

## **Potentiometrische pH-Wert-Bestimmung**

### *Einführung:*

Der pH-Wert einer wässrigen Lösung ist der negative dekadische Logarithmus der Stoffmengenkonzentration der Hydronium-Ionen:

$$\text{pH} = -\lg c(\text{H}_3\text{O}^+) \quad (1)$$

Genauer als die Angabe der Konzentration ist die Angabe der Aktivität der Hydronium-Ionen  $a$ :

$$\text{pH} = -\lg a(\text{H}_3\text{O}^+) \quad (2)$$

Die Aktivität einer Ionensorte ist kleiner als deren Konzentration. Die Aktivität ist gleich dem Produkt aus der Konzentration  $c$  und dem Aktivitätskoeffizienten  $f$ :

$$a = f \cdot c \quad (3)$$

Der Aktivitätskoeffizient kann Werte zwischen 0 und 1 annehmen. Er wird kleiner, wenn die Ionenkonzentration (Ionenstärke) in der Lösung zunimmt. In sehr verdünnten Lösungen ist die Aktivität näherungsweise gleich der Konzentration, da dann der Aktivitätskoeffizient Werte in der Nähe von 1 annimmt.

Die Messung des pH-Wertes erfolgt elektrochemisch mithilfe einer pH-Einstabmesskette, einer Kombination einer Arbeits- und Referenzelektrode. Dadurch kann das Potential (in mV) der Lösung gemessen werden, welches mit dem pH-Wert korreliert ist. Eine ideale Elektrode hat bei  $\text{pH} = 7$  ein Potential von 0 mV und eine Steigung von  $-59 \text{ mV} / \text{pH}$ . Aufgrund verschiedener Einflussfaktoren kommt es aber zu einer Verschiebung des Nullpunktes und einer Änderung der Steigung.

Daher ist vor der Messung eine Kalibrierung des pH-Meters nötig. Dies erfolgt mithilfe unterschiedlicher Kalibrierlösungen, deren pH-Wert bekannt ist. Durch Messung des Potentials bei unterschiedlichen pH-Werten, lässt sich eine Kalibriergerade der Form  $y = mx + n$  aufstellen. Anschließend erfolgt die Messung des Potentials der Analysenlösung und mithilfe der Kalibrierung kann der pH-Wert errechnet werden.

### *Testatfragen:*

1. Wie ist der pH-Wert definiert? Welche Bedeutung hat er im chemischen und biologischen Alltag?
2. Was ist ein Puffer? Wie lautet die Puffergleichung? Welchen Puffer verwenden Sie?
3. Welche Größe messen Sie? Wie hängt diese mit dem pH-Wert zusammen?
4. Wozu dient die Kalibriergerade? Wie funktioniert die lineare Regression?
5. Wie lauten die Reaktionsgleichungen für die stufenweise Deprotonierung von Phosphorsäure?

**Aufgabe:**

Der pH-Wert einer wässrigen Analysenlösung soll exakt potentiometrisch ermittelt werden. Dazu bestimmen Sie grob den pH-Wert mit Unitest-Papier und kalibrieren das pH-Meter in diesem Bereich.

**Durchführung:**

1) pH-Wert-Bestimmung mit Unitest-Papier

Von der erhaltenen Analysenlösung wird zunächst der pH-Wert mit Unitest-Papier (Universalindikatorpapier mit Vergleichsskala für den Bereich pH 1 - 14) grob bestimmt.

Dazu wird ein Tropfen der Analysenlösung mittels Glasstab entnommen und auf das mit destilliertem Wasser angefeuchtete Unitest-Papier getropft. Die resultierende Farbe wird mit der Farbe-pH-Skala verglichen und der pH-Wert notiert.

2) Potentiometrische pH-Wert-Bestimmung mit einem pH-Meter

Für die Herstellung von Lösungen mit exaktem pH-Wert werden häufig Puffer-Lösungen verwendet. Ein gebräuchlicher Puffer ist der Phosphat-Citrat-Puffer (McIlvaine-Puffer) für pH-Werte zwischen 2,2 und 8,0. Für die Herstellung einer Pufferlösung des gewünschten pH-Werts (20 ml) werden die in der Tabelle angegebenen Volumina [ml] der Lösungen a ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $c = 0,2 \text{ mol/L}$ ) und b (Citronensäure,  $c = 0,1 \text{ mol/L}$ ) gemischt.

pH	Lösung a V(Phosphat) [ml]	Lösung b V(Citronensäure) [ml]	pH	Lösung a V(Phosphat) [ml]	Lösung b V(Citronensäure) [ml]
2,2	0,40	19,60	5,2	10,72	9,28
2,4	1,24	18,76	5,4	11,15	8,85
2,6	2,18	17,82	5,6	11,60	8,40
2,8	3,17	16,83	5,8	12,08	7,91
3,0	4,11	15,89	6,0	12,63	7,37
3,2	4,94	15,06	6,2	13,22	6,78
3,4	5,70	14,30	6,4	13,85	6,15
3,6	6,44	13,56	6,6	14,55	5,45
3,8	7,10	12,90	6,8	15,45	4,55
4,0	7,71	12,29	7,0	16,47	3,53
4,2	8,28	11,72	7,2	17,39	2,61
4,4	8,82	11,18	7,4	18,17	1,83
4,6	9,35	10,65	7,6	18,73	1,27
4,8	9,86	10,14	7,8	19,15	0,85
5,0	10,30	9,70	8,0	19,45	0,55

Es werden insgesamt 7 Puffergemische hergestellt, wobei die pH-Werte dieser Lösungen im pH-Bereich des unter 1) grob ermittelten pH-Wertes liegen sollten. (Bsp.: grob ermittelt wurde ein pH-Wert von 3. Die Lösungen werden im Bereich 2,4 bis 3,6 hergestellt)

Zur Potentialmessung wird das pH-Meter eingeschaltet (nur *ON/OFF* betätigen, es ist ein Automatikmodus aktiviert) und der Displaytest abgewartet. Dann entfernen Sie vorsichtig die Schutzkappe von der Elektrode, spülen diese mit reichlich VE-Wasser und trocknen sie vorsichtig ab. Nun wird die Elektrode in das Becherglas mit der Versuchslösung getaucht und das Becherglas leicht kreisend auf dem Stativblock bewegt. Dann wird das gemessene Potential (in mV) in die untere Tabelle eingetragen, die Messung zwei Mal wiederholt und der Mittelwert gebildet.

Aus den sieben Mittelwerten und den zugehörigen pH-Werten wird die Gleichung der Kalibriergeraden  $mV = f(pH)$  ermittelt (lineare Regression). Nutzen Sie dazu z.B. EXCEL o.ä. Auswerteprogramme.

Von der Analysenlösung wird das Potential gemessen. Aus dem Mittelwert und der Gleichung der Kalibriergeraden ergibt sich der gesuchte pH-Wert.

Zwischen jeder Potential-Messung ist gründlich mit VE-Wasser zu spülen und die Messzelle zu trocknen. Nach Beendigung des Versuches ist die Schutzkappe (gefüllt mit 3 M KCl-Lösung) wieder vorsichtig über die Elektrode zu streifen.

*Messprotokoll Kalibriergerade:*

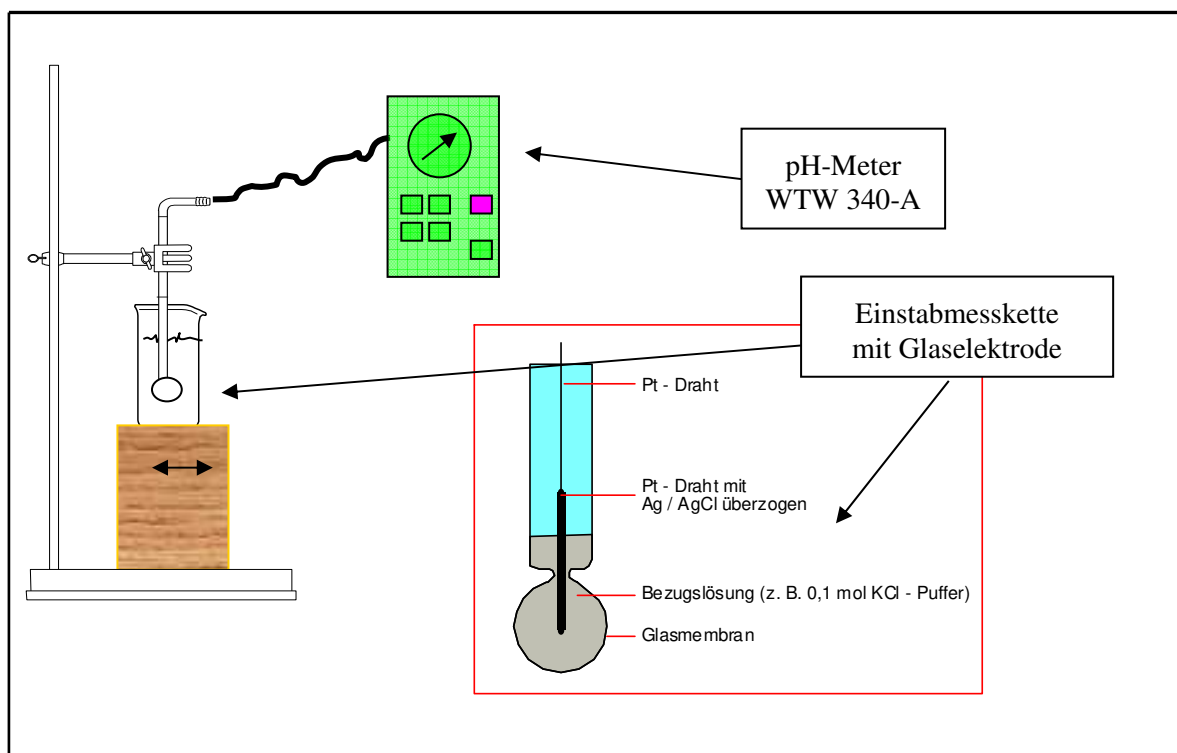
Pufferlösung	1	2	3	4	5	6	7
pH-Wert							
E [mV] Messung 1:							
Messung 2:							
Messung 3:							
Mittelwert:							

Gleichung der Regressionsgeraden:

$R^2 =$

**Messprotokoll Analysenlösung:**

E [mV]	Messung 1:	
	Messung 2:	
	Messung 3:	
	Mittelwert:	entspricht pH:



**Arbeiten Sie für die Kalibrierung zu zweit!**

(Ihre grob bestimmten pH-Werte müssen dafür nah beieinander liegen,  $\Delta\text{pH} \leq 1,0$ )