

2. Seminar: Acidimetrische Bestimmung von Phosphorsäure

LA-AGP 2018

Katharina Köhler

Gliederung

Einleitung

Titrimetrie

Theorie

Autoprotolyse der Wassers

pH-Wert

Puffergleichung

1. Quantitative Analyse

Durchführung

Sonstiges

Literatur

Gliederung

Einleitung

Titrimetrie

Theorie

Autoprotolyse der Wassers

pH-Wert

Puffergleichung

1. Quantitative Analyse

Durchführung

Sonstiges

Literatur

Einleitung

Ziel:

- ▶ Beantwortung der Frage wie viel eines gesuchten Stoffes in einer Probe enthalten ist.

Methoden:

1. **Klassisch:**

Masse- oder Volumenbestimmung nach *chemischer* Umsetzung.

Berechnung der gesuchten Menge mit stöchiometrischen Umrechnungsfaktoren.

(↳ leiten sich aus molaren Massen M der an der Reaktion beteiligten Stoffe ab)

Prinzipien:

- Gravimetrie bzw. Gewichtsanalyse
- Titrimetrie bzw. Maßanalyse (Wiegen ohne Waage)

2. **Instrumentell:**

Messung konzentrationsabhängiger *physikalischer* Eigenschaften.

Berechnung der Konzentration c , Masse m oder Stoffmenge n aus den Messwerten.

(→ spezielle Geräte erforderlich)

Titrimetrie

Prinzip:

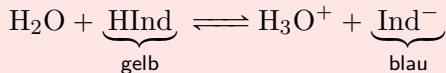
- ▶ Messung des verbrauchten Volumens einer Reagenzlösung mit bekannter Konzentration (= Maßlösung).
- ▶ Der Probelösung wird nur so viel Maßlösung zugesetzt, wie für die Umsetzung des zu bestimmenden Stoffs gerade erforderlich ist (Äquivalenzpunkt).
- ▶ Aus dem bis zum Äquivalenzpunkt verbrauchten Volumen der Maßlösung und Kenntnis der Reaktionsgleichung lassen sich m und n berechnen.

Vorraussetzungen:

- ▶ Die Reaktion muss schnell, vollständig und eindeutig ablaufen.
- ▶ Herstellung einer Maßlösung muss möglich sein (Stabilität).
- ▶ Äquivalenzpunkt \simeq Endpunkt der Titration
Endpunkt der Titration nicht immer so einfach zu erkennen \Rightarrow
Verwendung von Indikatoren! (s. Vorlage 6)

Indikator

(Meist organischer) Hilfsstoff, den man einer zu titrierenden Lösung zusetzt und der durch eine sichtbare Veränderung (Farbumschlag, Trübung) den Endpunkt der Titration anzeigt. Indikatoren sind selbst schwache Säuren oder Basen.



Klassifizierung

Die Titrationsen lassen sich anhand verschiedenen Aspekte klassifizieren:

1. Reaktionstyp

- Säure-Base-Titration (Alkalimetrie, Acidimetrie)
- Fällungstitration
- Komplexbildungstitration
- Redoxtitration

2. Endpunkterkennung

- chemischer Indikator
- physikalischer Indikator

3. Titrationsart

- Direkte Titration
- Inverse Titration
- Indirekte Titration
- Rücktitration

Gliederung

Einleitung

Titrimetrie

Theorie

Autoprotolyse der Wassers

pH-Wert

Puffergleichung

1. Quantitative Analyse

Durchführung

Sonstiges

Literatur

Autoprotolyse der Wassers

- ▶ Aufgrund der Eigendissoziation (Autoprotolyse) ist Wasser leitfähig:



- ▶ Massenwirkungsgesetz:

$$K = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{H}_2\text{O})} \quad (2)$$

Ampholyte

Moleküle, die je nach Reaktionspartner als Säure (Protonen abgeben) oder Base (Protonen aufnehmen) reagieren.

- ▶ Da die Ionenkonzentration in reinem Wasser sehr klein ist gilt:

$$c(\text{H}_2\text{O})_{\text{gesamt}} = c(\text{H}_2\text{O}) + \underbrace{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-)}_{\text{sehr klein}}$$

$$\hookrightarrow c(\text{H}_2\text{O})_{\text{gesamt}} \approx c(\text{H}_2\text{O}) = \text{konstant}$$

$$c(\text{H}_2\text{O}) = \frac{\rho(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{1000 \text{ g/L}}{18 \text{ g/mol}} = 55.56 \text{ mol/L}$$

- ▶ Ionenprodukt des Wassers K_w :

$$\boxed{K \cdot c(\text{H}_2\text{O}) = K_w = c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-) = 10^{-14} \frac{\text{mol}^2}{\text{L}^2}} \quad (3)$$

- ▶ für reines Wasser gilt (Spezialfall):

$$c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) = \sqrt{K_w} = 10^{-7} \text{ mol/L}$$

pH-Wert

nur für wässrige Systeme

- ▶ Verschiebung des Gleichgewichts (1) durch Zugabe von Säure oder Base.
- ▶ Gleichung (3) gilt weiterhin.
- ▶ Angabe der Konzentrationen in $c(\text{H}^+)$ und $c(\text{OH}^-)$ unpraktisch.

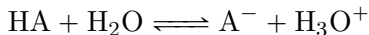
$$c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-) = 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2$$

$$\xrightarrow{-\log_{10}} \quad \text{pH} + \text{pOH} = 14$$

- ▶ für reines Wasser gilt (Spezialfall):

$$\boxed{\text{pH} = \text{pOH} = 7}$$

- ▶ Lösen von Säure HA in Wasser (korrespondierende Base A^-):



- ▶ Gleichgewichtskonstante:

$$K = \frac{c(A^-) \cdot c(H_3O^+)}{c(HA) \cdot c(H_2O)} \quad (4)$$

$$K \cdot c(H_2O) = K_S = \frac{c(A^-) \cdot c(H_3O^+)}{c(HA)} \quad (5)$$

$$-\log_{10}(K_S) = pK_S \quad (6)$$

- ▶ Je kleiner pK_S desto stärker die Säure/Base.
 - ▶ $pK_S(pK_B) \leq -1.74$: sehr starke Säure/Base
 - ▶ $-1.74 \leq pK_S(pK_B) \leq 4.5$: starke Säure/Base
 - ▶ $4.5 \leq pK_S(pK_B) \leq 9.5$: schwache Säure/Base
 - ▶ $9.5 \leq pK_S(pK_B) \leq 15.74$: sehr schwache Säure /Base
 - ▶ $pK_S(pK_B) \geq 15.74$: extrem schwache Säure/Base

Allgemein gilt:

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) \approx c(\text{A}^-) \text{ und } c(\text{HA}) = c(\text{HA})_0 - c(\text{H}_3\text{O}^+)$$

mit $c(\text{HA})_0 = c(\text{HA}) + c(\text{A}^-)$ Gesamtkonzentration der gelösten Säure.

$$K_S = \frac{c^2(\text{H}_3\text{O}^+)}{c(\text{HA})_0 - c(\text{H}_3\text{O}^+)} \quad (7)$$

$$\xrightarrow{\text{umstellen}} c^2(\text{H}_3\text{O}^+) + K_S \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+) - K_S \cdot c(\text{HA})_0 = 0 \quad (8)$$

$$\xrightarrow{\text{lösen}} c(\text{H}_3\text{O}^+)_{1,2} = \frac{-K_S \pm \sqrt{K_S^2 + 4K_S \cdot c(\text{HA})_0}}{2} \quad (9)$$

negative Konzentrationen nicht sinnvoll.

starke Säure:

- ▶ Gleichgewicht liegt rechts = Säure ist vollständig dissoziiert.

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) \approx c(\text{A}^-) \text{ und } c(\text{H}_3\text{O}^+) \approx c(\text{HA})_0$$

$$\xrightarrow{-\log_{10}} \boxed{\text{pH} = -\log_{10}(c(\text{HA})_0)}$$

schwache Säure:

- ▶ Gleichgewicht liegt links = Säure ist teilweise dissoziiert.

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) \approx c(\text{A}^-) \xrightarrow{\text{einsetzen}} K_S \approx \frac{c^2(\text{H}_3\text{O}^+)}{c(\text{HA})_0}$$

$$\xrightarrow{\text{umstellen}} c(\text{H}_3\text{O}^+) = \sqrt{K_S \cdot c(\text{HA})_0}$$

$$\xrightarrow{-\log_{10}} \boxed{\text{pH} = \frac{1}{2} [\text{p}K_S - \log_{10}(c(\text{HA})_0)]}$$

Henderson-Hasselbalch-Gleichung, Puffergleichung

- ▶ Puffer halten den pH einer Lsg. konstant
- ▶ Wird einer schwachen Säure HA ein Salz der korrespondierenden Base A^- zugegeben, gilt Gleichung (7) nicht mehr, da $c(H_3O^+) \neq c(A^-)$.
- ▶ Sind $c(H_3O^+)$ und $c(A^-)$ in der gleichen Größenordnung, gilt:

$$c(HA) \approx c(HA)_0$$

$$c(A^-) \approx c(A^-)_0$$

$$\xrightarrow{\text{einsetzen in Gl. (5)}} K_S = \frac{c(A^-)_0 \cdot c(H_3O^+)}{c(HA)_0}$$

$$\xrightarrow{\text{umstellen}} c(H_3O^+) = K_S \cdot \frac{c(HA)_0}{c(A^-)_0}$$

$$\xrightarrow{-\log_{10}} \boxed{\text{pH} = \text{p}K_S - \log_{10} \left[\frac{c(HA)_0}{c(A^-)_0} \right]}$$

Pufferbereich: $\Delta\text{pH} = \text{p}K_S \pm 1$.

Beispiel

$$V_{\text{Pufferlsg.,0}} = 0.5 \text{ L}$$

$$n(\text{HAc})_0 = 1 \text{ mol}$$

$$n(\text{Ac}^-)_0 = 1 \text{ mol}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_S - \underbrace{\log_{10} \left[\frac{c(\text{HAc})_0}{c(\text{Ac}^-)_0} \right]}_{=0} = 4.75$$

Zugabe von 100 mL HCl mit $c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol/L}$; $n(\text{HCl}) = 0.1 \text{ mol}$

$\Rightarrow \text{Ac}^- \xrightarrow{\text{H}^+} \text{HAc}$; $n(\text{HAc}) = 1.1 \text{ mol}$; $n(\text{Ac}^-) = 0.9 \text{ mol}$

$$\text{pH} = \text{p}K_S - \log_{10} \left[\frac{\frac{1.1 \text{ mol}}{0.6 \text{ L}}}{\frac{0.9 \text{ mol}}{0.6 \text{ L}}} \right] = 4.66$$

Gliederung

Einleitung

Titrimetrie

Theorie

Autoprotolyse der Wassers

pH-Wert

Puffergleichung

1. Quantitative Analyse

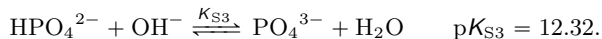
Durchführung

Sonstiges

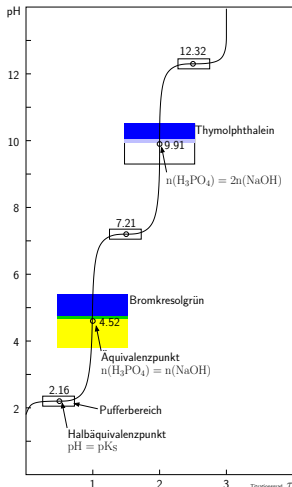
Literatur

Bestimmung von Phosphorsäure

- ▶ Protolyse mehrbasiger Säure erfolgt stufenweise:

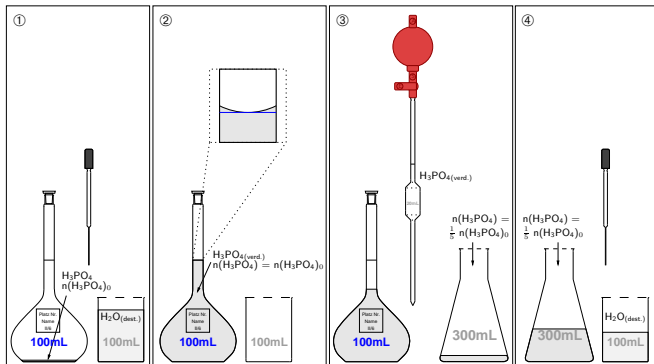


- ▶ stufenweise Titration möglich, da $K_{S1} \gg K_{S2} (\gg K_{S3})$.
- ▶ Indikatoren so wählen, dass deren Umschlagspunkte möglichst mit dem pH-Wert der Lsg. zusammenfallen (s. Vorl. 6).
- ▶ für Ampholyte gilt: $\text{pH}_{\text{ÄP}} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{S1} + \text{p}K_{S2})$



Vorbereitung

sauberen, beschrifteten 100 mL Messkolben mit Stopfen am Vorabend des Versuchs beim Assistenten abgeben. Sonst keine Durchführung möglich!

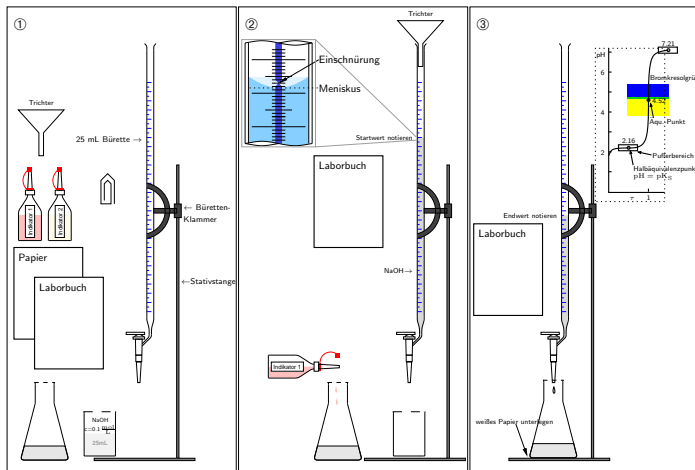
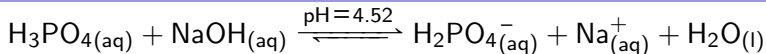


① Messkolben mit $V(\text{H}_3\text{PO}_4) = \text{unbekannt}$ und $n(\text{H}_3\text{PO}_4)_0$ wird vom Assistenten ausgegeben; ② Messkolben bis zur Marke mit $\text{H}_2\text{O}(\text{dest.})$ auffüllen, schütteln; ③ 20 mL $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{verd.})$ mit einer Vollpipette (20 mL) in einen Erlenmeyerkolben überführen; ④ auf ca. 100 mL mit $\text{H}_2\text{O}(\text{dest.})$ auffüllen.

2. Seminar: Acidimetrische Bestimmung von Phosphorsäure

1. Quantitative Analyse

Durchführung

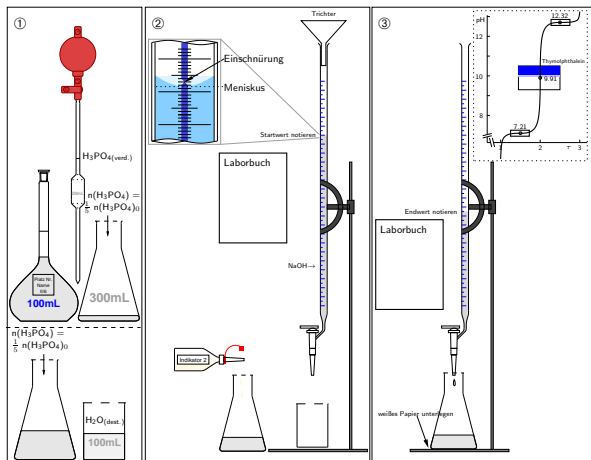
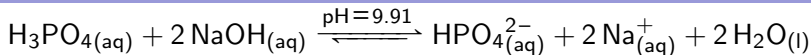


① Bürette aufbauen; ② Bürette mit NaOH-Maßlösung füllen, Startwert aufschreiben, 2 Tropfen Bromkresolgrün in den Erlenmeyerkolben geben; ③ bis zum Umschlagspunkt (Grün) titrieren unterdessen Probe schwenken, Endwert aufschreiben.

2. Seminar: Acidimetrische Bestimmung von Phosphorsäure

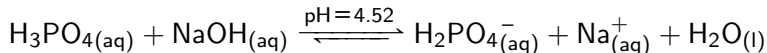
1. Quantitative Analyse

Durchführung



① weitere 20 mL Probe ab- und auffüllen; ② Bürette mit NaOH-Maßlösung füllen, Startwert aufschreiben, 2 Tropfen Thymolphthalein in den Erlenmeyerkolben geben; ③ bis zum Umschlagpunkt (**schwach Blau**) titrieren unterdessen Probe schwenken, Endwert aufschreiben.

Auswertung



▶ Gegeben:

$$c(\text{NaOH}) = 0.1 \text{ mol/L}$$

$$M(\text{NaOH}) = 40.00 \text{ g/mol}$$

$$M(\text{H}_3\text{PO}_4) = 98.00 \text{ g/mol}$$

▶ Gesucht:

$$m(\text{H}_3\text{PO}_4)_{\text{gesamt}} = ? \text{ mg}$$

▶ Gemessen:

$$\left\{ \begin{array}{l} V(\text{NaOH})_1 = 6.0 \text{ mL} \\ V(\text{NaOH})_2 = 5.9 \text{ mL} \end{array} \right\}$$

$$\Rightarrow V(\text{NaOH})_{\emptyset} = 5.95 \text{ mL}$$

- ▶ Am Umschlagspunkt gilt:

$$n(\text{H}_3\text{PO}_4) = n(\text{NaOH})$$

- ▶ mit $n = c \cdot V$ kann die Stoffmenge der verbrauchten NaOH-Maßlösung berechnet werden:

$$n(\text{NaOH}) = c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})_{\text{Ø}}$$

$$n(\text{NaOH}) = n(\text{H}_3\text{PO}_4)$$

$$= 0.1 \text{ mol/L} \cdot 5.95 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 0.595 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$= 0.595 \text{ mmol}$$

- ▶ mit $m = M \cdot n$ kann somit die gesuchte Masse $m(\text{H}_3\text{PO}_4)$ bestimmt werden:

$$m(\text{H}_3\text{PO}_4) = M(\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot n(\text{H}_3\text{PO}_4)$$

$$= 98.00 \text{ g/mol} \cdot 0.595 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$= 0.05831 \text{ g} = 58.31 \text{ mg.}$$

- ▶ **ACHTUNG** diese Masse muss noch $\cdot 5$ genommen werden, da ja jeweils nur $1/5$ der Probelösung titriert wurde!

$$m(\text{H}_3\text{PO}_4)_{\text{gesamt}} = 5 \cdot m(\text{H}_3\text{PO}_4) = \boxed{291.55 \text{ mg}}.$$

Gliederung

Einleitung

Titrimetrie

Theorie

Autoprotolyse der Wassers

pH-Wert

Puffergleichung

1. Quantitative Analyse

Durchführung

Sonstiges

Literatur

- ▶ Ausgabebereich $m(\text{H}_3\text{PO}_4)$: 250 – 500 mg
↳ berechnet $V(\text{NaOH})_{\min}$ und $V(\text{NaOH})_{\max}$.
- ▶ vor dem Einsatz, Bürette testen (Dichtigkeit, Durchlässigkeit).
- ▶ Glasgeräte (Messgenauigkeit: Becherglas \leq Erlenmeyerkolben \ll Messzylinder \ll Messpipette $<$ Messkolben \ll Vollpipette \leq Bürette); Luftblasen vermeiden.
- ▶ Hähne nur sehr sparsam fetten, um ein Zusetzen der Bohrungen zu vermeiden.
- ▶ **nur vier Versuche!**
- ▶ bis zum Erreichen von $V(\text{NaOH})_{\min}$ schnell zugeben, ab $V(\text{NaOH})_{\min}$ langsam zugeben.
- ▶ ggf. muss noch ein Titer t in die Auswertung einbezogen werden ($t \cdot V(\text{NaOH})_{\emptyset}$).

Titer

Der Titer t ist ein Korrekturfaktor, der die Abweichung der tatsächlichen Konzentration $c(\text{X})_{\text{ist}}$ von der gewünschten Konzentration $c(\text{X})_{\text{soll}}$ einer Maßlösung angibt:

$$t = \frac{c(\text{X})_{\text{ist}}}{c(\text{X})_{\text{soll}}}$$

Gliederung

Einleitung

Titrimetrie

Theorie

Autoprotolyse der Wassers

pH-Wert

Puffergleichung

1. Quantitative Analyse

Durchführung

Sonstiges

Literatur

Literatur

- ▶ Praktikumsskript
Homepage
- ▶ Schweda, Eberhard, Gerhart Jander, Ewald Blasius.
Jander/Blasius Anorganische Chemie. 16., völlig neu bearb.
Aufl. Stuttgart: Hirzel, 2012.
- ▶ Jander, Gerhart, Karl Friedrich Jahr. *Massanalyse: Theorie
Und Praxis Der Klassischen Und Elektrochemischen
Titrierverfahren*. 8., durchges. und erg. Aufl. Berlin: de
Gruyter, 1959.
- ▶ Küster-Thiel, *Rechentafeln für die Chemische Analytik*, Walter
de Gruyter. Berlin New York, 1982
- ▶ AC Lehrbücher
z.B. Riedel, HoWi