



8

Säure-Base-Reaktionen

Säuren und Basen sind Teilchen, die Protonen abgeben bzw. aufnehmen können. Gasförmiger Chlorwasserstoff reagiert mit gasförmigem Ammoniak in einer Säure-Base-Reaktion zum Feststoff Ammoniumchlorid.

Säuren und Basen in Alltag, Technik und Umwelt

Säuren und Basen in Brause- und Backpulver

Gibt man Brausepulver in Wasser, so sprudelt das Getränk. Im Mund ruft es ein angenehmes Prickeln hervor. Auch das Sprudeln von löslichen Vitamintabletten und ähnlichen Produkten wird von der gleichen Reaktion hervorgerufen, die beim Lösen von Brausepulver abläuft.

Backpulver lässt einen Teig aufgehen und locker werden. Das Sprudeln der Brause und die lockere Konsistenz eines Kuchens beruhen auf den Reaktionen von Säuren und Basen.



Brausepulver mit Frucht-Mix-Geschmack

Zutaten: Zucker, Säuerungsmittel (Weinsäure), Natriumhydrogencarbonat, Maltodextrin, Farbstoff (Anthocyane), Aroma, Süßstoff (Sucralose, Acesulfam K), Kochsalz

Reinweinstein-Backpulver für 500 g Mehl

Zutaten: Maisstärke, Säuerungsmittel Monokaliumtartrat (Reinweinstein), Backtriebmittel: Natriumhydrogencarbonat (Natron)

B1 Die Inhaltsstoffe von Brausepulver und Backpulver

A1 Erläutern Sie, welche Gemeinsamkeiten Brause- und Backpulver aufweisen.

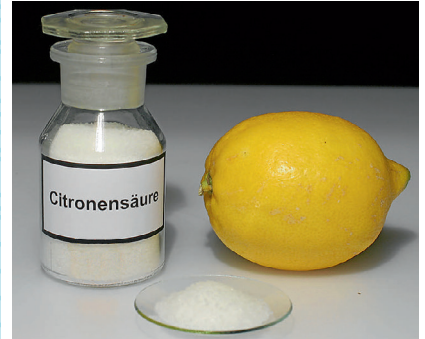
A2 Geben Sie die Namen und Formeln der Stoffe an, die zum Sprudeln der Brause führen.

A3 Geben Sie die Namen und Formeln der Stoffe an, die zum Aufgehen eines Teiges führen.

A4 Begründen Sie, dass Brause- und Backpulver trocken gelagert werden müssen.

Vielfalt der Säuren im Alltag

Viele Getränke enthalten Citronensäure, Äpfelsäure oder Phosphorsäure. Salat wird mit Essig angemacht. Entkalkungsmittel enthalten z.B. Essigsäure oder Ameisensäure.



B2 Citronensäure ist bei Zimmertemperatur fest. In Zitronen liegt sie gelöst vor

A5 Legen Sie eine Tabelle von Alltagsprodukten an, die Säuren enthalten. Nennen Sie jeweils die im Produkt enthaltene Säure, ihre Summenformel oder Halbstrukturformel und die Funktion, die die Säure erfüllen soll.

Basen in Produkten des Alltags

Manche Reinigungsmittel, die fettthaltigen Schmutz beseitigen sollen, enthalten Natriumhydroxid oder eine Ammoniak-Lösung.



B3 Abflussreiniger enthält Natriumhydroxid

A6 Erläutern Sie den Unterschied zwischen Natriumhydroxid und Natronlauge.

Auf den pH-Wert komm es an

Wässrige Lösungen können sauer, alkalisch oder neutral sein. Zur exakteren Kennzeichnung, wie sauer oder alkalisch eine Lösung ist, wird der pH-Wert angegeben. Der pH-Wert hängt von der Konzentration und der Stärke der gelösten Säure oder Base ab.



B4 Universalindikator-Papier

A7 Ergänzen Sie in Ihrer Chemiemappe die folgenden Sätze:

- Saure Lösungen haben pH-Werte ...
- Eine neutrale Lösung hat den pH-Wert ...
- Alkalische Lösungen haben pH-Werte ...

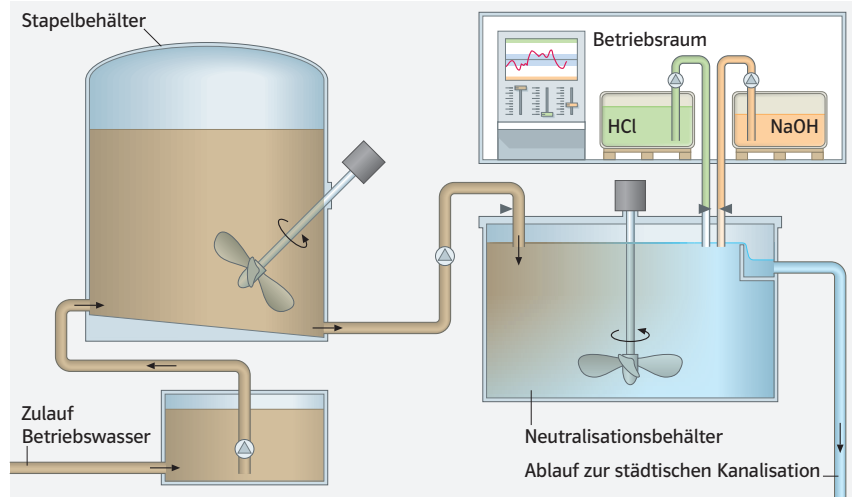
A8 a) Erläutern Sie, dass das häufige Waschen mit Seife die Haut schädigen kann.

b) Begründen Sie, dass Waschlotionen mit einem pH-Wert zwischen 5 und 6 zur Körperreinigung geeignet sind.

A9 Gurken oder Zwiebeln werden häufig in Essig eingelegt. Begründen Sie diese Form der Lebensmittelbehandlung.

Neutralisation schützt Gewässer

Saure und alkalische Abwässer müssen neutralisiert werden, bevor man sie geklärt und in Flüsse oder Seen leitet. Erfolgt das Beheizen eines Hauses mit Brennwerttechnik, muss das Abwasser neutralisiert werden. Beim Verbrennen von Erdgas oder Heizöl kann das dabei gebildete Wasser zur Kondensation gebracht werden, um die die Kondensationswärme zu nutzen. Allerdings ist dieses Wasser sauer. Auch in einem Labor und insbesondere in einem Chemiebetrieb können größere Mengen saurer oder alkalischer Abwässer anfallen.



B5 Funktionsschema einer Neutralisationsanlage

A10 Erläutern Sie, warum das bei beim Nutzen der Brennwerttechnik anfallende Abwasser sauer ist.

A11 a) Stellen Sie eine Reaktionsgleichung zur Neutralisation des Abwassers auf.

b) Benennen Sie die daran beteiligten Teilchen mit Fachbegriffen.

A12 In einigen Gegenden Deutschlands versucht man, der Versauerung der Wälder durch Kalken des Bodens entgegenzuwirken und so eine Bodenverbesserung zu erreichen. Dazu wird meist gebrannter Kalk (CaO) oder Calciumcarbonat (CaCO_3) und Magnesiumcarbonat (MgCO_3) am Boden oder aus Hubschraubern über den Wäldern verstreut. Stellen Sie die Reaktionsgleichungen für dieses Neutralisieren auf.

Die Neutralisation – eine Protonen-Übertragungsreaktion

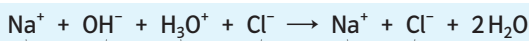
Saure und alkalische Lösungen reagieren miteinander zu Salzen und Wasser. Gibt man z. B. Salzsäure und Natronlauge zusammen, so reagieren diese zu Natriumchlorid und Wasser.



B6 Oxonium-Ion (H_3O^+), Kalottenmodell



B7 Hydroxid-Ion (OH^-), Kalottenmodell

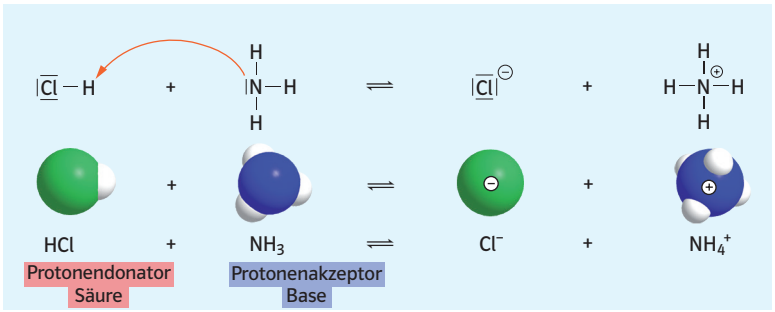


Ionen in der Natronlauge Ionen in der Salzsäure Ionen in der neutralen Lösung

A13 Beschreiben Sie die Reaktion von Salzsäure mit Natronlauge mit Fachbegriffen. Nutzen Sie dazu auch die folgenden Fachbegriffe: Oxonium-Ion, Hydroxid-Ion und Protonen-Übertragungsreaktion.

A14 Leitet man Ammoniak auf Wasser, so bildet sich eine alkalische Lösung. Erklären Sie den beschriebenen Sachverhalt.

8.1 Die Säure-Base-Theorie nach BRØNSTED

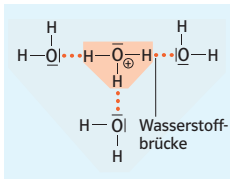


B1 Ammoniak und Chlorwasserstoff reagieren zu Ammoniumchlorid (links). Das Chlorwasserstoff-Molekül gibt ein Proton an das Ammoniak-Molekül ab (rechts)

H_3O^+ : Oxonium-Ion

OH^- : Hydroxid-Ion

korrespondierend von mlat. correspondere, in Beziehung stehen (mlat.: mittellateinisch; Form der lateinischen Sprache des europäischen Mittelalters)



B2 Das aus einem Proton und einem Wasser-Molekül gebildete H_3O^+ -Ion ist in wässriger Lösung hydratisiert, d.h. von Wasser-Molekülen umhüllt

Protolysen Protonen-Übertragungsreaktionen

Bei der Reaktion von Chlorwasserstoff mit Ammoniak zu Ammoniumchlorid reagiert das Chlorwasserstoff-Molekül als Protonendonator und das Ammoniak-Molekül als Protonenakzeptor [B1]. Bei der Reaktion von Chlorwasserstoff mit Wasser zu Salzsäure reagiert das Chlorwasserstoff-Molekül ebenfalls als Protonendonator und das Wasser-Molekül als Protonenakzeptor. Um die Gemeinsamkeiten von solchen Protonen-Übertragungsreaktionen herauszustellen, definierte der dänische Wissenschaftler JOHANNES NICOLAUS BRØNSTED im Jahr 1923 die Begriffe „Säure“ und „Base“ so: **Säuren sind Protonendonatoren**, also Teilchen, die bei einer Reaktion Protonen abgeben. **Basen sind Protonenakzeptoren**, also Teilchen, die bei einer Reaktion Protonen aufnehmen.

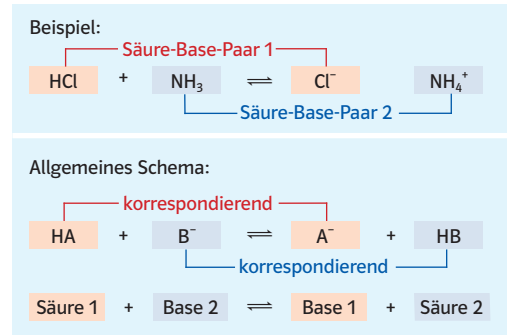
Protolysen. Die Begriffe Säure und Base beschreiben im Sinne von BRØNSTED keine Stoffklassen, sondern die Funktion von Teilchen (Abgabe bzw. Aufnahme von Protonen). Eine Säure muss mindestens ein als Proton abspaltbares Wasserstoff-Atom aufweisen. Allen Basen ist gemeinsam, dass sie nicht bindende Elektronenpaare zur Ausbildung von Atombindungen mit Protonen besitzen. Damit eine Säure ein Proton abgeben kann, muss eine geeignete Base vorhanden sein, die dieses Proton aufnimmt. Chemische Reaktionen, bei denen Protonen übertragen werden, bezeichnet man als Säure-Base-Reaktionen oder auch als **Protolysen** [B3].

Protolysen sind chemische Reaktionen, bei denen Protonen von Säuren auf Basen übergehen.

Viele Säure-Base-Reaktionen sind umkehrbar und führen zu chemischen Gleichgewichten, die sich sehr schnell einstellen. Die häufig als typische Basen angesehenen Metallhydroxide, z. B. NaOH, $Ca(OH)_2$ oder die Metalloxide, z. B. Li_2O , CaO, sind im Sinne BRØNSTEDS als Stoffe keine Basen, sondern in ihnen sind lediglich die Basen OH^- bzw. O^{2-} enthalten.

Salzsäure ist nach BRØNSTED keine Säure. Salzsäure ist eine wässrige Lösung, die H_3O^+ - und Cl^- -Ionen enthält, wobei die H_3O^+ -Ionen als Protonendonatoren reagieren können. Die H_3O^+ -Ionen liegen wie andere Ionen in wässrigen Lösungen hydratisiert vor [B2].

Säure-Base-Paare. Betrachtet man verschiedene Säure-Base-Reaktionen, so erkennt man Teilchenpaare wie NH_4^+ und NH_3 , HCl und Cl^- , CH_3COOH und CH_3COO^- , H_3O^+ und H_2O , bei denen die beiden Teilchen sich jeweils um ein Proton unterscheiden [B3]. Ein solches Paar von Teilchen nennt man **korrespondierendes Säure-Base-Paar**.

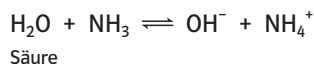
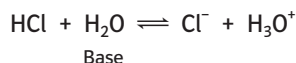


B3 Säure-Base-Reaktionen – Beispiel und allgemeines Schema

An jeder Säure-Base-Reaktion [B3] sind zwei korrespondierende Säure-Base-Paare beteiligt. HA und HB stehen für beliebige Säuren. Die Lage des Gleichgewichts einer Säure-Base-Reaktion hängt von der Stärke der Säuren bzw. Basen ab (Kap. 8.3).

An jeder Säure-Base-Reaktion sind zwei korrespondierende Säure-Base-Paare beteiligt.

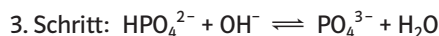
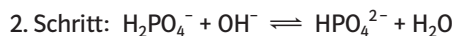
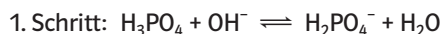
Ampholyte. Ein Wasser-Molekül kann sich gegenüber einer Säure (z. B. Chlorwasserstoff-Molekül) als Base verhalten oder mit einer Base (z. B. Ammoniak-Molekül) als Säure reagieren. Ob sich ein Teilchen als Säure oder Base verhält, hängt vom Reaktionspartner ab:



Teilchen, die je nach Reaktionspartner als Säure oder Base reagieren, bezeichnet man als amphotere Teilchen oder Ampholyte.

Das Hydrogencarbonat-Ion reagiert z. B. gegenüber Wasser-Molekülen als Base, gegenüber Hydroxid-Ionen als Säure. Bei der Reaktion der Hydrogencarbonat-Ionen mit Oxonium-Ionen bilden sich Moleküle der Kohlensäure, die in Kohlenstoffdioxid- und Wasser-Moleküle zerfallen [B5].

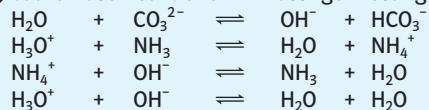
Mehrprotonige Säuren. Es gibt Teilchen, wie z. B. H_3PO_4 oder H_2S , die bei Abgabe eines Protons in korrespondierende Basen übergehen, die ihrerseits aber auch als Säuren reagieren können [B6].



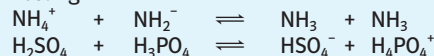
Bei der vollständigen Reaktion mit einer sehr starken Base gibt das H_3PO_4 -Molekül alle drei Protonen ab. Man spricht deshalb bei solchen Teilchen auch von mehrprotonigen Säuren.

Säuren, die mehr als ein Proton abgeben können, nennt man mehrprotonige Säuren.

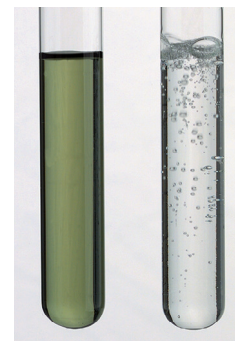
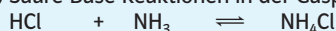
a) Säure-Base-Reaktionen in wässriger Lösung



b) Säure-Base-Reaktionen in nichtwässriger Lösung



c) Säure-Base-Reaktionen in der Gasphase



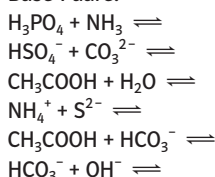
B5 Das Hydrogencarbonat-Ion reagiert in sauren Lösungen als Base

B4 Säure-Base-Gleichgewichte

Einprotonige Säuren	Chlorwasserstoff (Hydrogenchlorid)	HCl	Chloridion	Cl^-
	Perchlorsäure	HClO_4	Perchloration	ClO_4^-
	Ameisensäure	HCOOH	Formiation	HCOO^-
	Bromwasserstoff	HBr	Bromidion	Br^-
	Salpetersäure	HNO_3	Nitration	NO_3^-
	Essigsäure	CH_3COOH	Acetation	CH_3COO^-
Zwei-protonige Säuren	Schwefelwasserstoff	H_2S	Hydrogensulfidion Sulfidion	HS^- S^{2-}
	Schweflige Säure	H_2SO_3	Hydrogensulfition Sulfition	HSO_3^- SO_3^{2-}
	Schwefelsäure	H_2SO_4	Hydrogensulfation Sulfation	HSO_4^- SO_4^{2-}
	Kohlensäure	H_2CO_3	Hydrogencarbonation Carbonation	HCO_3^- CO_3^{2-}
Dreiprotonige Säure	Phosphorsäure	H_3PO_4	Dihydrogenphosphation Hydrogenphosphation Phosphation	H_2PO_4^- HPO_4^{2-} PO_4^{3-}

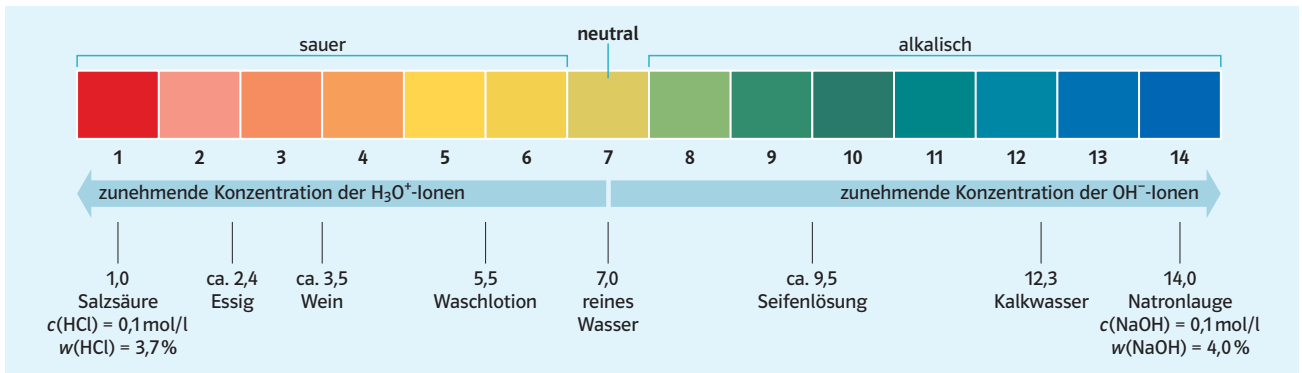
B6 Einige Säuren, Basen und Ampholyte mit Namen und Formeln

A1 a) Erstellen Sie für die folgenden Säure-Base-Reaktionen in wässriger Lösung die Reaktionsgleichungen (das jeweils zuerst angegebene Teilchen reagiert als Säure). Kennzeichnen Sie jeweils die beteiligten korrespondierenden Säure-Base-Paare.



b) Begründen Sie, welche der oben genannten Teilchen Ampholyte sind.

8.2 Autoprotolyse des Wassers und pH-Wert



B1 pH-Werte einiger Lösungen

Autoprotolyse von griech. auto, selbst; Eigenprotolyse des Wassers

Massenkonzentration β
Masse eines Stoffes A bezogen auf das Volumen eines Stoffgemisches

$$\beta(A) = \frac{m(A)}{V(\text{Gemisch})}$$

Die menschliche Haut baut auf ihrer Oberfläche einen Schutzfilm auf, dessen pH-Wert bei etwa 5,5 liegt. Dies bietet einen Schutz vor Krankheitserregern. Seifenlösungen sind jedoch alkalisch. Um den Schutzfilm der Haut zu schonen, gibt es Waschlotionen, die auf den pH-Wert der Haut abgestimmt sind.

Die meisten Lebensmittel werden nach kurzer Zeit von Mikroorganismen zersetzt, wenn man sie bei Zimmertemperatur an der Luft liegen lässt. Eine Möglichkeit, dies zu verhindern, besteht im Absenken des pH-Werts. Essigsäure wird vor allem zur Konservierung von Gemüse und Fischkonserven eingesetzt. Sie senkt den pH-Wert, sodass der Stoffwechsel vieler Mikroorganismen gestört ist.

Diese Beispiele zeigen, dass es häufig auf den pH-Wert ankommt. Im Folgenden wird der Zusammenhang zwischen dem pH-Wert sowie den Konzentrationen der Oxonium-Ionen und der Hydroxid-Ionen erklärt.

Das Ionenprodukt des Wassers. Auch reines Wasser zeigt eine, wenn auch sehr geringe, elektrische Leitfähigkeit [V1].

Es müssen also Ionen vorhanden sein, die offensichtlich aus den Wasser-Molekülen gebildet wurden. Wasser-Moleküle sind amphotere Teilchen, sie können also sowohl Protonen aufnehmen als auch abgeben. Ein Protonenübergang ist auch zwischen den Wasser-Molekülen möglich, also zwischen gleichen Molekülen:



Zu dieser Autoprotolyse des Wassers findet auch eine Rückreaktion statt. Dies führt zu einem chemischen Gleichgewicht, das weitgehend auf der Seite der Wasser-Moleküle liegt. Hierfür lässt sich das Massenwirkungsgesetz formulieren:

$$K_c = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c^2(\text{H}_2\text{O})}$$

Die Konzentrationen der Oxonium-Ionen und der Hydroxid-Ionen können z.B. durch Leitfähigkeitsmessungen ermittelt werden. Bei 25 °C betragen diese Konzentrationen:

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = c(\text{OH}^-) = 1,00 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$$

Die Konzentration dieser Ionen in reinem Wasser ist also sehr klein im Vergleich zur „Konzentration“ der Wasser-Moleküle, die sich wie folgt berechnen lässt (die Masse von 1 l Wasser bei 25 °C ist $m = 997 \text{ g}$):

$$c(\text{H}_2\text{O}) = \frac{\beta(\text{Wasser})}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{997 \text{ g/l}}{18,0 \text{ g/mol}} = 55,4 \text{ mol/l}$$

Das Anzahlverhältnis der Wasser-Moleküle zu den Oxonium-Ionen bzw. Hydroxid-Ionen in reinem Wasser beträgt also:

$$(55,4 \text{ mol/l}) : (10^{-7} \text{ mol/l}) \approx 554\,000\,000 : 1$$

Die Autoprotolyse kann deshalb bei der Berechnung der Konzentration der Wasser-Moleküle vernachlässigt werden, sodass deren Konzentration als konstant angesehen werden kann.

Die Konzentration der Wasser-Moleküle lässt sich mit der Gleichgewichtskonstante K_c zu einer neuen Konstante K_W zusammenfassen.

$$K_c \cdot c^2(\text{H}_2\text{O}) = K_W = c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{OH}^-)$$

Das Produkt $c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{OH}^-)$ bezeichnet man kurz als **Ionenprodukt des Wassers**. Der Wert des Ionenproduktes K_W ist temperaturabhängig [B2]. Bei 25 °C ist:

$$K_W = 1,00 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{l}^2$$

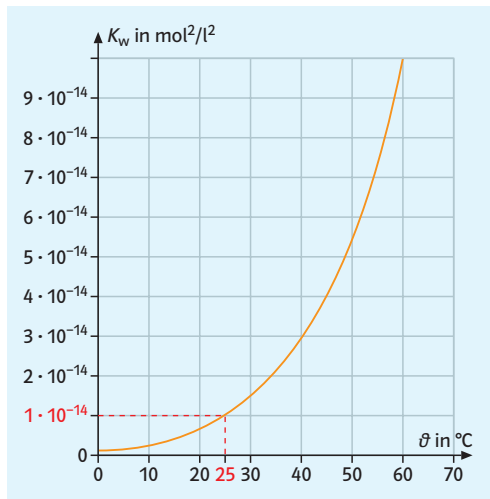
Das Produkt der Konzentrationen der Oxonium-Ionen und der Hydroxid-Ionen nennt man das Ionenprodukt des Wassers. Bei 25 °C ist $K_W = 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{l}^2$.

Saure und alkalische Lösungen. Auch in sauren und alkalischen Lösungen findet eine Autoprotolyse des Wassers statt. In sauren Lösungen sind folglich nicht nur H_3O^+ -Ionen, sondern auch OH^- -Ionen vorhanden. In alkalischen Lösungen sind nicht nur OH^- -Ionen, sondern auch H_3O^+ -Ionen vorhanden. Ihre Konzentrationen sind über das Autoprotolysegleichgewicht des Wassers voneinander abhängig: Gibt man z. B. zu einer sauren Lösung weitere H_3O^+ -Ionen hinzu, so verringert sich als Folge die Konzentration der OH^- -Ionen.

Auf verdünnte wässrige Lösungen kann man mit hinreichender Genauigkeit das Ionenprodukt des Wassers anwenden. Man kann also die Konzentration der OH^- -Ionen aus der Konzentration der H_3O^+ -Ionen berechnen und umgekehrt.

Wässrige Lösungen kann man aufgrund ihrer Konzentration von Oxonium- oder Hydroxid-Ionen in saure, alkalische und neutrale Lösungen einteilen. Da durch die Konzentration der Oxonium-Ionen auch die Konzentration der Hydroxid-Ionen festgelegt ist, genügt zur Charakterisierung einer Lösung die Angabe der Konzentration der Oxonium-Ionen. Man nennt eine wässrige Lösung neutral, wenn gilt:

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = c(\text{OH}^-) = \sqrt{K_W} = 10^{-7} \text{ mol/l}$$



B2 Temperaturabhängigkeit des K_W -Wertes (Ionenprodukt des Wassers)

Ist $c(\text{H}_3\text{O}^+) > 10^{-7} \text{ mol/l}$, sind mehr Oxonium-Ionen vorhanden; die Lösung ist *saure*. Ist $c(\text{H}_3\text{O}^+) < 10^{-7} \text{ mol/l}$, überwiegen die Hydroxid-Ionen; die Lösung ist *alkalisch*.

Saure Lösung: $c(\text{H}_3\text{O}^+) > 10^{-7} \text{ mol/l}$

Alkalische Lösung: $c(\text{OH}^-) > 10^{-7} \text{ mol/l}$

Neutrale Lösung: $c(\text{H}_3\text{O}^+) = c(\text{OH}^-) = 10^{-7} \text{ mol/l}$

Der pH-Wert. Damit man nicht immer mit Potenzzahlen umgehen muss und einfachere Zahlenwerte erhält, führt man eine logarithmische Größe ein: Der **pH-Wert** ist der mit -1 multiplizierte dekadische Logarithmus des Zahlenwertes der Stoffmengenkonzentration der Oxonium-Ionen in mol/l:

$$\text{pH} = -\lg\{c(\text{H}_3\text{O}^+)\}$$

pH-Wert Beispiel: Statt $c(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-7} \text{ mol/l}$ schreibt man $\text{pH} = 7$. Das Symbol pH ist abgeleitet von „Potenzexponent der Wasserstoff-Ionen-Konzentration“. Dies sollte man nicht zu wörtlich nehmen, da in Wasser keine Wasserstoff-Ionen (H^+ , Protonen) vorkommen, sondern Oxonium-Ionen (H_3O^+).

$\{c\}$ $\{c\} = \frac{c}{1 \text{ mol/l}}$
Zahlenwert der Stoffmengenkonzentration

Rechnen mit Logarithmen siehe Anhang

Saure Lösung	$c(\text{H}_3\text{O}^+) > 10^{-7} \text{ mol/l}$ $c(\text{OH}^-) < 10^{-7} \text{ mol/l}$	$\text{pH} < 7$
Alkalische Lösung	$c(\text{H}_3\text{O}^+) < 10^{-7} \text{ mol/l}$ $c(\text{OH}^-) > 10^{-7} \text{ mol/l}$	$\text{pH} > 7$
Neutrale Lösung	$c(\text{H}_3\text{O}^+) = c(\text{OH}^-) = 10^{-7} \text{ mol/l}$	$\text{pH} = 7$

B3 Die Konzentrationen der Hydroxid- und Oxonium-Ionen bestimmen den Charakter einer Lösung

$$\text{pH} = 3$$

↓

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-3} \text{ mol/l}$$

↓

$$c(\text{OH}^-) = \frac{K_w}{c(\text{H}_3\text{O}^+)}$$

$$= \frac{10^{-14} \text{ mol}^2/\text{l}^2}{10^{-3} \text{ mol/l}}$$

$$= 10^{-11} \text{ mol/l}$$

B4 Zusammenhang von pH, $c(\text{H}_3\text{O}^+)$, $c(\text{OH}^-)$ an einem Beispiel

Ist der pH-Wert in einer wässrigen Lösung bekannt, so ergibt sich die Konzentration der Oxonium-Ionen aus der folgenden Beziehung:

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-\text{pH}} \text{ mol/l}$$

Analog zum pH-Wert definiert man den **pOH-Wert**:

$$\text{pOH} = -\lg\{c(\text{OH}^-)\}$$

Bei 25 °C gilt:

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{OH}^-) = K_w = 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{l}^2$$

Daraus ergibt sich:

$$-\lg\{c(\text{H}_3\text{O}^+)\} + \lg\{c(\text{OH}^-)\} = -\lg\{K_w\} = -\lg 10^{-14}$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = \text{p}K_w = 14$$

Vereinfacht wird der pH-Wert häufig in der folgenden Weise definiert:

Der pH-Wert ist der mit –1 multiplizierte Logarithmus der Oxonium-Ionen-Konzentration.

Bei pH = 7 ist eine wässrige Lösung neutral. Der pH-Wert saurer Lösungen ist kleiner als 7, der pH-Wert alkalischer Lösungen ist größer als 7.

pH-Wert und Stoffmengenkonzentration.

Der Bereich zwischen pH = 0 und pH = 14 ist messtechnisch gut zugänglich. Bei Lösungen mit pH-Werten unter 0 ist die Stoffmengenkonzentration der Oxonium-Ionen größer als 1 mol/l. Ist die Stoffmengenkonzentration der Hydroxid-Ionen größer als 1 mol/l, so liegt der pH-Wert über 14.

Eine Verringerung des pH-Wertes um eine Einheit bedeutet eine Verzehnfachung der Stoffmengenkonzentration der Oxonium-Ionen $c(\text{H}_3\text{O}^+)$.

Beispiele:

$$\text{pH} = 2 \quad c(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-2} \text{ mol/l} = 0,01 \text{ mol/l}$$

$$\text{pH} = 1 \quad c(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-1} \text{ mol/l} = 0,1 \text{ mol/l}$$

Sinkt der pH-Wert um eine Einheit, steigt die Stoffmengenkonzentration der Oxonium-Ionen $c(\text{H}_3\text{O}^+)$ auf das Zehnfache.

	pH-Wert	$c(\text{H}_3\text{O}^+)$ in mol/l	$c(\text{OH}^-)$ in mol/l	pOH- Wert
zunehmend alkalisch	14	10^{-14}	10^0	0
	13	10^{-13}	10^{-1}	1
	12	10^{-12}	10^{-2}	2
	11	10^{-11}	10^{-3}	3
	10	10^{-10}	10^{-4}	4
	9	10^{-9}	10^{-5}	5
	8	10^{-8}	10^{-6}	6
neutral	7	10^{-7}	10^{-7}	7
zunehmend sauer	6	10^{-6}	10^{-8}	8
	5	10^{-5}	10^{-9}	9
	4	10^{-4}	10^{-10}	10
	3	10^{-3}	10^{-11}	11
	2	10^{-2}	10^{-12}	12
	1	10^{-1}	10^{-13}	13
	0	10^0	10^{-14}	14

B5 pH-Werte, pOH-Werte und Konzentrationen

V1 Prüfen Sie die elektrische Leitfähigkeit von Salzsäure, Essigsäure, Natronlauge, Ammoniak-Lösung (Konzentration jeweils $c = 0,1 \text{ mol/l}$) und von dest. Wasser.

A1 ☉ Die pH-Werte wässriger Lösungen sind bei 25 °C a) 1, b) 4, c) 8, d) 12, e) 13,5. Berechnen Sie jeweils $c(\text{H}_3\text{O}^+)$ und $c(\text{OH}^-)$. Geben Sie an, ob die Lösungen sauer, neutral oder alkalisch sind.

A2 ☉ Die Konzentrationen von Oxonium-Ionen in wässrigen Lösungen sind bei 25 °C a) 10^{-2} mol/l , b) 10^{-4} mol/l , c) $5 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$, d) 10^{-8} mol/l , e) $3 \cdot 10^{-10} \text{ mol/l}$. Berechnen Sie die pH-Werte der Lösungen. Geben Sie an, ob die Lösungen sauer, neutral oder alkalisch sind.

A3 ☉ Die Hydroxid-Ionen-Konzentrationen wässriger Lösungen sind bei 25 °C a) $0,1 \text{ mol/l}$, b) 10^{-4} mol/l , c) 10^{-7} mol/l , d) $4 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$, e) 10^{-11} mol/l . Berechnen Sie die pH-Werte der Lösungen. Geben Sie an, ob die Lösungen sauer, neutral oder alkalisch sind.

A4 ☉ a) 1 ml einer sauren Lösung, deren pH-Wert pH = 1 ist, wird mit dest. Wasser auf 1 l verdünnt. Berechnen Sie den pH-Wert der verdünnten sauren Lösung.

b) 10 ml einer alkalischen Lösung, deren Hydroxid-Ionen-Konzentration $c(\text{OH}^-) = 10^{-2} \text{ mol/l}$ ist, wird mit dest. Wasser auf 1 l verdünnt. Berechnen Sie den pH-Wert der verdünnten alkalischen Lösung. c) Erläutern Sie, welchen pH-Bereich man durch Verdünnen einer sauren oder alkalischen Lösung höchstens erreichen kann.

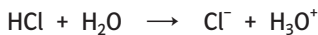
8.3 Die Stärke von Säuren und Basen

Salzsäure und Essigsäure gleicher Ausgangskonzentration c_0 weisen unterschiedliche pH-Werte auf [B1]. Wie ist dies zu erklären?

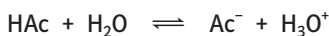
Protolysegleichgewicht. Der pH-Wert von Salzsäure der Ausgangskonzentration $c_0(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol/l}$ beträgt $\text{pH} = 1$ [V1]. Vergleicht man die Oxonium-Ionenkonzentration, die sich aus dem pH-Wert berechnen lässt, mit der Ausgangskonzentration, so erkennt man, dass beide gleich sind:

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = c_0(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol/l}$$

Dies bedeutet, dass in dieser Salzsäure (fast) keine Chlorwasserstoff-Moleküle vorliegen. Die Chlorwasserstoff-Moleküle haben ihre Protonen an die Wasser-Moleküle abgegeben. Das Gleichgewicht liegt fast vollständig auf der rechten Seite. Daher kann man die Reaktionsgleichung vereinfachend mit dem „normalen“ Reaktionspfeil schreiben:



Der pH-Wert von Essigsäure (CH_3COOH , abgekürzt HAC) der Ausgangskonzentration $c_0(\text{HAc}) = 0,1 \text{ mol/l}$ beträgt $\text{pH} = 2,9$. Hier ist die Konzentration der Oxonium-Ionen viel kleiner als die Ausgangskonzentration. Nur etwa jedes hundertste Essigsäure-Molekül hat sein Proton abgegeben, das Gleichgewicht der Säure-Base-Reaktion liegt auf der linken Seite. Die Reaktionsgleichung schreibt man mit dem Gleichgewichtspfeil:



In einer Chlorwasserstoff-Lösung (Salzsäure) ist der Anteil der protolysierten Säure-Moleküle viel höher als in einer Essigsäure-Lösung. Chlorwasserstoff ist also eine viel stärkere Säure als Essigsäure. Die Stärke einer Säure und auch die einer Base lässt sich mit dem Massenwirkungsgesetz definieren.

Säure- und Basenkonstanten. Für einen Vergleich der Stärke verschiedener Säuren bzw. Basen muss man ihre Reaktionen mit derselben Base bzw. Säure betrachten. Als Bezugsbase und Bezugssäure hat man den Ampholyten Wasser gewählt.

Für das Gleichgewicht einer Säure bzw. Base mit Wasser gilt das Massenwirkungsgesetz.

Reaktion einer Säure HA mit Wasser:
 $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

Massenwirkungsgesetz:

$$K_1 = \frac{c(\text{A}^-) \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+)}{c(\text{HA}) \cdot c(\text{H}_2\text{O})}$$

Reaktion einer Base B mit Wasser:



Massenwirkungsgesetz:

$$K_2 = \frac{c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{HB}^+)}{c(\text{H}_2\text{O}) \cdot c(\text{B})}$$

Ähnlich wie beim Ionenprodukt des Wassers kann man in verdünnter wässriger Lösung die Konzentration des Wassers als konstant ansehen und mit der Gleichgewichtskonstante K_1 bzw. K_2 zu einer neuen Konstante K_S bzw. K_B zusammenfassen:

$$K_S = K_1 \cdot c(\text{H}_2\text{O}) = \frac{c(\text{A}^-) \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+)}{c(\text{HA})}$$

$$K_B = K_2 \cdot c(\text{H}_2\text{O}) = \frac{c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{HB}^+)}{c(\text{B})}$$

Die Konstanten K_S und K_B bezeichnet man als *Säurekonstante* bzw. *Basenkonstante*. Beide Konstanten sind von der Temperatur abhängig, jedoch unabhängig von der Konzentration der Säure oder Base.

Statt der Konstanten K_S und K_B gibt man häufig die mit -1 multiplizierten dekadischen Logarithmen ihrer Zahlenwerte an:

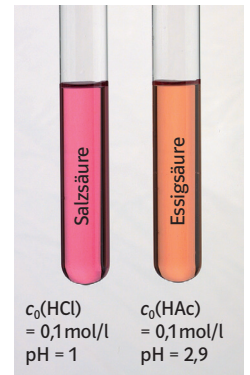
Säureexponent:

$$\text{p}K_S = -\lg \{K_S\} \quad K_S = 10^{-\text{p}K_S} \text{ mol/l}$$

Basenexponent:

$$\text{p}K_B = -\lg \{K_B\} \quad K_B = 10^{-\text{p}K_B} \text{ mol/l}$$

Die Säurekonstante und die Basenkonstante sind ein Maß für die Säure- bzw. Basenstärke. Je größer der K_S - bzw. der K_B -Wert ist, desto stärker ist die Säure bzw. Base.



B1 Gleiche Konzentrationen – unterschiedliche pH-Werte

Ausgangskonzentration c_0 fiktive Konzentration der Säure bzw. Base vor der Säure-Base-Reaktion

Protolysierte Säure-Moleküle haben ihr Proton abgegeben.

Stärke einer Säure oder Base Der Begriff „Stärke“ bezieht sich auf den K_S - bzw. K_B -Wert, nicht auf die Konzentration.

pK_S - und pK_B -Werte ermöglichen eine Einteilung von Säuren und Basen nach ihrer Stärke [B2, B3]. So ist die Ameisensäure ($pK_S = 3,75$) eine stärkere Säure als die Essigsäure ($pK_S = 4,75$); Ammoniak ($pK_B = 4,75$) eine schwächere Base als das Phosphat-Ion ($pK_B = 1,64$). Diese Einteilung ist mithilfe des pH-Werts nicht möglich, da der pH-Wert von der Ausgangskonzentration der Säure oder Base abhängt.

Der pK_S -Wert (bei $\vartheta = 25^\circ\text{C}$) ist eine *stoffspezifische Konstante*. So hat Essigsäure in Speiseessig und Essigessenz immer den gleichen Wert $pK_S = 4,75$. Die Eigenschaften von Speiseessig und Essigessenz sind jedoch unterschiedlich. Sie hängen von der Stoffmengenkonzentration der Säure ab.

Der K_S -Wert einer Säure HA und der K_B -Wert ihrer korrespondierenden Base A^- hängen in einfacher Weise voneinander ab. Man erkennt den Zusammenhang, wenn man die beiden Werte miteinander multipliziert:

$$K_S \cdot K_B = \frac{c(A^-) \cdot c(H_3O^+)}{c(HA)} \cdot \frac{c(HA) \cdot c(OH^-)}{c(A^-)} = c(H_3O^+) \cdot c(OH^-)$$

Dies ist das Ionenprodukt des Wassers (Kap. 8.2). Dessen Wert ist bei 25°C :

$$K_W = c(H_3O^+) \cdot c(OH^-) = 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{l}^2$$

Das Produkt aus K_S - und K_B -Wert eines korrespondierenden Säure-Base-Paares ergibt also den Wert des Ionenproduktes des Wassers. Bei 25°C gilt dann:

$$K_S \cdot K_B = 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{l}^2$$

Entsprechend gilt auch:

$$pK_S + pK_B = 14$$

Ist der pK_S -Wert einer Säure bekannt, so kann man den pK_B -Wert der korrespondierenden Base berechnen, und umgekehrt [B2].

Aus der Gleichung lässt sich ebenfalls ableiten:

Je stärker eine Säure ist, umso schwächer ist ihre korrespondierende Base.

Je stärker eine Base ist, umso schwächer ist ihre korrespondierende Säure.

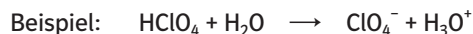
	K_S in mol/l	pK_S	Säure	korrespondierende Base	pK_B	K_B in mol/l
Vollständige Protonenabgabe			HClO ₄	ClO ₄ ⁻		
			HI	I ⁻		
			HCl	Cl ⁻		
			H ₂ SO ₄	HSO ₄ ⁻		
Säurestärke nimmt zu	$10^{1,74}$	-1,74	H ₃ O ⁺	H ₂ O	15,74	$10^{-15,74}$
	$10^{1,32}$	-1,32	HNO ₃	NO ₃ ⁻	15,32	$10^{-15,32}$
	$10^{-1,92}$	1,92	HSO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻	12,08	$10^{-12,08}$
	$10^{-2,13}$	2,13	H ₃ PO ₄	H ₂ PO ₄ ⁻	11,87	$10^{-11,87}$
	$10^{-2,22}$	2,22	[Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺	[Fe(OH)(H ₂ O) ₅] ²⁺	11,78	$10^{-11,78}$
	$10^{-3,14}$	3,14	HF	F ⁻	10,86	$10^{-10,86}$
	$10^{-3,35}$	3,35	HNO ₂	NO ₂ ⁻	10,65	$10^{-10,65}$
	$10^{-3,75}$	3,75	HCOOH	HCOO ⁻	10,25	$10^{-10,25}$
	$10^{-4,75}$	4,75	CH ₃ COOH	CH ₃ COO ⁻	9,25	$10^{-9,25}$
	$10^{-4,85}$	4,85	[Al(H ₂ O) ₆] ³⁺	[Al(OH)(H ₂ O) ₅] ²⁺	9,15	$10^{-9,15}$
	$10^{-6,52}$	6,52	H ₂ CO ₃ /CO ₂ *	HCO ₃ ⁻	7,48	$10^{-7,48}$
	$10^{-6,92}$	6,92	H ₂ S	HS ⁻	7,08	$10^{-7,08}$
	$10^{-7,00}$	7,00	HSO ₃ ⁻	SO ₃ ²⁻	7,00	$10^{-7,00}$
	$10^{-7,20}$	7,20	H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ²⁻	6,80	$10^{-6,80}$
	$10^{-9,25}$	9,25	NH ₄ ⁺	NH ₃	4,75	$10^{-4,75}$
	$10^{-9,40}$	9,40	HCN	CN ⁻	4,60	$10^{-4,60}$
	$10^{-10,40}$	10,40	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	3,60	$10^{-3,60}$
	$10^{-12,36}$	12,36	HPO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	1,64	$10^{-1,64}$
	$10^{-13,00}$	13,00	HS ⁻	S ²⁻	1,00	$10^{-1,00}$
	$10^{-15,74}$	15,74	H ₂ O	OH ⁻	-1,74	$10^{1,74}$
Keine Protonenabgabe			C ₂ H ₅ OH	C ₂ H ₅ O ⁻		
			NH ₃	NH ₂ ⁻		
			OH ⁻	O ²⁻		
			H ₂	H ⁻		
Keine Protonenaufnahme						

* Der oben angegebene pK_S -Wert ist ein effektiver Wert für das System CO₂(aq)/H₂CO₃. Der tatsächliche Wert für H₂CO₃ ist $pK_S = 3,45$

B2 pK_S - und pK_B -Werte in wässriger Lösung (bei $\vartheta = 25^\circ\text{C}$)

Sehr starke Säuren und Basen. Wässrige Lösungen gleicher Ausgangskonzentration an Ameisensäure und Essigsäure haben unterschiedliche pH-Werte. Dagegen kann man in gleich konzentrierten wässrigen Lösungen aus Chlorwasserstoff bzw. Perchlorsäure (HClO_4) keine pH-Unterschiede feststellen.

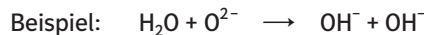
Alle sehr starken Säuren reagieren so gut wie vollständig mit Wasser.



Wässrige Lösungen sehr starker Säuren gleicher Konzentration haben daher den gleichen pH-Wert.

Da sehr starke Säuren mit $\text{p}K_S < \text{p}K_S(\text{H}_3\text{O}^+)$ annähernd vollständig protolysieren, kann man ihre $\text{p}K_S$ -Werte in wässriger Lösung nicht ermitteln. Das bei der Protolyse gebildete Oxonium-Ion ist die stärkste Säure, die in wässriger Lösung existieren kann.

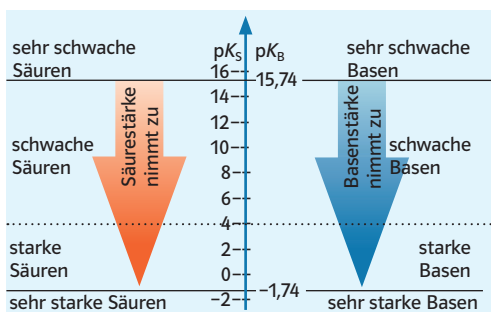
Ähnliche Überlegungen gelten für sehr starke Basen mit $\text{p}K_B < \text{p}K_B(\text{OH}^-)$.



Für sehr starke Basen kann man in wässriger Lösung keine $\text{p}K_B$ -Werte ermitteln. Das Hydroxid-Ion ist die stärkste Base, die in wässriger Lösung existieren kann.

Sehr starke Säuren sind in verdünnter wässriger Lösung annähernd vollständig protolysiert.

Sehr starke Basen sind in verdünnter wässriger Lösung annähernd vollständig protoniert.

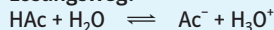


B3 Einteilung der Stärke von Säuren und Basen nach ihrem $\text{p}K$ -Wert

$\text{p}K_S$ - und $\text{p}K_B$ -Werte sind ein Maß für die Säure- bzw. Basenstärke. Je kleiner der $\text{p}K_S$ - bzw. der $\text{p}K_B$ -Wert ist, desto stärker ist die Säure bzw. Base.

Essigsäure der Konzentration $c_0(\text{HAC}) = 0,1 \text{ mol/l}$ weist den pH-Wert $\text{pH} = 2,9$ auf. Wie groß ist der K_S -Wert?

Lösungsweg:



Essigsäure reagiert nur in geringem Ausmaß mit Wasser, deshalb ist die Gleichgewichtskonzentration $c(\text{HAC})$ näherungsweise gleich der Ausgangskonzentration $c_0(\text{HAC})$. Die Konzentration von Oxonium-Ionen aus dem Autoprotolysegleichgewicht des Wassers ist sehr klein und kann vernachlässigt werden, es gilt:

$$c(\text{Ac}^-) = c(\text{H}_3\text{O}^+)$$

$$K_S = \frac{c(\text{Ac}^-) \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+)}{c(\text{HAC})} \approx \frac{c^2(\text{H}_3\text{O}^+)}{c_0(\text{HAC})}$$

$$K_S \approx \frac{(10^{-2,9} \text{ mol/l})^2}{10^{-1} \text{ mol/l}} = 10^{-4,8} \text{ mol/l}$$

Der K_S -Wert der Essigsäure ist: $K_S \approx 10^{-4,8} \text{ mol/l}$

B4 Bestimmung des K_S -Wertes der Essigsäure, einer schwachen Säure

V1 Messen Sie die pH-Werte von Salzsäure und Essigsäure der folgenden Ausgangskonzentrationen: $c_0(\text{HA})$: 0,1 mol/l; 0,01 mol/l; 0,001 mol/l.

V2 Verschiebung eines Säure-Base-Gleichgewichts: Füllen Sie je zwei Reagenzgläser zu etwa einem Drittel mit Essigsäure bzw. Salzsäure ($c_0(\text{HA}) = 0,1 \text{ mol/l}$). Geben Sie jeweils 4 Tropfen Universalindikator-Lösung zu. Geben Sie zur Salzsäure festes Kochsalz und zur Essigsäure festes Natriumacetat in kleinen Portionen. Die beiden anderen Reagenzgläser dienen dem Vergleich.

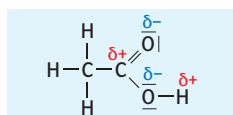
A1 ☹ Benennen Sie die Teilchen, die in
a) Salzsäure ($c_0(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol/l}$),
b) Essigsäure ($c_0(\text{HAC}) = 0,1 \text{ mol/l}$),
c) Natronlauge ($c_0(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/l}$) und
d) Ammoniak-Lösung ($c_0(\text{NH}_3) = 0,1 \text{ mol/l}$) vorliegen und ordnen Sie die Teilchen der jeweiligen Lösung nach steigender Konzentration.

A2 ☹ Propansäure (vereinfacht: HProp) der Konzentration $c_0(\text{HProp}) = 0,1 \text{ mol/l}$ hat den pH-Wert 2,94. Berechnen Sie den K_S -Wert und den $\text{p}K_S$ -Wert der Säure.

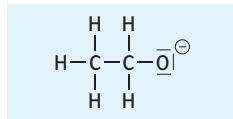
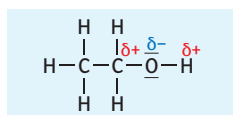
8.4 Einfluss der Molekülstruktur auf die Säure- und Basenstärke

Name der Säure	pK_s	Name der korrespondierenden Base	pK_B
Methansäure Ameisensäure	3,75	Methanoate Formiate	10,25
Ethansäure Essigsäure	4,75	Ethanoate Acetate	9,25
Propansäure Propionsäure	4,88	Propanoate Propionate	9,12
2,2-Dimethylpropansäure Pivalinsäure	5,03	2,2-Dimethylpropanoate Pivalate	8,97
Chlorethansäure Chloressigsäure	2,87	Chlorethanoate Chloracetate	12,13
Ammonium	9,25	Ammoniak	4,25
Methylammonium	10,66	Methylamin	3,34

B1 Die Säurestärke und die Basenstärke einiger Säuren und ihrer korrespondierenden Basen



B2 Essigsäure-Molekül mit Partialladungen



B3 Ethanol-Molekül und Ethanolat-Ion

Partialladung Teilladung eines Atoms in einem Molekül

Die Säurestärke oder Basenstärke hängt von der Molekülstruktur einer Verbindung ab.

Das Essigsäure-Molekül und seine korrespondierende Base. Bei der Bildung der sauren Lösung geben die Essigsäure-Moleküle ein Proton ab. Dabei löst sich das Proton aus der O–H-Bindung der Carboxygruppe unter Zurücklassen des vormals bindenden Elektronenpaares.

Im Gegensatz dazu bilden Alkohole, z. B. das Ethanol, keine sauren Lösungen. Daraus folgert man, dass die O–H-Bindung im Ethansäure-Molekül stärker polar ist als im Ethanol-Molekül. Dies ist auf den starken Elektronenzug, den **induktiven Effekt**, zurückzuführen, der von dem doppelt gebundenen Sauerstoff-Atom der Carboxygruppe ausgeht und der sich über das C-Atom mit der positiven Partialladung der Carboxygruppe auswirkt [B2]. Je polarer eine O–H-Bindung ist, umso leichter wird ein Proton an ein Wasser-Molekül abgegeben.

Eine weitaus bedeutsamere Ursache für die Säureeigenschaft des Essigsäure-Moleküls zeigt sich bei der Betrachtung der Elektronenverteilung der korrespondierenden Base, des Acetat-Ions.

Untersuchungen zeigen, dass die beiden C–O-Bindungen der Carboxylatgruppe gleich lang sind, obwohl die Strukturformel mit Elektronenpaaren eine Einfach- und eine Doppelbindung aufweist. Die Bindungslänge liegt zwi-

schen der einer Einfach- und einer Doppelbindung. Beide Sauerstoff-Atome sind gleich gebunden und nicht voneinander zu unterscheiden. Dieser Befund lässt sich in der Elektronenpaarschreibweise nicht in einer Formel darstellen. Es sind jedoch zwei gleichwertige Formeln für das Acetat-Ion möglich, die jeweils einen Extremfall für die Elektronen- bzw. Ladungsverteilung zeigen. Man bezeichnet sie als **Grenzformeln**:



Die tatsächliche Elektronenverteilung in der Carboxylatgruppe liegt zwischen diesen beiden formulierbaren, jedoch nicht existierenden Grenzformeln. Diesen Sachverhalt bezeichnet man als **Mesomerie**. Der tatsächliche Zustand des Acetat-Ions ist energieärmer und stabiler, als jede der beiden Grenzformeln wäre, er ist jedoch mit der Elektronenpaarschreibweise nicht darstellbar. Zur Beschreibung des Acetat-Ions verwendet man deshalb Grenzformeln und schreibt zwischen diese einen Pfeil mit zwei Spitzen, den **Mesomeriepfeil**.

Im Gegensatz zum Acetat-Ion ist am Ethanolat-Ion, der korrespondierenden Base des Ethanol-Moleküls, keine Mesomerie möglich [B3]. Dies ist ein weiterer Grund dafür, dass Ethanol mit Wasser keine sauren Lösungen bildet.

Induktiver Effekt und Säurestärke. Die Säurestärke von Chloressigsäure [B5] ist größer als die Säurestärke der Essigsäure [B1]. Dies ist auf den starken Elektronenzug zurückzuführen, der von dem Chlor-Atom ausgeht und der sich über das C-Atom mit der positiven Partialladung der Carboxygruppe auswirkt. Die O–H-Bindung wird dadurch stärker polar, das Proton kann leichter abgegeben werden.

Die korrespondierende Base, das Chloracetat-Ion, wird durch den Elektronenzug des Chlor-Atoms stabilisiert, indem die negative Ladung der Carboxylatgruppe vermindert wird. Dadurch sinkt die Tendenz der Carboxylatgruppe, ein Proton aufzunehmen.

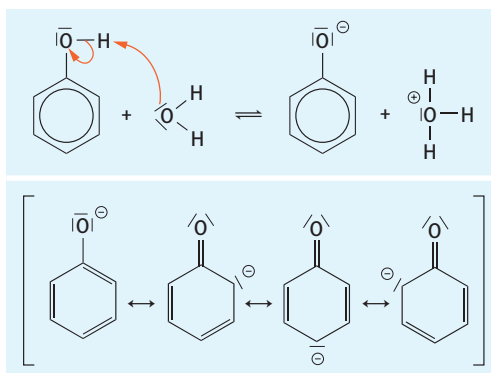
Die Essigsäure ist eine schwächere Säure als die Ameisensäure. Ursache hierfür ist die an das C-Atom der Carboxylgruppe gebundene Methylgruppe, der man, wie Alkylgruppen allgemein, eine elektronenschiebende Wirkung zuschreibt. Diese führt dazu, dass die Polarität der O–H-Bindung der Carboxylgruppe verringert und der Carboxylatgruppe erhöht wird. Das Molekül gibt dadurch schwerer ein Proton ab, die korrespondierende Base nimmt leichter ein Proton auf.

Bei Gruppen mit einem elektronenschiebenden Effekt spricht man von einem **positiven induktiven Effekt (+I-Effekt)**. Umgekehrt bewirken Atome, deren Elektronegativität größer als die des Wasserstoff-Atoms ist, z. B. die Halogen-Atome, einen **negativen induktiven Effekt (-I-Effekt)**.

Induktiver Effekt und Basenstärke. Methylamin [B7] ist eine stärkere Base als Ammoniak. Der +I-Effekt der Methylgruppe verstärkt die negative Teilladung des Stickstoff-Atoms. Dieser +I-Effekt erhöht auch die Stabilität der korrespondierenden Säure, weil die positive Ladung des Stickstoff-Atoms im Methylammonium-Ion ein wenig ausgeglichen wird.

Die Säurestärke und die Basenstärke wird durch den induktiven Effekt und durch Mesomeriestabilisierung beeinflusst.

Phenol als Säure. Betrachtet man die Strukturformel des Phenol-Moleküls, so kann man Phenol aufgrund der Hydroxygruppe für einen Alkohol halten [B4]. Allerdings ist eine Lösung von Phenol in Wasser schwach sauer. Phenol-Moleküle können an Wasser-Moleküle Protonen abgeben. Dass Phenol eine Säure ist, lässt sich mit der Stabilität des Phenolat-Ions, der



B4 Protolyse von Phenol in Wasser. Das Phenolat-Ion ist mesomeriestabilisiert

korrespondierenden Base, erklären. Die negative Ladung ist nicht am Sauerstoff-Atom lokalisiert, sondern über das ganze Phenolat-Ion delocalisiert. Man kann Grenzformeln erstellen, bei denen neben den Elektronen der Phenylgruppe ($-C_6H_5$) auch ein nicht bindendes Elektronenpaar des Sauerstoff-Atoms an der Mesomerie beteiligt ist. Eine solche Stabilisierung des Anions tritt nur bei aromatischen Hydroxyverbindungen auf.

Phenol löst sich nur wenig in Wasser, aber das Salz Natriumphenolat ist gut wasserlöslich. Da Phenol aber eine relativ schwache Säure ist ($pK_S = 9,95$), genügt bereits Essigsäure, um das Phenolat-Ion zu protonieren. Deshalb trübt sich eine Natriumphenolat-Lösung, wenn man Essigsäure zugibt.

Mit ähnlichen Grenzformeln wie in B4 kann man zeigen, dass die Protonierung des Anilin-Moleküls [B8] erschwert ist [A3]. Anilin ist eine schwächere Base als Ammoniak.

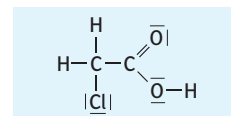
Phenol reagiert mit Wasser als Säure, weil das Phenolat-Ion mesomeriestabilisiert ist.

A1 ☞ Erklären Sie, warum die 2,2-Dimethylpropanensäure [B6] eine schwächere Säure als die Ethansäure ist.

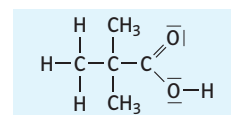
A2 ☞ Entscheiden und begründen Sie, ob die Fluorethansäure eine stärkere oder schwächere Säure als die Ethansäure ist.

A3 ● Erläutern Sie anhand von Grenzformeln, warum Anilin [B8] eine schwächere Base als Ammoniak ist ($pK_B(C_6H_5NH_2) = 9,37$; $pK_B(NH_3) = 4,75$).

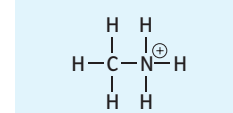
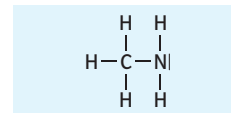
A4 ● Erklären Sie, warum p-Nitrophenol (4-Nitrophenol) eine stärkere Säure als Phenol ist.



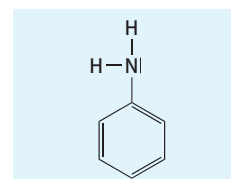
B5 Chloressigsäure



B6 2,2-Dimethylpropanensäure

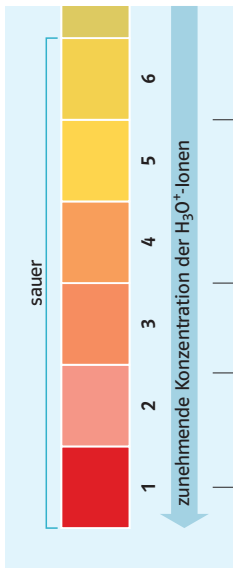


B7 Methylamin und Methylammonium-Ion



B8 Anilin (Aminobenzol)

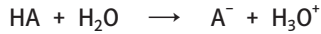
8.5 pH-Werte von Säurelösungen



B1 pH-Werte saurer Lösungen

Aus der Konzentration einer Säure und ihrer Säurestärke kann man den pH-Wert berechnen.

Sehr starke Säuren wie z. B. Chlorwasserstoff reagieren vollständig mit Wasser:



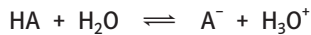
Man kann somit die Konzentration $c(\text{A}^-)$ gleich der Ausgangskonzentration $c_0(\text{HA})$ setzen. Da man für Konzentrationen $c_0(\text{HA}) \geq 10^{-6} \text{ mol/l}$ die H_3O^+ -Ionen aus dem Autoprotolysegleichgewicht des Wassers vernachlässigen kann, ist näherungsweise $c(\text{H}_3\text{O}^+) = c(\text{A}^-) = c_0(\text{HA})$.

Für den pH-Wert der Säurelösung gilt dann annähernd:

$$\text{pH} = -\lg \{c_0(\text{HA})\}$$

pH-Wert der Lösung einer sehr starken Säure

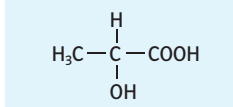
Schwache Säuren wie z. B. Essigsäure reagieren in einer Gleichgewichtsreaktion nur in sehr geringem Ausmaß mit Wasser:



Die Gleichgewichtskonzentration $c(\text{HA})$ ist näherungsweise gleich der Ausgangskonzentration $c_0(\text{HA})$. Vernachlässigt man außerdem die Oxonium-Ionen aus dem Autoprotolysegleichgewicht des Wassers, gilt $c(\text{A}^-) \approx c(\text{H}_3\text{O}^+)$. Mit diesen Näherungen und mit Kenntnis des K_S - bzw. $\text{p}K_S$ -Werts der Säure lässt sich der pH-Wert der Säurelösung berechnen [B2].

Der pH-Wert der Lösung einer sehr starken Säure ist abhängig von der Konzentration der Säure.

Der pH-Wert der Lösung einer schwachen Säure hängt von der Konzentration der Säure und ihrem $\text{p}K_S$ -Wert ab.



B4 Milchsäure, eine schwache Säure, verleiht dem Joghurt den fein säuerlichen Geschmack [A3]

$$K_S = \frac{c(\text{A}^-) \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+)}{c(\text{HA})} = \frac{c^2(\text{H}_3\text{O}^+)}{c_0(\text{HA})}$$

$$\Leftrightarrow c(\text{H}_3\text{O}^+) = \sqrt{K_S \cdot c_0(\text{HA})} = [K_S \cdot c_0(\text{HA})]^{1/2}$$

Logarithmieren der Gleichung und Multiplikation mit -1 ergibt:

$$\Leftrightarrow -\lg \{c(\text{H}_3\text{O}^+)\} = \frac{1}{2} \cdot [-\lg \{K_S\} - \lg \{c_0(\text{HA})\}]$$

$$\Leftrightarrow \text{pH} = \frac{1}{2} \cdot [\text{p}K_S - \lg \{c_0(\text{HA})\}]$$

pH-Wert der Lösung einer schwachen Säure

B2 pH-Wert-Berechnung bei einer schwachen Säure

Sehr starke Säure:

$$c_0(\text{HCl}) = 0,01 \text{ mol/l}$$

$$\text{pH} = -\lg \{c(\text{H}_3\text{O}^+)\} = -\lg \{c_0(\text{HCl})\} = -\lg 10^{-2} = 2$$

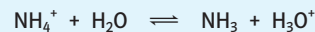
Schwache Säure:

$$c_0(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,01 \text{ mol/l}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} [\text{p}K_S - \lg \{c_0(\text{CH}_3\text{COOH})\}] = \frac{1}{2} [4,75 + 2] = 3,38$$

Aufgabe: Berechnen Sie den pH-Wert einer Ammoniumchlorid-Lösung der Konzentration $c_0(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0,1 \text{ mol/l}$.

Lösung: Ammoniumchlorid besteht aus Ammonium-Ionen und Chlorid-Ionen. Das Chlorid-Ion ist eine sehr schwache Base; es geht mit dem Wasser-Molekül keine Säure-Base-Reaktion ein. Das Ammonium-Ion ($\text{p}K_S = 9,25$) ist eine schwache Säure, die mit einem Wasser-Molekül ein Oxonium-Ion bildet:



Berechnung des pH-Werts:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \frac{1}{2} \cdot [9,25 - \lg 0,1] = \frac{1}{2} \cdot [9,25 - (-1)] \\ &= \frac{1}{2} \cdot 10,25 \approx 5,13 \end{aligned}$$

B3 pH-Werte von Säurelösungen: Rechenbeispiele

A1 Berechnen Sie die pH-Werte von:

- Salzsäure $c_0(\text{HCl}) = 0,001 \text{ mol/l}$
- Salzsäure $c_0(\text{HCl}) = 0,02 \text{ mol/l}$
- Essigsäure $c_0(\text{HAc}) = 0,1 \text{ mol/l}$

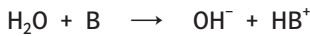
A2 Welche Aussage können Sie über den pH-Wert einer Salzsäure der Konzentration $c_0(\text{HCl}) = 10^{-8} \text{ mol/l}$ machen?

A3 In 100 ml Joghurt sind nach Lebensmittelanalysen 1,1 g Milchsäure [B4] enthalten. Der K_S -Wert dieser einprotonigen Säure ist $K_S = 1,35 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$. Berechnen Sie den pH-Wert des Joghurts unter der Annahme, dass dieser nur von der Konzentration der Milchsäure abhängig ist.

8.6 pH-Werte von Basenlösungen

Basenlösungen haben pH-Werte größer als 7. Aus der Konzentration einer Base und ihrer Basenstärke kann man den pH-Wert berechnen.

Sehr starke Basen wie z. B. das Amid-Ion (NH_2^-) reagieren vollständig mit Wasser:



Man kann somit die Konzentration $c(\text{HB}^+)$ gleich der Ausgangskonzentration $c_0(\text{B})$ setzen. Da man für Konzentrationen $c_0(\text{B}) \geq 10^{-6} \text{ mol/l}$ die OH^- -Ionen aus dem Autoprotolysegleichgewicht des Wassers vernachlässigen kann, ist näherungsweise $c(\text{OH}^-) = c(\text{HB}^+) = c_0(\text{B})$. Für den pOH-Wert gilt annähernd:

$$\text{pOH} = -\lg\{c(\text{OH}^-)\} = -\lg\{c_0(\text{OH}^-)\}$$

pOH-Wert der Lösung eines Metallhydroxids

Der pOH-Wert lässt sich leicht in den pH-Wert umrechnen:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{W}} - \text{pOH} \quad \text{oder} \quad \text{pH} = 14 - \text{pOH}$$

Sehr starke Base:

$$c_0(\text{OH}^-) = 0,1 \text{ mol/l}$$

$$\text{pOH} = -\lg\{c(\text{OH}^-)\} = -\lg\{c_0(\text{OH}^-)\} = -\lg 10^{-1} = 1$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 1 = 13$$

Schwache Base:

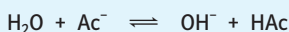
$$c_0(\text{NH}_3) = 0,1 \text{ mol/l}$$

$$\text{pOH} = \frac{1}{2}[\text{p}K_{\text{B}} - \lg\{c_0(\text{NH}_3)\}] = \frac{1}{2}[4,75 + 1] = 2,88$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 2,88 = 11,12$$

Aufgabe: Berechnen Sie den pH-Wert einer Natriumacetat-Lösung mit $c(\text{NaAc}) = 0,1 \text{ mol/l}$.

Lösung: Das Natrium-Ion geht mit dem Wasser-Molekül keine Säure-Base-Reaktion ein. Das Acetat-Ion reagiert als Base mit Wasser:



$$\text{pOH} = \frac{1}{2} \cdot [9,25 - \lg 0,1] = \frac{1}{2} \cdot [9,25 - (-1)]$$

$$= \frac{1}{2} \cdot 10,25 \approx 5,13$$

$$\text{pH} = 14 - 5,13 = 8,87$$

B3 pH-Werte von Basenlösungen: Rechenbeispiele

$$K_{\text{B}} = \frac{c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{HB}^+)}{c(\text{B})} = \frac{c^2(\text{OH}^-)}{c_0(\text{B})}$$

$$\Leftrightarrow c(\text{OH}^-) = \sqrt{K_{\text{B}} \cdot c_0(\text{B})} = [K_{\text{B}} \cdot c_0(\text{B})]^{1/2}$$

Logarithmieren der Gleichung und Multiplikation mit -1 ergibt:

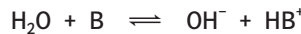
$$\Leftrightarrow -\lg\{c(\text{OH}^-)\} = \frac{1}{2} \cdot [-\lg\{K_{\text{B}}\} - \lg\{c_0(\text{B})\}]$$

$$\Leftrightarrow \text{pOH} = \frac{1}{2} \cdot [\text{p}K_{\text{B}} - \lg\{c_0(\text{B})\}]$$

pOH-Wert der Lösung einer schwachen Base

B1 pOH-Wert-Berechnung bei einer schwachen Base

Schwache Basen wie z. B. Ammoniak reagieren in einer Gleichgewichtsreaktion nur in sehr geringem Ausmaß mit Wasser:



Die Gleichgewichtskonzentration $c(\text{B})$ ist näherungsweise gleich der Ausgangskonzentration $c_0(\text{B})$. Vernachlässigt man außerdem die Hydroxid-Ionen aus dem Autoprotolysegleichgewicht des Wassers, gilt $c(\text{OH}^-) \approx c(\text{HB}^+)$. Mit diesen Näherungen und mit Kenntnis des K_{B} - bzw. $\text{p}K_{\text{B}}$ -Werts der Base lässt sich der pOH-Wert der Basenlösung berechnen [B1].

Der pH-Wert der Lösung einer sehr starken Base ist abhängig von der Konzentration der Base.

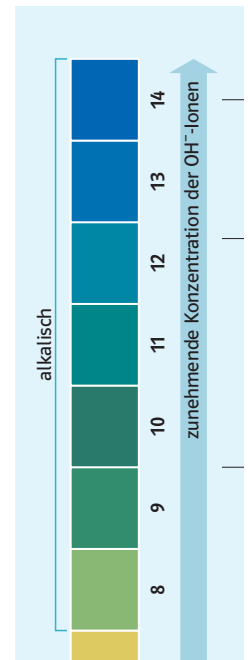
Der pH-Wert der Lösung einer schwachen Base hängt von der Konzentration der Base und ihrem $\text{p}K_{\text{B}}$ -Wert ab.

A1 Berechnen Sie die pH-Werte von:

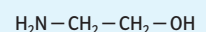
- Kalilauge $c_0(\text{KOH}) = 0,01 \text{ mol/l}$
- Kalkwasser $c_0(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 0,0005 \text{ mol/l}$
- Ammoniak-Lösung $c_0(\text{NH}_3) = 1 \text{ mol/l}$

A2 Einige Backofenreiniger [B4] enthalten 2-Aminoethanol als Base. Der $\text{p}K_{\text{B}}$ -Wert dieser Base ist 4,56.

- Formulieren Sie die Gleichgewichtsreaktion von 2-Aminoethanol mit Wasser.
- Erläutern Sie, welche Funktion dieser Stoff im Backofenreiniger erfüllen soll.



B2 pH-Werte von Basenlösungen



B4 Einige Backofenreiniger enthalten die schwache Base 2-Aminoethanol [A2]

8.7 Protolysen in Salzlösungen

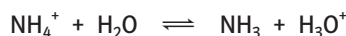


B1 Feste saure WC-Reiniger enthalten u. a. Natriumhydrogensulfat

Salzlösungen können *sauer*, *neutral* oder *alkalisch* sein. Salze sind kristalline Verbindungen, die aus Ionen aufgebaut sind. Beim Lösen in Wasser können ihre Kationen und Anionen als Säuren oder Basen mit dem Ampholyt Wasser reagieren.

Kationen als Säuren. Damit ein Kation als Säure reagieren kann, muss es ein Proton abgeben können.

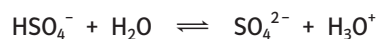
Das Ammonium-Ion ist die korrespondierende Säure des Ammoniak-Moleküls, einer schwachen Base. Mit einem Wasser-Molekül bildet es ein Oxonium-Ion:



Einige Metall-Ionen wie z. B. Al^{3+} und Fe^{3+} bilden ebenfalls saure Lösungen. Ionen liegen in wässriger Lösung stets hydratisiert vor. Wenn man nur die direkt an das Metall-Ion gebundenen Wasser-Moleküle berücksichtigt, lauten die Formeln der hydratisierten Metall-Ionen z. B. $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ und $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Die gebundenen Wasser-Moleküle werden durch das mehrfach positiv geladene Metall-Ion so stark polarisiert, dass es zur Abspaltung eines Protons kommen kann. Deshalb reagieren diese hydratisierten Metall-Ionen als Säuren mit Wasser-Molekülen [B2].

Hydratisierte Metall-Ionen sind umso stärkere Säuren, je höher ihre Ladung und je kleiner ihr Radius ist, d. h., je größer ihre Ladungsdichte ist. Hydratisierte Alkali- und Erdalkalimetall-Ionen haben aufgrund ihrer geringen Ladungsdichte eine so geringe Säurestärke, dass ihre wässrigen Lösungen nicht sauer sind. Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} und Ca^{2+} sind also „neutrale“ Metall-Ionen.

Anionen als Säuren. Wenn eine mehrprotonige Säure nur ein Proton abgibt, kann auch ihr Anion als Säure mit Wasser reagieren. Das Hydrogensulfat-Ion ist z. B. eine so starke Säure, dass Natriumhydrogensulfat mit Wasser eine saure Lösung bildet:



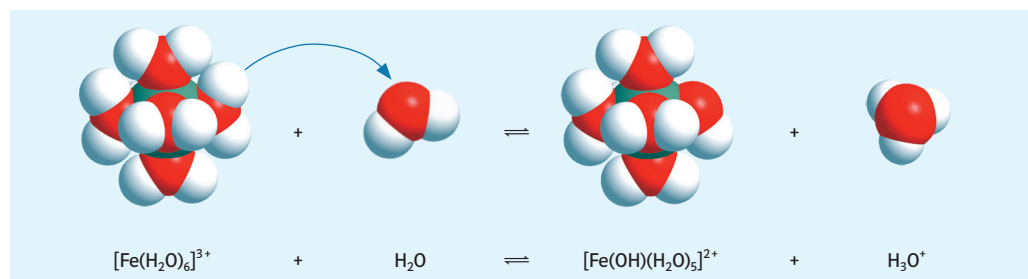
Daher verwendet man z. B. Natriumhydrogensulfat unter anderem als Säure in festen WC-Reinigern.

Anionen als Basen. Anionen, die korrespondierende Basen schwacher Säuren sind, reagieren als Basen mit Wasser. So bildet Natriumacetat mit Wasser alkalische Lösungen, weil das Acetat-Ion mit einem Wasser-Molekül als Base reagiert:



Die Anionen sehr starker Säuren und auch die Anionen vieler starker Säuren sind sehr schwache bzw. schwache Basen. Sie reagieren deshalb praktisch nicht mit Wasser-Molekülen. Zu diesen „neutralen Anionen“ gehören Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , ClO_4^- und SO_4^{2-} .

Neutrale Salzlösungen. Die wässrige Lösung eines Salzes ist neutral, wenn weder die Kationen noch die Anionen mit Wasser in merklichem Ausmaß reagieren (z. B. Natriumchlorid-Lösung) oder wenn die Säurestärke der einen Ionenart gleich der Basenstärke der anderen ist (z. B. Ammoniumacetat-Lösung). Der $\text{p}K_{\text{S}}$ -Wert des Ammonium-Ions ist $\text{p}K_{\text{S}} = 9,25$; der $\text{p}K_{\text{B}}$ -Wert des Acetat-Ions ist $\text{p}K_{\text{B}} = 9,25$. Ammoniumacetat ($\text{CH}_3\text{COO}^- \text{NH}_4^+$) bildet deshalb mit Wasser eine neutrale Lösung.



B2 Das hydratisierte Fe^{3+} -Ion kann als Säure reagieren

Salz	Ionen nach dem Lösen des Salzes in Wasser	pK_S - und pK_B -Werte	Säure-Base-Reaktion der Ionen	Einordnung der Lösung
Natriumhydrogensulfat	$\text{Na}^+ + \text{HSO}_4^-$	$pK_S(\text{HSO}_4^-) = 1,92$	Na^+ -Ionen gehen mit Wasser keine Säure-Base-Reaktion ein. $\text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$	Die Lösung ist sauer.
Eisen(III)-chlorid	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 3 \text{Cl}^-$	$pK_S([\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}) = 2,22$	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+} + \text{H}_3\text{O}^+$ Cl^- -Ionen gehen mit Wasser keine Säure-Base-Reaktion ein.	Die Lösung ist sauer.
Kaliumcarbonat	$2 \text{K}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	$pK_B(\text{CO}_3^{2-}) = 3,60$	$\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$	Die Lösung ist alkalisch.
Natriumchlorid	$\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$	Keine Angabe des pK_S - bzw. pK_B -Werts möglich	Na^+ - und Cl^- -Ionen gehen mit Wasser keine Säure-Base-Reaktionen ein.	Die Lösung ist neutral.
Ammoniumacetat	$\text{NH}_4^+ + \text{Ac}^-$	$pK_S(\text{NH}_4^+) = pK_B(\text{Ac}^-) = 9,25$	$\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$ $\text{Ac}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HAc} + \text{OH}^-$	Die Lösung ist neutral.

B3 Protolyse von Salzen: qualitative Abschätzung des pH-Bereichs aus den pK -Werten

Beim Lösen eines Salzes kann eine saure, neutrale oder alkalische Lösung entstehen. Entscheidend für die pH-Werte der Salzlösungen sind die Säure-Base-Reaktionen der Kationen und Anionen mit den Wassermolekülen.

Abschätzung des pH-Werts einer Salzlösung.

Sind die pK_S - bzw. pK_B -Werte der Ionen bekannt, kann man qualitativ voraussagen, ob

die wässrige Lösung eines Salzes sauer, alkalisch oder neutral ist [B3].

Bei einigen Salzen sind die Anionen Ampholyte, z. B. HSO_4^- oder HPO_4^{2-} . Bei amphoteren Anionen ist entscheidend, ob ihre Säurestärke oder Basenstärke überwiegt. Ist der pK_S -Wert kleiner als der pK_B -Wert, dann ist die wässrige Lösung sauer, im umgekehrten Fall alkalisch. Dies gilt allerdings nur, wenn das Kation des Salzes eine sehr schwache Säure ist.

V1 Bestimmen Sie die pH-Werte von dest. Wasser und der Lösungen ($c = 0,1 \text{ mol/l}$) von: Natriumchlorid (NaCl), Natriumacetat (CH_3COONa), Ammoniumchlorid (NH_4Cl), Ammoniumacetat ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) und Eisen(III)-chlorid (FeCl_3).

V2 Füllen Sie ein Reagenzglas zu etwa einem Drittel mit dest. Wasser. Geben Sie je eine Spatelspitze festen WC-Reiniger [B1] und anschließend Calciumcarbonat dazu.

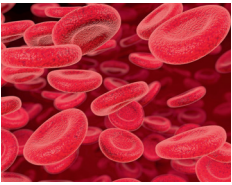
A1 Erklären Sie die folgenden Sachverhalte durch Anwendung der Brønsted-Säure-Base-Theorie: Eine Ammoniumchlorid- und auch eine Zinkchlorid-Lösung sind sauer. Eine Kaliumnitrat- und eine Natriumsulfat-Lösung sind neutral. Eine Natriumsulfid- und auch eine Natriumhydrogencarbonat-Lösung sind alkalisch.

A2 Begründen Sie, weshalb eine Natriumcarbonat-Lösung stärker alkalisch ist als eine Natriumhydrogencarbonat-Lösung gleicher Ausgangskonzentration.

A3 Saurer WC-Reiniger kann zur Beseitigung von Urinstein und Kalk eingesetzt werden. Neben Natriumhydrogensulfat („Natriumbisulfat“) enthält der WC-Reiniger häufig auch Natriumhydrogencarbonat oder Natriumcarbonat. Erläutern Sie den Zweck dieses Zusatzes.

A4 Gibt man eine Spatelspitze Natriumhydrogensulfat zu dest. Wasser, erhält man eine saure Lösung. Wird eine Spatelspitze Natriumhydrogencarbonat in Wasser gelöst, bildet sich eine alkalische Lösung. Deuten Sie die beschriebenen Beobachtungen.

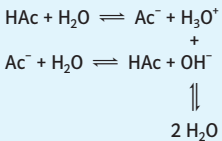
8.8 Puffersysteme



B1 Der pH-Wert des Blutes darf nur wenig schwanken



B2 Häufig verwendete Pufferlösungen



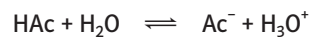
B3 Vernetzung der Gleichgewichtsreaktionen im Essigsäure-Acetat-Puffer

Der pH-Wert des menschlichen Blutes [B1] schwankt nur sehr wenig um den pH-Wert von 7,4, obwohl beim Stoffwechsel Säuren an das Blut abgegeben werden [B4].

Gibt man dagegen zu dest. Wasser nur wenig Salzsäure, so zieht dies eine hohe pH-Wert-Änderung nach sich [V1]. Man bezeichnet Systeme, die auf die Zugabe einer sauren oder

alkalischen Lösung mit einer nur sehr geringen pH-Wert-Änderung reagieren, als **Pufferlösungen**.

Wirkungsweise einer Pufferlösung. Eine Lösung, die Essigsäure und Natriumacetat in ausreichender und gleicher Konzentration enthält, hat einen pH-Wert von 4,75. Bei Zusatz von Oxonium- oder Hydroxid-Ionen in nicht allzu großen Stoffmengen sinkt bzw. steigt der pH-Wert nur geringfügig [V1]. Eine Lösung, die Essigsäure-Moleküle und Acetat-Ionen enthält, bezeichnet man **Essigsäure-Acetat-Puffer**. Die Reaktionsgleichung der Säure-Base-Reaktion ist:



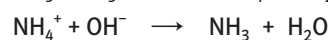
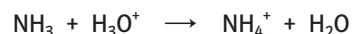
Das System kann sowohl Oxonium-Ionen als auch Hydroxid-Ionen abfangen.

Zugabe von Oxonium-Ionen:
 $\text{HAc} + \text{H}_2\text{O} \leftarrow \text{Ac}^- + \text{H}_3\text{O}^+$
 Das Gleichgewicht verschiebt sich nach links.

Zugabe von Hydroxid-Ionen:
 $\text{HAc} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Ac}^- + \text{H}_2\text{O}$
 Das Gleichgewicht verschiebt sich nach rechts.

Die schwache Säure gibt Protonen zur Neutralisation der Hydroxid-Ionen ab. Ihre korrespondierende Base wirkt als Protonenakzeptor. Eine Pufferlösung enthält dementsprechend eine *schwache Säure und deren korrespondierende Base*.

Alternativ kann die Pufferlösung auch aus einer *schwachen Base und deren korrespondierender Säure* bestehen. Ein Beispiel für eine Pufferlösung aus einer schwachen Base und ihrer korrespondierenden Säure ist der Ammoniak/Ammonium-Puffer ($\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ -Puffer). In dieser Pufferlösung fangen die Ammoniak-Moleküle Oxonium-Ionen und die Ammonium-Ionen Hydroxid-Ionen ab:



Puffersysteme sind Lösungen schwacher Säuren (Basen) und ihrer korrespondierenden Basen (Säuren). Pufferlösungen ändern ihren pH-Wert bei Zugabe von Oxonium- oder Hydroxid-Ionen nur wenig.

1 ml Salzsäure der Konzentration $c_0(\text{HCl}) = 1 \text{ mol/l}$ wird zu folgenden Lösungen gegeben:

- a) zu 0,1l dest. Wasser (pH = 7)
- b) zu 0,1l Essigsäure-Acetat-Pufferlösung mit $c_0(\text{HAc}) = c_0(\text{Ac}^-) = 0,10 \text{ mol/l}$ (folglich ist $\text{pH} = \text{pK}_s = 4,75$)

Wie ändert sich jeweils der pH-Wert?

Stoffmenge von HCl:
 $n(\text{HCl}) = 1 \text{ mol/l} \cdot 0,001 \text{ l} = 0,001 \text{ mol}$

Zur Vereinfachung wird das Volumen der zugegebenen Salzsäure vernachlässigt, d. h., das Volumen sei vor und nach der Zugabe 0,1l.

Zu a): pH-Wert der wässrigen Lösung der sehr starken Säure HCl: $\text{pH} = -\lg\{c(\text{HCl})\}$

$$c(\text{HCl}) = 0,001 \text{ mol} / (0,1 \text{ l}) = 0,01 \text{ mol/l}$$

$$\text{pH} = -\lg 0,01 = 2 \Rightarrow \Delta\text{pH} = 7 - 2 = 5$$

Zu b): pH-Wert der Essigsäure-Acetat-Pufferlösung:

$$\text{pH} = 4,75 + \lg \frac{c(\text{Ac}^-)}{c(\text{HAc})}$$

Stoffmengen vor der Reaktion:
 $n(\text{Ac}^-) = 0,10 \text{ mol/l} \cdot 0,1 \text{ l} = 0,010 \text{ mol}$
 $n(\text{HAc}) = 0,10 \text{ mol/l} \cdot 0,1 \text{ l} = 0,010 \text{ mol}$

Annahme: Alle H_3O^+ -Ionen der Salzsäure (0,001 mol) reagieren mit den Ac^- -Ionen der Pufferlösung zu HAc. Daraus ergeben sich folgende Stoffmengen und Konzentrationen nach der Reaktion:

$$\begin{array}{l}
 n(\text{Ac}^-) = 0,010 \text{ mol} - 0,001 \text{ mol} = 0,009 \text{ mol} \\
 n(\text{HAc}) = 0,010 \text{ mol} + 0,001 \text{ mol} = 0,011 \text{ mol}
 \end{array}$$

$$\begin{array}{l}
 c(\text{Ac}^-) = 0,009 \text{ mol} / (0,1 \text{ l}) = 0,09 \text{ mol/l} \\
 c(\text{HAc}) = 0,011 \text{ mol} / (0,1 \text{ l}) = 0,11 \text{ mol/l}
 \end{array}$$

$$\text{pH} = 4,75 + \lg \frac{0,09 \text{ mol/l}}{0,11 \text{ mol/l}} = 4,75 - 0,09 = 4,66$$

$$\Rightarrow \Delta\text{pH} = 4,75 - 4,66 = 0,09$$

B4 Beispielrechnung zur Wirkung einer Pufferlösung

pH-Wert einer Pufferlösung. Neben dem Essigsäure-Acetat-Puffer gibt es eine Reihe weiterer wichtiger Pufferlösungen, z. B. den Kohlensäure-Hydrogencarbonat-Puffer ($\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$) und den Phosphatpuffer ($\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$). Diese Puffersysteme entfalten ihre Wirkung bei unterschiedlichen pH-Werten.

Der pH-Wert einer Pufferlösung lässt sich mit dem Massenwirkungsgesetz berechnen:

$$\frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})} = K_S \Leftrightarrow c(\text{H}_3\text{O}^+) = K_S \cdot \frac{c(\text{HA})}{c(\text{A}^-)}$$

Logarithmieren der Gleichung und Multiplikation mit -1 ergibt:

$$-\lg \{c(\text{H}_3\text{O}^+)\} = -\lg \{K_S\} - \lg \frac{c(\text{HA})}{c(\text{A}^-)}$$

Wendet man die Definitionen des pH-Wertes und des $\text{p}K_S$ -Wertes an, so ergibt sich:

$$\text{pH} = \text{p}K_S + \lg \frac{c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})}$$

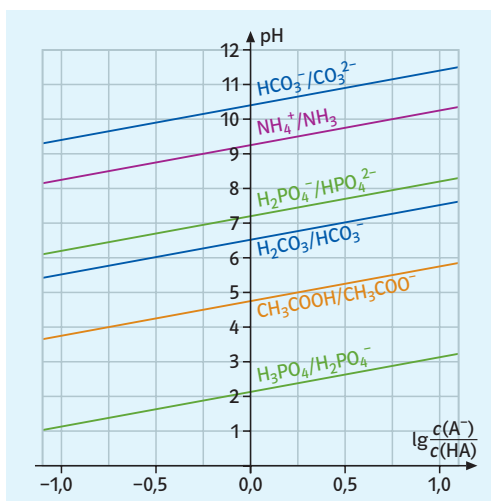
(Henderson-Hasselbalch-Gleichung)

B5 zeigt diesen Zusammenhang grafisch.

Eigenschaften von Puffersystemen. Aus der Henderson-Hasselbalch-Gleichung („Puffergleichung“) geht u. a. hervor, dass der pH-Wert einer Pufferlösung gleich dem $\text{p}K_S$ -Wert der schwachen Säure ist, wenn die Gleichgewichtskonzentrationen der Säure und der korrespondierenden Base gleich sind ($c(\text{HA}) = c(\text{A}^-)$).

Bei einem zehnfachen Überschuss an Base bzw. Säure weicht der pH-Wert der Pufferlösung um $+1$ bzw. -1 vom $\text{p}K_S$ -Wert ab. Den Bereich zwischen $\text{p}K_S - 1$ und $\text{p}K_S + 1$ bezeichnet man als **Pufferbereich** des Puffersystems. In der Praxis setzt man häufig die Säure und die korrespondierende Base im Stoffmengenverhältnis $1:1$ ein. Bei diesem Verhältnis kann man in guter Näherung für die Gleichgewichtskonzentrationen $c(\text{A}^-)$ und $c(\text{HA})$ die Ausgangskonzentrationen $c_0(\text{A}^-)$ und $c_0(\text{HA})$ einsetzen.

Eine Pufferlösung kann nicht beliebig viele Oxonium-Ionen oder Hydroxid-Ionen neutralisieren. Die **Pufferkapazität** (Fähigkeit zur



B5 pH-Wert als Funktion von $\lg [c(\text{A}^-)/c(\text{HA})]$ nach der Henderson-Hasselbalch-Gleichung

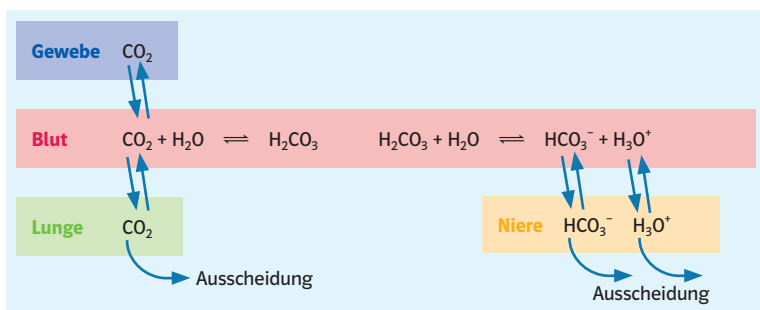
Pufferung) ist erschöpft, wenn der größte Teil der Säure zur korrespondierenden Base bzw. die Base zur korrespondierenden Säure reagiert hat.

Je höher die Konzentrationen der Säure und der Base des Puffersystems sind, desto mehr Oxonium-Ionen oder Hydroxid-Ionen kann die Pufferlösung ohne größere pH-Wert-Änderung neutralisieren.

Der pH-Wert einer Pufferlösung entspricht ungefähr dem $\text{p}K_S$ -Wert der schwachen Säure des Puffersystems ($\text{pH} \approx \text{p}K_S$).

Der Pufferbereich eines Puffersystems liegt zwischen $\text{p}K_S - 1$ und $\text{p}K_S + 1$.

Puffer im Blut. Der pH-Wert des menschlichen Blutes muss zwischen 7,36 und 7,44 liegen, also im leicht alkalischen Bereich. Abweichungen des Blut-pH-Wertes sind lebensbedrohend. Fällt der pH-Wert des Blutes unter einen Wert von 7,3, kann diese sogenannte **Acidose** zu irreparablen Zellschäden führen, da wichtige Proteine bzw. Enzyme denaturiert werden. Steigt der pH-Wert dagegen über einen Wert von 7,45, spricht man von einer **Alkalose**. Eine Alkalose kann durch verstärktes Ausatmen von Kohlenstoffdioxid verursacht werden (respiratorische Alkalose) oder durch eine Störung der Nierenfunktion (metabolische Alkalose).



B6 Kohlensäure-Hydrogencarbonat-Puffersystem im Organismus

Kohlensäure-Bicarbonat-Puffer ist die veraltete Bezeichnung für Kohlen-säure-Hydrogencarbonat-Puffer.

Homöostase Selbst-regulation, Prozess der Konstanzhaltung

Kalk Calciumcarbonat (CaCO₃)

Das wichtigste Puffersystem im Blut ist der Kohlensäure-Hydrogencarbonat-Puffer. Ist das Blut *an Oxonium-Ionen verarmt*, fungieren Kohlensäure-Moleküle als Protonenlieferanten. Ist das Blut *übersäuert*, sorgen Hydrogencarbonat-Ionen für das „Abfangen“ der Protonen. Die Kohlensäure kann in Wasser und Kohlenstoffdioxid zerfallen, das über die Lunge abgeatmet werden kann [B6].

Neben dem Kohlensäure-Hydrogencarbonat-Puffer sorgen auch Protein-Puffersysteme und der Hydrogenphosphat-Puffer für die Homöostase des Blutes.

Puffer in Böden. Die verschiedenen Arten von Böden unterscheiden sich u.a. durch den pH-Wert, auf den die darauf wachsenden Pflanzenarten angepasst sind. Viele Böden sind *schwach alkalisch* oder *schwach sauer*. In ihnen dominiert ein Puffersystem aus Kohlen-säure und ihren Anionen H₂CO₃/HCO₃⁻/CO₃²⁻). Wenn in einem Acker- oder Waldboden dieses Puffersystem durch Säuren aus der Umwelt überlastet wurde, kann man es durch Düngen mit Kalk wieder auf den richtigen pH-Wert bringen. Zudem sorgt der Kalk für ein verbessertes Wurzelwachstum. In *sauren* Böden sind an der Pufferung u.a. Tonminerale beteiligt, die als Ionenaustauscher wirken. In *sehr sauren* Böden wirken hydratisierte Eisen- und Aluminium-Ionen und ihre korrespondierenden Basen als Puffersysteme.

Puffer in der Industrie. Puffersysteme spielen auch in vielen Bereichen der Industrie eine wichtige Rolle. Beispielsweise werden bei der Herstellung von *Leder* und *Farbstoffen* oder beim *Galvanisieren* Pufferlösungen benötigt.

Puffersysteme sind wichtig für lebende Organismen und für industrielle Verfahren.

V1 Geben Sie in zwei Bechergläser jeweils 100 ml dest. Wasser und in zwei weitere jeweils 100 ml einer Lösung aus Essigsäure (HAc) und Natriumacetat mit den Konzentrationen $c_0(\text{HAc}) = c_0(\text{NaAc}) = 0,1 \text{ mol/l}$. Geben Sie zu dem dest. Wasser und der Lösung jeweils 5 Tropfen Universalindikator-Lösung. Geben Sie in das eine Becherglas mit dest. Wasser und in das eine Becherglas mit der Essigsäure-Natriumacetat-Lösung jeweils 1 ml Salzsäure der Konzentration $c_0(\text{HCl}) = 1 \text{ mol/l}$. In die beiden anderen Bechergläser lassen Sie je 1 ml Natronlauge der Konzentration $c_0(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/l}$ fließen. Rühren Sie um, bestimmen Sie die pH-Werte und vergleichen Sie die pH-Wert-Änderungen.

A1 In 100 ml Lösung sind je 0,1 mol Ammoniak und Ammoniumchlorid gelöst.
 a) Geben Sie den Pufferbereich dieses Systems an.
 b) Erklären Sie anhand einer Berechnung, warum sich der pH-Wert der Lösung bei Zugabe von z. B. 9 ml Salzsäure der Konzentration $c_0(\text{HCl}) = 1 \text{ mol/l}$ bzw. 9 ml Natronlauge der Konzentration $c_0(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/l}$ nur wenig ändert.

A2 Recherchieren Sie, a) aus welchen Komponenten das Protein-Puffersystem besteht und b) die Wirkungsweise des Hydrogenphosphat-Puffers im Blut.

A3 Erläutern Sie mithilfe von B6 die Vorgänge, welche einer Alkalose entgegenwirken.

A4 Planen Sie einen Versuch, mit dem Sie zeigen können, dass eine Kalkdüngung den pH-Wert eines Bodens beeinflusst.

A5 Ein Meerwasseraquarium ist mit Fischen, Wasserpflanzen, Kalkalgen und Korallen besetzt. Zur Pflege wird ab und zu Calciumhydrogencarbonat zugegeben, sodass der pH-Wert zwischen 8 und 8,5 liegt. Nennen Sie die Puffersysteme im Aquarium und beschreiben Sie den Einfluss der Lebewesen auf die Puffersysteme. (Hinweis: Aus den Ausscheidungen von Tieren entwickelt sich u.a. Ammoniak.)

8.9 Titration mit Endpunktsbestimmung

Säure-Base-Reaktionen können zur quantitativen Bestimmung der Stoffmenge bzw. Konzentration einer Säure oder Base genutzt werden. Diese Größen lassen sich durch Titration ermitteln. Dabei tropft man eine Maßlösung zu einer Probelösung, bis ein Indikator umschlägt. Aus dem Volumen der verbrauchten Maßlösung, ihrer Konzentration und dem Volumen der Probelösung lässt sich die Konzentration der Probelösung bestimmen.

V1 Wie viel Essigsäure ist im Essig?

Material:

Stativmaterial, Bürettenklammer, Bürette, Vollpipette (10 ml), Pipettierhilfe, Weithals-Erlenmeyerkolben (100 ml), Becherglas (50 ml), Natronlauge ($c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/l}$), Phenolphthalein-Lösung ($w < 1\%$), Weinessig

Durchführung: ⚠ (Schutzbrille!)

- Pipettieren Sie genau 10 ml Essig in den Erlenmeyerkolben, geben Sie noch ca. 20 ml dest. Wasser und etwa 3 Tropfen Phenolphthalein-Lösung zu.
- Lassen Sie ein wenig Natronlauge durch die Bürette laufen, um eventuell vorhandene Wasserreste oder Staub zu entfernen. Füllen Sie anschließend die Bürette mit etwa 25 ml Natronlauge.
- Titrieren Sie die Essigprobe unter Umschwenken des Erlenmeyerkolbens mit der Natronlauge bis zur ersten Rotviolett färbung, die in der gesamten Lösung bestehen bleibt.
- Wiederholen Sie die Titration mit einer zweiten Essigprobe. Wenn sich der Natronlaugeverbrauch bei der ersten und zweiten Titration um mehr als 0,2 ml unterscheidet, so führen Sie eine dritte Titration durch.

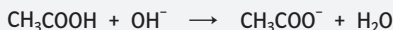


B1 Titration mit Phenolphthalein als Indikator. Der blaue Schellbach-Streifen an der Bürette hilft beim genauen Ablesen (hier z.B. 21,8 ml)

Aufgabe:

Berechnen Sie die Stoffmengenkonzentration c , den Massenanteil w und die Massenkonzentration β der Essigsäure im Essig [B2, B3]. Gehen Sie bei der Berechnung des Massenanteils von einer Dichte $\rho(\text{Essig}) = 1,006 \text{ g/ml}$ aus.

Gibt man Natronlauge zu Essig, findet die folgende Reaktion statt:



Am Äquivalenzpunkt gilt: $n(\text{CH}_3\text{COOH}) = n(\text{OH}^-)$

Aus dem Volumen der verbrauchten Maßlösung lässt sich die Ausgangskonzentration $c_0(\text{CH}_3\text{COOH})$ der Probelösung ermitteln.

Aus der Beziehung $n = c \cdot V$ ergibt sich:

$$c(\text{OH}^-) \cdot V(\text{Maßlösung}) = c_0(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot V(\text{Probelösung})$$

$$c_0(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{c(\text{OH}^-) \cdot V(\text{Maßlösung})}{V(\text{Probelösung})}$$

B2 Ermittlung der Stoffmengenkonzentration der Probelösung

V2 Volumen und Konzentration eines Tropfens der Maßlösung

Material:

Stativmaterial, Bürettenklammer, Bürette, Becherglas (100 ml), Spritzflasche mit dest. Wasser

Durchführung: ⚠ (Schutzbrille!)

Füllen Sie die Bürette mit dest. Wasser und lassen Sie genau 1 ml Wasser in das Becherglas fließen. Zählen Sie die Tropfen.

Aufgaben:

- Berechnen Sie das Volumen eines Tropfens.
- Berechnen Sie $n(\text{NaOH})$ in einem Tropfen. (Annahme: Natronlauge mit $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/l}$)
- Berechnen Sie die Masse der Essigsäure-Portion, die mit einem Tropfen der Natronlauge reagiert.

$$\begin{aligned} \beta(\text{Essigsäure}) &= \frac{m(\text{Essigsäure})}{V(\text{Essig})} \\ &= \frac{n(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot M(\text{CH}_3\text{COOH})}{V(\text{Essig})} \\ &= c(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot M(\text{CH}_3\text{COOH}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} w(\text{Essigsäure}) &= \frac{m(\text{Essigsäure})}{m(\text{Essig})} \\ &= \frac{m(\text{Essigsäure})}{V(\text{Essig}) \cdot \rho(\text{Essig})} \\ &= \frac{\beta(\text{Essigsäure})}{\rho(\text{Essig})} \end{aligned}$$

B3 Berechnung der Massenkonzentration und des Massenanteils der Essigsäure

8.10 pH-metrische Titrationen



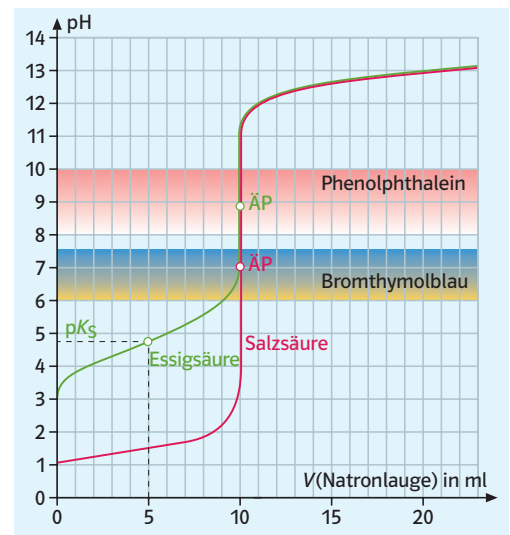
B1 Arbeitsplatz für die Durchführung und Auswertung einer pH-metrischen Titration

Wendepunkt einer Kurve ist ein Punkt, an dem ihre Linkskrümmung in eine Rechtskrümmung übergeht (oder umgekehrt).

Bei einer pH-metrischen Titration wird eine saure oder alkalische **Probelösung** in kleinen Schritten mit einer **Maßlösung** neutralisiert. Abhängig vom Volumen der zugetropften Maßlösung wird der pH-Wert gemessen und in einer **Titrationkurve** aufgetragen. In professionellen Labors werden Titrations von einem Computer gesteuert durchgeführt und ausgewertet [B1].

Titration einer starken Säure. Betrachtet man die Titrationkurve der Titration von Salzsäure mit Natronlauge, so lässt sich erkennen, dass der pH-Wert zunächst verhältnismäßig wenig, dann sprunghaft und schließlich wieder weniger stark ansteigt [B2, rote Kurve]. Der am Ende der Titration erreichte pH-Wert entspricht etwa dem der bei der Titration verwendeten Maßlösung.

Die Mitte des pH-Sprungs ist der **Wendepunkt** der Titration. Er entspricht dem **Äquivalenzpunkt** der Titration, d.h., es wurde die gleiche Stoffmenge NaOH zugegeben, wie vorher HCl vorhanden war. Der Äquivalenzpunkt liegt bei $\text{pH} = 7,00$, also beim **Neutralpunkt**. Man erkennt, dass in der Nähe des Äquivalenzpunktes bereits ein minimaler Zusatz von Natronlauge genügt, um einen sprunghaften pH-Wert-Anstieg zu bewirken.



B2 Titrationskurven für die Titration von jeweils 100 ml Säure ($c_0 = 0,1 \text{ mol/l}$) mit Natronlauge ($c(\text{OH}^-) = 1 \text{ mol/l}$). ÄP: Äquivalenzpunkt

Titration einer schwachen Säure. Auch die Titrationkurve für die Titration von Essigsäure zeigt einen pH-Sprung [B2, grüne Kurve]. Dieser ist allerdings wesentlich kleiner als bei der Titration von Salzsäure. Außerdem liegt die Mitte des pH-Sprungs, d.h. der Äquivalenzpunkt, im alkalischen Bereich ($\text{pH} = 8,9$). Der Grund ist, dass am Äquivalenzpunkt eine Natriumacetat-Lösung vorliegt (Kap. 8.6).

Charakteristisch ist außerdem das Auftreten eines zweiten Wendepunktes bei $\text{pH} = 4,75$. Dieser pH-Wert entspricht dem pK_S -Wert der Essigsäure. An dieser Stelle hat genau die Hälfte der Essigsäure-Moleküle reagiert, d.h., es ist $c(\text{Ac}^-) = c(\text{HAc})$. Im Bereich des pH-Werts, der dem pK_S -Wert entspricht, wird der Puffereffekt des Essigsäure-Acetat-Puffers wirksam (Kap. 8.8). Aus der Titrationkurve einer schwachen Säure kann also deren pK_S -Wert entnommen werden (Kap. 8.11).

Jenseits des Äquivalenzpunktes stimmen die Titrationkurven der Essigsäure und der Salzsäure überein, da der pH-Wert nur noch von der zugegebenen Natronlauge bestimmt wird.

Titration von Basen. Alle für die Titration von Säuren mit einer starken Base getroffenen Feststellungen gelten analog für die Titration

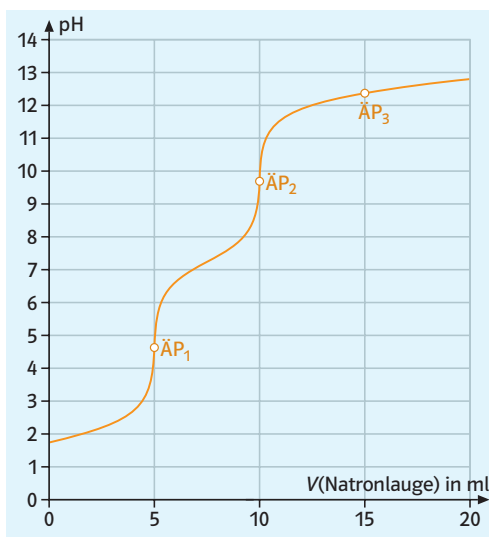
von Basen mit einer starken Säure (z. B. Salzsäure). Die Titrationskurven der Basen ergeben sich (bei gleichen Ausgangskonzentrationen und pK-Werten) aus den Titrationskurven der Säuren durch Spiegelung an der waagerechten Geraden $\text{pH} = 7$.

Titration einer starken mehrprotonigen Säure.

Die Neutralisation von Phosphorsäure (H_3PO_4) verläuft schrittweise: Mit steigender Basenzugabe bilden sich nacheinander die Anionen H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} und PO_4^{3-} . Entsprechend gibt es drei Äquivalenzpunkte. In der Titrationskurve treten allerdings nur zwei pH-Sprünge auf [B3]. Der dritte Äquivalenzpunkt liegt oberhalb von $\text{pH} = 12$; dort kann die Zugabe von wenig Natronlauge keine sprunghafte pH-Änderung verursachen.

Bei einer pH-metrischen Titration wird der pH-Wert der Probelösung in Abhängigkeit von der Zugabe der Maßlösung verfolgt.

Einen Äquivalenzpunkt der Neutralisation erkennt man an einem Wendepunkt der Titrationskurve.



B3 Titrationskurve für die Titration von 100 ml Phosphorsäure ($c_0 = 0,05 \text{ mol/l}$) mit Natronlauge ($c(\text{OH}^-) = 1 \text{ mol/l}$). ÄP: Äquivalenzpunkte

Titration mit Indikatoren. Die Titrationskurven in B2 zeigen, dass man bei Titrationsen mit Endpunktsbestimmung auf den richtigen Indikator achten muss. Der pH-Wert des Äquivalenzpunktes muss im Umschlagsbereich des Indikators liegen (Kap. 8.12).

Titration von Essigsäure mit Natronlauge: Berechnung des pH-Werts am Äquivalenzpunkt

Acetat-Ionen wirken als schwache Base, daher gilt:

$$\text{pOH} = \frac{1}{2} [\text{p}K_B - \lg \{c(\text{Ac}^-)\}]$$

Bei der Titration in V2 ist am Äquivalenzpunkt: $c(\text{Ac}^-) = c_0(\text{HAc}) = 0,1 \text{ mol/l}$

$$\text{pOH} = \frac{1}{2} [9,25 + 1] = 5,125$$

$$\text{pH} = 14 - 5,125 = 8,875 \approx 8,9$$

V1 Titration von Salzsäure mit Natronlauge: Geben Sie genau 100 ml Salzsäure der Konzentration $c_0(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol/l}$ und 5 Tropfen Bromthymolblau-Lösung in einen Erlenmeyerkolben. Bestimmen Sie den pH-Wert der Salzsäure mit einem pH-Meter. Lassen Sie aus einer Bürette 0,5 ml Natronlauge der Konzentration $c_0(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/l}$ zu der Säure fließen und rühren Sie um. Bestimmen Sie anschließend den pH-Wert der Lösung. Wiederholen Sie die Zugabe der Lauge (jeweils 0,5 ml), das Umrühren und das Messen des pH-Wertes, bis Sie 12 ml Natronlauge in den Erlenmeyerkolben haben fließen lassen.

V2 Titration von Essigsäure mit Natronlauge: Führen Sie V1 mit Essigsäure der Konzentration $c_0(\text{HAc}) = 0,1 \text{ mol/l}$ anstelle der Salzsäure durch. Setzen Sie statt der Bromthymolblau-Lösung als Indikator Phenolphthaleinlösung ein.

V3 Titration von Phosphorsäure mit Natronlauge: Geben Sie genau 100 ml Phosphorsäure der Konzentration $c_0(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0,05 \text{ mol/l}$ in einen Erlenmeyerkolben. Bestimmen Sie den pH-Wert der Phosphor-

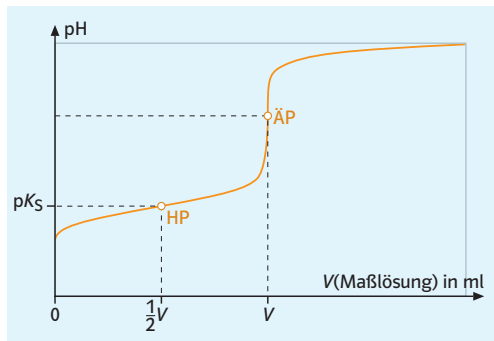
säure mit einem pH-Meter. Lassen Sie aus einer Bürette 0,5 ml Natronlauge der Konzentration $c_0(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/l}$ zu der Säure fließen und rühren Sie um. Bestimmen Sie anschließend den pH-Wert der Lösung. Wiederholen Sie die Zugabe der Lauge (jeweils 0,5 ml), das Umrühren und das Messen des pH-Werts, bis Sie 17 ml Natronlauge in den Erlenmeyerkolben haben fließen lassen.

V4 Planen Sie eine pH-metrische Titration zur Bestimmung der Essigsäure in einem Essigreiniger. Erfassen Sie die Messwerte mit einem Tabellenkalkulationsprogramm. Nehmen Sie auch die grafische Auswertung mit dem Tabellenkalkulationsprogramm vor.

A1 ☹ Begründen Sie, weshalb der Äquivalenzpunkt einer Titrationskurve nicht immer mit dem Neutralpunkt zusammenfällt.

A2 ☹ a) Vergleichen Sie in B2 die pH-Werte der Ausgangslösungen. Erklären Sie den Unterschied. b) Begründen Sie, wo der pH-Wert einer Ameisensäure-Lösung gleicher Konzentration liegt.

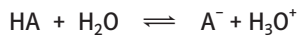
8.11 Halbtitration



B1 Ermittlung des pK_S -Werts aus dem Halbäquivalenzpunkt

Die Halbtitration ist ein analytisches Verfahren, um den pK_S -Wert einer schwachen Säure experimentell zu ermitteln.

Theoretische Grundlagen. Schwache Säuren werden nur teilweise nach der folgenden Reaktionsgleichung protolysiert:



Für die Konzentration der Oxonium-Ionen gilt:

$$\frac{c(H_3O^+) \cdot c(A^-)}{c(HA)} = K_S \Leftrightarrow c(H_3O^+) = K_S \cdot \frac{c(HA)}{c(A^-)}$$

Logarithmieren der Gleichung und Multiplikation mit -1 ergibt:

$$-\lg \{c(H_3O^+)\} = -\lg \{K_S\} - \lg \frac{c(HA)}{c(A^-)}$$

Wendet man die Definitionen des pH-Wertes und des pK_S -Wertes an, so ergibt sich:

$$pH = pK_S + \lg \frac{c(A^-)}{c(HA)}$$

(Henderson-Hasselbalch-Gleichung)

Bei einer Titration wird so viel alkalische Maßlösung zu der sauren Lösung gegeben, bis der Äquivalenzpunkt (ÄP) erreicht ist. Die Säure ist dann zu 100 % neutralisiert.

V1 Lösen Sie unter längerem Rühren 1,22 g Benzoesäure in 1 l Wasser. Titrieren Sie mit Natronlauge der Konzentration $c(NaOH) = 0,1 \text{ mol/l}$ und bestimmen Sie den pK_S -Wert.

A1 Propansäure ($c = 0,1 \text{ mol/l}$) wird mit Natronlauge ($c = 0,1 \text{ mol/l}$) titriert.

Titriert man aber die saure Lösung nur mit der Hälfte des Volumens der Maßlösung für die Neutralisation, so erhält man den **Halbäquivalenzpunkt (HP)**.

Am Halbäquivalenzpunkt ist die Säure zu 50 % neutralisiert, daher ist $c(A^-) = c(HA)$. Folglich gilt:

$$\frac{c(A^-)}{c(HA)} = 1$$

Die Henderson-Hasselbalch-Gleichung vereinfacht sich dadurch zu:

$$pH = pK_S + \lg 1 = pK_S + 0 = pK_S$$

Man erkennt in B1, dass man durch Messen des pH-Werts am Halbäquivalenzpunkt direkt den pK_S -Wert einer Säure ermitteln kann.

Praktische Durchführung einer Halbtitration.

Die experimentelle pK_S -Wert-Ermittlung verläuft in zwei Schritten:

Im ersten Schritt wird zu einer Probelösung mit geeignetem Indikator so viel Maßlösung zugegeben, bis es zum Farbwechsel des Indikators kommt. Das benötigte Volumen der Maßlösung wird notiert.

Im zweiten Schritt wird eine weitere Probelösung exakt mit der Hälfte des aus dem ersten Schritt ermittelten Volumens der Maßlösung versetzt und der pH-Wert mit einem pH-Meter bestimmt.

Auch bei einer schwachen Base kann der pK_B -Wert in analoger Weise durch Halbtitration ermittelt werden.

Es gilt: $pH = pK_B$

Beim Halbäquivalenzpunkt der Titrationskurve einer pH-metrischen Titration entspricht der pK_S -Wert dem pH-Wert.

Zeichnen Sie mithilfe der Wertepaare in B2 die Titrationskurve. Ermitteln Sie aus der Titrationskurve den pK_S -Wert der Propansäure.

A2 Zeichnen Sie ein übersichtliches Diagramm einer Titrationskurve für eine schwache Base, deren pK_B -Wert 5 ist.

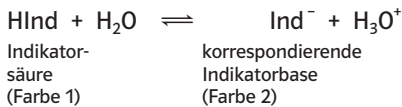
V(Natronlauge in ml)	pH
0	2,9
1	3,9
2	4,3
3	4,5
4	4,7
5	4,9
6	5,1
7	5,2
8	5,5
9	5,8
10	8,9
11	12,0
12	12,3
13	12,4
14	12,6

B2 Wertetabelle zu A1

8.12 Titration und Indikator

Für Titrations mit Endpunktsbestimmung benötigt man einen Indikator.

Ein Säure-Base-Indikator ist eine schwache, farbige organische Säure, deren korrespondierende Base eine andere Farbe aufweist. In wässriger Lösung stellt sich für einen Indikator HInd ein Säure-Base-Gleichgewicht ein, das pH-abhängig ist:



Zwischen dem pH-Wert, dem pK_S -Wert des Indikators und den Konzentrationen von HInd und Ind^- besteht der folgende Zusammenhang:

$$K_S = \frac{c(\text{Ind}^-) \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+)}{c(\text{HInd})} \Leftrightarrow c(\text{H}_3\text{O}^+) = K_S \cdot \frac{c(\text{HInd})}{c(\text{Ind}^-)}$$

$$\Leftrightarrow -\lg\{c(\text{H}_3\text{O}^+)\} = -\lg\{K_S\} - \lg\frac{c(\text{HInd})}{c(\text{Ind}^-)}$$

$$\text{pH} = pK_S(\text{HInd}) + \lg\frac{c(\text{Ind}^-)}{c(\text{HInd})}$$

Umschlagsbereich. Da die Empfindlichkeit des Auges für Farbunterschiede begrenzt ist, muss die Konzentration der Indikatorbase Ind^- etwa das 10-Fache der Indikatorsäure HInd betragen, damit ihre Farbe erkennbar ist. Das Umgekehrte gilt für die Indikatorsäure HInd. Da $\lg 10 = 1$ bzw. $\lg 0,1 = -1$ ist, folgt aus der oben gezeigten Gleichung der **Umschlagsbereich** eines Indikators:

$$\text{pH} \approx pK_S(\text{HInd}) \pm 1$$

V1 Pipettieren Sie genau 20 ml a) Salzsäure und b) Essigsäure ($c_0(\text{HAc}) = 0,1 \text{ mol/l}$) in jeweils einen 100-ml-Erlenmeyerkolben. Geben Sie je drei Tropfen Methylorange in die Lösungen. Titrieren Sie die Säuren mit Natronlauge ($c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/l}$). Wiederholen Sie die Titrations mit Bromthymolblau und Phenolphthalein als Indikatoren.

A1 Geben Sie die Indikatoren aus B1 an, die am besten geeignet sind für die Bestimmung des Äquivalenzpunktes von a) Kalilauge und b) Ammo-

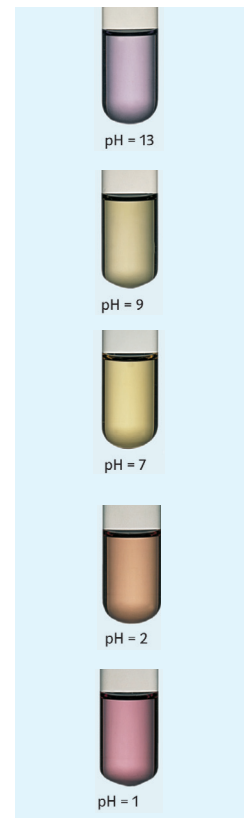
Indikator	Farbe der Indikatorsäure	pH-Bereich des Farbumschlags	Farbe der Indikatorbase	$pK_S(\text{HInd})$
Thymolblau	rot	1,2 – 2,8	gelb	1,7
Methylorange	rot	3,0 – 4,4	gelborange	3,4
Bromkresolgrün	gelb	3,8 – 5,4	blau	4,7
Methylrot	rot	4,2 – 6,2	gelb	5,0
Lackmus	rot	5,0 – 8,0	blau	6,5
Bromthymolblau	gelb	6,0 – 7,6	blau	7,1
Thymolblau	gelb	8,0 – 9,6	blau	8,9
Phenolphthalein	farblos	8,2 – 10,0	purpur	9,4
Thymolphthalein	farblos	9,3 – 10,5	blau	10,0

B1 Farbumschläge von Säure-Base-Indikatoren

Indikatoren, bei denen sowohl die Indikatorsäure als auch die Indikatorbase farbig ist, zeigen im Umschlagsbereich eine *Mischfarbe*.

Für die Titration von Salzsäure mit Natronlauge ist z. B. Bromthymolblau geeignet. Man kann aber auch Methylorange oder Phenolphthalein verwenden. Der Äquivalenzpunkt liegt zwar nicht in den Umschlagsbereichen dieser Indikatoren, aber sie ändern innerhalb des großen pH-Sprungs ihre Farben, sodass der Fehler vernachlässigbar ist. Je kleiner der pH-Sprung einer Titration ist, desto geringer ist die Auswahl geeigneter Indikatoren. Ist der pH-Sprung kleiner als $\Delta\text{pH} = 2$ oder ist er nicht steil genug, kann der Äquivalenzpunkt nicht mit einem Indikator ermittelt werden. Da ein Indikator Maßlösung verbraucht, darf man stets nur eine geringe Menge des Indikators zur Probelösung geben.

Ein Indikator ist für eine Titration geeignet, wenn innerhalb seines Umschlagsbereichs der pH-Wert des Äquivalenzpunktes liegt.



B2 Thymolblau in wässrigen Lösungen mit verschiedenen pH-Werten

niak-Lösung der Konzentration $c_0(\text{B}) = 0,1 \text{ mol/l}$ mit Salzsäure der Konzentration $c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol/l}$.

A2 50 ml Phosphorsäure werden mit Methylorange und Thymolphthalein versetzt und dann mit Natronlauge titriert ($c(\text{NaOH}) = 2 \text{ mol/l}$). Bis zum Auftreten der orangegelben Farbe werden 5 ml, bis zum Auftreten der hellblauen Farbe werden 10 ml Natronlauge benötigt. Berechnen Sie $c_0(\text{H}_3\text{PO}_4)$.

8.13 Leitfähigkeitstitation



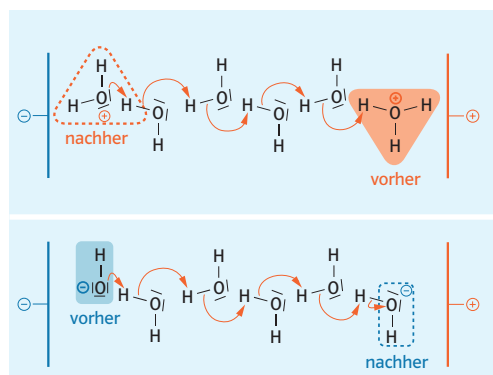
B1 Handgerät zur Messung der Leitfähigkeit

Saure und alkalische Lösungen leiten ebenso wie Salzlösungen den elektrischen Strom. Dies beruht auf der „Wanderung“ frei beweglicher Ionen unter dem Einfluss der Spannung. Durch Leitfähigkeitsmessungen können sehr geringe Ionenkonzentrationen bis zu ca. 10^{-5} mol/l bestimmt werden. Daraus ergibt sich die Anwendbarkeit dieses Messverfahrens für Qualitätsuntersuchungen, z. B. von Trinkwasser, und zur Bestimmung des Äquivalenzpunktes bei Säure-Base-Titrationen.

Leitfähigkeit von Ionenlösungen. Die elektrische Leitfähigkeit einer Lösung hängt im Wesentlichen von der Konzentration der gelösten Ionen und von den Arten der Ionen ab. Die Äquivalentleitfähigkeit einer Ionenart nennt man **Ionenäquivalentleitfähigkeit** [B3]. Bei verdünnten Lösungen setzt sich die elektrische Leitfähigkeit additiv aus den Beiträgen der Kationen und Anionen zusammen.

Die unterschiedlichen Ionenäquivalentleitfähigkeiten [B4] beruhen darauf, dass Ionen in wässriger Lösung hydratisiert vorliegen. Kleine sowie mehrfach geladene Ionen sind aufgrund der größeren Ladungsdichte stärker hydratisiert und deshalb weniger beweglich.

Oxonium-Ionen und Hydroxid-Ionen in wässriger Lösung weisen besonders große Ionenäquivalentleitfähigkeiten auf. Dieses hängt mit der Nahordnung der Wasser-Moleküle



B2 Leitungsmechanismen in Wasser: Ladungstransport durch „wandernde“ O – H-Bindungen

zusammen. „Wandernde“ O – H-Bindungen ermöglichen einen raschen Ladungstransport, ohne dass dazu die eigentliche „Wanderung“ von Oxonium-Ionen oder Hydroxid-Ionen erforderlich ist [B2].

Oxonium-Ionen und Hydroxid-Ionen haben besonders große Ionenäquivalentleitfähigkeiten.

Leitfähigkeitstitation. Die Unterschiede in den Ionenäquivalentleitfähigkeiten können z. B. zur Bestimmung des Äquivalenzpunktes bei einer Säure-Base-Titration genutzt werden.

Bei der *Leitfähigkeitstitation* wird an einen Leitfähigkeitsprüfer, der in die Probelösung taucht, eine konstante *Wechselspannung*

Leitfähigkeitstitation

Weitere gebräuchliche Begriffe dafür sind:

- konduktimetrische Titration
- amperometrische Titration

Größe	Definition	Einheit
Widerstand R (Spannung U , Stromstärke I)	$R = \frac{U}{I}$	1Ω (Ohm) = $1 \frac{V}{A}$
Leitwert G	$G = \frac{1}{R} = \frac{I}{U}$	$1 S$ (Siemens) = $1 \Omega^{-1}$
Spezifischer Widerstand ρ (Elektrodenoberfläche A , Elektrodenabstand l)	$\rho = R \cdot \frac{A}{l}$	$1 \Omega \cdot cm$
elektrische Leitfähigkeit κ (Zellkonstante l/A)	$\kappa = \frac{1}{\rho} = G \cdot \frac{l}{A}$ $= \frac{I}{U} \cdot \frac{l}{A}$	$1 S \cdot cm^{-1} = 1 \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$
Äquivalentleitfähigkeit Λ_{eq} (Betrag der Ionenladung z , Stoffmengenkonzentration c)	$\Lambda_{eq} = \frac{\kappa}{z \cdot c}$	$1 S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$
Ionenäquivalentleitfähigkeit λ_+ , λ_-	$\lambda_+ + \lambda_- = \Lambda_{eq}$	$1 S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$

B3 Wichtige Größen und Einheiten zur elektrischen Leitfähigkeit von Ionenlösungen

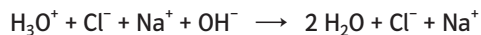
Kation	λ_+	Anion	λ_-
H_3O^+	349,7	OH^-	199,2
Li^+	38,7	F^-	55,4
Na^+	50,1	Cl^-	76,4
K^+	73,5	Br^-	78,1
Ag^+	61,9	I^-	76,8
NH_4^+	73,5	CH_3COO^-	40,9
Mg^{2+}	53,0	NO_3^-	71,5
Ca^{2+}	59,5	CrO_4^{2-}	85,0
Ba^{2+}	63,6	SO_4^{2-}	80,0
Cu^{2+}	53,6	HCO_3^-	44,5
Zn^{2+}	52,8	CO_3^{2-}	68,4

B4 Ionenäquivalentleitfähigkeiten in wässriger Lösung bei $\vartheta = 25^\circ C$ (in $S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$)

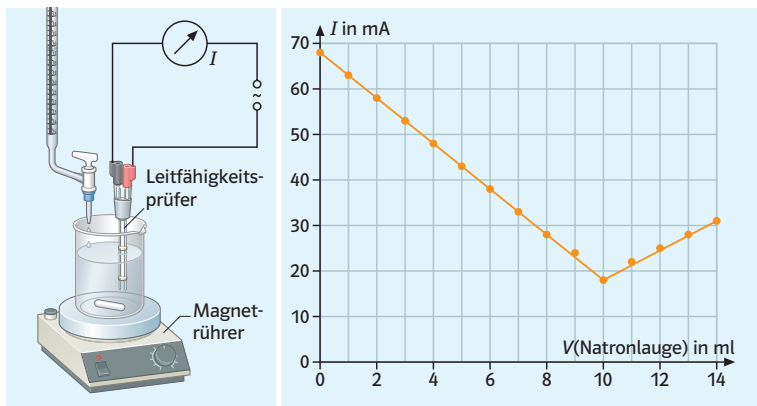
angelegt [B5]. In Abhängigkeit vom Volumen der zugegebenen Maßlösung wird die Stromstärke gemessen. Sie kann anstelle der elektrischen Leitfähigkeit erfasst werden, weil bei konstanter Spannung und Elektrodenanordnung die Stromstärke zur Leitfähigkeit proportional ist. Eine Wechselspannung verwendet man, um die Abscheidung von Elektrolyseprodukten weitgehend zu vermeiden.

Titriert man z. B. Salzsäure mit Natronlauge, nimmt die Leitfähigkeit bis zum Erreichen des Äquivalenzpunktes ab [B5]. Bei weiterer Zugabe von Natronlauge nimmt die Leitfähigkeit wieder zu, d. h., die Leitfähigkeit durchläuft am Äquivalenzpunkt ein Minimum. Der Schnittpunkt der beiden linearen „Kurvenäste“ ergibt den Verbrauch an Maßlösung bis zum Äquivalenzpunkt.

Die Leitfähigkeit nimmt zunächst dadurch ab, dass Oxonium-Ionen mit Hydroxid-Ionen zu Wasser-Molekülen reagieren und durch Natrium-Ionen ersetzt werden:



Die Natrium-Ionen tragen zur Leitfähigkeit in geringerem Maße bei als die Oxonium-Ionen [B4]. Am Äquivalenzpunkt erreicht die Konzentration der Ionen insgesamt ein Minimum. Die danach zunehmende Leitfähigkeit erklärt sich aus der Konzentrationszunahme überschüssiger Hydroxid- und Natrium-Ionen.



B5 Messprinzip und Titrationskurve einer Leitfähigkeitstiteration von 100 ml Salzsäure ($c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol/l}$) mit Natronlauge ($c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/l}$)

Die gleichzeitige Verminderung der Leitfähigkeit durch Vergrößerung des Gesamtvolumens und damit Verringerung der Konzentrationen kann vernachlässigt werden.

Leitfähigkeitstiterationen können auch bei Fällungsreaktionen durchgeführt werden.



Bei einer Leitfähigkeitstiteration wird die elektrische Leitfähigkeit einer Probelösung in Abhängigkeit von der Zugabe der Maßlösung verfolgt.

Der Äquivalenzpunkt liegt auf dem Schnittpunkt zweier linearer Kurvenäste der grafisch dargestellten Leitfähigkeitswerte.

V1 a) Titrieren Sie 100 ml Natronlauge ($c \approx 0,1 \text{ mol/l}$) mit Salzsäure ($c = 1 \text{ mol/l}$) als Maßlösung.

Legen Sie eine Wechselspannung an, sodass die Stromstärke zu Beginn der Titration etwa 30 mA beträgt. Messen Sie die Stromstärken nach Zugabe von jeweils 1 ml Maßlösung. Halten Sie die angelegte Wechselspannung während der Titration konstant. Ändern Sie während der Titration den Messbereich für die Stromstärke nicht.

b) Titrieren Sie ein Gemisch aus 50 ml Essigsäure ($c \approx 0,1 \text{ mol/l}$) und 50 ml Salzsäure ($c \approx 0,1 \text{ mol/l}$) mit Natronlauge ($c = 1 \text{ mol/l}$) als Maßlösung. Gehen Sie wie in (a) vor.

Ermitteln Sie die Titrationskurven mithilfe eines Computers oder skizzieren Sie diese aus den ge-

messenen Werten in einem Diagramm. Bestimmen Sie den Verbrauch an Maßlösung bis zum jeweiligen Äquivalenzpunkt.

A1 ● Begründen Sie, wieso bei der Titration von Natronlauge mit Salzsäure die Leitfähigkeit nach dem Äquivalenzpunkt stärker zunimmt, als sie bis zum Erreichen des Äquivalenzpunktes abnimmt.

A2 ● Leitfähigkeitstiterationen können auch bei Fällungsreaktionen durchgeführt werden. Skizzieren Sie den prinzipiellen Verlauf der Titrationskurve bei einer Titration **a)** von Bariumhydroxid-Lösung mit Schwefelsäure-Lösung bzw. **b)** von Natriumchlorid-Lösung mit Silbernitrat-Lösung.

8.14 Titrations im Vergleich



B1 Säure-Base-Titration

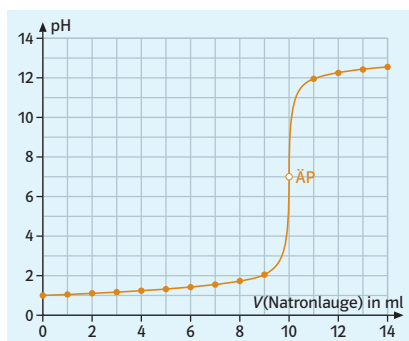
Es gibt unterschiedliche Verfahren der Säure-Base-Titration. Bei allen diesen Verfahren gibt man eine Maßlösung in kleinen Portionen zu einer Probelösung. Die Verfahren unterscheiden sich durch die Ermittlung des Äquivalenzpunktes.

Titration mit Endpunktsbestimmung. Der Äquivalenzpunkt wird am Farbumschlag eines Indikators erkannt. Von Vorteil ist, dass hierzu kein weiteres Messgerät benötigt wird. Das Auge als „Messgerät“ kann allerdings ungenau sein, vor allem, wenn der pH-Sprung klein ist. Bei der Titration mit Endpunktsbestimmung ermittelt man oft in einem ersten Durchgang den Äquivalenzpunkt nur grob. In einem zweiten oder sogar dritten Durchgang gibt man kurz vor dem Äquivalenzpunkt bis zum Farbumschlag des Indikators die Maßlösung nur tropfenweise zu.

A1 ○ Begründen Sie, welches der drei Titrationsverfahren den geringsten Materialaufwand erfordert.

A2 ○ Begründen Sie, welches der drei Titrationsverfahren ungeeignet für die Ermittlung der Konzentration der Phosphorsäure in Cola classic ist.

A3 ⊖ a) Erklären Sie die Vorgehensweise einer Titration mit Endpunktsbestimmung. b) Bei einer Titration mit Endpunktsbestimmung dürfen nur wenige Tropfen der Indikator-Lösung zugegeben werden. Erklären Sie dies.



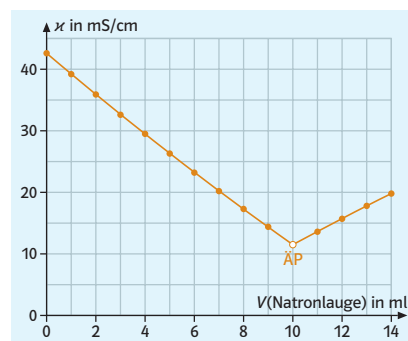
B2 pH-metrische Titration (berechnete Kurve). Probelösung: 100 ml Salzsäure, $c_0(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol/l}$, Maßlösung: Natronlauge, $c(\text{OH}^-) = 1 \text{ mol/l}$

pH-metrische Titration. Bei der pH-metrischen Titration werden die pH-Werte in der Probelösung in Abhängigkeit von der zugegebenen Maßlösung gemessen. Die pH-Werte werden dann in Abhängigkeit vom Volumen der zugegebenen Maßlösung grafisch dargestellt.

Der Äquivalenzpunkt ergibt sich aus dem Wendepunkt des pH-Sprungs [B2]. Die pH-metrische Titration liefert meist genauere Ergebnisse als die Titration mit Endpunktsbestimmung. Sie ist allerdings aufwändiger in der Durchführung und in der Auswertung. Für beide Schritte kann ein Computer eingesetzt werden.

A4 ⊖ Erläutern Sie, mit welchem der drei Titrationsverfahren sich die Chlorid-Ionen-Konzentration eines Gewässers mit einer Silbernitrat-Maßlösung ermitteln lässt.

A5 ● B2 zeigt die grafische Auswertung einer Titration von 100 ml Salzsäure ($c_0(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol/l}$) mit Natronlauge ($c(\text{OH}^-) = 1 \text{ mol/l}$). Berechnen Sie a) den pH-Wert der Ausgangslösung, b) den pH-Wert nach Zugabe von 9,00 ml Natronlauge, c) den pH-Wert nach Zugabe von 9,90 ml Natronlauge, d) den pH-Wert nach Zugabe von 9,99 ml Natronlauge, e) den pH-Wert nach



B3 Leitfähigkeitstiteration (berechnete Kurve). Probelösung: 100 ml Salzsäure, $c_0(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol/l}$, Maßlösung: Natronlauge, $c(\text{OH}^-) = 1 \text{ mol/l}$

Leitfähigkeitstiteration. Bei dieser Titration wird die elektrische Leitfähigkeit in der Probelösung in Abhängigkeit von der zugegebenen Maßlösung gemessen. Die Leitfähigkeitswerte werden dann in Abhängigkeit von der Maßlösung grafisch dargestellt. Der Äquivalenzpunkt liegt auf dem Schnittpunkt zweier linearer Kurvenäste [B3]. Dieser ist meist leichter zu bestimmen als ein Wendepunkt. Vor allem bei kleinen Konzentrationen und kleinen pH-Sprüngen liefert die Leitfähigkeitstiteration deshalb genauere Ergebnisse als die pH-metrische Titration. Voraussetzung dafür ist allerdings ein Netzgerät mit konstanter elektrischer Spannung.

Zugabe von 11 ml Natronlauge. f) Erläutern Sie, warum der pH-Sprung der Titrationskurve sehr groß ist.

Hinweis: Zur Berechnung der pH-Werte können Sie vereinfacht immer $V(\text{Probelösung}) = 100 \text{ ml}$ setzen. Die Autoprotolyse des Wassers ist zu vernachlässigen.

A6 ⊖ Erklären Sie, welche der drei hier beschriebenen Säure-Base-Titrations zur Bestimmung der Stoffmengenkonzentration einer sehr verdünnten Salzsäure $c_0(\text{HCl}) < 10^{-3} \text{ mol/l}$ mit Natronlauge $c(\text{NaOH}) = 10^{-2} \text{ mol/l}$ das genaueste Ergebnis ergibt.

8.15 Konzentrationsberechnungen

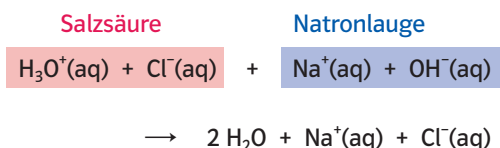
Die Auswertung einer Titration besteht meistens darin, dass man eine Stoffmengenkonzentration berechnet. Dies wird hier an je einem Beispiel für eine einprotonige und für eine zweiprotonige Säure gezeigt.

1. Beispiel:

Probelösung: Salzsäure ($V = 20 \text{ ml}$), zur Neutralisation benötigte Maßlösung: Natronlauge ($V = 15 \text{ ml}$, $c = 1 \text{ mol/l}$)

Die Ausgangskonzentration der Salzsäure $c_0(\text{HCl})$ soll berechnet werden.

Reaktionsgleichung:



Pro Molekül Chlorwasserstoff wird mit Wasser *ein* Oxonium-Ion gebildet (Chlorwasserstoff ist eine *einprotonige* Säure). Pro Ionengruppe Natriumhydroxid entsteht *ein* Hydroxid-Ion.

Für die Titration von Salzsäure mit Natronlauge gilt am Äquivalenzpunkt:

$$n(\text{HCl}) = n(\text{H}_3\text{O}^+) = n(\text{OH}^-) = n(\text{NaOH})$$

$$n(\text{HCl}) = n(\text{NaOH})$$

Da $n = c \cdot V$, können in der Gleichung jeweils die Stoffmengen n durch $c \cdot V$ ersetzt werden:

$$c_0(\text{HCl}) \cdot V(\text{Salzsäure}) = c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{Natronlauge})$$

Da mit Ausnahme der gesuchten Ausgangskonzentration der Säure alle anderen Werte bekannt sind, kann nach $c_0(\text{HCl})$ aufgelöst werden:

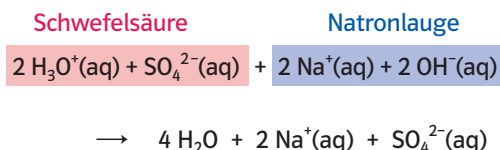
$$\begin{aligned} c_0(\text{HCl}) &= \frac{c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{Natronlauge})}{V(\text{Salzsäure})} \\ &= \frac{1 \text{ mol/l} \cdot 0,015 \text{ l}}{0,020 \text{ l}} \\ &= 0,75 \text{ mol/l} \end{aligned}$$

Die Probelösung hat eine Ausgangskonzentration von $c_0(\text{HCl}) = 0,75 \text{ mol/l}$.

2. Beispiel:

Probelösung: Schwefelsäure ($V = 45 \text{ ml}$), zur Neutralisation benötigte Maßlösung: Natronlauge ($V = 50 \text{ ml}$, $c = 0,1 \text{ mol/l}$)

Reaktionsgleichung:



Um die Ausgangskonzentration der Schwefelsäure $c_0(\text{H}_2\text{SO}_4)$ zu berechnen, geht man analog zum Beispiel 1 vor. Allerdings ist Schwefelsäure eine *zweiprotonige* Säure. Das heißt, pro Schwefelsäure-Molekül werden *zwei* Oxonium-Ionen gebildet.

$$\frac{n(\text{H}_2\text{SO}_4)}{n(\text{H}_3\text{O}^+)} = \frac{1}{2}$$

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2} \cdot n(\text{H}_3\text{O}^+) = \frac{1}{2} \cdot n(\text{OH}^-) = \frac{1}{2} \cdot n(\text{NaOH})$$

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2} \cdot n(\text{NaOH})$$

Die Stoffmengen n werden durch $c \cdot V$ ersetzt, dann wird nach $c_0(\text{H}_2\text{SO}_4)$ aufgelöst:

$$c_0(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V(\text{Schwefelsäure}) = \frac{1}{2} \cdot c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{Natronlauge})$$

$$\begin{aligned} c_0(\text{H}_2\text{SO}_4) &= \frac{1}{2} \cdot \frac{c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{Natronlauge})}{V(\text{Schwefelsäure})} \\ &= \frac{1}{2} \cdot \frac{0,1 \text{ mol/l} \cdot 0,150 \text{ l}}{0,045 \text{ l}} \\ &= 0,167 \text{ mol/l} \end{aligned}$$

Die Probelösung hat eine Ausgangskonzentration von $c_0(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,167 \text{ mol/l}$.

A1 ● Ermitteln Sie die Stoffmengenkonzentration einer Calciumhydroxid-Lösung, wenn 15 ml verdünnte Salzsäure ($c = 0,05 \text{ mol/l}$) aufzuwenden sind, um $V = 40 \text{ ml}$ der Calciumhydroxid-Lösung zu neutralisieren.

A2 ● B1 zeigt die Messwerte einer Leitfähigkeitstiteration von 100 ml Amidosulfonsäure mit Natronlauge ($c = 1 \text{ mol/l}$). Zeichnen Sie die zugehörige Titrationskurve. Ermitteln Sie $c_0(\text{H}_2\text{N}-\text{SO}_3\text{H})$ und $\beta_0(\text{H}_2\text{N}-\text{SO}_3\text{H})$.

V(Natronlauge) in ml	Leitfähigkeit in mS/cm
0,0	25,8
1,0	23,8
2,0	21,7
3,0	19,5
4,0	17,5
5,0	15,6
6,0	13,8
7,0	12,0
8,0	10,4
9,0	8,9
10,0	7,5
11,0	8,8
12,0	10,7
13,0	12,4
14,0	14,0

B1 Wertetabelle zu A2

Amidosulfonsäure
($\text{H}_2\text{N}-\text{SO}_3\text{H}$) wird z. B. zum Lösen von Kalk in Kaffeemaschinen verwendet.

8.16 Säuren und Basen in Produkten des Alltags

Viele Haushaltsprodukte enthalten Säuren oder Basen. Viele dieser Produkte sind frei verkäuflich, obwohl es sich bei einem Teil davon um Gefahrstoffe handelt.

In diesem Praktikum untersuchen Sie ein Cola-Getränk, Essigessenz, einen Weißwein und einen Rohrreiniger. Dass Rohrreiniger ein Gefahrstoff ist, erkennen Sie an den Gefahrenpiktogrammen auf der Packung. Aber auch beim Umgang mit Essigessenz ist Vorsicht geboten: Essigessenz kann Verätzungen der Haut und Augenschäden verursachen.



B1 Cola-Getränk: Wie viel Phosphorsäure ist drin?



B2 Ein Glas Weißwein: Wie viel Weinsäure ist drin?



B3 Rohrreiniger: Wie viel Natriumhydroxid und Natriumcarbonat ist drin?

V1 Phosphorsäure in einem Cola-Getränk

Material:

Stativmaterial, Bürettenklammer, Bürette, Becherglas (50 ml), 2 Bechergläser (400 ml, weite Form), pH-Meter mit Einstabmesskette, Magnetrührer und Rührmagnet, Haushaltsmixer mit Kunststoffschüssel, Messzylinder (100 ml), Cola-Getränk (kein Getränk, das andere Säuren als Phosphorsäure enthält, z. B. kein Light-Getränk), Natronlauge ($c(\text{NaOH}) = 0,25 \text{ mol/l}$)

Durchführung: ⚠ (Schutzbrille!)

- Geben Sie ca. 250 ml des Cola-Getränks in die Kunststoffschüssel und treiben Sie die Kohlensäure mit dem Küchenmixer aus. Geben Sie das Getränk dann in ein Becherglas. (Wenn kein Haushaltsmixer vorhanden ist, geht dies auch im Becherglas auf dem Magnetrührer.)
- Lassen Sie ein wenig Natronlauge durch die Bürette laufen, um eventuell vorhandene Wasserreste oder Staub zu entfernen. Füllen Sie dann die Bürette mit etwa 25 ml Natronlauge.
- Füllen Sie genau 200 ml Cola-Getränk ohne Kohlensäure in das Becherglas (400 ml). Bestimmen Sie den pH-Wert. Lassen Sie anschließend 1 ml

Natronlauge aus der Bürette zum Cola-Getränk fliesen. Rühren Sie um und bestimmen Sie den pH-Wert der Lösung.

Wiederholen Sie die Zugabe der Lauge, das Umrühren und das Messen des pH-Werts, bis Sie 15 ml Natronlauge zugegeben haben. Geben Sie anschließend noch einmal 5 ml Natronlauge zu, rühren Sie um und messen Sie den pH-Wert.

Aufgaben:

- Erstellen Sie eine Messwerttabelle, in die Sie die Volumina der zugegebenen Natronlauge $V(\text{Natronlauge})$ und die pH-Werte eintragen.
- Werten Sie die Tabelle grafisch aus, indem Sie die pH-Werte in Abhängigkeit von der zugegebenen Natronlauge auftragen.
- Bestimmen Sie die Äquivalenzpunkte und berechnen Sie die Massenkonzentration $\beta(\text{Phosphorsäure})$ des Cola-Getränks.
- Recherchieren Sie, wie viel Zucker 1 l des Cola-Getränks enthält. Vergleichen Sie die Masse des gelösten Zuckers und der gelösten Phosphorsäure.

V2 Überprüfung des Essigsäure-Anteils in Essigessenz

Material:

Stativmaterial, Bürettenklammer, Bürette, Vollpipette (20 ml), Pipettierhilfe, Messkolben (1 l), Messkolben (100 ml), Leitfähigkeitsprüfer, Spannungsquelle, Stromstärkemessgerät, Becherglas (250 ml), Magnetrührer und Rührmagnet, Essigessenz, Natronlauge ($c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/l}$)

Aufgaben:

- Planen Sie eine Versuchsreihe zur Bestimmung des Essigsäure-Anteils in Essigessenz unter Verwendung des angegebenen Materials.
- Führen Sie nach der Vorstellung Ihrer Planung und Erlaubnis der Lehrkraft die Versuchsreihe durch.
- Erstellen Sie eine Messwerttabelle und tragen Sie in einem Diagramm die Stromstärke I gegen das Volumen V der zugegebenen Maßlösung auf.
- Ermitteln Sie aus Ihrem Diagramm den Äquivalenzpunkt.
- Berechnen Sie den Massenteil $w(\text{Essigsäure})$ in der Essigessenz. Gehen Sie dabei von der Dichte $\rho(\text{Essigessenz}) = 1,03 \text{ g/ml}$ aus. Vergleichen Sie Ihr Ergebnis mit der Angabe auf der Flasche.

V3 Bestimmung von Säuren in Weißwein

Material:

Stativmaterial, Bürettenklammer, Bürette, Vollpipetten (10 ml, 20 ml), Pipettierhilfe, Messkolben (100 ml), Weithals-Erlenmeyerkolben (50 ml), Präparatgläschen, Waage, Natronlauge ($c = 0,1 \text{ mol/l}$), Bromthymolblau-Lösung, Weinsäure, Weißwein

Durchführung: \triangle (Schutzbrille!)

- Pipettieren Sie genau 20 ml Weißwein in den Erlenmeyerkolben und geben Sie 2 bis 3 Tropfen Bromthymolblau-Lösung in den Wein. Titrieren Sie die Probe mit Natronlauge ($c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/l}$) bis zur Blaugrünfärbung der Lösung.
- Stellen Sie Weinsäure-Lösungen (je 50 ml) der Konzentrationen

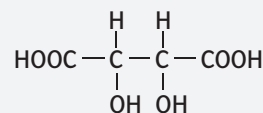
$c = 0,025 \text{ mol/l}$, $c = 0,05 \text{ mol/l}$ und $c = 0,1 \text{ mol/l}$ her. Titrieren Sie jeweils 20 ml dieser Lösungen mit Natronlauge ($c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/l}$) und Bromthymolblau-Lösung als Indikator bis zur Blaugrünfärbung der Lösung.

Aufgaben:

- Tragen Sie in ein Diagramm (Abszisse: Stoffmengenkonzentration der Weinsäure, Ordinate: Volumen der Natronlauge) die Werte für die Titrations der Weinsäure-Lösungen ein und zeichnen Sie den Graphen. Ermitteln Sie aus dem Diagramm die Stoffmengenkonzentration der Weinsäure im Weißwein unter der Annahme, dass außer Weinsäure keine anderen Säuren im Wein enthalten sind.

- Berechnen Sie aus der Stoffmengenkonzentration der Weinsäure im Weißwein die Massenkonzentration der Weinsäure ($M(\text{Weinsäure}) = 150,09 \text{ g/mol}$).

Hinweis: Weine enthalten unterschiedliche Säuren. Die Säurekonzentration wird aber so berechnet, als ob nur Weinsäure [B5] vorläge. Man sagt auch: Die insgesamt enthaltene Säure wird „als Weinsäure berechnet“.



B4 Halbstrukturformel der Weinsäure

V4 Bestimmung von Hydroxid- und Carbonat-Ionen in einem festen Rohrreiniger

Ein fester Rohrreiniger [B3] ist ein Gemisch aus Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Aluminium und Natriumnitrat. Für die Bildung der alkalischen Lösung beim Lösen des Rohrreinigers sind das Natriumhydroxid und das Natriumcarbonat verantwortlich.

Material:

Stativmaterial, Bürettenklammer, Bürette, Vollpipette (20 ml), Messpipette (10 ml), Pipettierhilfe, Messkolben (100 ml), Becherglas (100 ml), Erlenmeyerkolben (100 ml und 50 ml), Waage, Wägegläschen, Pinzette, Filterpapier, Spatel, Schutzhandschuhe, Salzsäure ($c = 1 \text{ mol/l}$), neutrale Bariumnitrat-Lösung ($c = 0,2 \text{ mol/l}$), Oxalsäure-Lösung ($c = 0,5 \text{ mol/l}$), Methylorange-Lösung, Phenolphthalein-Lösung ($w < 1 \%$)

Durchführung: \triangle (Schutzbrille!)

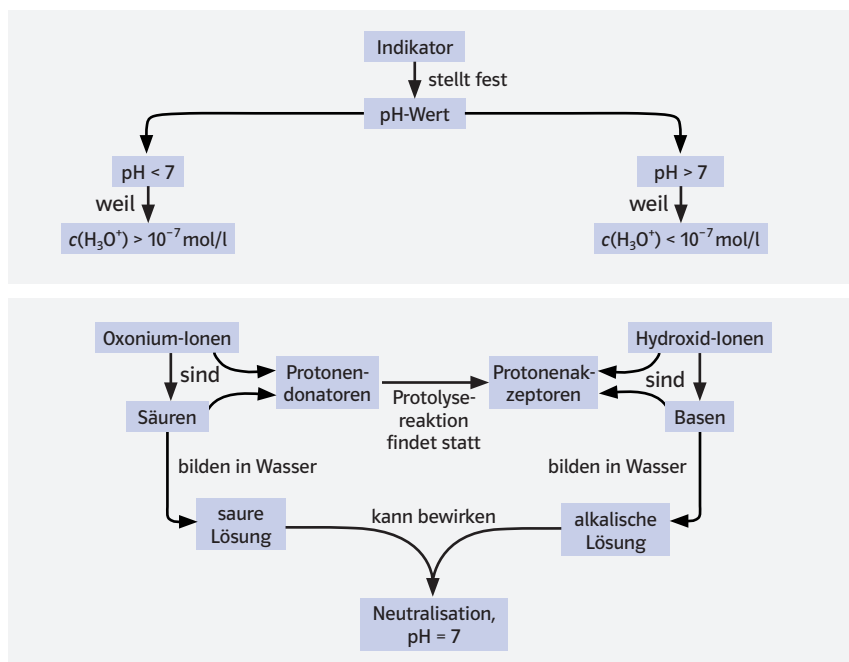
- Wiegen Sie etwa 4 g Rohrreiniger ab und notieren Sie die genaue Masse. Entfernen Sie mit einer Pinzette alle Aluminiumkörner. Lösen Sie den Rohrreiniger ohne Aluminiumkörner in ca. 80 ml dest. Wasser unter Kühlen. Geben Sie diese Lösung anschließend in einen 100-ml-Messkolben und füllen Sie mit dest. Wasser bis zur Ringmarke auf.
- Pipettieren Sie genau 20 ml der Rohrreinigerlösung in einen kleinen Erlenmeyerkolben und geben Sie 2 bis 3 Tropfen Methylorange-Lösung zu der Lösung. Titrieren Sie die Lösung mit Salzsäure, bis die Lösung einen kraftigen Orangeton aufweist.
- Versetzen Sie eine zweite 20-ml-Probe der Rohrreinigerlösung mit etwa 7 ml Bariumnitrat-Lösung und schütteln Sie die Lösung. Geben Sie zu dieser Lösung nach etwa 10 Minuten 2 bis 3 Tropfen

Phenolphthalein-Lösung und titrieren Sie mit Oxalsäure-Lösung langsam und unter ständigem Umschwenken bis zur ersten bleibenden Entfärbung der gesamten Lösung.

Aufgaben:

- Analysieren Sie die Schritte der Durchführung und erläutern Sie deren Zweck.
- Berechnen Sie die Stoffmengen des Hydroxids und des Carbonats und die Massenanteile des Natriumcarbonats und Natriumhydroxids im Rohrreiniger.
- Begründen Sie, warum Sie für mehrere Proben eventuell unterschiedliche Massenanteile für Natriumcarbonat und Natriumhydroxid erhalten. Wodurch könnten solche Unterschiede vermieden werden?
- Recherchieren und erläutern Sie die Funktionen des Aluminiums und des Natriumnitrats im Rohrreiniger.

8.17 Zusammenfassung und Übung



B1 Oxonium- und Hydroxid-Ionen sind für den pH-Wert entscheidend

Säure-Base-Begriff nach BRÖNSTED

Säuren sind Protonendonatoren, Basen sind Protonenakzeptoren. Eine Säure-Base-Reaktion bezeichnet man auch als Protolyse, da Protonen übertragen werden.

Eine Säure geht durch Abgabe eines Protons in ihre korrespondierende Base über. Eine Base geht durch Aufnahme eines Protons in ihre korrespondierende Säure über. Ein solches Teilchenpaar bezeichnet man als *korrespondierendes Säure-Base-Paar*.

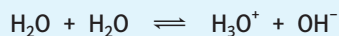
Ampholyte

Teilchen, die in Abhängigkeit vom Reaktionspartner sowohl als Protonendonator wie auch als Protonenakzeptor reagieren können, nennt man amphotere Teilchen oder Ampholyte. Beispiele für Ampholyte:

- Wasser-Molekül (H_2O)
- Hydrogensulfat-Ion (HSO_4^-)
- Hydrogencarbonat-Ion (HCO_3^-)
- Dihydrogenphosphat-Ion (H_2PO_4^-)
- Hydrogenphosphat-Ion (HPO_4^{2-})
- Hydrogensulfit-Ion (HSO_3^-)

Ionenprodukt des Wassers

Wasser-Moleküle sind amphotere Teilchen, sie können sowohl Protonen aufnehmen als auch Protonen abgeben. Zwischen einzelnen Wasser-Molekülen ist deshalb eine Protolyse möglich. Dies bezeichnet man als Autoprotolyse:



Stellt man für diese Gleichgewichtsreaktion das Massenwirkungsgesetz auf und bezieht die Konzentration der Wasser-Moleküle in K ein, so erhält man die neue Konstante K_W .

$$K_W = c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{OH}^-)$$

Das Produkt $c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{OH}^-)$ bezeichnet man als *Ionenprodukt des Wassers*.

Das Ionenprodukt des Wassers ist temperaturabhängig. Bei 25°C gilt:

$$K_W = 1 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{l}^2$$

pH- und pOH-Wert

Multipliziert man den dekadischen Logarithmus des Zahlenwerts der Stoffmengenkonzentration der Oxoniumionen mit -1 , so erhält man den pH-Wert:

$$\text{pH} = -\lg \{c(\text{H}_3\text{O}^+)\}$$

In analoger Weise erhält man den pOH-Wert:

$$\text{pOH} = -\lg \{c(\text{OH}^-)\}$$

Wegen der Beziehung

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{OH}^-) = K_W = 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{l}^2$$

gilt auch:

$$\text{pH} + \text{pOH} = \text{p}K_W = 14$$

Säurekonstante

Der K_S -Wert ermöglicht die Quantifizierung der Stärke von Säuren. Je höher der K_S -Wert, desto stärker ist die Säure. Multipliziert man den dekadischen Logarithmus des Zahlenwerts von K_S mit -1 , erhält man den $\text{p}K_S$ -Wert.

$$K_S = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})} \quad \text{p}K_S = -\lg \{K_S\}$$

Basenkonstante

Der K_B -Wert ermöglicht die Quantifizierung der Stärke von Basen. Je höher der K_B -Wert, desto stärker ist die Base. Multipliziert man den dekadischen Logarithmus des Zahlenwertes von K_B mit -1 , so erhält man den $\text{p}K_B$ -Wert.

$$K_B = \frac{c(\text{HA}) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{A}^-)} \quad \text{p}K_B = -\lg \{K_B\}$$

Berechnung des pH-Werts wässriger Lösungen

sehr starke Säuren	schwache Säuren	sehr starke Basen	schwache Basen
$\text{pH} = -\lg\{c_0(\text{HA})\}$	$\text{pH} = \frac{1}{2} \cdot [\text{p}K_S - \lg\{c_0(\text{HA})\}]$	$\text{pOH} = -\lg\{c(\text{A}^-)\}$ $\text{pH} = 14 - \text{pOH}$	$\text{pOH} = \frac{1}{2} \cdot [\text{p}K_B - \lg\{c_0(\text{A}^-)\}]$ $\text{pH} = 14 - \text{pOH}$

B2 Berechnung des pH-Werts wässriger Lösungen

Säure- und Basenkonstante

Je stärker eine Säure ist, desto schwächer ist die korrespondierende Base, da folgende Beziehung gilt:

$$K_S \cdot K_B = K_W = 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{l}^2$$

$$\text{p}K_S + \text{p}K_B = \text{p}K_W = 14$$

K_S - und K_B -Werte bzw. $\text{p}K_S$ - und $\text{p}K_B$ -Werte beschreiben – unabhängig von der Konzentration – die Stärke einer Säure bzw. einer Base.

Der pH-Wert einer Lösung ist abhängig von der Stoffmengenkonzentration und von der Stärke der gelösten Säure oder Base.

Protolysen in Salzlösungen

Die pH-Werte von Salzlösungen werden durch die Säure-Base-Reaktionen der Kationen und Anionen mit den Wasser-Molekülen bestimmt.

Beispiele: Ammonium-Ionen sind Protonendonatoren, daher bilden viele Ammoniumsalze saure Lösungen. Carbonat-Ionen sind Protonenakzeptoren, daher bilden viele Carbonate alkalische Lösungen.

Säure-Base-Titrations und Äquivalenzpunkt

Säure-Base-Titrations sind maßanalytische Verfahren zur Bestimmung der Stoffmengenkonzentrationen von Säuren oder Basen. Man versetzt eine Probelösung mit kleinen Portionen einer Maßlösung und bestimmt den Äquivalenzpunkt. Der Äquivalenzpunkt einer Säure-Base-Titration ist der Punkt, an dem die Stoffmenge $n(\text{OH}^-)$ den gleichen Wert wie die

Stoffmenge $n(\text{H}_3\text{O}^+)$ der Säure erreicht. Für den Äquivalenzpunkt gilt also:

$$n(\text{H}_3\text{O}^+) = n(\text{OH}^-)$$

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot V(\text{saure Lösung}) = c(\text{OH}^-) \cdot V(\text{alkalische Lösung})$$

- Bei einer Titration mit Endpunktsbestimmung erkennt man den Äquivalenzpunkt am Farbumschlag eines Indikators.
- Bei einer pH-metrischen Titration entspricht der Äquivalenzpunkt dem Wendepunkt der Titrationskurve, bei dem der pH-Wert steil ansteigt.
- Bei einer Leitfähigkeitstitration bestimmt man den Äquivalenzpunkt als Schnittpunkt linearer Kurvenäste.

Halbtitration

Durch dieses Verfahren kann man den $\text{p}K_S$ -Wert schwacher Säuren ermitteln. Zunächst führt man eine normale Titration durch und bestimmt den Äquivalenzpunkt. Bei einer zweiten Titration gibt man genau die Hälfte der benötigten Maßlösung zu und misst den pH-Wert. Damit ist die Hälfte der Säure neutralisiert; also sind die Konzentrationen der Säure und der korrespondierenden Base gleich groß. Aus der Henderson-Hasselbalch-Gleichung ergibt sich dann Folgendes: $c(\text{A}^-)/c(\text{HA})$

$$\text{pH} = \text{p}K_S + \lg \frac{c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})}$$

(Henderson-Hasselbalch-Gleichung)

Für $c(\text{HA}) = c(\text{A}^-)$ nimmt der Bruch den Wert 1 an:

$$\text{pH} = \text{p}K_S + \lg 1 = \text{p}K_S + 0 = \text{p}K_S$$

Der bei der Halbtitration gemessene pH-Wert entspricht also dem $\text{p}K_S$ -Wert der Säure.

Auch der $\text{p}K_B$ -Wert einer schwachen Base kann in analoger Weise durch Halbtitration ermittelt werden.

Indikatoren

Ein Säure-Base-Indikator ist eine schwache, farbige organische Säure, deren korrespondierende Base eine andere Farbe aufweist. Ein Indikator ist für eine Titration geeignet, wenn innerhalb seines Umschlagsbereichs der pH-Wert des Äquivalenzpunktes liegt:

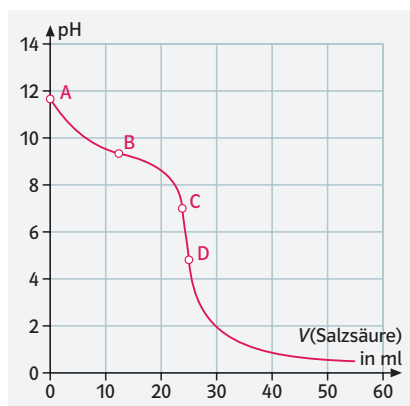
$$\text{pH} = \text{p}K_S(\text{HInd}) \pm 1$$

Indikatoren, bei denen sowohl die Indikatorsäure als auch die Indikatorbase farbig ist, zeigen im Umschlagsbereich eine Mischfarbe.

Puffersysteme

Lösungen schwacher Säuren bzw. Basen und ihrer korrespondierenden Basen bzw. Säuren bilden Puffersysteme. Pufferlösungen ändern ihren pH-Wert bei Zugabe von Oxonium- oder Hydroxid-Ionen nur wenig.

Der pH-Wert einer Pufferlösung entspricht nach der Henderson-Hasselbalch-Gleichung dem $\text{p}K_S$ -Wert der schwachen Säure des Puffersystems ($\text{pH} \approx \text{p}K_S$).



B3 Titrationskurve zu A3

A1 Bei einer Säure-Base-Reaktion entstehen Sulfat-Ionen und Dihydrogenphosphat-Ionen. a) Erstellen sie die zugrunde liegende Reaktionsgleichung. b) Erläutern Sie mithilfe von Reaktionsgleichungen, ob es sich bei den Sulfat- und Dihydrogenphosphat-Ionen um amphotere Teilchen handelt.

A2 Berechnen Sie die pH-Werte folgender wässriger Lösungen:
 a) Iodwasserstoff ($c_0(\text{HI}) = 0,25 \text{ mol/l}$),
 b) Kaliumhydroxid ($c_0(\text{KOH}) = 0,1 \text{ mol/l}$),
 c) Schwefelwasserstoff ($c_0(\text{H}_2\text{S}) = 0,4 \text{ mol/l}$)

A3 In B3 ist die Titrationskurve für die Titration von 25 ml Ammoniak-Lösung mit Salzsäure ($c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol/l}$) dargestellt.
 a) Ordnen Sie den Punkten A bis D die Begriffe Äquivalenzpunkt und Neutralpunkt zu. Erläutern Sie den Kurvenverlauf im Bereich des Punktes B.
 b) Berechnen Sie die Ausgangskonzentration der Ammoniak-Lösung.
 c) Geben Sie einen zur Anzeige des Äquivalenzpunktes geeigneten Indikator an.

A4 Natriumchlorid, Ammoniumchlorid, Natriumacetat und Natriumhydrogencarbonat werden in Wasser gelöst. Erläutern Sie anhand von

Reaktionsgleichungen, ob die Lösungen sauer, alkalisch oder neutral sind.

A5 Ordnen Sie die folgenden Lösungen gleicher Ausgangskonzentrationen $c_0 = 0,1 \text{ mol/l}$ nach steigender elektrischer Leitfähigkeit: Essigsäure, Salzsäure, Natronlauge. Begründen Sie Ihre Reihenfolge.

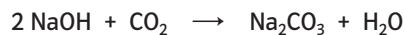
A6 Zwei Schüler sollen den Essigsäure-Gehalt von Speiseessig bestimmen. Die Schüler titrieren jeweils 30 ml Speiseessig mit Natronlauge ($c = 1 \text{ mol/l}$). Zur Ermittlung des Äquivalenzpunktes benutzt Schüler A den Indikator Phenolphthalein ($pK_S = 9,4$), Schüler B nimmt Methylorange ($pK_S = 3,4$). Als sie ihre Ergebnisse vergleichen, stellen sie fest, dass sie unterschiedliche Volumina an Natronlauge verbraucht haben. Erläutern Sie das Ergebnis und beurteilen Sie die Vorgehensweise der Schüler.

A7 40,0 ml einer wässrigen Lösung von Ethansäure (Essigsäure, CH_3COOH) werden mit Natronlauge ($c(\text{NaOH}) = 0,100 \text{ mol/l}$) titriert. Man erhält die in B4 gezeigte Wertetabelle.
 a) Erstellen Sie aus B4 eine Titrationskurve.
 b) Berechnen Sie die Anfangskonzentration der Säure aus dem Äquivalenzpunkt.
 c) Bestimmen Sie grafisch den pK_S -Wert der Säure.
 d) Erläutern Sie anhand des pK_S -Werts und anhand des Verlaufs der Titrationskurve, ob Ethansäure eine starke oder schwache Säure ist.

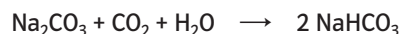
V(NaOH) in ml	pH
0,00	3,12
1,00	3,56
2,00	3,85
4,00	4,18
7,00	4,50

V(NaOH) in ml	pH
10,00	4,76
13,00	5,04
16,00	5,37
18,00	5,75
19,00	6,16

A8 Alkalische Abwässer können mit Kohlenstoffdioxid zuverlässig und umweltfreundlich neutralisiert werden. Die Neutralisation erfolgt in zwei Schritten. Soll z.B. Natronlauge mit einem pH-Wert von über 11 neutralisiert werden, verläuft der erste Schritt entsprechend der folgenden Reaktionsgleichung:



Nach weiterer Einleitung von Kohlenstoffdioxid bildet sich im zweiten Schritt aus dem Carbonat ein Hydrogencarbonat entsprechend der folgenden Reaktionsgleichung:



Carbonate und Hydrogencarbonate sind umweltverträglicher als die Salze der starken Säuren.

a) Ermitteln Sie die Masse des Kohlenstoffdioxids, das zur vollständigen Bildung von Natriumhydrogencarbonat führt, wenn 1 m^3 Abwasser 10 kg Natriumhydroxid gelöst enthält.
 b) Ermitteln Sie die Masse einer Salzsäure ($w(\text{HCl}) = 30\%$), die zur vollständigen Bildung von Natriumchlorid benötigt wird, wenn 1 m^3 Abwasser 10 kg Natriumhydroxid gelöst enthält.
 c) Erläutern Sie, dass die Neutralisation mit Kohlenstoffdioxid zu einem stabileren pH-Wert des Abwassers führt als die mit Salzsäure.

A9 Berechnen Sie den pH-Wert einer Lösung ($V = 1 \text{ l}$), die 1 mol Kaliumdihydrogenphosphat (KH_2PO_4) und 0,5 mol Kaliumhydrogenphosphat (K_2HPO_4) gelöst enthält.

V(NaOH) in ml	pH
20,00	9,12
21,00	10,65
22,00	11,12
23,00	11,34
24,00	11,44

V(NaOH) in ml	pH
26,00	11,61
28,00	11,69
31,00	11,79
35,00	11,84
50,00	12,00

B4 Wertetabelle zu A7

Bildquellenverzeichnis

U1.1 Getty Images RF (John Foxx), München; **277.1** Klett-Archiv, Stuttgart; **278.1a** Picture-Alliance (M.i.S.-Sportp), Frankfurt; **278.1b** Klett-Archiv,; **278.2** Seilnacht, Thomas, Bern; **278.3** Getty Images Plus (iStock / ThamKC), München; **279.4** Alfred Tompert - Mitarbeiter, Stuttgart; **280.1** Klett-Archiv, Stuttgart; **281.5** (Zuckerfabrik Digital), Stuttgart; **285.1** (Zuckerfabrik Digital), Stuttgart; **290.4** Getty Images Plus (iStock / Stitchik), München; **291.4** Alfred Tompert - Mitarbeiter, Stuttgart; **292.1** Bettina Sommer (Bettina Sommer), Köngen; **294.1** Adobe Stock (ag visuell), Dublin; **294.2** PHYWE Systeme GmbH & Co. KG, Göttingen; **297.1** Klett-Archiv, Stuttgart; **298.1** Science Photo Library (MARTYN F. CHILLMAID), München; **301.2** Klett-Archiv (Ralph Grimm),; **302.1** (Wolfgang Zeiller), Stuttgart; **304.1** Mauritius Images (Johner), Mittenwald; **306.1** iStockphoto (monica-photo), Calgary, Alberta; **306.2** Getty Images Plus (E+ / EHStock), München;

Sollte es in einem Einzelfall nicht gelungen sein, den korrekten Rechteinhaber ausfindig zu machen, so werden berechnete Ansprüche selbstverständlich im Rahmen der üblichen Regelungen abgegolten.