

Übungen in physikalischer Chemie für B.Sc.-Studierende

Versuch Nr.: W 03

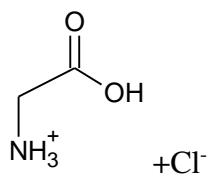
Version 2019 (210819)

Kurzbezeichnung: **Glaselektrode**

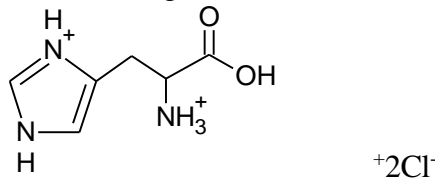
Bestimmung der pKs-Werte von Glycin und Histidin durch potentiometrische Titration

Aufgabenstellung

Unter Verwendung einer Glaselektrode sind Glycin-Hydrochlorid und Histidin-Dihydrochlorid mit 0,1 M NaOH zu titrieren. Die pKs-Werte und deren Messunsicherheiten sind aus den Titrationskurven zu ermitteln und mit Literaturdaten zu vergleichen.



Glycin-Hydrochlorid (diss.)



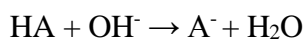
Histidin-Dihydrochlorid (diss.)

Grundlagen

Der pH-Wert einer reinen mittelstarken bis schwachen Säure (pKs >4) ergibt sich aus deren pKs-Wert und der Anfangskonzentration c_0 :

$$\text{pH} \approx \frac{\text{pKs} - \lg c_0}{2}$$

Bei der Umsetzung einer mittelstarken bis schwachen Säure mit einer starken Base



liegt das Gleichgewicht praktisch vollständig auf der rechten Seite, so dass zugesetztes OH^- sofort in die zur betrachteten Säure korrespondierende Base A^- umgesetzt wird und die pH-Werte der Henderson-Hasselbalch-Gleichung entsprechen.

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{pKs} - \lg \frac{c_s}{c_b} = \text{pKs} - \lg \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} \\ &= \text{pKs} - \lg \frac{[\text{HA}]}{[\text{OH}^-]^*} = \text{pKs} - \lg \frac{[\text{HA}]_0 - [[\text{OH}^-]^*]}{[\text{OH}^-]^*} = \text{pKs} - \lg \frac{1 - \tau}{\tau} \end{aligned}$$

$[\text{OH}^-]^*$ bezeichnet dabei nicht die freie $[\text{OH}^-]$ -Konzentration, sondern entspricht der *zugegebenen Stoffmenge*, die auf das vorgelegte Volumen zu beziehen ist. τ ist das Symbol für den Titrationsgrad, der das Verhältnis von zugegebener Basenkonzentration $[\text{OH}^-]^*$ zur Ausgangskonzentration der Säure HA darstellt. Wenn diese untereinander gleich sind, τ also gleich 1 ist, ist der *Äquivalenzpunkt* erreicht, HA vollständig in A^- umgewandelt, und die zutropfte Basenmenge entspricht der vorgelegten Säuremenge.

Die sogenannte Titrationskurve stellt den pH-Wert als Funktion des Titrationsgrades dar.

Titrationen mittelstarker bis schwacher Säuren besitzen einen Wendepunkt bei $\tau=1/2$.

Hier entspricht der pH-Wert dem pKs-Wert. Bei $\tau=1$ tritt ein pH-Sprung auf.

Bei mehrwertigen mittelstarken bis schwachen Säuren treten mehrere Äquivalenzpunkte mit entsprechenden pH-Sprüngen auf. Jeweils genau in der Mitte zwischen dem Anfangspunkt und dem ersten Äquivalenzpunkt bzw. dem ersten und dem zweiten Äquivalenzpunkt (usw.) treten Wendepunkte auf, deren pH-Werte den jeweiligen pKs-Werten entsprechen.

LITERATUR: C. Czeslik, H. Seemann und R. Winter, Basiswissen Physikalische Chemie, Vieweg+Teubner, Wiesbaden, 3. Auflage, 2009, Kap.6.4
Peter W. Atkins und Julio de Paula, Kurzlehrbuch Physikalische Chemie
4. vollständig überarbeitete Auflage, WILEY-VCH Verlag 2008

Vorbereitungsfragen

- Informieren Sie sich über das Protolysegleichgewicht des Histidins.
- Informieren Sie sich über die Funktionsweise einer Glaselektrode.
(vgl. **Fritz Scholz, J. Solid State Electrochem. 15 (2011)67– 68**).
- Welcher Unterschied besteht zwischen Glaselektrode und Einstabmesskette?
- Was versteht man unter dem „Alkalifehler“ einer Glaselektrode?

Durchführung

Sofern noch nicht geschehen, pH-Messgerät einschalten. Das Gerät ist bereits kalibriert. Nur die jeweilige, unmittelbar vor dem Beginn der Titration (nach dem Auffüllen!) gemessene Temperatur der Lösung wird am Drehknopf mit der Skala 0 bis 100 °C eingestellt.

Bitte sonst keine der Einstellungen am Gerät verändern.

10 ml **Histidindihydrochloridlösung** in das Becherglas geben, die *Einstabmesskette nach Entfernen der mit destilliertem Wasser gefüllten Schutzkappe* so tief in die Lösung einhängen, dass eine funktionierende Rührung mit dem Rührwerk möglich ist.

Die Probe mit VE-Wasser verdünnen, bis die (kleine!) seitliche Öffnung im Schutzmantel der Einstabmesskette von der Lösung bedeckt ist (auf ca. 150 ml auffüllen).

Zur pH- Messung Taste "M" drücken, so dass diese einrastet.

Die Halbautomatikbürette füllen.

Nach jeder NaOH-Zugabe (vgl. Datenblatt) den pH-Wert ablesen.

Nach Verbrauch von 10 ml sind die Ergebnisse einem Praktikumsmitarbeiter vorzulegen.

Wenn 40 ml verbraucht wurden, Titration beenden, Taste "M" entarretieren und die Einstabmesskette mit VE-Wasser spülen.

Danach werden die Daten in das Formular zur Titration von Histidindihydrochlorid eingetragen und eine nichtlineare Regression zur Ermittlung der pKs-Werte, der Äquivalenzpunkte und der zugehörigen Messunsicherheiten durchgeführt.

Die ausführliche Anleitung dazu liegt bei den Rechnern.

10 ml **Glycinhydrochloridlösung** in das Becherglas geben, die *Einstabmesskette nach Entfernen der mit destilliertem Wasser gefüllten Schutzkappe* so tief in die Lösung einhängen, dass eine funktionierende Rührung mit dem Rührwerk möglich ist.

Die Probe mit VE-Wasser verdünnen, bis die (kleine!) seitliche Öffnung im Schutzmantel der Einstabmesskette von der Lösung bedeckt ist (auf ca. 150 ml auffüllen).

Zur pH- Messung Taste "M" drücken, so dass diese einrastet.

Die Halbautomatikbürette füllen.

Nach jeder NaOH-Zugabe (vgl. Datenblatt) den pH-Wert ablesen.

Wenn 30 ml verbraucht wurden, Titration beenden und die Taste "M" entarretieren.

Nach Beendigung des Versuches wird die Schutzkappe mit VE-Wasser gespült, neu befüllt und die Einstabmesskette vorsichtig eingeführt und verschlossen.

Danach werden die Daten in das Formular zur Titration von Glycinhydrochlorid eingetragen und eine nichtlineare Regression zur Ermittlung der pKs-Werte, der Äquivalenzpunkte und der zugehörigen Messunsicherheiten durchgeführt.

Die ausführliche Anleitung dazu liegt bei den Rechnern.

Gefahrstoffe, Gefahrenhinweise:

Der pH-Wert der eingesetzten Lösungen erfordert einen sorgfältigen Augenschutz!

Vorsicht beim Füllen der Halbautomatikbüretten, es besteht die Gefahr des Verspritzens von NaOH!

Die Titrationsrückstände sind zu sammeln.

Hinweise zur Versuchsauswertung

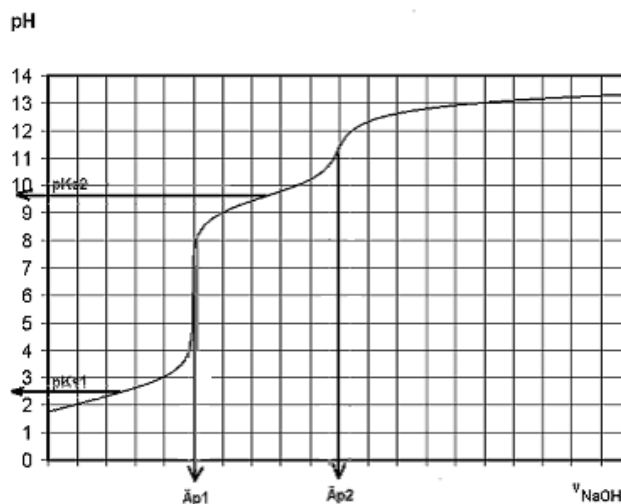
Da der Titrationsgrad der zugegebenen Konzentration $[\text{OH}^-]^*$ entspricht, die auf die vorgelegte Säurekonzentration zu beziehen ist, gilt folgendes (v_{Reakt} = Reaktionsvolumen, $[\text{OH}^-]$ = Konzentration der Natronlauge in der Bürette, v_{NaOH} = aus der Bürette entnommenes NaOH-Volumen):

$$\tau = \frac{[\text{OH}^-]^*}{[\text{Gly} - \text{HCl}]_0} = \frac{\frac{n_{\text{NaOH}}}{v_{\text{Reakt}}}}{[\text{Gly} - \text{HCl}]_0} = \frac{[\text{NaOH}]^* v_{\text{NaOH}}}{v_{\text{Reakt}} * [\text{Gly} - \text{HCl}]_0} = \frac{[\text{NaOH}]}{v_{\text{Reakt}} * [\text{Gly} - \text{HCl}]_0} v_{\text{NaOH}}$$

Der Verlauf der Titrationskurve kann also auch als Funktion des verbrauchten NaOH-Volumens dargestellt werden.

Aus der Titrationskurve ist mit Hilfe des Vorauswerters der NaOH-Verbrauch an den Äquivalenzpunkten für die Titration und die pKs-Werte zu ermitteln und zu notieren.

Die dazu benötigten Startwerte ($v_{\text{Äp1}}$, pKs1, pKs2) für die nichtlineare Regression kann man aus der Titrationskurve abschätzen:



Verlauf der Titrationskurve (schematisch): $v_{\text{Äp1}}$ bzw. $v_{\text{Äp2}}$ (der NaOH-Verbrauch an den Äquivalenzpunkten) sind in der Mitte der pH-Sprünge auf der x-Achse abzulesen. pKs1 und pKs2 des Glycins sind an den pH-Werten der Wendepunkte (in der Mitte zwischen Titrationsanfang und Äp1 bzw. in der Mitte zwischen Äp1 und Äp2) abzulesen.

Analog verfährt man mit Hilfe des Vorauswerters mit den Daten für das Histidindihydrochlorid, wobei weitere Anfangswerte für Äquivalenzpunkt 3 und pKs3 abzulesen sind.

Wenn trotz der nichtlinearen Regression die Ermittlung des ersten pKs-Wertes misslingt (Beurteilung anhand der Messunsicherheit!), kann dieser auch aus dem pH-Wert des ersten Äquivalenzpunktes und dem zweiten pKs-Wert *geschätzt* werden:

$$\text{pH}_{\text{Äp1}} \approx \frac{\text{pKs1} + \text{pKs2}}{2}$$

Die Messunsicherheit ist dann nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz zu ermitteln.

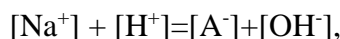
Ordnen Sie in der Diskussion bitte die ermittelten pKs-Werte den jeweiligen Dissoziationsstufen zu.

Nachbereitungsfragen

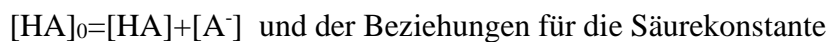
- Zur Anpassung der experimentellen Daten wird eine Funktion benötigt, die den pH in Abhängigkeit vom Titrationsgrad darstellt, wobei allerdings die Auflösung der mathematischen Ansätze nach $[\text{H}^+]$ bzw. pH vor allem für mehrbasige Säuren nicht oder nur mit hohem Aufwand möglich ist. Als Alternative bietet sich die Formulierung $0 = f([\text{H}^+], \tau)$ an, aus der $[\text{H}^+]$ bei vorgegebenem τ numerisch (z. B. Newton-Iteration) ermittelt wird. Leiten Sie eine solche Beziehung für die Titration der Säure HA mit NaOH her.

Anleitung:

Verwenden Sie als Ansatz die Elektroneutralitätsgleichung



in Sie mit Hilfe der Bilanzgleichung



$$K_s = \frac{[\text{A}^-][\text{H}^+]}{[\text{HA}]}$$

sowie des Ionenprodukt des Wassers $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$

die Konzentrationen $[\text{HA}]$, $[\text{A}^-]$ und $[\text{OH}^-]$ durch Funktionen von $[\text{H}^+]$ ersetzen und mit Hilfe der Substitution

$[\text{Na}^+] = \tau[\text{HA}]_0$ - die Natriumionen stammen aus der zugetropften NaOH - τ einführen können.

Bringen Sie das Ergebnis auf die Form $0 = [\text{H}^+]^3 + A[\text{H}^+]^2 + B[\text{H}^+] + C$.

- Beschreiben Sie *kurz* den Aufbau (Skizze, vgl. Lehrbücher der physikalischen Chemie) und die Wirkungsweise einer Glaselektrode (vgl. *Fritz Scholz, J. Solid State Electrochem. 15 (2011)67–68*).

Symbolverzeichnis

Symbol	Bezeichnung
c_0	Anfangs- bzw. Totalkonzentration
K_s	Säurekonstante
t	Titrationgrad
n	Stoffmenge
v	Volumen

Übungen in physikalischer Chemie für Studierende der Biochemie (B.Sc.)

Datenblatt: Glaselektrode (Teil 1, Histidindihydrochlorid)

Gruppe:.....

Datum:.....

 Anmeldung nicht vergessen!

vNaOH ml	pH	vNaOH ml	pH
0		20,5	
0,5		21	
1		21,5	
1,5		22	
2		22,5	
2,5		23	
3		23,5	
3,5		24	
4		24,5	
4,5		25	
5		25,5	
5,5		26	
6		26,5	
6,5		27	
7		27,5	
7,5		28	
8		28,5	
8,5		29	
9		29,5	
9,5		30	
10*		30,5	
10,5		31	
11		31,5	
11,5		32	
12		32,5	
12,5		33	
13		33,5	
13,5		34	
14		34,5	
14,5		35	
15		35,5	
15,5		36	
16		36,5	
16,5		37	
17		37,5	
17,5		38	
18		38,5	
18,5		39	
19		39,5	
19,5		40	
20			

*) 1. Unterschrift:.....

Die Daten bitte gleich nach Beendigung des Versuchsteils in das Excel-Formular eintragen und die Vorauswertung beginnen.

Unterschrift:.....

Übungen in physikalischer Chemie für Studierende der Biochemie (B.Sc.)

Datenblatt: Glaselektrode (Teil 2 Glycinhydrochlorid)

Gruppe:.....

Datum:.....

vNaOH ml	pH	vNaOH ml	pH
0		15,5	
0,5		16	
1		16,5	
1,5		17	
2		17,5	
2,5		18	
3		18,5	
3,5		19	
4		19,5	
4,5		20	
5		20,5	
5,5		21	
6		21,5	
6,5		22	
7		22,5	
7,5		23	
8		23,5	
8,5		24	
9		24,5	
9,5		25	
10		25,5	
10,5		26	
11		26,5	
11,5		27	
12		27,5	
12,5		28	
13		28,5	
13,5		29	
14		29,5	
14,5		30	
15			

Der Versuch wurde ordnungsgemäß absolviert, die Daten in das Excel-Formular übertragen und der Arbeitsplatz übergeben.

Unterschrift:.....

Abmeldung nicht vergessen!