

Bestimmung des Gehalts von Phosphorsäure in einem Cola-Getränk

Versuchsziele

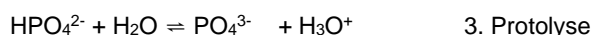
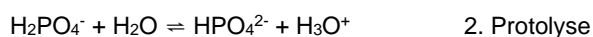
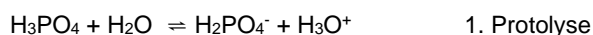
- Die Titration als analytische Untersuchung von Lebensmitteln
- Potentiometrische Titration zur Verfolgung einer Säure-Base Reaktion
- Anwendungen von Äquivalenzpunkte, pH-Wert, pKs-Wert
- Die Titration als quantitative analytische Methode
- Eigenschaften von mehrprotonigen Säuren

Grundlagen

In der Lebensmittelindustrie werden viele Zusatzstoffe und Säuerungsmittel verwendet, um Lebensmittel haltbarer zu machen und diese im Geschmack zu verfeinern. So wird in Cola-Getränken z.B. das Säuerungsmittel E338 beigegeben, welches Phosphorsäure darstellt.

Generell handelt es sich bei Lebensmitteln um Gemische. Diese müssen oft aufwändig aufgetrennt werden, will man Einzelbestandteile untersuchen. Alternativ dazu wird bei der Untersuchung die Eigenschaft des zu analysierenden Stoffes, ausgenutzt, die für diesen charakteristisch ist. Bei starken Säuren wie Phosphorsäure ist dies der niedrige pKs-Wert. Der Gehalt von Phosphorsäure kann daher in einer einfachen Titration bestimmt werden.

Phosphorsäure ist eine dreiprotonige und im 1. Protolyseschritt verhältnismäßig starke Säure. Sie zerfällt in abhängig vom pH-Wert in drei Protolyseschritten schließlich zum Phosphatanion und drei Oxoniumionen:



Je höher der pH-Wert ist, desto höhere Protolyseschritte liegen vor. Dabei stellt jeder Protolyseschritt eine Gleichgewichtsreaktion dar. Dieses Verhalten ist typisch für mehrprotonige Säuren, da Protonen in einer anionischen Spezies stärker gebunden wird, als in einer neutralen oder gar kationischen Spezies.

Die Gleichgewichte der einzelnen Protolyseschritte können als unabhängig voneinander betrachtet werden, da die pKs-Werte der einzelnen Spezies um den Faktor 5 variieren. Daher können bei einer Titration von Phosphorsäure auch drei verschiedene Äquivalenzpunkte beobachtet werden, die jeweils einer äquimolaren Umsetzung mit $\text{NaOH}_{(\text{aq.})}$ entsprechen.

Bei der Titration in diesem Versuch wird der pH-Wert volumenabhängig aufgetragen. Ziel des Versuchs ist es, die Phosphorsäurekonzentration in einem Cola-Getränk zu bestimmen. Dazu wird der 1. Äquivalenzpunkt verwendet. Mit der folgenden Formel kann aus dem Volumen verbrauchter Natronlauge dann die Konzentration c der Phosphorsäure in der Lösung berechnet werden. Dabei beschreibt c die Konzentration in mol/L und V das verwendete Volumen in Litern. Der Index S beschreibt die Säure, wobei der Index B die Base ist.

$$c_S \cdot V_S = c_B \cdot V_B$$



Abb. 1: Versuchsaufbau.

Gefährdungsbeurteilung

Die Phosphorsäurenkonzentration in Cola-Getränken ist sehr gering, daher ist dafür keine Vorsichtsmaßnahme vorhergesehen.

Natronlauge ist eine starke Base und somit ätzend. Auch in geringen Konzentrationen sollte daher mit Schutzkleidung und Schutzbrille gearbeitet werden.

Natronlauge, 0,1 mol/L	
	<p>Gefahrenhinweise</p> <p>H314 Verursacht schwere Verätzungen auf der Haut und schwere Augenschäden.</p> <p>H410 Kann gegenüber Metallen korrosiv sein.</p>
<p>Signalwort: Gefahr</p>	<p>Sicherheitshinweise</p> <p>P280 Schutzhandschuhe / Schutzkleidung / Augenschutz / Gesichtsschutz tragen.</p> <p>P301+P330+P331 BEI VERSCHLUCKEN: Mund ausspülen. KEIN Erbrechen herbeiführen.</p> <p>P305+P351+P338 BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen.</p> <p>P309+P310 BEI Exposition oder Unwohlsein: Sofort GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen.</p>

Geräte und Chemikalien

1 Pocket-CASSY 2 Bluetooth	524 018
1 CASSYLab 2	524 220
1 pH-Adapter S.....	524 0672
1 pH-Elektrode, BNC-Stecker.....	529 672
2 Becherglas, Boro 3.3, 400 mL, nF.....	664 131
1 Becherglas, Boro 3.3, 250 mL, nF.....	664 130
1 Bürette Klarglas, 25 mL, seitlicher Hahn	665 845
1 Bürettenhalter für 1 Bürette, Rollenhalterung ..	666 559
2 Doppelmuffe S.....	301 09
1 Universalklemme 0...80 mm	666 555
1 Magnetrührer Mini	607 105
1 Magnetrührstäbchen.....	666 851
1 Stativfuß V-förmig, klein	300 02
1 Sockel.....	300 11
1 Stativstange 25 cm, 10 mm Ø	301 26
1 Stativstange 50 cm, 10 mm Ø	301 27
1 Spritzflasche PE, 500 mL	661 243
1 Natronlauge, 0,1 mol/L, 500 mL	673 8410
1 Pufferlösung pH 4,00, 250 mL.....	674 4640
1 Pufferlösung pH 7,00, 250 mL.....	674 4670
1 Wasser rein, 1l	675 3400

Zusätzlich erforderlich:

- 1 Computer mit Windows XP, Vista, 7, 8,10 mit USB-Schnittstelle
- 1 Cola-Getränk

Versuchsaufbau und -vorbereitung

Versuchsvorbereitung

Am Vortag wird ein Cola-Getränk von überschüssigem Hydrogencarbonat befreit. Hierbei wird das Cola-Getränk aufgrund größerer Oberfläche in ein 400 ml gegeben und 2 Stunden lang gerührt.

Alternativ das Cola-Getränk über Nacht offen im Becherglas stehen lassen.

Versuchsaufbau

Es wird eine Apparatur gemäß Abbildung 1 aufgebaut. Dabei wird aus dem Stativfuß mit langer Stativstange, einem Magnetrührer, sowie 250-mL-Becherglas und Bürette die Apparatur aufgebaut. Mit Hilfe des Bürettenhalters wird die Bürette befestigt. Dabei wird die Bürette so mit dem Hahn ausgerichtet, dass mittig auf die Volumenanzeige geblickt werden kann. Am Sockel mit dazugehöriger kleiner Stativstange wird mit Hilfe einer Doppelmuffe und Universalklemme die pH-Elektrode befestigt. Die Höhe sollte dabei so eingestellt werden, dass bei der späteren Messung das Diaphragma vollständig in die Lösung eintaucht, die Membran aber nicht vom rotierenden Magnetrührstäbchen erfasst wird und dabei beschädigt werden kann.

Nun wird die pH-Elektrode an den pH-Adapter S angeschlossen. Diese wird auf den Eingang am Pocket-CASSY 2 angesteckt. Das Pocket-CASSY wird mit einem Rechner über eine USB-Schnittstelle verbunden.

[Die Einstellungen in CASSYLab laden.](#)

Kalibrieren der pH-Elektrode in CASSY Lab

Die pH-Elektrode muss vor Beginn des Versuchs mit Hilfe der zugehörigen Pufferlösungen kalibriert werden.

Dabei wird zunächst CASSYLab gestartet. Im nächsten Schritt wird die Elektrode im Programm angeklickt und in Einstellungen wird **pHA1 Korrigieren** angewählt. Hierbei wird die pH-Elektrode mit destilliertem Wasser abgespült und in eine Lösung des Puffers (pH = 7) eingetaucht. Wenn der pH-Wert auf der Anzeige konstant bleibt, wird der Sollwert 7,00 eingetragen und die Schaltfläche **Offset/Faktor korrigieren** bestätigt. Nun wird die pH-Elektrode erneut mit destilliertem Wasser gespült und in eine Lösung mit dem Puffer (pH = 4) eingetaucht. Nach Erreichen eines konstanten Wertes wird der Sollwert 4,00 eingetragen und nochmals mit **Offset/Faktor korrigieren** bestätigt.


Hinweis: Die gespeicherte Kalibrierung kann bei gleichem CASSY, pH-Elektrode und pH-Adapter erneut verwendet werden. Die Reihenfolge der Pufferlösungen ist willkürlich.

Versuchsdurchführung


Im ersten Schritt wird die Bürette mit 0,1 M Natronlauge aufgefüllt und es wird darauf geachtet, dass der Meniskus der Lösung auf 0 mL steht. Falls beim Einfüllen zu viel in die Bürette gerät, kann die überschüssige Lösung über den Hahn abgelassen und in einem Becherglas aufgefangen werden.

Hinweis: Sollte der Hahn schwergängig sein, kann dieser mit wenig Schliff fett am Schliff des Hahns (Öffnung nicht verstopfen) leichtgängiger gemacht werden.

In einem 250-mL-Becherglas werden 150 ml entgastes Cola-Getränk eingefüllt. In das Becherglas wird die pH-Elektrode eingetaucht und ein Magnetrührstäbchen beigelegt. Der Magnetrührer wird eingeschaltet und es wird eine schnelle Rotation eingestellt, damit es zu einer guten Durchmischung kommt. Nun wird darauf gewartet, dass sich ein konstanter pH-Wert einstellt. Dieser sollte bei etwa 1,9 – 2,2 liegen.

Nun wird im Programm CASSYLab die Messung gestartet. Der Hahn der Bürette wird so geöffnet, dass die Tropfgeschwindigkeit der Natronlauge konstant und nicht zu schnell ist (etwa 1 - 2 Tropfen pro Sekunde). Während der Messung wird alle 0,5 ml manuell ein Messpunkt aufgenommen. Dabei kann dies mit Hilfe einer Computermaus durch Linksklick auf  **Messwert aufnehmen** geschehen oder durch Betätigen des Knopfes am Pocket CASSY 2. Es ist dabei sorgfältig zu beachten, dass der Messpunkt in 0,5-mL-Abständen aufgenommen wird.

Nun kann die halbautomatische Entstehung der Titrationskurve verfolgt werden.

Nach Zugabe von einer Bürette (25 mL) Natronlauge, wird die Messung beendet, indem die Schaltfläche  **Messung beenden** bestätigt wird.

Hinweis: Das Cola-Getränk darf nur bei Raumtemperatur titriert werden. Abweichende Temperaturen führen zu verfälschten Ergebnissen.

Wenn in CASSYLab die Werte manuell aufgenommen werden, sollte keine Messung angehängen werden, da diese sonst am Ende der vorherigen Messung beginnt und eine Auswertung des Versuchs dadurch nicht mehr möglich ist.

Zur Reproduzierbarkeit der Messung sollte der Versuch zweimal gemacht werden und vergleichend untersucht werden.




Beobachtung

Zu Beginn weist das Cola-Getränk einen niedrigen pH-Wert auf. Nach kontinuierlicher Zugabe an Natronlauge steigt dieser langsam an und die Steigung weist an einigen Punkten sehr große Sprünge auf.

Es kann die Entstehung der Titrationskurve verfolgt und schon interpretiert werden.

Auswertung

Ermittlung der Äquivalenzpunkte

Die Ermittlung der Äquivalenzpunkte erfolgt leicht in CASSYLab. Hierbei wird im Diagramm mit einem Rechtsklick eine Anzeige geöffnet. Die Schaltfläche  **weitere Auswertungen** wird angewählt und der Unterpunkt  **Äquivalenzpunkt bestimmen** wird bestätigt. Nun wird der Kurvenbereich markiert, in welchem einer der Äquivalenzpunkte vermutet wird. Der berechnete Äquivalenzpunkt wird nun im Diagramm angezeigt. Weitere Informationen können dann mit Rechtsklick  **Markierung setzen**, Unterpunkt **ABC Text** im Diagramm als Text angezeigt und positioniert werden. Analog gilt dieses Verfahren auch für weitere Äquivalenzpunkte im Kurvenverlauf (vgl. Abb. 2).

Wie aus Abbildung 2 zu entnehmen ist, ist der zweite Äquivalenzpunkt im Titrationsverlauf nur sehr schwer zu erkennen. Dies liegt an der niedrigen Konzentration von Phosphorsäure in Cola-Getränken. Für die Auswertung reicht es, mit dem ersten Äquivalenzpunkt zu arbeiten. Dabei ist die äquimolare Umsetzung mit NaOH in der ersten Protolysestufe zu beachten.

An den Äquivalenzpunkten ist ein fast streng monotoner Anstieg des pH-Wert zu entnehmen. Im Wendepunkt herrscht dann ein Gleichgewicht zwischen Säure und Base. Zwischen den Äquivalenzpunkten, welche durch die Protolysestufen der Phosphorsäure hervorgerufen werden, ist kaum ein Anstieg festzustellen. Dies liegt in einer Pufferwirkung der einzelnen Protolysestufen der Phosphorsäure. In Pufferlösungen liegen gleichzeitig größere Mengen einer schwachen Säure und der korrespondierenden Base vor. Dabei zeigen mehrprotonige Säuren so viele Pufferbereiche an, wie sie Protonen abgeben können.

Der pH-Wert des ersten Äquivalenzpunkt liegt mit 4,2 im sauren Bereich.

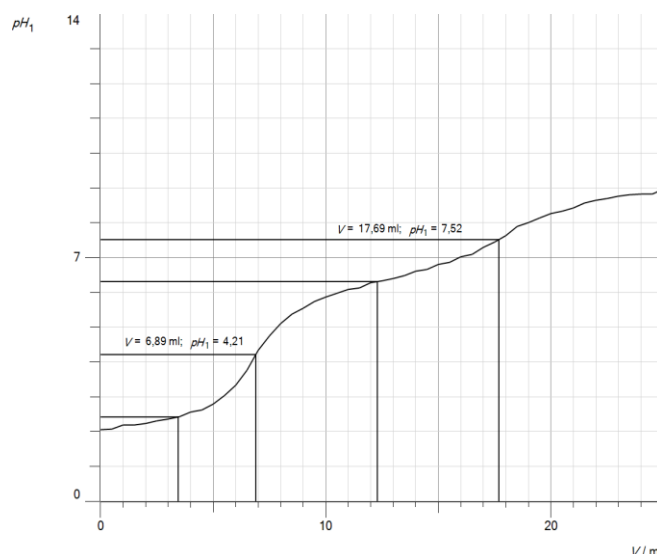


Abb. 2: Titrationskurve eines Cola-Getränks mit Äquivalenz- und Halbäquivalenzpunkten.

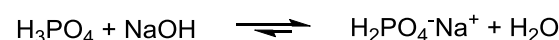
Ergebnis

Äquivalenzpunkte und pH-Bereich

Die Titrationskurve enthält zwei Äquivalenzpunkte, wobei nur der erste scharf zu erkennen ist. Für den ersten wurde ein Volumen von $V_{\text{eq}} = 6,9$ ml Natronlauge 0,1 M zugegeben. Für den zweiten wurde ein Volumen von $V_{\text{eq}} = 17,7$ ml zugegeben. Wie schon zu erkennen ist, ist der zweite Äquivalenzpunkt nicht bei doppelter Natronlaugezugabe. Aus diesem Grund wird für weitere Berechnungen nur der erste Äquivalenzpunkt verwendet.

Bestimmung des Gehalts von Phosphorsäure

Für die Phosphorsäurebestimmung wird nur der erste Protolyseschritt betrachtet. Also gemäß



In der wässrigen Lösung wird das Dihydrogenphosphat-Anion nicht in der Salz Formel zu finden sein, sondern liegt dissoziiert als Natrium-Kation und Dihydrogenphosphat-Anion vor. Dabei wird ein Äquivalent Natriumhydroxid verbraucht, um Phosphorsäure einfach zu deprotonieren. Demnach kann die Konzentration der Phosphorsäure wie folgt bestimmt werden:

$$c_s \cdot V_s = c_B \cdot V_B$$

Umstellen nach der gesuchten Säurekonzentration liefert:

$$c_s = \frac{c_B \cdot V_B}{V_s}$$

Es wird die Konzentration der Phosphorsäure gesucht. Einsetzen der ermittelten Werte liefert für Konzentration von Phosphorsäure in der Probe

$$c_s = \frac{0.00689 \text{ L} \cdot 0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{0.150 \text{ L}} \cdot 9 = 4.59 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$$

Nun wird mit der molaren Masse M (98 g/mol) der Phosphorsäure der Wert gemäß nachfolgender Gleichung verrechnet, um die exakte Menge m zu erhalten.

$$m = c \cdot M = 0.00459 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 98 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 0,450 \frac{\text{g}}{\text{L}} \equiv 450 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$$

Die Cola-Probe hat also ein Phosphorsäure-Gehalt von 450 mg/l. In der untersuchten Probe (150 ml) befinden sich 67,5 mg Phosphorsäure.

Literaturwerte für den Gehalt von Phosphorsäure (E338) in Cola-Getränken belaufen sich beim Hersteller Coca-Cola auf 170 mg/L und andere Datenbanken verweisen auf eine generelle Maximalkonzentration von 700 mg/L in Lebensmitteln.

Reinigung und Entsorgung

Den Inhalt des Becherglases kann im Ausguss entsorgt werden, ebenso überschüssige verdünnte Natriumhydroxid-Lösung. Anschließend mit viel Wasser nachspülen. Sämtliche benutzte Glasgeräte werden mit destilliertem Wasser mehrfach ausgespült und im Ausguss entsorgt. Die pH-Elektrode wird mit destilliertem Wasser abgespült und in die Kappe mit 3 M KCl-Lösung aufgesteckt und aufbewahrt.

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

Bemerkungen

Mit diesem Versuchsaufbau können auch andere Fragestellungen untersucht werden, z.B. der Vergleich eines Cola-Getränks verschiedener Hersteller oder verschiedene Cola-Getränke eines Herstellers (Normale vs. Diät-Variante).

Weiterhin kann kohlenensäurehaltige Cola mit entgaster Cola vergleichend untersucht werden.