

Potentiometrische pK_s -Bestimmung schwacher Säuren

Die potentiometrische Titration schwacher Säuren ergibt bei graphischer Auswertung charakteristische Neutralisationskurven. Aus diesen sind die pK_s -Werte der Säuren abzulesen.

Aufgaben

Bestimmen Sie experimentell bei konstanter Temperatur

- die Eichfunktion des verwendeten pH-Meßgerätes
- die Titrationskurven (pH als Funktion des zugefügten Laugevolumens) von drei bis vier Säuren

Ermitteln Sie

- aus den Titrationskurven $pH = f(V_{\text{Lauge}})$ und den Kurven der 1. Ableitungen $\Delta pH / \Delta V_{\text{Lauge}} = f(V_{\text{Lauge}})$ die Äquivalenzpunkte (ml Laugeverbrauch).
- aus den Titrationskurven $pH = f(V_{\text{Lauge}})$ die dem halben Laugevolumen entsprechenden pH-Werte.
- aus den pH-Werten am Halbneutralisationspunkt die pK_s -Werte der Säuren.

Grundlagen des Versuchs

Das Dissoziationsgleichgewicht schwacher Säuren



wird beschrieben durch

$$K_s = \frac{a_{H^+} \cdot a_{A^-}}{a_{HA}} \quad (1)$$

oder

$$K_s = \frac{c_{H^+} \cdot c_{A^-}}{c_{HA}} \cdot \frac{f_{H^+} \cdot f_{A^-}}{f_{HA}}$$

Da der Aktivitätskoeffizient f_{HA} auch bei höheren Konzentrationen annähernd eins ist, kann in Gleichung (1) a_{HA} durch c_{HA} ersetzt werden, so daß man durch Logarithmieren erhält:

$$\lg K_s = \lg a_{H^+} + \lg \frac{c_{A^-}}{c_{HA}} + \lg f_{A^-}$$

Wegen

$$-\lg K_s \equiv pK_s \quad \text{und} \quad -\lg a_{H^+} \equiv pH$$

gilt:

$$pK_s = pH + \lg \frac{c_{HA}}{c_{A^-}} - \lg f_{A^-} \quad (2)$$

Bei schwachen Säuren (die mit dem während der Neutralisation entstehenden Salz ein Puffergemisch bilden) ist die Konzentration c_A des Anions praktisch gleich der des Salzes, während die Gleichgewichtskonzentration c_{HA} der undissoziierten Säure mit der Gesamtkonzentration der an diesem Punkt noch vorhandenen Säure identisch ist. Die Henderson-Hasselbalchsche Gleichung (2) stellt also den pH-Wert eines Puffergemisches als Funktion des Konzentrationsverhältnisses von Salz und Säure dar. Ist die Säure zur Hälfte neutralisiert (die Konzentration des entstandenen Salzes also gleich der der restlichen Säure), so ist der potentiometrisch gemessene und um den Betrag $\lg f_A$ verminderte pH-Wert dem gesuchten pK_s -Wert numerisch gleich.

Vorbereitungsfragen

1. Was sind Pufferlösungen?
2. Welche vereinfachenden Voraussetzungen wurden bei der Herleitung der Henderson-Hasselbalchschen Gleichung (2) benutzt?
3. Wovon hängt die Säurekonstante schwacher Säuren ab?
4. Warum ist bei mehrbasigen Säuren der pH-Wert der ersten Dissoziationsstufe kleiner als der der folgenden Stufen?
5. Wie unterscheiden sich die Titrationskurven starker und schwacher Säuren?
6. Beschreiben Sie den Aufbau einer pH-Einstabmeßkette!
7. Welche anderen Methoden zur Bestimmung von pK_s -Werten kennen Sie?

Durchführung des Versuchs

a) Geräte

pH-Meter mit Einstabmeßkette, Temperaturfühler und Elektrodenhalter, Eppendorfpipetten (100 μ l, 500 μ l), Vollpipette 5 ml, Magnetrührwerk, 100-ml-Becherglas, Spritzflasche

b) Reagenzien

0.1 M NaOH, ca. 0.1 M Lösungen schwacher Säuren (z.B. Essigsäure, Bromessigsäure, Propionsäure, Brompropionsäure u.ä.), 2-5 Eichpufferlösungen (pH 2 bis 10), gesättigte KCl-Lösung, destilliertes Wasser.

c) Arbeitsablauf

- Eichen Sie das pH-Meter mit Hilfe der Pufferlösungen entsprechend der ausliegenden Bedienungsanleitung!
- Verdünnen Sie 5 ml Säure im Becherglas auf 50 ml und stellen Sie das Rührwerk auf langsame konstante Rührgeschwindigkeit! Titrieren Sie diese Lösung mit insgesamt 10 ml NaOH zunächst in Schritten von 0.5 ml! Notieren Sie nach jeder Zugabe von NaOH den pH-Wert! In der Nähe des zu erwartenden Äquivalenzpunktes (zwischen 4 und 6 ml NaOH) wird die Schrittweite auf 0.1 ml verringert, um den Äquivalenzpunkt genau erfassen zu können.
- Zeichnen Sie nach jeder Meßreihe die Titrationskurve und wiederholen Sie notfalls die Messung, falls der Äquivalenzpunkt nicht im erwarteten Bereich liegt oder die Kurve bis zum Äquivalenzpunkt stark schwankt.
- Zu Beginn jeder Meßreihe ist die Meßkette mit dest. Wasser zu spülen. Am Ende des Praktikums wird die mit dest. Wasser abgespülte Einstabmeßkette wieder in die mit 3 M KCl gefüllte Kappe gesetzt.

d) Meßprotokoll

$c_{\text{NaOH}} = \dots \text{ M}$

Faktor = ...

Volumen Säure: 5 ml, verdünnt auf 50 ml

	Essigsäure		Bromessigsäure		Propionsäure		Brompropionsäure	
$V_{\text{NaOH}}, \text{ ml}$	pH	$\vartheta, ^\circ\text{C}$	pH	$\vartheta, ^\circ\text{C}$	pH	$\vartheta, ^\circ\text{C}$	pH	$\vartheta, ^\circ\text{C}$
0								
0.5								
...								

Auswertung

Stellen Sie die Titrationskurven $\text{pH} = f(V_{\text{NaOH}})$ grafisch dar (siehe Abb. 1)! Anhand dieser Darstellung kann der Äquivalenzpunkt V_x grob abgeschätzt werden. Da der Äquivalenzpunkt mathematisch dem Wendepunkt der Titrationskurve entspricht, kann er durch numerische Differentiation genau bestimmt werden. Die 1. Ableitung der Titrationskurve hat am Äquivalenzpunkt ein Maximum, die 2. Ableitung eine Nullstelle (siehe Abb. 2). Zur Bildung der 1. Ableitung sind die Differenzenquotienten $\Delta\text{pH}/\Delta V_{\text{NaOH}}$ zwischen je zwei aufeinanderfolgenden Wertepaaren der Titrationskurve zu berechnen. Der diesem Wert der Ableitungskurve zugehörige x-Wert ist das mittlere Volumen Natronlauge, auf das sich die jeweilige Differenz bezieht. Wurde bei $V_{\text{NaOH}} = 4.50 \text{ ml}$ ein pH von 5.6, und bei $V_{\text{NaOH}} = 4.60 \text{ ml}$ ein pH von 5.8 gemessen, lautet das Wertepaar der 1. Ableitung $(V_{\text{NaOH}}; \Delta\text{pH}/\Delta V_{\text{NaOH}}) = (4.55; 0.2/0.10) = (4.55; 2.0)$. Wurde der Äquivalenzpunkt V_x als x-Wert des Maximums der 1. Ableitung bestimmt, wird anhand der grafischen Darstellung der Titrationskurve der zu $V_{x/2}$ zugehörige pH-Wert abgelesen (siehe Abb. 1).

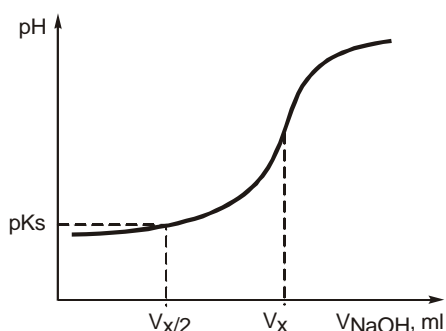


Abb. 1: Bestimmung des Halbäquivalenzpunktes.

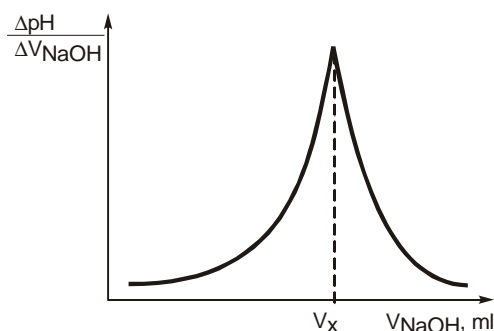


Abb. 2: Bestimmung des Äquivalenzpunktes.

Zur Berechnung des pK_s -Wertes nach Gleichung (2) muß f_A abgeschätzt werden. Dies geschieht mit Hilfe der Ionenstärke I anhand

$$\lg f_i = -0.509 \cdot z_i^2 \sqrt{I} \quad (3)$$

Diese Gleichung gilt für Lösungen mit Ionenstärken $I < 0.01 \text{ M}$. Die Ionenstärke der Lösung am Halbäquivalenzpunkt resultiert aus der an diesem Punkt vorhandenen Konzentration des Natriumsalzes der schwachen Säure. Wurden z.B. bis zum Halbäquivalenzpunkt 2.5 ml 0.1 M NaOH verbraucht, so beträgt die Salzkonzentration

$$c_{\text{NaA}} = \frac{2.5 \text{ ml} \cdot 0.1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}}{52.5 \text{ ml}} = 4.76 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

Da es sich um einen einwertigen 1:1 Elektrolyten handelt, ist die Ionenstärke nach

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i \cdot z_i^2$$

mit der Salzkonzentration identisch.

Diskussion der Ergebnisse

- Vergleichen Sie Ihre Ergebnisse mit den pK_s -Werten aus der Literatur und schätzen Sie die Güte Ihrer Messungen ein!
- Erklären Sie Unterschiede der pK_s -Werte verschieden substituierter Essigsäuren anhand von Substituenteneffekten!