

Bestimmung der Säurestärke (pK_s-Wert) durch Titration

Versuchsziele

- Den Umgang mit einer Bürette lernen.
- Eine Titration einer Säure durchführen.
- Die Stärke einer Säure bestimmen.
- Den pK_s-Wert einer Säure berechnen.

Grundlagen

Die erste Säure, die man im Altertum kannte, war Essig. Im Mittelalter kamen weitere Säuren hinzu: Salz-, Salpeter- und Schwefelsäure. Säuren sind dafür bekannt gewesen, dass sie sogar Metalle auflösen können.

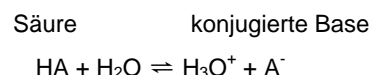
Die Gegenspieler von Säuren sind Basen. Mit Basen können Säuren neutralisiert werden. Diese können aus den Oxiden von Metallen durch Zugabe von Wasser gewonnen werden. Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid sind bekannte Vertreter.

Säuren und Basen sind Verbindungen, welche im alltäglichen Leben eine große Rolle spielen. So sind sie beispielsweise in Nahrungsmitteln, in Haushaltsreinigern oder Medikamenten enthalten.

Im Laufe der Geschichte gab es verschiedene Beschreibungen und Definitionen der Begriffe Säuren und Basen. Die einfachste Definition ist, dass alles, was sauer schmeckt, als Säure und alles, was bitter schmeckt, als Base eingeteilt wird. Jedoch waren im Laufe der Zeit genauere Definitionen des Säure-Base-Begriffs nötig.

Nach dem *Brønsted-Lowry-Konzept* werden **Säuren** als **Protonendonatoren** und **Basen** entsprechend als **Protonenakzeptoren** bezeichnet. Voraussetzung für eine Base ist ein freies Elektronenpaar. Für eine Säure ist das Wasserstoffproton kennzeichnend. Bei der Abgabe von Protonen wird aus der Säure ihre konjugierte Base; aus der Protonen aufnehmende Base wird ihre konjugierte Säure.

Zwischen einer Säure HA und ihrer Base A⁻ liegt in wässriger Lösung folgende Gleichgewichtsreaktion vor:



Nach dem Massenwirkungsgesetz wird die Lage des Gleichgewichtes durch die Gleichgewichtskonstante K_s beschrieben:

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$
$$K_s = K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$




Abb. 1: Versuchsaufbau für die Bestimmung der Säurestärke von Essigsäure.

In Analogie zum pH-Wert gibt man den pK_s -Wert an, den negativen dekadischen Logarithmus des Zahlenwerts von K_s . Der pK_s -Wert ist ein Maß für die Säurestärke. Die Säurestärke ist umso größer, je geringer ihr pK_s -Wert ist. Wenn protonierte und nicht protonierte Form in gleicher Konzentration vorliegen ist der pK_s -Wert numerisch gleich dem pH-Wert einer Lösung. In diesem Versuch wird die Säurestärke (pK_s -Wert) von Essigsäure bestimmt.

Gefährdungsbeurteilung

Säuren und Basen wirken ätzend. In diesem Versuch werden nur geringe Mengen und niedrige Konzentrationen eingesetzt, daher besteht nur eine geringe Gefährdung. Schutzbrille aufsetzen und Laborkittel tragen.

Natronlauge, 0,1 mol/l	
 <p>Signalwort: Achtung</p>	<p>Gefahrenhinweise</p> <p>H290 Kann gegenüber Metallen korrosiv sein.</p> <p>Sicherheitshinweise</p> <p>P234 Nur im Originalbehälter aufbewahren. P390 Verschüttete Mengen aufnehmen, um Materialschäden zu vermeiden.</p>

Geräte und Chemikalien

1 Pocket-CASSY 2 Bluetooth	524 018
1 CASSY Lab 2	524 220
1 pH-Adapter S	524 0672
1 pH-Elektrode mit Kunststoffschaft, BNC	667 4172
1 Magnetrührer Mini	607 105
1 Magnetrührstäbchen, 25 mm x 6 mm	666 851
1 Bürette Klarglas, 25 ml, seitlicher Hahn	665 845
1 Bürettenhalter für 1 Bürette,	666 559
1 Trichter PP, 25 mm Ø	665 816
1 Stativfuß V-förmig, klein	300 02
1 Stativstange 75 cm, 12 mm Ø	300 43
1 Stativstange 25 cm, 10 mm Ø	301 26
1 Sockel	300 11
1 Doppelmuffe S	301 09
1 Universalklemme 0...80 mm	666 555
1 Messpipette 10 ml	665 997
1 Pipettierball (Peleusball)	666 003
1 Becherglas, Boro 3.3, 250 ml, nF	664 130
1 Spritzflasche PE, 500 ml	661 243
1 Destilliertes Wasser, 1 l	675 3400
1 Essigsäure, 0,1 mol/l, 500ml	671 9560
1 Natronlauge 0,1 mol/l, 500ml	673 8410
1 Phenolphthaleinlösung, 100 ml	674 2500
1 Pufferlösung pH 4,00, 250 ml	674 4640
1 Pufferlösung pH 7,00, 250 ml	674 4670
1 Schliff-Fett	661 082

Zusätzlich erforderlich:

1 Computer mit Windows XP, 7 oder 8

Für eine kabellose Messung zusätzlich nötig:

1 Bluetooth-Dongle	524 0031
1 Akku für Pocket-CASSY 2 Bluetooth	524 019

Versuchsaufbau und -vorbereitung

Versuchsaufbau

Aus dem vorhandenen Stativmaterial sowie Magnetrührer, Becherglas und Bürette wird eine Titrierapparatur aufgebaut (siehe Abbildung 1).

Die Bürette wird über den Trichter bis zur Nullmarkierung mit 0,1 molarer Natronlauge (Maßlösung) befüllt.

Hinweis: Vor der Titration prüfen, ob der Hahn der Bürette leichtgängig ist. Notfalls mit einer kleinen (!) Menge Schliff-Fett nachhelfen. Darauf achten, dass die Bürette nicht tropft und die Bürettenspitze mit der Maßlösung befüllt ist. Die Markierung der Bürette sollte über die gesamte Länge immer gut ablesbar sein.

Die Einbauhöhe der pH-Elektrode sollte so eingestellt werden, dass das Messdiaphragma einerseits vollständig in die Flüssigkeit eingetaucht ist, andererseits aber die Glasmembran nicht vom rotierenden Rührstäbchen beschädigt werden kann. Zur Verdeutlichung des Umschlagspunktes (Äquivalenzpunkt) werden wenige Tropfen Phenolphthaleinlösung als Indikator zugegeben.

Die pH-Elektrode an den pH-Adapter S anschließen. Den Adapter S mit dem Pocket-CASSY verbinden. Dieses mit einem USB-Kabel an einen Rechner mit der Software CASSY Lab anschließen. Die Software CASSY Lab starten.


Hinweis: Alternativ kann das Pocket-CASSY auch über Bluetooth mit dem Rechner verbunden werden. Dafür wird zusätzlich der Akku für Pocket-CASSY und ein Bluetooth-Dongle benötigt.

Vorbereitung der Messung mit CASSY

1. [Einstellungen in CASSY Lab laden](#).
2. Für genaue Messungen muss vor einer neuen Messung eine Kalibrierung der pH-Elektrode erfolgen:
3. In Einstellungen pH **Korrigieren** wählen.
4. pH-Elektrode mit destilliertem Wasser abspülen, in die Pufferlösung pH 7,00 eintauchen und kurz bewegen.
5. Als ersten Sollwert 7,00 eintragen und nach Erreichen eines stabilen Messwertes die Schaltfläche **Offset korrigieren** betätigen.
6. pH-Elektrode mit destilliertem Wasser abspülen, in die Pufferlösung pH 4,00 eintauchen und kurz bewegen.
7. Als zweiten Sollwert 4,00 eintragen und nach Erreichen eines stabilen Messwertes die Schaltfläche **Faktor korrigieren** betätigen.

Hinweis: Die gespeicherte Kalibrierung kann bei gleichem CASSY, pH-Elektrode und pH-Adapter S wieder verwendet werden. Dafür müssen alle Teile markiert werden, so dass sie später am gleichen Eingang wieder verwendet werden können (nur dann passt die gespeicherte Kalibrierung).

Versuchsdurchführung

1. Kalibrierte Einstellungen laden.
2. In das Becherglas werden ungefähr 100 ml destilliertes Wasser vorgelegt und mit Hilfe der Pipette genau 10 ml 0,1 molare Essigsäure vorgelegt.
3. Nun kann die Titration beginnen. Dafür 0,2 ml aus der Bürette herauslaufen lassen. Die Bürette schließen und den Messwert durch Drücken auf den Knopf beim Pocket CASSY oder in der Software  aufnehmen. Alle 0,2 ml so verfahren, bis die Titrationskurve vollständig ist.

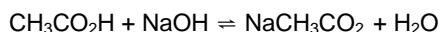
*Hinweis: Das Volumen wird nach einer Formel über die Anzahl der Messpunkte berechnet. In diesem Beispiel wird der pH-Wert in Abständen von 0,2 ml Zugabe der Natronlauge gemessen. Sind andere Volumenabstände als 0,2 ml gewünscht, so kann in der Software bei Einstellungen im Feld Formel die Vorgabe geändert werden. Im Feld V(date ,time ,n, t. pH1, U1, V) wird z.B. "0,5*n-0,5" für Abstände von 0,5 ml eingegeben.*



Beobachtung

Die zu untersuchende Lösung ist zu Beginn des Versuches farblos. In der Lösung sind einige Tropfen des Indikators Phenolphthalein, der bei niedrigen pH-Werten farblos ist. Im pH-Bereich von 8,3 – 10,0 ist der Indikator rot. Durch Zutropfen von NaOH steigt langsam der pH-Wert. Im Bereich vor pH-Wert 8 bilden sich beim Eintropfen der NaOH-Lösung rote Schlieren, die bei weiterem Rühren wieder verschwinden. Am Äquivalenzpunkt wird die Lösung schlagartig rot und bleibt rot bis zum Ende der Titration.

Auswertung

Am Äquivalenzpunkt ($V = V_{eq}$) ist die vorgelegte Essigsäure vollständig mit der Natronlauge umgesetzt:



Zur Ermittlung des genauen Äquivalenzpunktes mit CASSY Lab betätigt man im Diagramm die rechte Maustaste, wählt im Kontextmenü  **weitere Auswertungen** den Unterpunkt  **Äquivalenzpunkt bestimmen** und erhält nach Markierung des Kurvenbereiches den Äquivalenzpunkt und den über den Halbäquivalenzpunkt ($V = V_{pK_a}$) ermittelten pK_s -Wert graphisch.

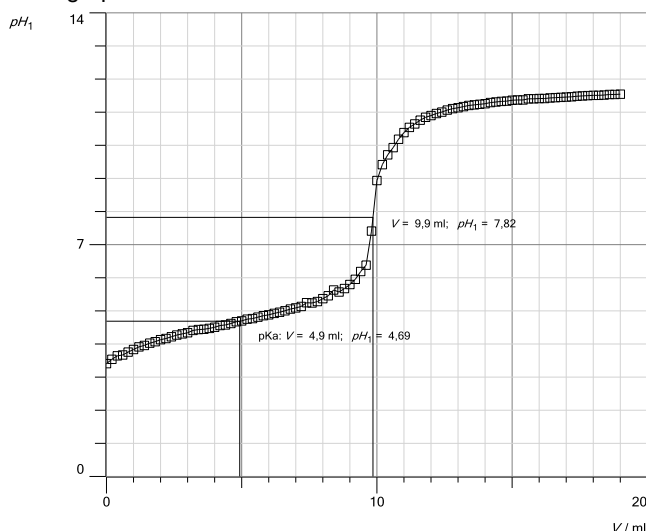


Abb. 2: Titrationskurve der Essigsäure. Eingezeichnet sind der Äquivalenzpunkt und der Halbäquivalenzpunkt.

Ergebnis

Die aufgezeichnete Kurve hat einen Wendepunkt. Dieser Wendepunkt entspricht dem Äquivalenzpunkt. Der Äquivalenzpunkt bei einer Säure-Base-Titration ist der Punkt, bei dem eine bestimmte Stoffmenge Säure mit der äquivalenten Stoffmenge Base neutralisiert wurde. Vor Zugabe der Natronlauge liegt reine Essigsäure vor. Durch Zugabe der Natronlauge werden die Essigsäure-Moleküle in Acetat-Ionen überführt.

Beim Erreichen des Äquivalenzpunktes ist die gesamte Essigsäure exakt neutralisiert, es liegt eine reine Natriumacetat-Lösung vor. Wird mehr NaOH hinzugegeben, steigt der pH-Wert weiter an. Nun befindet sich in der Lösung ein Überschuss an Na^+ - und OH^- -Teilchen.

Aus der Graphik ergeben sich folgende Messergebnisse:

Um 10 ml 0,1 mol/l Essigsäure zu neutralisieren, wurden 9,9 ml 0,1 mol/l Natronlauge eingesetzt.

Der pH-Wert am Äquivalenzpunkt liegt hier bei 7,8. Er ist nicht im Neutralen (pH 7), sondern im Basischen, da Essigsäure eine schwache Säure und NaOH eine starke Base ist. Dass Essigsäure eine schwache Säure ist, kann am Kurvenverlauf erkannt werden. Schwache Säuren zeigen bei der Titration vor dem Erreichen des Äquivalenzpunktes einen nur schwachen Anstieg der pH-Werte und einen zweiten Wendepunkt. In diesem Bereich handelt es sich um eine Pufferlösung.

Der Halbäquivalenzpunkt bei einer Säure-Base-Titration ist der Punkt, bei dem die Hälfte der vorgelegten Säure mit der titrierten Base neutralisiert wurde. Der pH-Wert am Halbäquivalenzpunkt ist bei schwachen Säuren gleich dem pK_s -Wert der Säure. Bei schwachen Basen ist der Punkt gleich dem pK_s -Wert der konjugierten Säure.

Will man den pK_s -Wert einer Säure bestimmen, so wird die Henderson-Hasselbalch-Gleichung angewandt. pK_s -Wert und pH-Wert hängen danach wie folgt zusammen.

$$\text{pH} = \text{p}K_s + \log_{10} \frac{c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})}$$

Da eine schwache Säure in einer Lösung zum Teil nicht dissoziiert vorliegt, erreicht man durch die Zugabe von der Hälfte an Base, die zur vollständigen Neutralisation führen würde, dass Säure und Base in gleicher Konzentration vorliegen.

$$c(\text{A}^-) = c(\text{HA})$$

Dann kann die Henderson-Hasselbalch-Gleichung vereinfacht werden zu:

$$\text{pH} = \text{p}K_s + \log_{10}(1).$$

Mit $\log_{10}(1) = 0$ folgt daraus:

$$\text{pH} = \text{p}K_s$$

Kleinere pK_s -Werte weisen auf größere Säurestärken hin und große pK_s -Werte auf schwache Säuren. Der pK_s -Wert für Essigsäure liegt bei 4,7. Es wurde ein Volumen von 4,9 ml NaOH verbraucht. Essigsäure ist mit einem pK_s -Wert von 4,75 (Literaturwert) eine schwache Säure.

Reinigung und Entsorgung

Den Inhalt des Becherglases mit der titrierten Lösung in den Ausguss schütten und gut nachspülen. Den restlichen Inhalt der Bürette in ein Becherglas ablaufen lassen, ebenfalls in den Ausguss schütten und gut nachspülen. Die Bürette mehrmals mit destilliertem Wasser spülen und dann trocknen lassen. pH-Elektrode mit destilliertem Wasser abspülen und in die Kappe mit KCl-Lösung stecken und aufbewahren.

Hinweis zur Wartung von pH-Elektroden:

pH-Elektroden dürfen nicht austrocknen. Sie müssen immer in einer KCl-Lösung aufbewahrt werden. Statt Kunststoffkappen eignen sich dazu besser Aufbewahrungsgefäße (z. B. 667 4195).