

Protokoll E11

Potentiometrische Messungen mit der Glaselektrode und der Chinon–Hydrochinon–Elektrode

Till Biskup

Matrikelnummer: 155567

Gruppennummer: 23

03. August 1999

Einführung

Aufgabenstellung

1. Mittels 4–6 Pufferlösungen wird eine Eichkurve $U_z = f(\text{pH})$ mit der Glaselektrode (am Meßgerät MV 870 gemessen in mV relativ oder absolut, sonst in Meßstellung mV) aufgenommen und der pH–Wert einer unbekanntes Analysenlösung 1 über die Potentialmessung bestimmt.
2. Das Potentialmeßgerät wird zur direkten pH–Wertmessung über zwei Pufferlösungen (pH=4.0 bzw. 4.5 zur Einstellung der Steilheit k und pH=7.0 zum einstellen des Asymmetriepotentials U_{as}) an die Glaselektrode angepaßt und die Titrationskurve einer unbekanntes Säureanalysenlösung 2 quantitativ bestimmt (Grob– und Feintitration).
3. Die Titrationskurve wird mit der Chinon–Hydrochinon–Elektrode in der Meßeinstellung V_{absolut} ebenfalls aufgenommen (Feintitration).
4. Es wird die (mV,ml)–Titrationskurve, die mit der Chinon–Hydrochinon–Elektrode gemessen wurde, in eine (pH,ml)–Titrationskurve umgerechnet und mit der (pH,ml)–Titrationskurve der Glaselektrode verglichen.

Grundlagen

Bevorzugtes Verfahren der pH–Wert–Bestimmung in Chemie und Biologie ist die Messung der Zellspannung U_Z mit Elektroden, deren Gleichgewichts–GALVANI–Spannung

$$g_{\text{eq}}^{\alpha,\beta} = \frac{\sum_i \nu_i \cdot \mu_i}{z \cdot F} \quad (1)$$

abhängig von der Wasserstoffionenaktivität $a_{\text{H}_3\text{O}^+}$ ist. Beispiele für solche Elektroden sind die Glas– und die Chinon–Hydrochinon–Elektrode.

Die Abhängigkeit der Gleichgewichts–GALVANI–Spannung von der Wasserstoffionenaktivität $a_{\text{H}_3\text{O}^+}$ gibt Gleichung (2) wieder.

$$g_{\text{eq}}^{\alpha,\beta} = g^{\emptyset \alpha,\beta} + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \ln \prod_i a_i^{\nu_i} \quad (2)$$

mit

$$g^{\varnothing \alpha, \beta} = \frac{\sum_i \nu_i \cdot \mu_i^{\varnothing}}{z \cdot F} \quad (3)$$

und

$$\mu_i = \mu_i^{\varnothing} + R \cdot T \ln a_{c,i} \quad (4)$$

Man erhält diese Abhängigkeit durch Separierung der chemischen Potentiale μ_i der Gleichung (1) in ein Standardglied, das von der Aktivität der Reaktionsteilnehmer unabhängig, von Druck und Temperatur aber abhängig ist, und ein Überführungsglied.

Die Zellspannung der Glaselektrode ergibt sich aus den Galvanispannungen an den Phasengrenzen I und II der Glasmembran. Die Zellspannung U_Z der Glaselektrode ergibt sich, da sich alle anderen GALVANI-Spannungen kompensieren, zu:

$$U_Z = \frac{2.303 \cdot R \cdot T}{F} \cdot (\text{pH}_i - \text{pH}_a) \quad (5)$$

mit

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}_3\text{O}^+} \quad (6)$$

pH_i — pH-Wert im Inneren der Membran
 pH_a — pH-Wert am Äußeren der Membran

Aufgrund von Materialeigenschaften ist die Elektrodenfunktion und damit auch die Zellspannung der Glaselektrode komplizierter, als in Beziehung (2) wiedergegeben. Daher wird Gleichung (5) durch zwei Parameter, k und U_{as} , ergänzt.

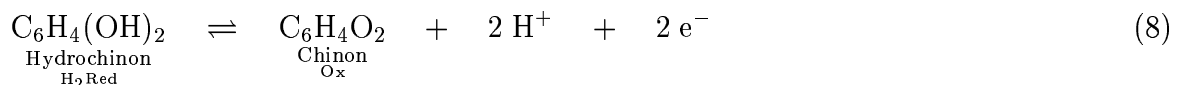
$$U_Z = k \cdot \frac{2.303 \cdot R \cdot T}{F} \cdot (\text{pH}_i - \text{pH}_a) + U_{as} \quad (7)$$

k — Faktor, der die Steilheit des funktionellen Zusammenhanges $U_Z = f(\text{pH})$ beeinflusst
 U_{as} — Asymmetriepotential

In der Praxis wird für die jeweilige Glaselektrode eine Eichkurve $U_Z = f(\text{pH}_a)$ mit Hilfe verschiedener Standardpufferlösungen aufgenommen und der pH-Wert einer Analysenlösung durch Vergleich des gemessenen Potentialwertes mit dieser bestimmt.

Voraussetzung für die pH-Wert-Bestimmung durch Elektroden ist, daß deren potenti-albestimmender Schritt durch die Aktivität der Protonen $a_{\text{H}_3\text{O}^+}$ beeinflusst wird. Da die Chinon-Hydrochinon-Elektrode diese Voraussetzung erfüllt, ist sie ebenfalls zur pH-Wert-Messung geeignet.

Bei Chinhydron handelt es sich um einen schwachen Charge-Transfer-Komplex. In wäßriger Lösung zerfällt er in seine beiden Komponenten Hydrochinon (H_2Red) und Chinon (Ox), und es stellt sich das folgende Redoxgleichgewicht ein:



Unter der Annahme der Gleichheit der Aktivitätskoeffizienten von Hydrochinon und Chinon läßt sich das Gleichgewichts-Elektrodenpotential durch die NERNSTsche Gleichung wie folgt darstellen:

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_{\text{Red/Ox}}^{\varnothing} + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \ln \frac{(a_{\text{Ox}}) \cdot (a_{\text{H}_3\text{O}^+})^2}{(a_{\text{H}_2\text{Red}})} \quad (9)$$

Bei Hydrochinon handelt es sich allerdings um eine schwache zweiwertige Säure, abhängig vom pH-Wert können also auch die deprotonierten Spezies H_1Red^- und Red^{2-} in der Lösung vorliegen:

$$[Ox] = [H_2Red] + [H_1Red^-] + [Red^{2-}] \quad (10)$$

Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die beiden Proteolysegleichgewichte des Hydrochinons ergibt

$$\begin{aligned} [Ox] &= [H_2Red] + K_1 \frac{[H_2Red]}{[H_3O^+]} + K_1 \cdot K_2 \frac{[H_2Red]}{[H_3O^+]^2} \\ &= [H_2Red] \cdot \left(1 + \frac{K_1}{[H_3O^+]} + \frac{K_1 \cdot K_2}{[H_3O^+]^2} \right) \end{aligned} \quad (11)$$

wobei K_1 und K_2 die beiden Dissoziationskonstanten seien. Kombination von Gl. (9) und Gl. (11) ergibt:

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_{Red/Ox}^\ominus + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \ln \left((a_{H_3O^+})^2 + K_1 \cdot a_{H_3O^+} + K_1 \cdot K_2 \right) \quad (12)$$

Da $K_1 = 10^{-9.7}$ und $K_2 = 10^{-11.4}$, gilt bei $pH < 9$

$$(a_{H_3O^+})^2 \gg K_1 \cdot (a_{H_3O^+}) + K_1 \cdot K_2 \quad (13)$$

und Gl. (12) vereinfacht sich zu:

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &= \varepsilon_{Red/Ox}^\ominus + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \ln \left((a_{H_3O^+})^2 \right) \\ &= \varepsilon_{Red/Ox}^\ominus + \frac{R \cdot T}{F} \cdot 2.303 \cdot pH \end{aligned} \quad (14)$$

Mit den Gl. (12) und (14) lassen sich die pH-Werte der Analysenlösung über die Messung der Zellspannung einer Zelle der Form: Chinon–Hydrochinon–Elektrode / Bezugselektrode bestimmen. Für die Zellspannung ergibt sich somit:

$$U_Z = \varepsilon_1 - \varepsilon_2 = \left(\varepsilon_{Red/Ox}^\ominus + \frac{R \cdot T}{F} \cdot 2.303 \cdot pH \right) - \varepsilon_{Bez} \quad (15)$$

und entsprechend für den pH-Wert

$$pH = \frac{\left(\varepsilon_{Red/Ox}^\ominus - \varepsilon_{Bez} - U_Z \right) \cdot F}{2.203 \cdot R \cdot T} \quad (16)$$

Setzt man für die Temperatur $T = 25^\circ\text{C}$, vereinfacht sich Gl. (16) weiter zu:

$$pH = \frac{\left(\varepsilon_{Red/Ox}^\ominus - \varepsilon_{Bez} - U_Z \right)}{0.059 \text{ V}} \quad (17)$$

mit

$$\varepsilon_{Red/Ox}^\ominus(25^\circ\text{C}, 101325 \text{ Pa}, \text{aq}) = +0.6996 \text{ V}$$

Pufferlösungen enthalten neben einer schwachen Säure oder Base deren Salze. Sie sind bezüglich ihres pH-Wertes für große Bereiche relativ unempfindlich gegenüber Säure- bzw. Laugezusatz. Die Pufferkapazität β ist ein Maß für diese Fähigkeit. Sie errechnet sich aus dem Verhältnis der pro Gesamtvolumen (V_G) zugesetzten Objektmenge Säure oder Base zu der dadurch bewirkten Änderung des pH-Wertes.

$$\beta = -\frac{1}{V_G} \frac{dn_H}{dpH} \quad \text{bzw.} \quad \beta = \frac{1}{V_G} \frac{dn_{OH}}{dpH} \quad (18)$$

Versuchsdurchführung

Meßprinzip

Potentiometrische Messungen mit der Glas- und Chinon-Hydrochinon-Elektrode zur Konzentrationsbestimmung einer Säure.

Auswertung

Aufgaben

1. Zeichnen Sie die Eichkurve $U_z = f(\text{pH})$ und geben Sie so den pH-Wert der Analysenlösung beim Assistenten an.
2. Nachdem Sie die Titrationskurven für die Glas- und Chinon-Hydrochinon-Elektrode aufgetragen haben, können Sie anhand der Äquivalenzpunkte den Säuregehalt der Analysenlösung 2 (Angabe in mmol) bestimmen. Überprüfen Sie, inwieweit die Bestimmung der Äquivalenzpunkte durch graphische Darstellung des Differenzenquotienten erleichtert werden kann.
3. Rechnen Sie die Titrationskurve der Chinon-Hydrochinon-Elektrode, die als (mV,ml)-Kurve aufgenommen wurde, in eine (pH,ml)-Kurve um (siehe Gleichung (15) bzw. (17)) und vergleichen Sie diese Kurve mit der (pH,ml)-Titrationskurve der Glaselektrode. Diskutieren Sie mögliche Abweichungen der (pH,ml)-Titrationskurven, die mit den beiden Elektroden bestimmt wurden.
4. Berechnen Sie die Pufferkapazität in interessanten Gebieten (auch an den Wendepunkten) der erhaltenen Titrationskurven.

1. Eichkurve der Glaselektrode und pH-Wert der Analysenlösung 1

lineare Regression

$$y = ax + b$$

allgemeine Geradengleichung

a — Anstieg der Geraden

u_a — Fehler des Anstieges

b — y-Achsen-Abschnitt

u_b — Fehler des y-Achsen-Abschnittes

Eichkurve

$$\text{pH} = f(U_z)$$

$$\text{pH} = a \cdot U_z + b$$

$$a = -0.0176419$$

$$u_a = 0.0002065$$

$$b = 7.4418328$$

$$u_b = 0.0113128$$

$$\text{pH} = -0.0176 \cdot U_z + 7.44$$

Eichkurve vgl. Abb. 1, S. 6

pH-Wert der Analysenlösung: 4.6 (gemessen 160 mV)

2. Bestimmung des Säuregehaltes der Analysenlösung 2

Äquivalenzpunkt 2: 8.25 ml NaOH

$$c_{\text{NaOH}} = 0.2 \text{ M}$$

$$n_{\text{NaOH}} = n_{\text{H}^+} = 1.65 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 1.65 \text{ mmol}$$

$$n_{\text{Säure}} = \frac{1}{2} \cdot n_{\text{H}^+} \quad \text{da 2-protonige Säure}$$

$$n_{\text{Säure}} = 8.25 \cdot 10^{-4} \text{ mol} = 0.825 \text{ mmol}$$

3. Vergleich der (pH,ml)-Titrationskurven der beiden Elektroden

Der einzige Unterschied zwischen beiden Kurven besteht darin, daß der gemessene pH-Wert bei Verwendung der Chinon-Hydrochinon-Elektrode nach dem zweiten Äquivalenzpunkt ($v_{\text{NaOH}} \geq 8.25 \text{ ml}$) gegenüber der Glaselektrode um 1.5 geringer ausfällt. Diese Tatsache läßt sich m. E. dadurch erklären, daß sich das Chinon-Hydrochinon-Gleichgewicht (Gl. (8)) an dieser Stelle stark zugunsten des Chinons verschiebt — es handelt sich bei Hydrochinon ebenfalls um eine schwache zweiprotonige Säure — und dadurch der Differenzbetrag an OH^- -Ionen abgepuffert wird.

4. Pufferkapazität in interessanten Gebieten

$$\beta = -\frac{1}{V_G} \frac{dn_{\text{H}}}{dpH} \quad \text{bzw.} \quad \beta = \frac{1}{V_G} \frac{dn_{\text{OH}}}{dpH}$$

Glaselektrode			
V_G [ml]	dn_{OH} [ml]	dpH	β [10^{-3}]
21.0	0.5	0.125	190.4
23.5	0.5	0.500	42.5
26.5	0.5	0.175	107.8
28.0	0.5	3.750	4.8
29.0	0.5	0.200	86.2

Chinon-Hydrochinon-Elektrode			
V_G [ml]	dn_{OH} [ml]	dpH	β [10^{-3}]
21.0	0.5	0.150	158.7
23.5	0.5	0.600	35.5
26.5	0.5	0.175	107.8
28.0	0.5	2.000	8.9
29.0	0.5	0.200	86.2

Fehlerbetrachtung und Diskussion

Allgemein treten beim vorliegenden Versuch wenige Fehler auf.

Fehler der Eichkurve

$$a = -0.0176419$$

$$u_a = 0.0002065$$

$$b = 7.4418328$$

$$u_b = 0.0113128$$

entspricht 2%

entspricht 0.2%

Die NaOH-Lösung zur Titration sowie die Bürette werden als fehlerfrei angenommen. Für die Ablesegenauigkeit des Äquivalenzpunktes ergibt sich ein Fehler von maximal ± 0.25 ml und somit für die Säuremenge in der Analysenlösung ± 0.025 mmol, entsprechend 3%.

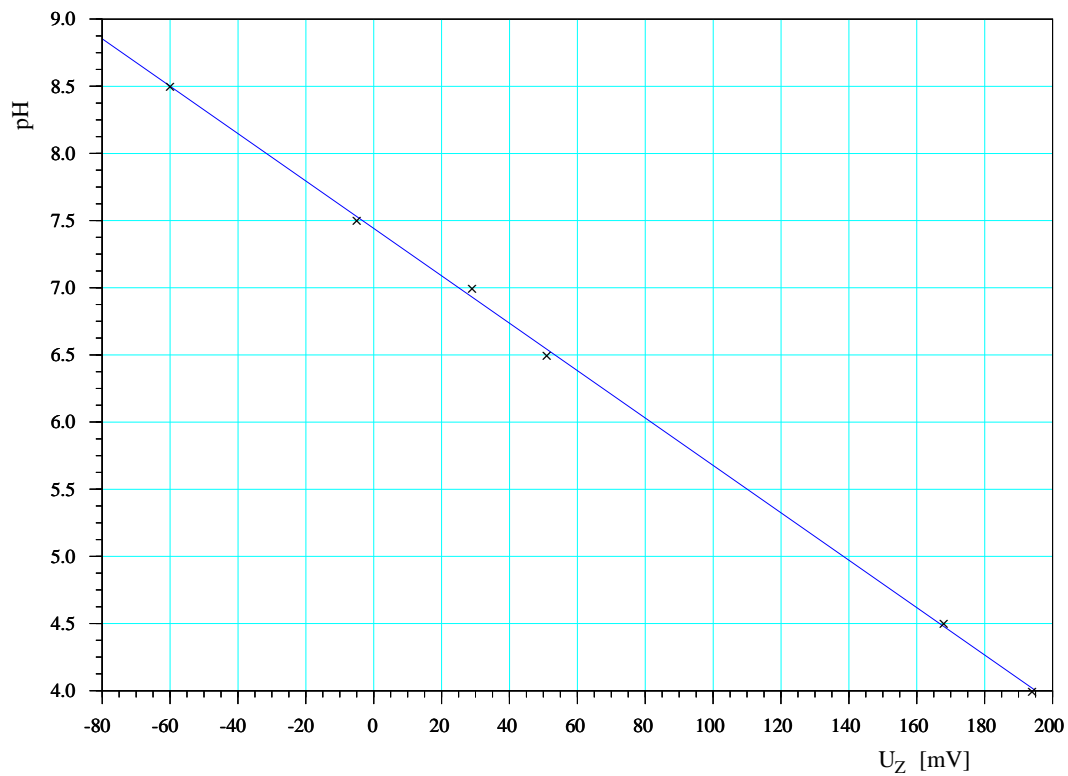


Abbildung 1: Eichkurve $U_Z = f(\text{pH})$ für die Glaselektrode

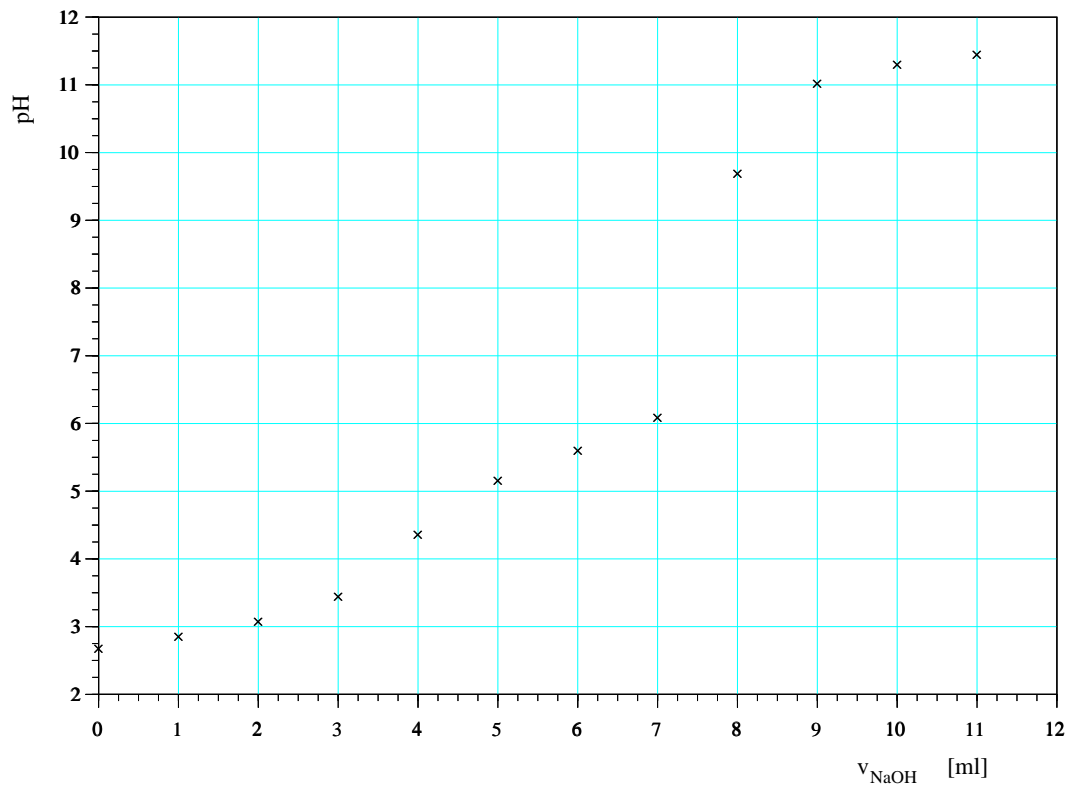


Abbildung 2: Grob-(pH,ml)-Titrationskurve der Glaselektrode für die Analysenlösung

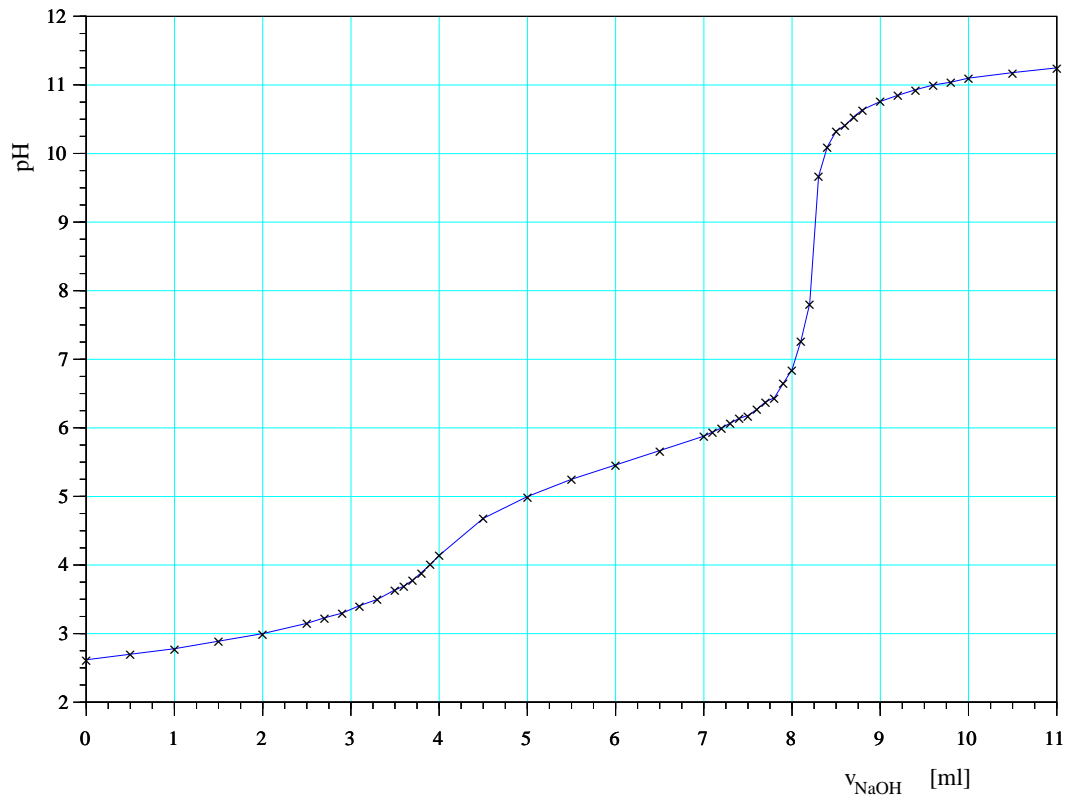


Abbildung 3: (pH,ml)-Titrationskurve der Glaselektrode für die Analysenlösung

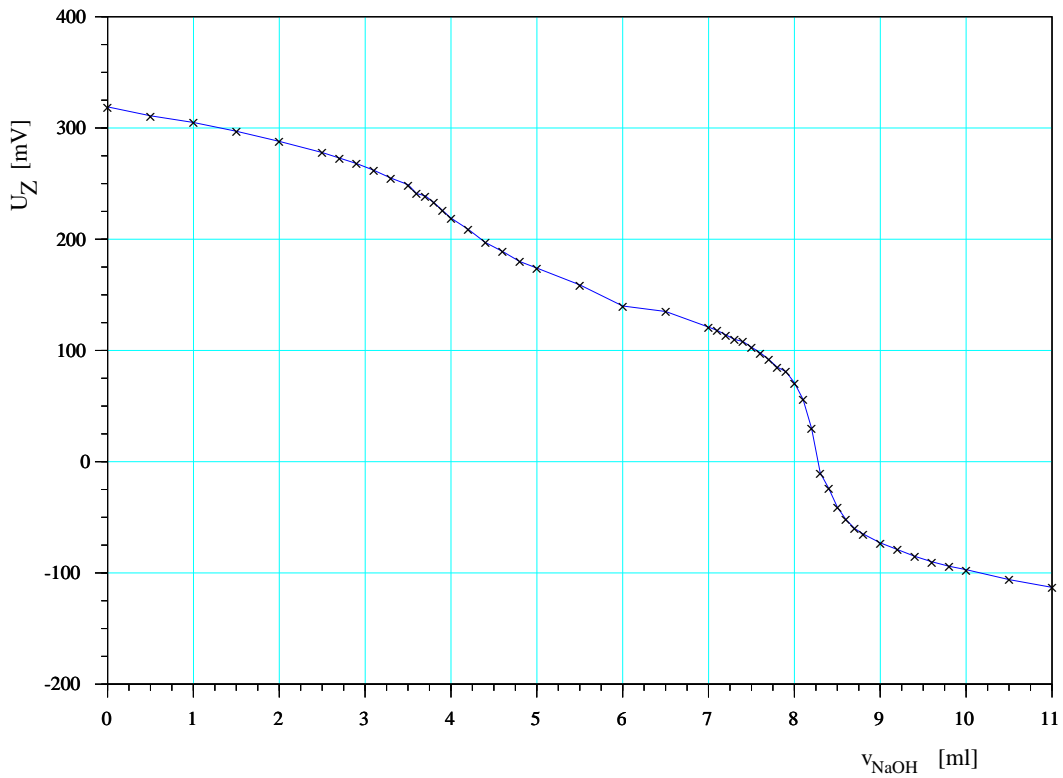


Abbildung 4: (mV,ml)-Titrationskurve der Chinon-Hydrochinon-Elektrode

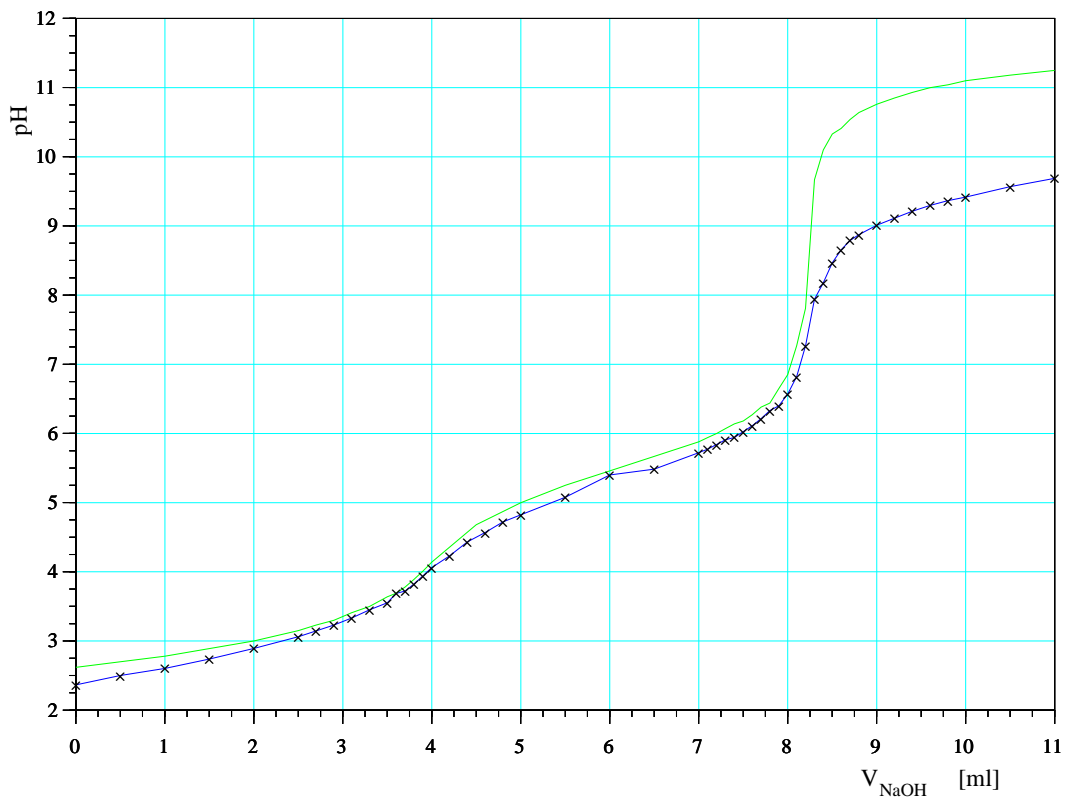


Abbildung 5: (pH,ml)-Titrationskurve der Chinon-Hydrochinon-Elektrode.
 zweite Kurve (ohne Kreuze): (pH,ml)-Titrationskurve der Glaselektrode zum Vergleich