

Übungen in physikalischer Chemie für Studierende der Pharmazie	
Versuch Nr.: 11	Version 2022
Kurzbezeichnung: pH-Messung	

pH-Messung mit Glaselektrode: Bestimmung der Dissoziationskonstanten schwacher Säuren durch Titrationskurven

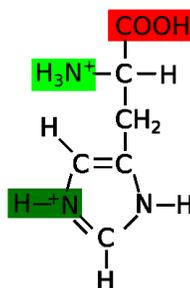
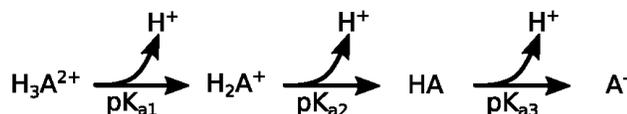
Aufgabenstellung

Unter Verwendung einer Glaselektrode als Indikator sind (A) Glycinhydrochlorid und (B) Histidindihydrochlorid mit 0,1 M Natronlauge zu titrieren. Für beide Systeme sind die Dissoziationskonstanten aus der Titrationskurve näherungsweise zu bestimmen und mit Literaturdaten zu vergleichen.

Grundlagen

Folgende Fragen sind zur Vorbereitung zu beantworten:

- Welche wesentlichen Bestandteile gehören zu einer "Glaselektrode" (Glas-Einstabmeßkette), und auf welchem potentialbestimmenden Prozess beruht die pH-Messung?
- Wie ist die Kurvenform potentiometrischer Titrationskurven, insbesondere der sprunghafte Verlauf im Äquivalenzbereich, zu interpretieren?
- Wie lautet die Dissoziationsgleichgewichte für Glycin und Histidin als Strukturformeln?
- Warum haben Aminosäuren zum Teil zwei, zum Teil drei pKa Werte?
- Was ist ein Zwitterion, in welchem pH-Bereich existiert es und was ist der isoelektrische Punkt?
- Warum haben Aminosäuren einen für ihre Molekülgröße sehr hohen Schmelzpunkt?



Versuchsaufbau

Glaselektrode mit Ableitelektroden und Schutzkappe (Einstabmesskette), Präzisions-pH-Messgerät, Stativ mit 50 ml Bürette, 10 ml Pipette, 300 ml Becherglas

Lösungen: 0,1 M NaOH, 0,1 M Glycinhydrochlorid, 0,1 M L-Histidin-dihydrochlorid

Durchführung

Die Bürette ist bis zu der Null-Markierung vor jeder Messung mit NaOH zu befüllen.

Bedienung des Digital-pH-Messgerätes MV 870

Dieses pH – Messgerät wird mittels Druckknopf an der Geräterückwand eingeschaltet.

Es ist zu überprüfen, ob sich folgende Tasten an der Frontseite des Gerätes in der richtigen Stellung befinden:

STOP	nicht gedrückt
absolut	nicht gedrückt
mV	nicht gedrückt
pH	gedrückt
6...8	nicht gedrückt
M	nicht gedrückt

Das Gerät ist bereits kalibriert.

Bitte keine weiteren Einstellungen am Gerät verändern!

Nur die jeweilige Raum- bzw. Lösungstemperatur (ist vor Beginn der 1. Messreihe mit dem Thermometer zu bestimmen!) wird mittels Drehknopf 0 bis 100 °C (Mitte rechts) im Sichtfenster eingestellt.

Zur pH-Messung wird der Druckknopf "M" des Gerätes eingeschaltet.

Nur die Schutzkappe der Einstabmesskette entfernen (siehe Abbildung Seite 4)!

Der Schutzmantel darf nicht abgeschraubt werden!

Aufgabe A

10 ml der 0,1 M Glycinhydrochlorid-Lösung werden abpipettiert, in das 300 ml-Becherglas gegeben, die Einstabmesskette nach Abziehen der mit destilliertem Wasser gefüllten Schutzkappe in die Lösung gestellt und mit ca. 100 ml aqua dest. verdünnt, bis die seitliche Öffnung (kleine Bohrung) im Schutzmantel der Einstabmeßkette von der Lösung bedeckt ist. Nun erfolgt eine Grob- bzw. Übersichtstitration mit 1 ml-Zugaben an NaOH-Lösung zur Erkundung der Umschlagspunkte.

Bei der nachfolgenden „Feintitration“ erfolgen im Bereich (ca. 2 ml vor und ca. 2 ml nach) der gefundenen Äquivalenzpunkten nur noch 0,5 bis 0,1 ml-Zugaben, ansonsten werden alle pH-Werte und die dazugehörigen NaOH-Zugaben erfasst und ausgewertet.

Die Titrations sind bei einem pH-Wert von 10,5 abzurechnen, da sonst die Glaselektrode beschädigt wird.

Aufgabe B

Mit Histidin-Lösung wird völlig analog zu Aufgabe A der Versuch durchgeführt.

Nach Beendigung des Versuches wird die Schutzkappe mit aqua dest. gefüllt, die Glaselektrode eingeführt und verschlossen.

Auswertung

Die Auswertung erfolgt durch Auftragung der pH-Werte jeder Feintitration (y-Achse) in Abhängigkeit vom zugegebenen Volumen an Natronlauge (x-Achse).

Aus den Titrationskurven sind die Äquivalenzpunkte und die Halbäquivalenzpunkte zu ermitteln und im Diagramm zu markieren.

Zur Überprüfung der Genauigkeit wird eine weitere Auftragung der Messung mit Histidin gemacht:

X-Achse: Zahl der Na⁺-Ionen je Aminosäureion an den Halbäquivalenzpunkten bzw. Äquivalenzpunkten, d.h.

- 0,5 für den 1. Halbäquivalenzpunkt,
- 1,0 für den 1. Äquivalenzpunkt,
- 1,5 für den 2. Halbäquivalenzpunkt
- 2,0 für den 2. Äquivalenzpunkt usw.

Y-Achse: Menge der zugegebenen NaOH-Lösung in ml.

Dazu soll eine Regressionsgerade angelegt werden, die durch den Nullpunkt (0,0) verläuft und die Qualität der Messwerte wird durch das Bestimmtheitsmaß beurteilt.

Ausgehend von der pH-Definition und dem Massenwirkungsgesetz unter Vernachlässigung von Unterschieden in den Aktivitätskoeffizienten von Salz und Säure können die Dissoziationskonstanten durch Anwendung der HENDERSON-HASSELBACH-Gleichung:

$$\mathbf{pK_a = pH - \lg \left(\frac{c_{\text{Anion}}}{c_{\text{H}^+}} \right)} \quad (1)$$

bestimmt werden. Die aus dem Diagramm entnommenen **pK_a** Werte werden eingezeichnet und mit Literaturwerten verglichen.

Literatur

Galster, H.: pH-Messung, Verlag Chemie, 1990

Schwabe, K.: "Fortschritte der pH-Meßtechnik", VEB Verlag Technik, Berlin, 3. Auflage, 1958

Ackermann, T.: "Physikalische Biochemie", Springer-Verlag, 1992, S.64-74,

Aufbau der Glaselektrode

Skizze einer Einstabmesskette

