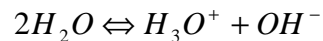
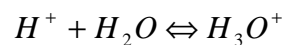


pH-Wert-Messung

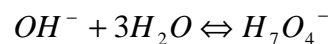
Bei zahlreichen chemischen und biologischen Reaktionen in wässriger Lösung spielt die Eigendissoziation des Wassers eine entscheidende Rolle.



Freie Protonen treten in wässriger Lösung nicht auf, da sie sich in Gegenwart von Wasser sofort an ein H₂O-Molekül anlagern und ein Hydroniumion bilden.



Das OH⁻-Ion liegt in wässriger Lösung als Hydratation vor. Als wichtigste Form fand man das Trihydrat.



Nun spielt aber die Konzentration sowohl der Wasserstoffionen als auch der Hydroxylionen für die Stoffausbeute vieler Reaktionen eine entscheidende Rolle.

Zur Vereinfachung der Zahlenangabe für die Wasserstoffionenkonzentration wurde von Sørensen 1909 der pH-Wert eingeführt:

$$pH \equiv -\lg c_{H^+} \quad ,$$

d.h. der pH-Wert ist der negative dekadische Logarithmus der Wasserstoffionenkonzentration c_{H^+}

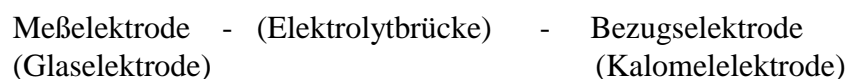
Diese Definition berücksichtigt nicht, daß sich die Ionen gegenseitig beeinflussen und nur mit einer "wirksamen Konzentration", der sogenannten Aktivität zu rechnen ist. Diese Aktivität stellt sich als Produkt aus der Konzentration und einem Aktivitätskoeffizienten dar. Somit ergibt sich für den pH-Wert eine günstigere Definitionsgleichung:

$$pH \equiv -\lg a_{H^+} = -\lg(c_{H^+} f_{H^+})$$

Die klassische Methode zur pH-Wert-Bestimmung mittels Farbindikatoren ist ungenau und nur in beschränktem Umfang einzusetzen.

Bei der im Versuch anzuwendenden **elektrometrischen Methode** wirkt die elektrolytische Meßkette - bestehend aus Bezugsselektrode (in unserem Fall eine Kalomelektrode) und Indikatorelektrode (hier eine Glaselektrode) - als Meßwertgeber.

Eine solche Meßkette stellt ein galvanisches Element dar - bestehend aus zwei Halbelementen, die durch eine Elektrolytbrücke verbunden sind. Die sich einstellende Potentialdifferenz ist ein Maß für den gesuchten pH-Wert.



Eine Halbelektrode besteht aus einer Metall-Elektrode (Leiter 1.Klasse) und einem Elektrolyten (Leiter 2. Klasse). An der Grenze eines solchen Zweiphasensystems entsteht ein elektrisches Potential.

Je nach Art des potentialbestimmenden Prozesses unterscheidet man zwei Typen von Elektroden:

1. Elektroden erster Art

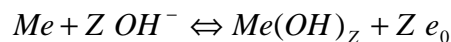
Es besteht ein Gleichgewicht zwischen der Metallelektrode und den Kationen der Lösung. Das Potential ergibt sich nach der Nernst'schen Gleichung zu :

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Kationen}}$$

R Gaskonstante, T Temperatur, F Faradaykonstante, n Wertigkeitsdifferenz, E_0 Standardpotential, d.h. der auf die Aktivität $a = 1$ bezogene Grundwert des Potentials. Für eine Wasserstoff-Normalelektrode wird dieses Potential gleich Null gesetzt. Alle anderen Einzelpotentiale werden auf die Wasserstoff-Normalelektrode bezogen.

2. Elektroden zweiter Art oder Bezugs Elektroden

Bei diesen Elektroden wird die Konzentration der potentialbestimmenden Ionen durch Anwesenheit einer schwerlöslichen gleichionigen Verbindung festgelegt. Man erhält eine sehr gut reproduzierbare, konstante Galvani-Spannung. Sie werden deshalb sehr gern in galvanischen Meßketten anstelle der sehr umständlich zu handhabenden Wasserstoff-Normalelektrode eingesetzt.



e_0 Elementarladung, Z Anzahl der Elektronen

Als Potential erhält man: $E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln a_{OH^-}$.

3. Redox-Elektroden

Bei diesen Elektroden dient das Elektrodenmaterial nur zum Elektronenaustausch. Größe und Vorzeichen des Potentials hängen ab von der Oxydations- und Reduktionskraft und der Aktivität der in Lösung befindlichen Ionen. Eine Indikatorelektrode ist nun eine solche Elektrode, deren Potential sich konzentrationsrichtig, d.h. entsprechend der Nernstschen Gleichung für das Redoxpotential

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Oxy.}}{a_{Red.}}$$

einstellt, welches proportional dem Logarithmus des Verhältnisses der Aktivität des Oxydationsmittels und der Aktivität des Reduktionsmittels ist.

In der Praxis wendet man oft als Indikatorelektrode eine Glaselektrode an, deren Vorteil darin besteht, daß der potentialbestimmende Vorgang kein Redoxvorgang ist und damit alle reduzierenden und oxydierenden Stoffe keinen Einfluß haben.

Die Glaselektrode besteht im wesentlichen aus einer sehr dünnen und leicht zerbrechlichen Glaskugel, die mit einer Standard-Pufferlösung gefüllt ist. An der Phasengrenze zwischen Glas und innerer bzw. äußerer Lösung treten sogenannte Membranpotentiale auf als Ausdruck für das Bestreben nach Konzentrationsausgleich. Die entstehende elektromotorische Kraft (EMK) ist gleich der Differenz der Membranpotentiale.

Zur Bestimmung des pH-Wertes einer Lösung baut man die Meßkette auf und müßte diese mit einer Wasserstoff-Normalelektrode eichen. Diese Schwierigkeit bei der Realisierung der Wasserstoffelektrode umgeht man durch Eichung mit einer Pufferlösung.

Pufferlösungen zeichnen sich dadurch aus, daß sich bei Zugabe von Wasserstoffionen oder Hydroxylionen der pH-Wert der Lösung nur unwesentlich ändert. Diese Wirkung beruht auf dem Abfangen von Wasserstoff- oder Hydroxylionen durch die Moleküle des Puffers und die Bildung schwacher Säuren und Basen.

Die physiologisch wichtigste Pufferlösung ist das Blut mit einem pH-Wert von 7,35 bei einer Körpertemperatur von 37°C.

Für die im Versuch benutzte potentiometrische Methode zur Bestimmung des pH-Wertes ist es sehr wichtig, daß die entstehende kleine Potentialdifferenz praktisch im Leerlauf gemessen wird. Der angeschlossene Meßverstärker muß also einen sehr hohen Eingangswiderstand besitzen, um wirklich die Leerlaufspannung (EMK) zu erfassen und als pH-Wert richtig zur Anzeige zu bringen.

Unter Titration versteht man ein Verfahren zur quantitativen chemischen Analyse. Man läßt eine Maßlösung aus einer Bürette in eine abgemessene Menge der Untersuchungslösung tropfen und bestimmt den Äquivalenzpunkt (neutralisationspunkt), d.h. bei einer pH-Wert-Messung den Wendepunkt der Titrationskurve. Letztere ist eine graphische Darstellung des pH-Wertes in Abhängigkeit von der Menge der zur Untersuchungslösung hinzugegebenen Maßlösung.

Wichtiger Hinweis zum Umgang mit den Elektroden

- **Die Kugel der Glaselektrode ist sehr zerbrechlich !!!**
- **Die Elektroden sind nicht aus dem Stativ zu nehmen !!**

Literaturhinweis:

- A. Eucken, R. Suhrmann, Physikal.- chemische Praktikumsaufgaben, Lesesaal ZUB 15/531
A. Eucken, E. Wicke, Grundriß der physikal. Chemie, Lesesaal ZUB 15/527
K. Schwabe pH-Meßtechnik, Lesesaal ZUB 15/541

Versuchsnr.: 430	Titel der Aufgabe: pH-Wert-Messung	Ernst-Moritz-Arndt-Universität Physikalisches Praktikum I
		Datum:
Laufende Versuchsnr.:	Mitarbeiter	Arbeitsplatz Nr.:

Aufgabenstellung zu Versuch 421 pH-Wert-Messung

1. Theorie zum Versuch, (Elektrolyte, Dissoziation, pH-Wert, Puffer, Redoxvorgang, galvanisches Element)
2. Nehmen Sie die Titrationskurve von 50 ml NaOH-Lösung unbekannter Konzentration durch Zugabe von 0,02 n-H₂SO₄ auf. (Gesamtzugabe 50 ml 0,02 n-H₂SO₄ in 2 ml-Schritten). Graphische Darstellung der Titrationskurve.
3. Welche Konzentration hat die NaOH-Lösung?
4. Nehmen Sie die Titrationskurve von 50 ml NaOH-Lösung auf, der zu Beginn 10 ml Pufferlösung zugesetzt wurde. (Wiederum Gesamtzugabe 50 ml 0,02 n-H₂SO₄ in 2 ml-Schritten). Graphische Darstellung der Titrationskurve, zweckmäßig in Diagramm von Pkt. 2)
5. Beschreiben Sie anhand der Ergebnisse die Pufferwirkung.