

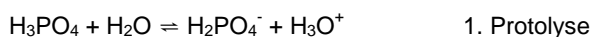
Untersuchung der dreiprotonigen Phosphorsäure mit Titration

Versuchsziele

- Die automatische Titration mit einem Tropfenzähler
- Die Äquivalenzpunkte von Phosphorsäure bestimmen.
- pH- und pKs-Werte berechnen.
- Pufferwirkung von Lösungen (Phosphatpuffer) erkennen.

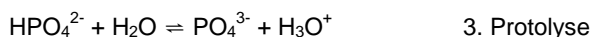
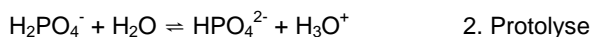
Grundlagen

Jede Säure zerfällt bei der Reaktion mit Wasser in ein Hydroniumion und einen Säurerest. Man sagt: sie dissoziiert. Dies gilt auch für Phosphorsäure.



Es stellt sich ein Gleichgewicht zwischen der undissoziierten Phosphorsäure und dem dissoziierten Dihydrogenphosphat ein.

Phosphorsäure ist jedoch eine dreiprotonige Säure. Sie enthält drei dissoziierbare Wasserstoffatome pro Molekül. Wie andere mehrprotonige Säuren auch dissoziiert sie Schritt für Schritt. Für jeden dieser Schritte (jede sogenannte Protolysestufe) lässt sich eine Gleichgewichtsreaktion wie oben aufstellen



Die Gleichgewichte können jeweils mit dem Massenwirkungsgesetz beschrieben werden. Auf diese Weise kann für

jede Protolysestufe die Säurekonstante K_S und die Säurestärke (pK_S-Wert) berechnet werden. Dabei ist A⁻ die dissoziierte Form und HA die undissoziierte Form.

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

$$\text{p}K_S = -\log K_S$$

Der pK_S-Wert steigt mit jeder Protolysestufe an. Dies ist typisch für mehrprotonige Säuren, weil das erste Proton der Säure leichter abzuspalten ist als das folgende. Am schwierigsten ist die Abtrennung des dritten Protons vom schon doppelt negativ geladenen HPO₄²⁻-Ion.

Weil die pK_S-Werte bei Phosphorsäure um einen Faktor von 5 differieren, können die drei Gleichgewichte als voneinander unabhängig betrachtet werden. Bei der Titration von Phosphorsäure können daher mehrere Äquivalenzpunkte bestimmt werden. Dabei wird für den ersten Äquivalenzpunkt ein Äquivalent Natronlauge benötigt und für den zweiten Äquivalenzpunkt doppelt so viel. Aufgrund dieses Verhaltens wird oft bei der Konzentrationsangabe bei Säuren und Basen nicht nur die Molarität



Abb. 1: Versuchsaufbau.



(mol/l), sondern auch die Normalität angegeben, die die Anzahl der titrierbaren Äquivalente multipliziert mit der Molarität angibt.

Bei der Titration in diesem Versuch wird der pH-Wert volumenabhängig aufgezeichnet. Dabei wird das zugegebene Volumen mit einem Tropfenzähler gemessen. Dieser enthält eine Lichtschranke, die jeden Tropfen zählt. In CASSY Lab wird die Anzahl der Tropfen dann in ein Volumen umgerechnet. In der Auswertung wird dann die Titrationskurve von Phosphorsäure untersucht und die Pufferwirkung der Lösung festgestellt.

Gefährdungsbeurteilung

Phosphorsäure und Natronlauge sind in den verwendeten Konzentrationen ätzend. Mit Schutzbrille und Handschuhen abfüllen.

Die Pufferlösungen und die Thymolphthaleinlösung sind nicht als Gefahrstoff eingestuft.

Phosphorsäure, 10 %	
 Signalwort: Achtung	Gefahrenhinweise H315 Verursacht Hautreizungen. H319 Verursacht schwere Augenreizung. Sicherheitshinweise P280 Schutzhandschuhe / Augenschutz tragen. P302+P352 BEI KONTAKT MIT DER HAUT: Mit viel Wasser und Seife waschen. P305+P351+P338 BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen. P313 Ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuziehen.
Natronlauge, 1 mol/l	
 Signalwort: Gefahr	Gefahrenhinweise H314 Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden. H290 Kann gegenüber Metallen korrosiv sein. Sicherheitshinweise P280 Schutzhandschuhe / Schutzkleidung / Augenschutz / Gesichtsschutz tragen. P301+P330+P331 BEI VERSCHLUCKEN: Mund ausspülen. KEIN Erbrechen herbeiführen. P305+P351+P338 BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen. P309+P310 BEI Exposition oder Unwohlsein: Sofort GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen.

Geräte und Chemikalien

1	Sensor-CASSY 2.....	524 013
1	CASSY Lab 2.....	524 220
1	pH-Adapter S.....	524 0672
1	pH-Elektrode mit Kunststoffschicht, BNC.....	667 4172
1	Timer S.....	524 074
1	Tropfenzähler.....	337 4681
1	Magnetrührer Mini.....	607105
2	Becherglas DURAN, 250 ml, nF.....	664 103
1	Messpipette 10 ml.....	665 997
1	Pipettierball (Peleusball).....	666 003
1	Bürette Klarglas, 50 ml, seitlicher Hahn.....	665 847
1	Trichter PP, 25 mm Ø.....	665 816
1	Bürettenhalter für 1 Bürette, Rollenhalterung ...	666 559
1	Stativfuß V-förmig, klein.....	300 02
1	Stativstange 75 cm, 12 mm Ø.....	300 43
1	Sockel.....	300 11
1	Stativstange 25 cm, 10 mm Ø.....	301 26
2	Doppelmuffe S.....	301 09
2	Universalklemme 0...80 mm.....	666 555
1	Schliff-Fett, 60 g.....	661 082
1	Phosphorsäure, 10 %, 100 ml.....	674 3440
1	Natronlauge, 1 mol/l, 500 ml.....	673 8421
1	Pufferlösung pH 4,00, 250 ml.....	674 4640
1	Pufferlösung pH 7,00, 250 ml.....	674 4670
1	Wasser, rein, 1 l.....	675 3400
Zusätzlich empfehlenswert:		
1	Thymolphthaleinlösung, 0,1 %, 50 ml.....	675 1600
Zusätzlich erforderlich:		
1	Computer mit Windows XP, Vista, 7 oder 8	

Versuchsaufbau und -vorbereitung

Versuchsaufbau

Aus dem Stativfuß mit der langen Stativstange sowie Magnetührer, Becherglas und Bürette eine Titrierapparatur aufbauen (siehe Abbildung 1). An diesem Stativ mit Doppelmuffe und Universalklemme auch den Tropfenzähler befestigen. Tropfenzähler und Bürette so ausrichten, dass die Tropfen mittig durch den Tropfenzähler fallen.

Am kleinen Stativ aus Sockel und kurzer Stativstange die pH-Elektrode fixieren. Die Einbauhöhe der pH-Elektrode sollte so eingestellt werden, dass das Messdiaphragma später einerseits vollständig in die Flüssigkeit eintaucht, andererseits die Glasmembran nicht vom rotierenden Rührstäbchen beschädigt werden kann.

Die pH-Elektrode an den pH-Adapter S anschließen. Den pH-Adapter S auf den oberen Eingang (Eingang A) am Sensor-CASSY stecken. Auf den unteren Eingang (Eingang B) den Timer S stecken. Daran den Tropfenzähler anschließen. Das Sensor-CASSY mit einem Rechner mit der Software CASSY Lab verbinden.

Vorbereitung des Tropfenzählers in CASSY Lab

1. Die Bürette über den Trichter bis über die Nullmarkierung mit 1-molarer Natronlauge (Maßlösung) befüllen. Ein Becherglas unter die Bürette auf den Magnetührer stellen.

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 vollständig mit Maßlösung gefüllt ist. Die Markierung der Bürette sollte über die gesamte Länge gut ablesbar sein.

2. [Einstellungen in CASSY Lab laden](#).

3. Zur Überprüfung, ob der Tropfenzähler richtig zählt, die Bürette auf tropfend stellen und Tropfen zählen lassen.

Hinweis: Sollte nicht jeder Tropfen gezählt werden, überprüfen, ob die Tropfen von der Lichtschranke erfasst werden. Sie leuchten dann kurz rot auf. Geschieht dies nicht, Bürette und/oder Tropfenzähler verschieben.

4. Zur Kalibrierung (Bestimmen der Tropfengröße) 10 ml Natronlauge heraustropfen lassen und die Tropfen zählen lassen.

5. Das durchschnittliche Volumen eines Tropfens NaOH wird in CASSY Lab mit einer Formel berechnet. Dazu lautet die allgemeine Formel „NB1 * V0 / N0“. NB1 sind dabei die Anzahl der Tropfen (z.B. 188), V0 das Gesamtzugabevolumen (hier: 10 ml) und N0 die gezählten Tropfen nach 10 ml. Werte für NB1 und V0 eintragen.

6. Die Bürette erneut bis zur Nullmarkierung füllen.

Kalibrieren der pH-Elektrode in CASSY Lab

Für genaue Messungen muss vor einer neuen Messung eine Kalibrierung der pH-Elektrode erfolgen:

1. In Einstellungen pH A1 **Korrigieren** wählen.

2. pH-Elektrode mit destilliertem Wasser abspülen und in die Pufferlösung pH 7,00 eintauchen.

3. Als ersten Sollwert 7,00 eintragen und nach Erreichen eines stabilen Messwertes die Schaltfläche **Offset korrigieren** betätigen.

4. pH-Elektrode mit destilliertem Wasser abspülen und in die Pufferlösung pH 4,00 eintauchen.

5. 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 wieder verwendet werden.

Versuchsdurchführung

1. In das Becherglas ungefähr 100 ml destilliertes Wasser vorlegen und mit der Pipette genau 10 ml Phosphorsäure (10%, ca. 1,1 M) zugeben.


2. Zur Verdeutlichung des Umschlagspunktes (Äquivalenzpunkt) können wenige Tropfen Thymolphthaleinlösung (Umschlagspunkt: pH 9,3 bis 10,5) als Indikator zugegeben werden.

3. Die Messreihe mit  starten.

4. Den Hahn an der Bürette vorsichtig aufdrehen und die Natronlauge langsam zutropfen lassen.

5. Alle fünf Sekunden wird automatisch ein Messwert (Volumen und pH-Wert) aufgenommen. Auf eine gleichbleibende Tropfgeschwindigkeit achten.

6. Nun entsteht automatisch eine Titrationskurve.

7. Nach 40 ml NaOH-Zugabe den Hahn zudrehen und die Messung mit  stoppen.

Hinweis: Nun kann die Kalibrierung überprüft werden, indem die Gesamtanzahl der Tropfen (N0) und das genaue Volumen an zugegebener NaOH (V0) abgelesen und eingetragen wird. Alternativ kann auch nur hier die Kalibrierung erfolgen.



Beobachtung

Die Phosphorsäurelösung ist zu Beginn des Versuches farblos. Der pH-Wert beträgt ca. 1,5. Durch Zutropfen der Natronlauge steigt der pH-Wert langsam an. Bei einem pH-Wert von ca. 9,5 färbt sich die Lösung blau. Vorher können schon blaue Schlieren an der Eintropfstelle sichtbar sein, die jedoch durch Umrühren wieder verschwinden. Die Titrationskurve

zeichnet sich durch zwei Äquivalenzpunkte (Wendepunkte in der Kurve) aus.

Auswertung

Ermittlung der Äquivalenzpunkte

Die Ermittlung der Äquivalenzpunkte ($V = V_{eq}$) erfolgt leicht in CASSY Lab. Im Diagramm mit der rechten Maustaste das Kontextmenü auswählen. Bei  **weitere Auswertungen** den Unterpunkt  **Äquivalenzpunkt bestimmen** wählen. Den Kurvenbereich markieren, innerhalb dessen der Äquivalenzpunkt ermittelt werden soll. Nun wird der berechnete Äquivalenzpunkt im Diagramm angezeigt. Die dazu gehörenden Werte stehen unten in der Statuszeile und können mit der Maus als Text an eine beliebige Stelle im Diagramm übertragen werden. Gleiches für den zweiten Äquivalenzpunkt durchführen (siehe Abb. 2).

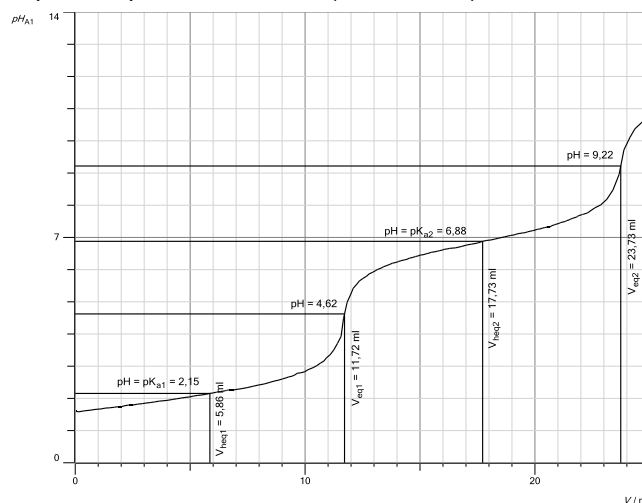


Abb. 2: Titrationskurve mit eingezeichneten Äquivalenz- und Halbäquivalenzpunkten.

pKs-Werte der Protolysestufen

In CASSY Lab werden zusätzlich die Halbäquivalenzpunkte (V_{heq}) angegeben (siehe Abb. 2). Diese entsprechen nach der Henderson-Hasselbalch-Gleichung dem pKs-Wert der jeweiligen Protolysestufe. Bei der Zugabe von genau der Hälfte der Base, die zur vollständigen Neutralisation der Säure führen würde, liegen Säure und Base in gleicher Konzentration vor.

$$pH = pK_s + \log_{10} \frac{c(A^-)}{c(HA)}, \text{ mit } c(A^-) = c(HA)$$

$$pH = pK_s + \log_{10}(1), \text{ mit } \log_{10}(1) = 0$$

$$pH = pK_s$$

Die pKs-Werte sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Der pKs-Wert der dritten Protolysestufe kann auf diese Weise nicht ermittelt werden, da Phosphorsäure in wässriger Lösung nie vollständig dissoziiert.

Die Pufferbereiche von Phosphat

Zwischen den beiden Äquivalenzpunkten ändert sich der pH-Wert über ein weites Volumen wenig: Die Lösung verhält sich als Puffer. In Pufferlösungen liegen gleichzeitig größere Mengen einer schwachen Säure und ihrer konjugierten Base vor. Mehrprotonige Säuren zeigen so viele Pufferbereiche, wie sie Protonen abgeben können. Der Pufferbereich liegt in jedem Fall um den pKs-Wert (siehe Tab. 1).

Der pH-Wert steigt auch in den Pufferbereichen leicht an. Die Steigung kann mit Ausgleichsgeraden visualisiert wer-

den. Dafür ist in CASSY Lab die Darstellung „Geradenauswertung“ vorbereitet: Nach Klicken der rechten Maustaste im Diagramm den Menüpunkt **f(x) Anpassung durchführen** → **Ausgleichsgerade** symmetrisch zum jeweiligen Halbäquivalenzpunkt V_{heq} einen schmalen Kurvenbereich in einer der Pufferzonen markieren. Gleiches mit den anderen beiden Pufferzonen durchführen. Die drei Geraden sollten aufgrund der Hendersen-Hasselbalch Gleichung (siehe oben) nahezu parallel verlaufen (siehe Abb. 3). Leichte Ungenauigkeiten durch Änderung des Volumens infolge der KOH-Zugabe und durch Erreichen der Grenzen des Messbereichs der pH-Elektrode sind jedoch gegeben.

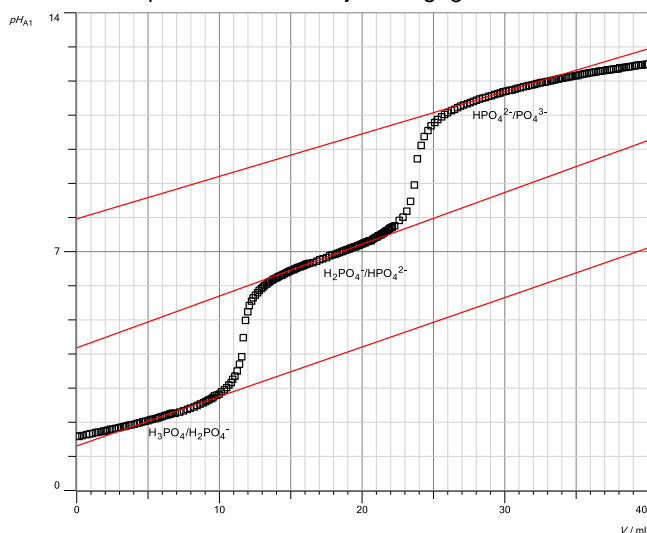


Abb. 3: Titrationskurve mit eingezeichneten Puffergeraden.

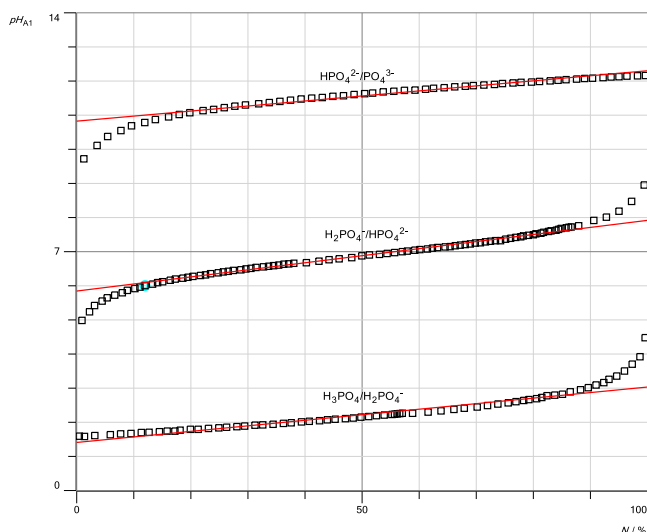


Abb. 4: Pufferungskurven mit eingezeichneten Puffergeraden.

Die Pufferungskurven von Phosphat

Trägt man den pH-Wert gegen die prozentuale Neutralisation N jeder der drei Pufferstufen auf, so ist der jeweilige Pufferbereich deutlicher dargestellt. Dafür werden zunächst die drei Äquivalenzpunkte in CASSY Lab eingetragen. Den ersten und zweiten Äquivalenzpunkt aus dem Diagramm „Standard“ entnehmen und als Parameter eintragen. Der dritte Äquivalenzpunkt wird mit einer Formel aus dem ersten berechnet.

Der Neutralisationsgrad N wird in CASSY Lab aus den Äquivalenzpunkten berechnet. In der Darstellung „Pufferungskurven“ werden die drei Abschnitte der Titrationskurve übereinander in ein Diagramm gelegt. Zur weiteren Auswertung können in das Diagramm wie oben beschrieben Geraden der Steigung der Pufferkurven eingefügt werden.

Ergebnis

Äquivalenzpunkte und pK_S-Werte

Die Titrationskurve enthält zwei Äquivalenzpunkte. Für den ersten wurde ein Volumen von ca. $V_{\text{eq}} = 11,7$ ml Natronlauge zugegeben. Für den zweiten Äquivalenzpunkt wurde ein Volumen von $V_{\text{eq}2} = 23,7$ ml hinzugegeben, also in etwa das Doppelte (siehe Tab.1).

Der pH-Wert des ersten Äquivalenzpunktes liegt mit 4,6 im Sauren, weil die erste Protolysestufe der Phosphorsäure stärker sauer als die Natronlauge basisch. Der zweite Äquivalenzpunkt liegt bei pH 9,2. Hier ist die Natronlauge eine stärkere Base als die zweite Protolysestufe eine Säure ist.

Die gemessenen pK_S-Werte (Halbäquivalenzpunkte) sind in Tab. 1 eingetragen. Für die dritte Stufe kann kein Wert bestimmt werden.

Pufferwirkung und pK_S-Werte

Aus den Pufferungskurven in Abb. 4 kann leicht der Bereich herausgelesen werden, in dem die Phosphate als Puffer verwendet werden können. Die Daten sind in Tab. 1 zusammengefasst. Besonders der Puffer der 2. Protolysestufe wird häufig verwendet, z.B. in der Biologie, da so Lösungen neutral gehalten werden können.

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 3 M KCl-Lösung stecken und aufbewahren.

Hinweis zur Lagerung von pH-Elektroden: pH-Elektroden dürfen nicht austrocknen. Sie müssen immer in einer 3 M KCl-Lösung aufbewahrt werden. Statt Kunststoffkappen eignen sich dazu besser Aufbewahrungsgefäße (z. B. 667 4195).

Tab. 1: Zusammenfassung der Ergebnisse der Titration von Phosphorsäure mit Natronlauge.

	Säure	Konjugierte Base	Äquivalenzpunkt	pK _S -Wert (gemessen)	pK _S -Wert (Literatur)	Pufferbereich
1. Protolyse	H ₃ PO ₄	H ₂ PO ₄ ⁻	11,7 ml	2,2	2,1	pH 1 - 3
2. Protolyse	H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ²⁻	23,7 ml	6,9	7,1	pH 6 - 8
3. Protolyse	HPO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	35,1 ml	--	12,3	--