{HCl}) = \frac{m(\text{HCl})}{M(\text{HCl})} = \frac{440,3 \text{ g}}{36,401 \text{ g/mol}} = 12,096 \text{ mol} \quad n =$$

Stoffmenge

Der Verdünnungsfaktor wird berechnet, indem die Stoffmengenkonzentration von 12,096 mol/l durch die gewünschte Konzentration von 0,1 mol/l dividiert wird:

$$V_F = \frac{c_1}{c_2} = \frac{12,096 \text{ mol/l}}{0,1 \text{ mol/l}} = 120,96 \quad c =$$

Stoffmengenkonzentration

Da am Anfang von einer Lösung von 1 Liter ausgegangen wird, muß wieder zurückgerechnet werden:

$$\frac{1000 \text{ ml}}{120,96} = 8,267 \text{ ml}$$

Für den Versuch ist eine geringere Menge von 100ml ausreichend, also benötigen wir

$$\frac{100}{120,96} = 0,827 \text{ ml } 37\% \text{ Salzsäure}$$

Umrechnung der Essigsäure

$$M(\text{CH}_3\text{COOH}) = 60,05 \text{ g/mol}$$

$$w = 99,7\%$$

? ≠ 1,05 kg/l (entspricht der Masse der Lösung bei 1Liter Volumen)

$$m(\text{CH}_3\text{COOH}) = w \cdot m(\text{Lösung}) = 1,05 \text{ kg} \cdot 0,997 = 1,047\text{kg}$$

$$n(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{m(\text{CH}_3\text{COOH})}{M(\text{CH}_3\text{COOH})} = \frac{1,046,85\text{g}}{60,05 \text{ g/mol}} = 17,433 \text{ mol} \quad n =$$

Stoffmenge

Der Verdünnungsfaktor wird berechnet, indem die Stoffmengenkonzentration von 17,433 mol/l durch die gewünschte Konzentration von 0,1 mol/l dividiert wird:

$$V_F = \frac{c_1}{c_2} = \frac{17,433\text{mol/l}}{0,1 \text{ mol/l}} = 174,3 \quad c =$$

Stoffmengenkonzentration

Da am Anfang von einer Lösung von 1Liter ausgegangen wird, muß wieder zurückgerechnet werden:

$$\frac{1000\text{ml}}{174,3} = 5,737\text{ml}$$

Für den Versuch ist eine geringere Menge von 100ml ausreichend, also benötigen wir

$$\frac{100\text{ml}}{174,3} = 0,574 \text{ ml } 99,7\% \text{ Essigsäure}$$

Methode

pH-Meter Kalibrierung

1. Die Kombinationselektrode wird aus der Reinigungsflüssigkeit genommen und mit dest. Wasser gründlich und vorsichtig abgespült
2. Das pH-Meter wird eingeschaltet, mittels der Taste "Cal" wird die Kalibrierungssequenz eingeleitet und mit "Run Enter" wird bestätigt ("C1" erscheint im Display)
3. Die Elektrode wird in einen Eichpuffer mit pH 4,00 getaucht, so dass die Glasmembrane und das Diaphragma in die Lösung reichen
4. Die Taste "Run Enter" wird betätigt
5. Sobald im Display "C2" erscheint, kann die Elektrode aus der Lösung genommen und erneut mit dest. Wasser gereinigt werden
6. Elektrode in einen Eichpuffer mit pH 7,00 tauchen und "Run Enter" betätigen
7. Nach Abschluss der Messung die Elektrode reinigen. Das Gerät ist nun kalibriert und für die kontinuierliche pH-Messung bereit

Titration

Herstellung der Vorlage von Salz- und Essigsäure

8. Mit einer Eppendorf – Pipette (bis 1000 μl) werden 826 μl Salz- und 574 μl Essigsäure je in einen 100ml Messkolben titriert und mit 100ml H_2O dest. aufgefüllt (gut schütteln!)

Durchführen der Titration

9. mit einer 10ml Vollpipette werden von der nun 0,1-M Salzsäurelösung je 10ml in 2 Bechergläser (250ml) pipettiert und mit dest. Wasser auf ca. 100ml aufgefüllt
10. Schritt 9 mit der Essigsäurelösung durchführen
11. Die Bürette (skaliert bis 50ml) komplett mit 0,1 -M Natronlauge füllen und einen Rührer darunter postieren.
12. Das erste Becherglas mit der Salzsäurelösung auf den Rührer stellen und einen Rührfisch hinzugeben
13. Die Kombinationselektrode des pH-Meters so über dem Becherglas befestigen, dass die Glasmembrane und das Diaphragma in die Lösung reichen und der Rührfisch außerhalb der Reichweite liegt
14. Rührgeschwindigkeit auf langsamste Stufe stellen und Gerät einschalten
15. Der pH-Wert der Lösung wird im Display des pH-Meters abgelesen und notiert
16. 1ml Natronlauge ins Becherglas geben und 5 Sekunden warten, bis die Lösung homogen ist. Dann den pH-Wert ablesen und notieren.
17. Schritt 16 solange wiederholen, bis 20ml der Lösung verbraucht sind
18. Die Schritte 12 bis 17 mit dem ersten Becherglas Essigsäure wiederholen

Aus Zeitgründen konnte die Kontrolle der Ergebnisse anhand der zweiten vorbereiteten Vorlage mit Salz- und Essigsäure nicht durchgeführt werden.
Ergebnis

1.Probe (HCl) pH 2,35
3,32

1.Probe (CH_3COOH) pH

Verbrauch ml	pH-Wert		Verbrauch ml	pH-Wert
1	2,37		1	3,64
2	2,41		2	3,95
3	2,45		3	4,19
4	2,51		4	4,38
5	2,59		5	4,56
6	2,71		6	4,74
7	2,88		7	7,96
8	3,26		8	5,20
9	9,77		9	5,59
10	10,66		10	9,62
11	10,84		11	10,55
12	10,96		12	10,80
13	11,06		13	10,94
14	11,13		14	11,04

15	11,19		15	11,12
16	11,23		16	11,18
17	11,28		17	11,23
18	11,31		18	11,27
19	11,35		19	11,31
20	11,38		20	11,34

Die beiden Titrationskurven zu den beiden Durchläufen sind auf den Seiten 5 und 6 zu finden.

1. Probe (HCl): $V_{\text{Äp}} = 8,5 \text{ ml}$ $\text{pH}_{\text{Äp}} = 6,3$
 1. Probe (CH_3COOH): $V_{\text{Äp}} = 9,5 \text{ ml}$ $\text{pH}_{\text{Äp}} = 7,41$

Diskussion

Beide Titrationskurven weisen einen sigmoidalen Kurvenverlauf auf. Nun besteht die Frage, warum es zu genau diesem Kurvenverlauf kommt.

Wie wir wissen, hat das Produkt der Konzentration der H^+ -Ionen und der Konzentration der OH^- -Ionen

einen konstanten Wert von $10^{-14} \text{ mol}^2/\text{l}^2$ (= Ionenprodukt des Wassers bei 25°C):

$$K_{\text{W}} = c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-) = 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{l}^2$$

Je größer die Konzentration der H^+ -Ionen einer Lösung ist, desto kleiner ist ihre OH^- -Konzentration.

Sobald in unserem Versuch 0,1-M Natronlauge zu der 0,1-M Säurelösung hinzugegeben wird, kommen OH^- -Ionen hinzu. Da die H^+ -Ionen allerdings im Überfluss vorhanden sind, werden sie neutralisiert. Das Ionenprodukt des Wassers bleibt also konstant, wodurch die Titrationskurve am Anfang nicht (wie Anfangs vermutet) linear ansteigt. Durch die weitere Zugabe von OH^- -Ionen wird die Konzentration der H^+ -Ionen allmählich immer geringer, die der OH^- -Ionen immer größer (ihr Produkt hat trotzdem immer einen konstanten Wert). Schließlich kommt der Punkt, an welchem die Konzentration der beiden Ionen gleich ist: $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$. Der pH-Wert liegt zu diesem Punkt bei 7.

Durch die Zugabe der äquivalenten Basemenge wurde die Säure neutralisiert. Wird nun noch mehr Natronlauge hinzugegeben, so erhält man eine alkalische Lösung und der pH-Wert wird irgendwann stagnieren (nämlich genau dann, wenn die Sättigung der Lösung mit OH^- -Ionen erreicht ist).

Von den Vermutungen, die zu Anfang geäußert wurden, ist also nur die 2. Titrationskurve korrekt.

Der oben beschriebene Vorgang der Neutralisation gilt für die Reaktion einer starken Säure mit einer starken Base, wie in unserem ersten Versuch mit Salzsäure und Natronlauge.

Die Titrationskurve der Essigsäure-Titration ist etwas verschoben im Bezug auf den Äquivalenzpunkt, da es sich im Vergleich zur Salzsäure um eine eher schwächere Säure handelt. In diesem Fall ist das Ionenprodukt zum Zeitpunkt des Äquivalenzpunktes zwar dasselbe wie im oberen Fall, allerdings befinden sich mehr

OH^- -Ionen und weniger H^+ -Ionen in der Lösung, da die Säurerest-Anionen eine Protolyse-Reaktion eingehen und H^+ -Ionen aufnehmen.. Der pH-Wert ist dadurch ein anderer, in diesem Fall sollte er leicht alkalisch sein.

Fehlerbestimmung und Fehlerquellen

Im Falle der Salzsäure-Titration hätte der pH-Wert zum Zeitpunkt der Neutralisation 7 sein sollen, in meiner Kurve ist er aber mit einem Wert von 6,3 bestimmt. Bei der Essigsäure-Titration sollte der pH-Wert am Äquivalenzpunkt leicht alkalisch sein. In meinem Graphen kann man den Wert von 7,41 ablesen, wobei ich nicht weiß, ob er nicht etwas alkalischer sein sollte.

Fehlerquellen

1. Unzureichende Reinigung der Volumenmessgeräte vor Benutzung
2. Fehlerhafte Kalibrierung des pH-Meters
3. Fehler bei der Pipetierung mit der Eppendorf-Pipette
4. Ungenaue Durchführung der Titration, betrifft z.B. das Ablesen des korrekten Bürettenstandes am Meniskus für die pH-Wert-Bestimmung nach je 1ml verbrauchter Natronlauge
5. Fehler in der Darstellung der Titrationskurve, bzw. ungenaues Zeichnen

Die entstandenen Abweichungen bei meinen Titrationskurven könnten auf Fehler zurückzuführen sein, welche mit dem Gebrauch der Eppendorf-Pipette oder dem pH-Meter zusammenhängen, da ich mit diesen beiden Geräten noch keinerlei Erfahrung habe.